

Volume 1, Issue 2, 2018

ПИЩЕВЫЕ СИСТЕМЫ  
ПИЩЕВЫЕ СИСТЕМЫ

---

# ПИЩЕВЫЕ СИСТЕМЫ FOOD SYSTEMS

---

An international science journal

FOOD SYSTEMS  
FOOD SYSTEMS  
FOOD SYSTEMS  
FOOD SYSTEMS  
FOOD SYSTEMS  
FOOD SYSTEMS  
FOOD SYSTEMS  
FOOD SYSTEMS  
FOOD SYSTEMS  
FOOD SYSTEMS

ISSN 2618-9771 (Print)

ISSN 2618-7272 (On line)

<http://www.fsjour.com>



Федеральное агентство научных организаций

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН

## ПИЩЕВЫЕ СИСТЕМЫ FOOD SYSTEMS

Учредитель и издатель

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН

Главный редактор

Кузнецова Оксана Александровна — Доктор технических наук, Врио директора ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия

Заместитель Главного редактора

Лисицын Андрей Борисович — Доктор технических наук, профессор, Академик РАН, научный руководитель ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия

Научный редактор

Горбунова Наталия Анатольевна — Кандидат технических наук, ученый секретарь, ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия

Научный редактор

Банникова Анна Владимировна — Доктор технических наук, Заведующий учебно-научно-испытательной лабораторией, ФГБОУ ВО «Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова», Саратов, Россия

Выпускающий редактор

Захаров Александр Николаевич — Кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заведующий редакционно-издательским отделом, ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия

АДРЕС РЕДАКЦИИ И ТИПОГРАФИИ:

109316, Россия, Москва, Талалихина, 26,  
Федеральный научный центр пищевых систем  
им. В.М. Горбатова РАН.  
www.fsjour.com

Журнал зарегистрирован в Роскомнадзоре

Регистрационные данные:

ПИ № ФС77-71610 от 13.11.2017

ЭЛ № ФС 77-72022 от 26.12.2017

Периодичность — 4 номера в год.

Издается с 2018 года.

Подписано в печать 28.06.18

Тираж 300 экз. Заказ №202

Типография ФНЦПС.

© ФНЦПС, 2018

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

**Абрамова Любовь Сергеевна** — доктор технических наук, профессор, помощник директора ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии», Москва, Россия  
**Баженова Баяна Анатольевна** — доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Технология мясных и консервированных продуктов» ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский университет технологии и управления», Улан-Удэ, Россия

**Галстян Арам Генрихович** — доктор технических наук, профессор РАН, член-корреспондент РАН, заведующий Межотраслевым научно-техническим центром мониторинга качества пищевых продуктов, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности — филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия  
**Горлов Иван Федорович** — доктор сельскохозяйственных наук, профессор, академик РАН, Научный руководитель ФГБНУ «Поволжский научно-исследовательский институт производства и переработки мясомолочной продукции», Волгоград, Россия

**Донник Ирина Михайловна** — доктор биологических наук, профессор, Академик РАН, Вице-президент РАН, Москва, Россия  
**Евдокимов Иван Алексеевич** — доктор технических наук, профессор, Заведующий кафедрой «Технология молока и молочных продуктов» ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет» Ставрополь, Россия

**Ежкова Галина Олеговна** — доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология мясных и молочных продуктов» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия  
**Замаратская Галия** — кандидат технических наук, доцент, Научный работник Шведского университета аграрных наук, Упсала, Швеция  
**Иванкин Андрей Николаевич** — доктор химических наук, профессор, Заведующий кафедрой «Химия», Мытищинский филиал Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана, Мытищи, Московская область, Россия

**Кочеткова Алла Алексеевна** — доктор технических наук, профессор, Руководитель лаборатории пищевых биотехнологий и специализированных продуктов, ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва, Россия  
**Машенцева Наталья Геннадиевна** — доктор технических наук, доцент, профессор РАН, заведующий кафедрой «Биотехнология и технология продуктов биорегенеративного синтеза» ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств», Москва, Россия

**Мирошников Сергей Александрович** — доктор биологических наук, профессор, Директор ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт мясного скотоводства», Оренбург, Россия

**Римарева Любовь Вячеславовна** — доктор технических наук, профессор, Академик РАН, Заместитель директора Всероссийского научно-исследовательского института пищевой биотехнологии — филиал ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи», Москва, Россия

**Настасиевич Иван** — доктор, адъюнкт-директор, Институт гигиены и технологии мяса, Белград, Сербия

**Петров Андрей Николаевич** — доктор технических наук, профессор, Академик РАН, Директор Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования — филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Видное, Московская область, Россия

**Просеков Александр Юрьевич** — доктор технических наук, профессор, профессор РАН, Ректор ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», Кемерово, Россия

**Ребезов Максим Борисович** — доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Заведующий кафедрой прикладной биотехнологии ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», Челябинск, Россия  
**Такеда Широ** — адъюнкт- профессор, Профессор лаборатории науки о пище, Институт ветеринарной медицины, Университет Азабу, Сагами-хара, Япония

**Тимошенко Николай Васильевич** — доктор технических наук, профессор, Заведующий кафедрой технология хранения и переработки животноводческой продукции, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет», Краснодар, Россия

**Чернуха Ирина Михайловна** — доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Руководитель научного направления ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, Москва, Россия

**Шведеле Фреди** — доктор, Директор Института Макса Рубнера, Кульмбах, Федеративная Республика Германия

Federal Agency of Scientific Organizations  
(FANO of Russia)

V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food  
Systems of Russian Academy of Sciences  
(Gorbatov Research Center for Food Systems)

## ПИЩЕВЫЕ СИСТЕМЫ FOOD SYSTEMS

Founder and publisher:

V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food  
Systems of Russian Academy of Sciences

Editor-in-Chief:

**Oxana A. Kuznetsova**, doctor of technical sciences,  
Director of V.M. Gorbatov Federal Research Center  
for Food Systems of Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russia

Deputy Editor-in-Chief:

**Andrey B. Lisitsyn**, doctor of technical sciences,  
professor, Academician of RAS, Scientific supervisor  
Of V.M. Gorbatov Federal Research Center  
for Food Systems of Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russia

Science editor:

**Natalia A. Gorbunova**, candidate  
of technical sciences, Academic Secretary of  
V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food  
Systems of Russian Academy of Sciences, Moscow,  
Russia

Science editor:

**Anna V. Bannikova**, doctor of technical sciences,  
Head of the educational-scientific-testing laboratory,  
Saratov State Vavilov Agrarian University, Saratov,  
Russia

Production editor:

**Aleksandr N. Zakharov**, candidate of technical  
sciences, senior research worker, Head of the Editorial  
and Publishing Department of V.M. Gorbatov Federal  
Research Center for Food Systems of Russian Academy  
of Sciences», Moscow, Russia

PRINTING OFFICE:

109316, Talalikhina str. 26, Moscow, Russia,  
Gorbatov Research Center for Food Systems.  
www.fsjour.com

The journal is registered in ROSKOMNADZOR.

Registration data:

ПН № ФС77-71610 from 13.11.2017

ЭЛ № ФС 77-72022 from 26.12.2017

Frequency — 4 issues a year.

Published in 2018.

Signed print 28.06.18

Circulation — 300 copies. Order №202

Printing house — FNCPS.

© FNCPS, 2018

ISSN 2618-9771 (Print)  
ISSN 2618-7272 (Online)

## EDITORIAL BOARD

**Liubov S. Abramova**, doctor of technical sciences, professor, assistant director of Russian Federation Research Institute of Fishery and Oceanography, Moscow, Russia

**Baiana A. Bazhenova**, doctor of technical sciences, docent, professor of the chair «Meat and canned product technology» of East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russia

**Aram G. Galstyan**, Doctor of Technical Science, Professor of RAS, Corresponding Member of RAS, Head of the Interbranch Scientific and Technical Center for Food Quality Monitoring of All-Russian Scientific Research Institute of Brewing, Beverage and Wine Industry — Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, Moscow, Russia

**Ivan F. Gorlov**, doctor of agricultural sciences, professor, academician of RAS, Scientific supervisor of Povolzhskiy Research Institute of Production and Processing of Meat and Dairy Products, Volgograd, Russia

**Irina M. Donnik**, doctor of biological sciences, professor, academician of RAS, Vice president of RAS, Moscow, Russia

**Ivan A. Evdokimov**, doctor of technical sciences, professor, Head of the chair «Technology of milk and dairy products» of North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia

**Galina O. Ezhkova**, doctor of biological sciences, professor, the head of the chair «Technology of meat and dairy products» of Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

**Galia Zamaratskaya**, candidate of technical sciences, docent, research worker, the Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden

**Andrey N. Ivankin**, doctor of Chemical Sciences, professor, the head of the chair of Chemistry of Mytishchi branch of Bauman Moscow State Technical University, Mytishchi, Moscow region, Russia

**Alla A. Kochetkova**, doctor of technical sciences, professor, the head of the «Laboratory of food biotechnologies and specialized products», Federal Research Centre of nutrition, biotechnology and food safety, Moscow, Russia

**Natal'ya G. Mashentseva**, doctor of technical sciences, professor RAS, the head of the chair of Biotechnology and Technology of Products of Bioorganic Synthesis of Moscow State University of Food Production, Moscow, Russia

**Sergey A. Miroshnikov**, doctor of biological sciences, professor, director of The All-Russian Research Institute of Beef Cattle, Orenburg, Russia

**Liubov V. Rimareva**, doctor of technical sciences, professor, academician of RAS, deputy director of The All-Russian Scientific Research Institute of Food Biotechnology — branch Federal Research Centre of nutrition, biotechnology and food safety, Moscow, Russia

**Nastasijevic Ivan**, doctor, Associate Director of the Institute of Meat Hygiene and Technology, Belgrad, Serbia

**Andrey N. Petrov**, doctor of technical sciences, professor, academician of RAS, Director of All-Russian Research Institute of Canning Technology — Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, Vidnoe, Moscow region, Russia

**Aleksandr Yu. Prosekov**, doctor of technical sciences, professor, professor of RAS, Rector of Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

**Maxim B. Rebezov**, doctor of agricultural sciences, professor, the head of the chair of Applied Biotechnology of South Ural State University (national research university), Chelyabinsk, Russia

**ShiroTakeda**, associate Professor, Laboratory of Food Science School of Veterinary Medicine, Azabu University, Sagamihara, Japan

**Nikolai V. Timoshenko**, doctor of technical sciences, professor, the head of the chair «Technology of storage and processing of animal products» of the Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia

**Irina M. Chernukha**, doctor of technical sciences, professor, corresponding members of RAS, head of the scientific direction of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

**Fredi Schwagele**, doctor, Director of Max Rubner-Institut, Kulmbach, Germany.

## СОДЕРЖАНИЕ

Шобанова Т.В.,  
Творогова А.А.  
ВЛИЯНИЕ ЖИРОВОЙ ФАЗЫ  
НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫЕ  
ПОКАЗАТЕЛИ МОРОЖЕНОГО  
ПЛОМБИР БЕЗ ЭМУЛЬГАТОРОВ ..... 4

Смыков И.Т.  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
МОМЕНТА ГОТОВНОСТИ  
МОЛОЧНОГО СГУСТКА К РАЗРЕЗКЕ  
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СЫРОВ..... 12

Евтеев А. В., Горбунова Н. В.,  
Ларионова О.С., Банникова А. В.  
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ  
НАПРАВЛЕННОГО ТРАНСПОРТА  
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ  
КОМПОНЕНТОВ В УСЛОВИЯХ  
МОДЕЛИРУЕМОГО  
ЖЕЛУДОЧНО-КИШЕЧНОГО ТРАКТА ..... 21

Туровская С.Н., Галстян А.Г.,  
Петров А.Н., Радаева И.А.,  
Илларионова Е.Е., Семипятный В.К.,  
Хуршудян С.А.  
БЕЗОПАСНОСТЬ  
МОЛОЧНЫХ КОНСЕРВОВ  
КАК ИНТЕГРАЛЬНЫЙ КРИТЕРИЙ  
ЭФФЕКТИВНОСТИ ИХ ТЕХНОЛОГИИ.  
РОССИЙСКИЙ ОПЫТ..... 29

Новинюк Л.В., Кулёв Д.Х.,  
Негруца И.В., Велинзон П.З.  
ХИТИН- И ХИТОЗАНОВЫЕ  
БИОСОРБЕНТЫ  
ИЗ МИЦЕЛИАЛЬНЫХ ОТХОДОВ  
ПРОИЗВОДСТВА  
ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ..... 55

## CONTENTS

Tatyana V. Shobanova,  
Antonina A. Tvorogova  
INFLUENCE OF FAT PHASE  
ON TECHNOLOGICALLY IMPORTANT  
INDICATORS OF ICE CREAM PLOMBIR  
WITHOUT EMULSIFIERS ..... 4

Igor T. Smykov  
MILK CURD  
CUTTING TIME  
DETERMINATION  
IN CHEESEMAKING..... 12

Evteev A. V., Gorbunova N. V.,  
Larionova O. S., Bannikova A. V.  
THEORETICAL SUBSTANTIATION  
OF DIRECT TRANSPORT  
OF BIOLOGICALLY ACTIVE  
COMPONENTS IN CONDITIONS  
OF MODELED GASTROINTESTINAL  
TRACT..... 21

Svetlana N. Turovskaya, Aram G. Galstyan,  
Andrey N. Petrov, Iskra A. Radaeva,  
Elena E. Illarionova, Vladislav K. Semipyatniy,  
Sergey A. Khurshudyan  
SAFETY OF CANNED MILK  
AS AN INTEGRATED  
CRITERION OF THEIR  
TECHNOLOGY EFFECTIVENESS.  
RUSSIAN EXPERIENCE..... 29

Ludmila V. Novinyuk, Dmitrii Kh. Kulyov,  
Iliana V. Negrutsa, Polina Z. Velinzon  
CHITIN- AND CHITOSAN  
BIOSORBENTS  
FROM CITRIC ACID  
MYCELIAL INDUSTRIAL  
WASTE ..... 55



УДК/UDC 637.141; 637.148; 663.674

DOI:10.21323/2618-9771-2018-2-1-4-11

Оригинальная научная статья

# ВЛИЯНИЕ ЖИРОВОЙ ФАЗЫ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ МОРОЖЕНОГО ПЛОМБИР БЕЗ ЭМУЛЬГАТОРОВ

Шобанова Т.В., Творогова А.А.\*

Всероссийский научно-исследовательский институт холодильной промышленности —  
филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Москва, Россия

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

мороженое пломбир, жировая фаза, эффективная вязкость, дисперсность структурных элементов, нуклеация.

Задача исследования состояла в определении технологической функциональности частиц молочного жира в части влияния на нуклеацию в мороженом пломбир с массовой долей молочного жира (м.ж.д.) не менее 15 %. Работа проводилась с целью обоснования возможности производства мороженого без эмульгаторов — компонентов, влияющих на дестабилизацию жировой и стабилизацию воздушной фаз. В результате исследований установлено, что молочный жир при его содержании не менее 15 % в мороженом, как структурный элемент системы, оказывает положительное влияние на эффективную вязкость, оптимальное значение которой необходимо для стабильного распределения структурных элементов в мороженом. Кроме того, частицы молочного жира в пломбире, вследствие их наличия в большем количестве, чем в других разновидностях мороженого из-за непрочной белково-липидной оболочки подвергаются частичному деэмульгированию и, следовательно, участвуют в стабилизации воздушной фазы, а также способствует зародышеобразованию кристаллов льда (нуклеации), что обеспечивает их высокую дисперсность. В качестве стабилизаторов структуры использованы продукты физической модификации, прочно удерживающие воду в структуре, в том числе и после температурных колебаний. Практическое значение исследования нашли при разработке технологии мороженого пломбир без эмульгаторов — продукте без пищевых добавок или с ограниченным их применением.

Original scientific paper

# INFLUENCE OF FAT PHASE ON TECHNOLOGICALLY IMPORTANT INDICATORS OF ICE CREAM PLOMBIR WITHOUT EMULSIFIERS

Tatyana V. Shobanova, Antonina A. Tvorogova\*

All-Russian Scientific Research Institute of Refrigeration Industry —  
Branch of V.M. Gorbatoev Federal Research Center for Food Systems of RAS, Moscow, Russia

## KEY WORDS:

ice cream plombir, fat phase, effective viscosity, dispersity of structural elements, nucleation.

## ABSTRACT

The determination of the technological functionality of milk fat particles in terms of their effect on the nucleation in ice cream plombir with a mass fraction of milk fat of at least 15 % was the aim of the study. This work was carried out to justify the possibility of producing ice cream without emulsifiers — components that stabilize the air phase. It has been established that milk fat, with content of at least 15 % in the ice cream, as a structural element of the system, positively influences the effective viscosity, which optimal value is necessary for the distribution of structural elements in ice cream. Besides the particles of milk fat in plombir are partially demulsified and therefore are involved in the stabilization of the air phase because of their presence in a higher quantity if to compare with other types of ice cream due to its fragile protein-lipid shell. It promotes also the nucleation of ice crystals, thus ensuring their high dispersity. As stabilizers of the structure the products of physical modification are used, which firmly hold water in the structure, including after temperature fluctuations. The practical importance of the research was found in the development of ice cream plombir technology without the use of emulsifiers — a product without food additives or with a limited use of them.

## 1. Введение

В последние годы в нашей стране возродился интерес к потреблению мороженого пломбир с дополнительными требованиями — исключение или ограничение в составе продукта числа пищевых добавок. В мороженом обязательными пищевыми добавками являются эмульгаторы и стабилизаторы. Благодаря их совместному применению стало возможным использование современного оборудования, в частности, линий экструзионного типа, при использовании которых формоустойчивость порций при температуре минус 4–5 °С в отсутствии упаковки предопределяется управляемым процессом деэмульгирования жировой фазы. Отмеченное явление обусловлено функциональной ролью эмульгаторов [1].

Основная роль стабилизаторов в производстве мороженого — влияние на вязкость смеси. Все известные в производстве мороженого стабилизаторы структуры (за исключением желатина) являются пищевыми добавками. Использование стабилизаторов в производстве мороженого при отсутствии эмульгаторов приводит к снижению дисперсности воздушной фазы и сокращению сроков годности, что нежелательно с учетом сезонного спроса и при наличии больших объемов продукции в торговой сети [2,3,4]. В работах [4,5] обоснована возможность использования в качестве стабилизаторов их разновидностей, полученных методами физической модификации. Такие стабилизаторы, вследствие сохраняющейся при температурных колебаниях высокой гидрофильности,

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Шобанова Т.В., Творогова А.А. Влияние жировой фазы на технологически значимые показатели мороженого пломбир без эмульгаторов. *Пищевые системы*. 2018, 1(1):4–11. DOI: DOI:10.21323/2618-9771-2018-2-1-4-11

FOR CITATION: Shobanova T.V., Tvorogova A.A. Influence of fat phase on technologically important indicators of ice-cream plombir without emulsifiers. *Food systems*. 2018, 1(1):4–11. DOI:10.21323/2618-9771-2018-2-1-4-11

препятствуют снижению дисперсности кристаллов льда в процессе хранения.

В настоящее время в России производство пломбира составляет более 50 % от общего объема производства мороженого. Учитывая это, актуальным является проведение исследований с целью научного обоснования и усовершенствования технологии данного продукта.

## 2. Материалы и методы

Объектами исследования являлись:

- ❑ смесь для мороженого пломбир с массовой долей жира (м.д.ж) 15 % с пищевым волокном (ПВ) «SenseFi» в качестве стабилизатора, неомогенизированная и гомогенизированная (давление гомогенизации 1ст/2ст — 11/5 МПа);
- ❑ мороженое пломбир и смесь для его производства с м.д.ж. 15 % с крахмалами физической модификации (КФМ) в качестве стабилизатора;
- ❑ мороженое пломбир и смесь для его производства с м.д.ж. 15 % с эффективным стабилизатором-эмульгатором, в состав которого входят моно- и диглицериды жирных кислот (Е 471), камедигуаровая (Е 412) и рожкового дерева (Е 410), и каррагенан (Е 407);
- ❑ ПВ «SenseFi» — натуральное пищевое волокно на основе продуктов переработки целлюлозы, модифицированных без использования химических реагентов;
- ❑ крахмалы серии «Novation» компании «Ingredion Holding LLC» (Германия) полученные из корней маниоки и модифицированные с помощью термомеханических режимов обработки.

Исследования проводились в лабораториях Всероссийского научно-исследовательского института холодильной промышленности — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН.

Определение вязкости смесей осуществляли методом ротационной вискозиметрии на вискозиметре BrookField DV2+Pro (США) с программным обеспечением Rheocalc V3.1-1. Результаты получали с точностью не менее  $\pm 1$  % от используемого диапазона и воспроизводимостью не менее 0,2 %.

Изучение состояния воздушной фазы, кристаллов льда и лактозы осуществлялось микроструктурным методом на микроскопе CX41RF (Япония) с программным управлением. Определяли размеры воздушных пузырьков, кристаллов льда и лактозы и рассчитывали их средние размеры. Для повышения точности и достоверности измерений для каждого образца получали и обрабатывали до 10 снимков. Полученные результаты экспериментов обрабатывали с помощью программы ImageScore.

Гомогенизация смеси осуществлялась на лабораторном двухступенчатом гомогенизаторе APV — 2000 (Дания) при температуре 85 °С и давлении на 1 ступени 7,0–14,0 МПа, на второй ступени — 3,0–5,0 МПа.

## 3. Результаты и обсуждения

При проведении исследований исходили из того, что дисперсность структурных элементов в мороженом при хранении предопределяется их исходным состоянием. Размер кристаллов льда зависит от числа центров зародышеобразования (нуклеации). Дисперсность воздушной фазы в значительной степени определяется дополнительной стабилизацией агломерированной жировой фазой [6]. Следовательно, управлять дисперсностью структурных элементов в мороженом можно путем регулирования процессов нуклеации и стабилизации воздушной фазы при оптимальной вязкости среды.

Экспериментально доказано, что в мороженом пломбир регулировать указанные процессы можно посредством дисперсности жировой фазы. Жировые частицы размером менее 2 мкм могут инициировать нуклеацию с образованием частиц больших размеров. Кроме того, при увеличении дисперсности жировых частиц при ограниченной по технологическим аспектам массовой доле сухого обезжиренного молочного остатка (СОМО) (источнике белка — стабилизатора воздушной фазы) толщина оболочки на частицах будет снижаться [7,8]. Следовательно, вероятность желательного процесса дестабилизации и агломерирования жировой фазы при увеличении ее массовой доли и повышении дисперсности увеличивается. Экспериментально установлено, что отмеченный эффект в наибольшей степени проявляется при массовой доле жира в мороженом 15 % и более [9].

В результате экспериментальных исследований установлено влияние процесса гомогенизации смеси для мороженого пломбир на дисперсность жировой фазы и вязкость смеси, дисперсность кристаллов льда и воздушной фазы в мороженом при хранении.

Для оценки влияния гомогенизации на эффективную вязкость смеси и дисперсность жировых частиц были проведены исследования гомогенизированной и неомогенизированной смесей с ПВ (Табл. 1 и Рис. 1).

Таблица 1

Влияние процесса гомогенизации на эффективную вязкость смесей с ПВ

| Образец                      | Эффективная вязкость смеси, мПа·с, |                                  |
|------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
|                              | До созревания                      | После созревания в течение 18 ч. |
| 1 — гомогенизированная смесь | 495 $\pm$ 10                       | 435 $\pm$ 10                     |
| 2 — смесь без гомогенизации  | 49 $\pm$ 3                         | 34 $\pm$ 3                       |

Как следует из данных Табл. 1, в результате гомогенизации вязкость смеси увеличивается почти в 10 раз, что важно для стабильного распределения структурных элементов.

Средний диаметр жирового шарика после гомогенизации уменьшился в 3 раза первоначального и составил 1,7 мкм, в образце 2, соответственно, 5,6 мкм. В неомогенизированном образце присутствуют крупные и сгруппированные в кластеры жировые шарики (Рис. 1).

Наиболее достоверное представление о распределении жировых частиц по размерам дает графическая обработка результатов исследований (Рис. 2 и Рис. 3). На Рис. 2 приведены кривые распределения жировых частиц по размерам в образцах с гомогенизацией и без гомогенизации.

Графическая обработка осуществлялась при помощи программы Microsoft Excel. При построении графической зависимости использовалось не менее 300 экспериментально полученных значений размеров жировых частиц.

Как видно из данных Рис. 2, образец с гомогенизацией характеризуется наибольшим количеством мелких жировых частиц до 2 мкм по сравнению с образцом без гомогенизации. Пик синусоиды гомогенизированного образца приходится на значение 1,5 мкм, образца без гомогенизации — на 5,5 мкм.

В гомогенизированной смеси количество жировых шариков с размером 1,5 мкм составило 45,5 %, а в образце без гомогенизации всего 2 % (Рис. 3).

С учетом влияния массовой доли жира и его дисперсности на состояние кристаллов льда и воздушной фазы в мороженом пломбир экспериментально определено оптимальное давление гомогенизации смеси. При этом принималось во внимание состояние жировой фазы в смеси: средний диаметр частиц не должен превышать 2 мкм, допускались лишь единичные агломераты частиц (Табл. 2).

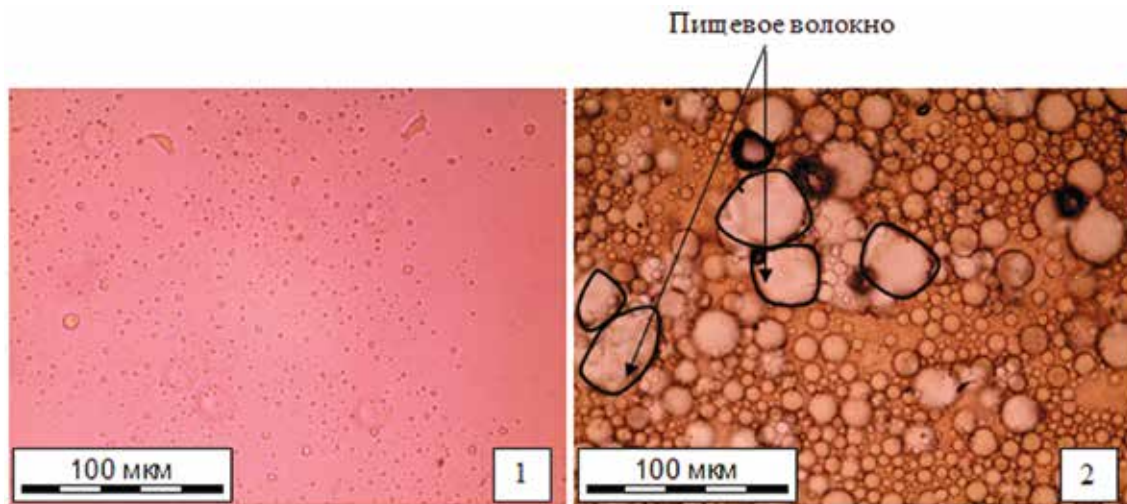


Рис. 1. Состояние жировой фазы в мороженом пломбир с ПВ с массовой долей жира 15 %:  
1 — с гомогенизацией; 2 — без гомогенизации

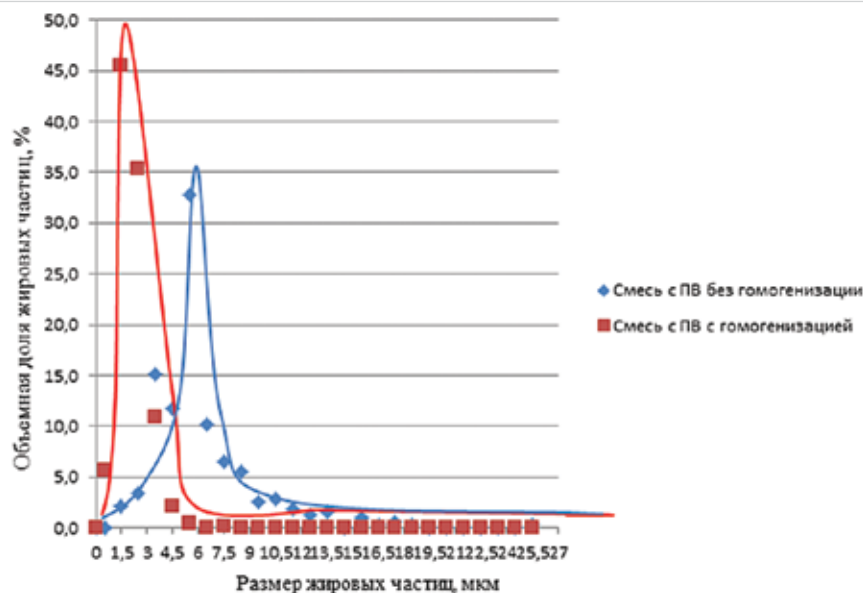


Рис. 2. Распределение жировых частиц по размерам в смесях для мороженого 15 % жирности с ПВ

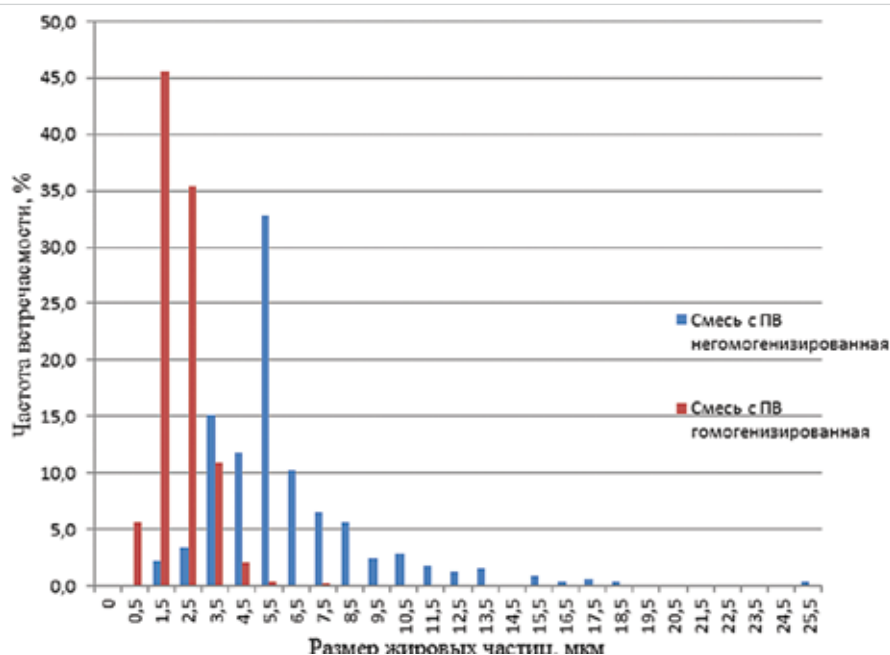


Рис. 3. Распределение жировых частиц по размерам в смесях для мороженого пломбир с массовой долей жира 15 %



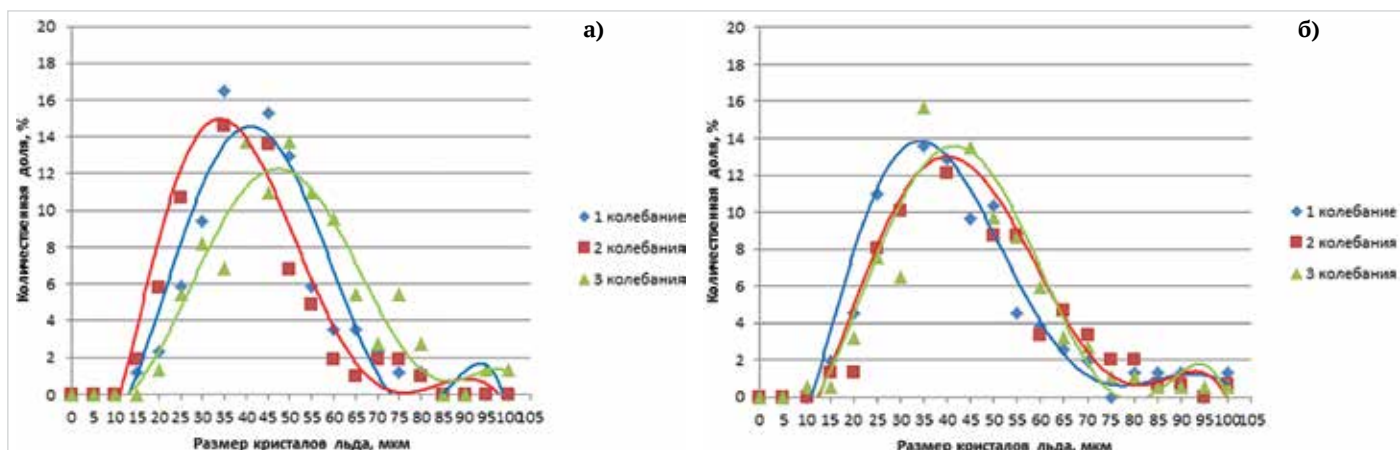


Рис. 4. Распределение кристаллов льда по размерам в мороженом пломбир:  
а) с традиционным эффективным стабилизатором-эмульгатором, б) с крахмалом физической модификации

Таблица 2

**Оптимальное давление гомогенизации смесей  
для мороженого пломбир**

| Массовая доля жира в смеси,<br>% | Давление гомогенизации<br>1 ступень/2 ступень, МПа |
|----------------------------------|----------------------------------------------------|
| 12                               | 14,0/5,0                                           |
| 15                               | 11,0/5,0                                           |
| 18                               | 8,0/3,0                                            |
| 20                               | 7,0/3,0                                            |

Установленные режимы гомогенизации использованы при выработке мороженого пломбир без эмульгаторов со стабилизаторами (крахмалами) физической модификации. Состояние структурных элементов определялось в условиях нестационарного хранения (с 1, 2 и 3 колебаниями) в режиме минус 18 °С, — минус 12 °С, — минус 18 °С (Рис. 4).

О снижении дисперсности структурных элементов свидетельствует перемещение пика синусоиды по оси Х вправо. Данные, приведенные на Рис.4, свидетельствуют о лучшем сохранении дисперсности кристаллов льда при колебаниях температуры в мороженом пломбир с крахмалом физической модификации по сравнению с показателями традиционного мороженого. В частности, даже после 3-х колебаний температуры в мороженом пломбир традиционном

и с крахмалом физической модификации пик синусоиды приходится на значение 47–48 мкм, что меньше порога органолептической осязательности (50 мкм). Однако изменения показателя при колебаниях более выражены в традиционном мороженом [10,11].

Аналогичная тенденция отмечена и при исследовании дисперсности воздушной фазы в условиях нестационарного хранения мороженого пломбир.

#### 4. Выводы

В результате исследований установлено, что жировая фаза в мороженом с массовой долей жира 15 % и более при ее высокой дисперсности оказывает положительное влияние на эффективную вязкость смеси, способствует дополнительной нуклеации и стабилизации воздушной фазы. А это при использовании стабилизаторов физической модификации и при отсутствии эмульгаторов позволяет получить продукт со стабильной дисперсностью структурных элементов в процессе хранения. Мороженое пломбир без пищевых добавок или с ограниченным их применением будет пользоваться повышенным спросом у потребителей, а при его изготовлении можно будет исключить обязательный при использовании эмульгаторов процесс созревания смеси, что особенно важно в период массового спроса на мороженое.

#### 1. Introduction

The interest in the consumption of ice cream with additional requirements to eliminate or restrict the number of food additives in the product has been revived recently in our country. In the ice cream, compulsory food additives in ice cream are emulsifiers and stabilizers. Thanks to their joint use, it was possible to apply modern equipment, in particular extrusion-type lines, in which the form stability of portions in the absence of packaging at minus 4–5 °С is predetermined by the controlled process of demulsification of the fat phase. This is due to the functional role of emulsifiers [1].

The main role of stabilizers in the production of ice cream is their effect on the viscosity of the mixture. All well-known stabilizers of the structure in the production of ice cream (with the exception of gelatin) are food additives. The use of stabilizers in ice cream production in the absence of emulsifiers results in lower dispersity of air phase and reduction of shelf life, which is undesirable in view of seasonal demand and the availability of large volumes of products in the retail network [2,3,4]. In the papers [4,5] the possibility of using as stabilizers some of their varieties obtained by the physical modification methods is substantiated.

Such stabilizers, due to the persistence of high hydrophilicity at temperature fluctuations, prevent the decrease in the dispersity of ice crystals during storage.

Currently in Russia, the production of plombir makes up more than 50% of the total production of ice cream.

#### 2. Materials and methods

The subjects of research were:

- ❑ Mixture for the ice cream plombir of mass fraction of fat 15 % with food fibers (FF) «SenseFi» as stabilizers, inhomogenized and homogenized (the homogenization pressure of 1 st/2st — 11/5 MPa);
- ❑ Ice cream plombir and a mixture for its production of mass fraction 15 % with the starch of physical modification as stabilizer;
- ❑ Ice cream plombir and a mixture for its production of mass fraction of fat 15 % with the effective stabilizer-emulsifier which includes mono- and diglycerides of fatty acids (E471), guar gum (E412) and locust tree (E410), and carrageenan (E407);
- ❑ FF «SenseFi» — a natural food fiber based on cellulose processing products modified without the use of chemical reagents;

□ Starches of «Novation» series of the company «Ingredion Holding LLC» (Germany) obtained from the roots of cassava and being modified with the help of thermomechanical processing modes.

The research was carried out in the laboratories of the All-Russian Scientific Research Institute of the Refrigeration Industry — branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems, RAS.

The viscosity of the mixtures was determined by the method of rotational viscosimetry (Viscosimeter Brookfield DV2+Pro with the software control Rheocalc V3 1–1). The results were obtained with an accuracy of at least  $\pm 1\%$  of the used range and a reproducibility of at least 0.2 %.

The microstructural method to research the state of the air phase, ice crystals, lactose was used with the help of microscope CX41RF (Japan) with built in camera and software control. Sizes of air bubbles, ice crystals and lactose and mathematical calculation of their average sizes were determined. With the aim to increase the accuracy and reliability of the measurements, up to 10 photos of each sample were made and processed. The research results were processed by the ImageScope program.

The homogenization of mixture was carried out on a laboratory two-stage homogenizer APV-2000 (Denmark) at a temperature of 85 °C and a pressure of 1-st stage 7.0–14.0 MPa, of the 2-nd stage — 3.0–5.0 MPa.

### 3. Results and discussion

Carrying out the research it was assumed that the dispersity of structural elements in ice cream during storage is predetermined by their initial state. The size of the ice crystals depends on the number of nucleation centers (nucleation). Dispersion of the air phase is largely determined by additional stabilization of the agglomerated fat phase [6]. So it is possible to control the dispersion of structural elements in the ice cream plombir by regulating processes of nucleation and stabilization of the air phase at the optimal viscosity of the medium. It is experimentally proved that in the ice cream plombir it is possible to regulate these processes by means of the dispersity of the fat phase. Fat particles smaller than 2  $\mu\text{m}$  may initiate nucleation and form larger particles. Besides, with the increasing of the dispersity of fat particles with the technologically limited mass fraction of dry substances without fat (source of the protein — the air phase stabilizer), the thickness of the shell on the particles will be decreasing [7,8]. Consequently, the probability

of the desired process of destabilization and agglomeration of the fat phase with increasing its mass fraction and dispersity is rising. It has been experimentally established that this effect is mostly pronounced when the mass fraction of fat in ice cream is 15 % or more [9].

As a result of the study the influence of the homogenization pressure of mixture for the ice cream plombir on the dispersity of the fat phase and the viscosity of mixture and the dispersity of the ice crystals and air phase in the ice cream during storage was determined.

To evaluate the influence of homogenization on the effective viscosity of mixture, and the dispersity of fat particles, the research of homogenized and inhomogenized mixtures with food fibers (FF) was carried out. (Table 1 and Fig. 1)

Table 1  
Effect of the homogenization process on the effective viscosity of mixtures with FF

| Sample                             | Effective viscosity of the mixture, $\text{mPa} \cdot \text{s}$ |                                  |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------|
|                                    | Before maturation                                               | After maturation during 18 hours |
| 1 — homogenized mixture            | 495 $\pm$ 10                                                    | 435 $\pm$ 10                     |
| 2 — mixture without homogenization | 49 $\pm$ 3                                                      | 34 $\pm$ 3                       |

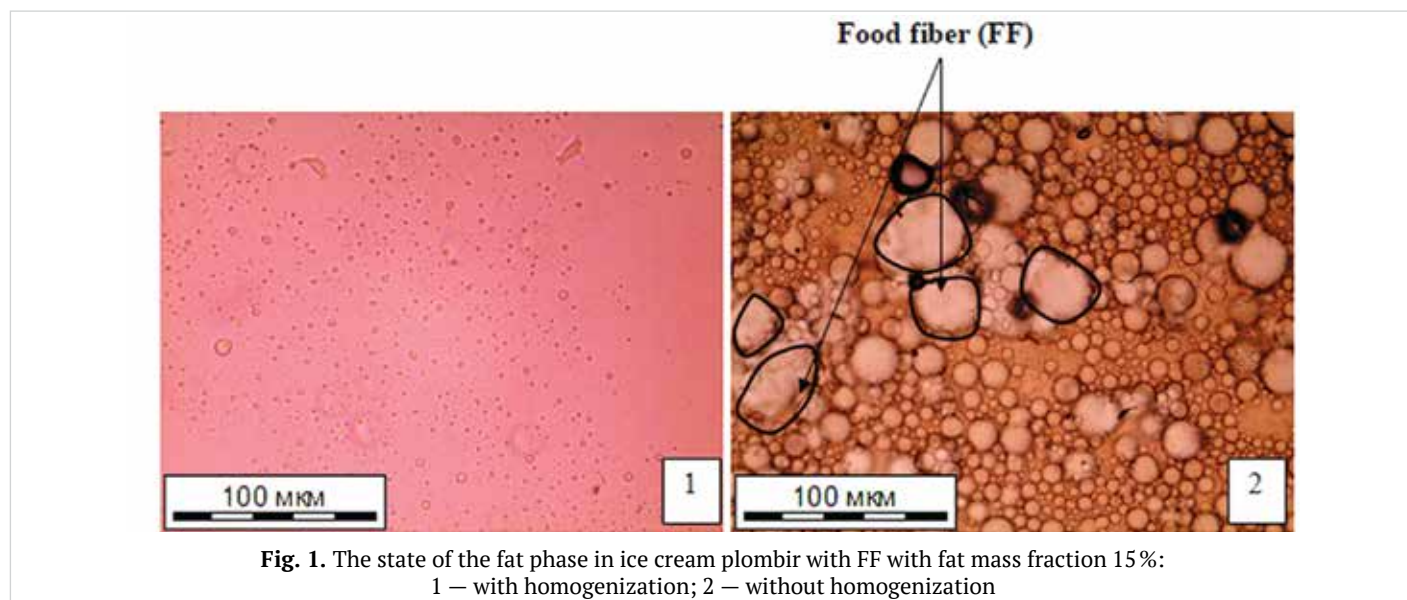
As follows from the data (Table 1) viscosity of the mixture increases as a result of homogenization by almost 10 times, which is important for the stable distribution of structural elements.

The average diameter of the fat globule after homogenization decreased 3 times the original to 1.7 microns and in the sample 2, respectively, to 5.6 microns. In the inhomogenized sample there are large and clustered fat globules (Fig. 1).

The graphical processing of the results of study provides the most reliable impression of fat particles distribution by sizes (Figs. 2 and 3). Fig. 2 shows the distribution curves of fat particles by their sizes in the samples with homogenization and without homogenization.

As it may be seen from the data (Fig. 2) the sample with homogenization is characterized by the largest number of fine fat particles up to 2  $\mu\text{m}$  in comparison with the sample without homogenization. The peak of the sinusoid of the homogenized sample is 1.5  $\mu\text{m}$ , and of the sample without homogenization is 5.5  $\mu\text{m}$ .

In a homogenized mixture, the number of fat globules with a size of 1.5  $\mu\text{m}$  was 45.5 %, and in the sample without homogenization only 2 % (Fig. 3).



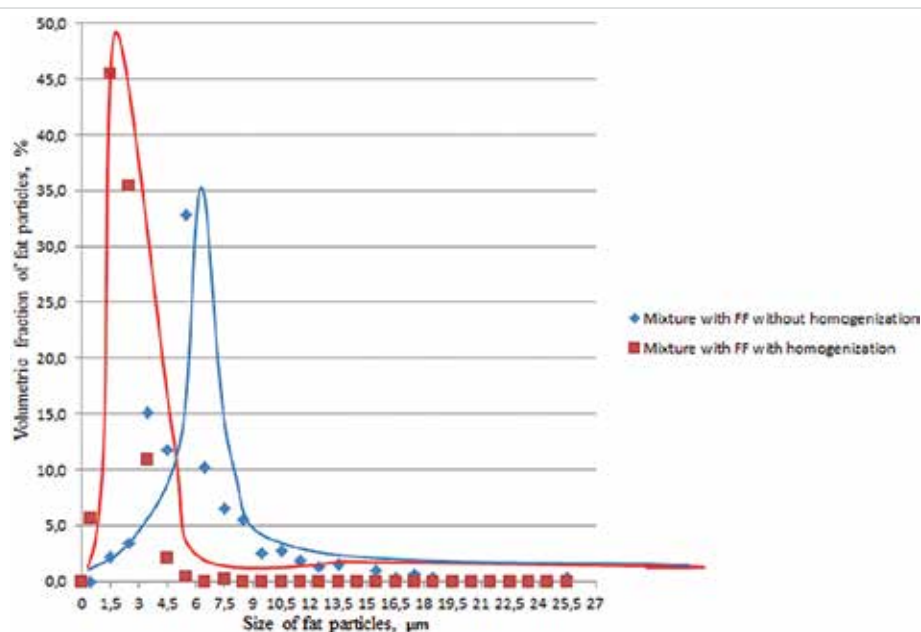


Fig. 2. Distribution of fat particles by sizes in mixtures for ice cream 15 % fat content with food fibers (FF)

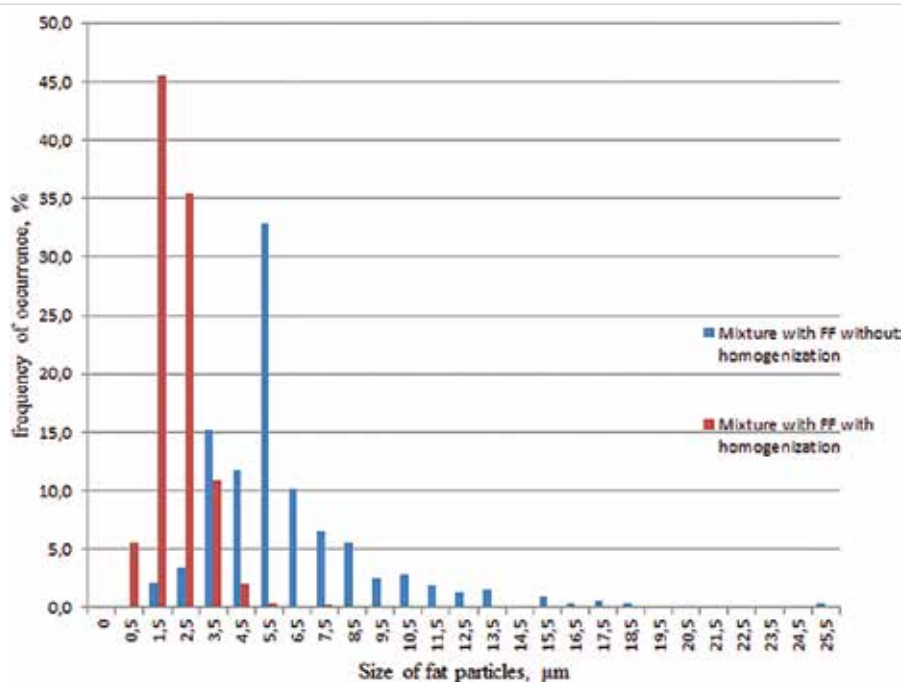


Fig. 3. Distribution of fat particles by sizes in ice cream mixes with a mass fraction of fat of 15 %

Taking into account the influence of the mass fraction of fat and its dispersion on the state of ice crystals and the air phase in ice cream plombir, the optimal homogenization pressure of the mixture was determined experimentally. The state of the fat phase in the mixture was taken into account as the average particle diameter should not exceed 2  $\mu\text{m}$  and only the single agglomerates of particles were allowed (Table 2).

Table 2

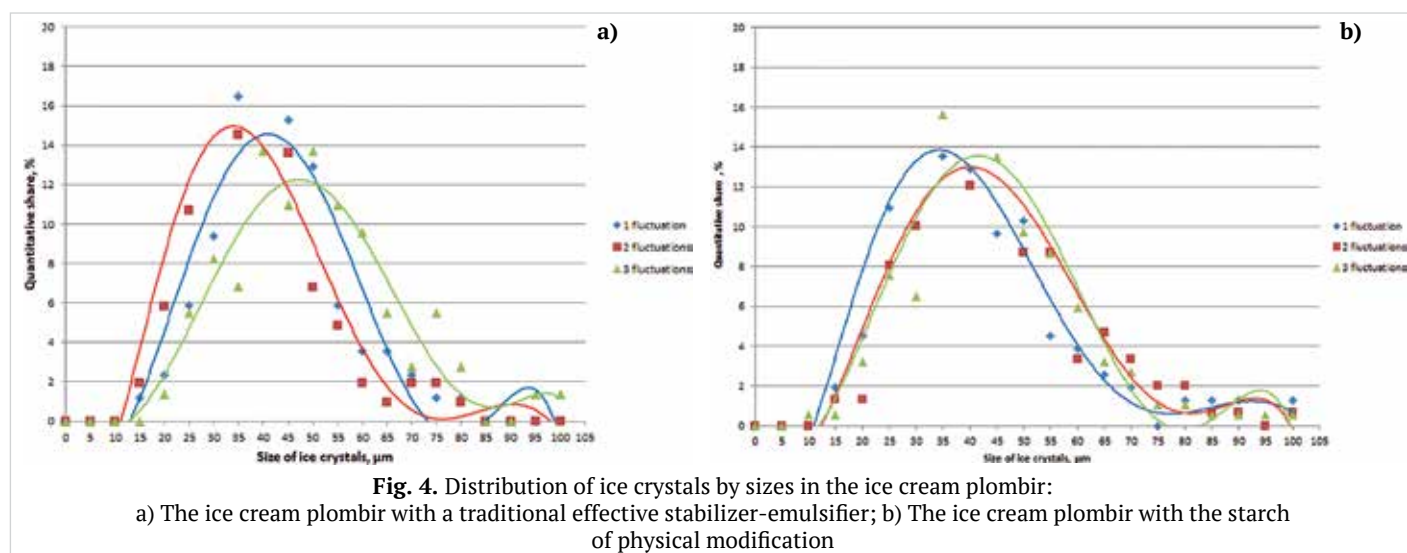
**Optimal homogenization pressure for ice cream plombir mixtures 2**

| Mass fraction of fat in the mixture, % | Homogenization pressure, 1 stage/ 2 stage, MPa |
|----------------------------------------|------------------------------------------------|
| 12                                     | 14,0/5,0                                       |
| 15                                     | 11,0/5,0                                       |
| 18                                     | 8,0/3,0                                        |
| 20                                     | 7,0/3,0                                        |

The established modes of homogenization in the production of the ice cream plombir were used with stabilizers (starches) of physical modification and without the use of emulsifiers. The state of the structural elements under conditions of non-stationary storage (with 1, 2 and 3 fluctuations) with the temperature mode of minus 18 °C, minus 12 °C, minus 18 °C (Fig. 4) was determined.

The movement of the peak of the sinusoid along the X axis to the right indicates reducing of the dispersion of structural elements. The data shown in Fig. 4 indicate the best preservation of the dispersion of ice crystals at temperature fluctuations in the ice cream plombir with starch of physical modification in comparison with the indicators of traditional ice cream. Particularly, even after three temperature fluctuations in the traditional ice cream plombir and in the ice cream plombir made with the starch of physical modification, the sinusoidal peak is of the value 47–48  $\mu\text{m}$ , which is less than the threshold





of organoleptic perceptibility (50 μm). However changes of the index with fluctuations are more pronounced in traditional ice cream [10, 11].

A similar trend was noted in the study of the dispersion of the air phase under conditions of unsteady storage of the ice cream plombir.

#### 4. Conclusions

As a result of the study it was found that the fat phase in ice cream with a mass fraction of fat of 15% and more, with its high dispersion positively influences the effective viscosity

of the mixture and contributes to additional nucleation and stabilization of the air phase. This fact, when using stabilizers of physical modification and in the absence of emulsifiers, makes it possible to obtain a product with stable dispersity of structural elements during storage. The ice cream plombir without food additives or with limited use of them will be in high demand among consumers. Besides it will be possible to exclude the mandatory process of ripening of the mixture during the production of ice cream with the use of emulsifiers, which is especially important in the period of mass demand for ice cream.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zhang, Z., Goff, H.D. (2005). On fat destabilization and composition of the air interface in ice cream containing saturated and unsaturated monoglyceride. *International Dairy Journal*, 15(5), p. 495–500.
2. Тутельян, В.А., Нечаев А.П. (2014). Пищевые ингредиенты в создании современных продуктов питания. М, ДеЛи плюс.—520 с. ISBN 978–5–905170–59–1
3. Творогова, А. А. (2003). Научно-практические рекомендации по стабилизации структуры мороженого. М, Россельхозакадемия.— 46 с.
4. Williams, P. A., Phillips, G.O., Norton, I.T, Foster T. J. (2002). Hydrocolloids in Real Food Systems. The proceedings of the Eleventh Gums and Stabilisers for the Food Industry Conference, Eds. — Royal Society of Chemistry Special Publication, (278), 187–200. ISBN 0–85404–836–7.
5. Гофф, Г. Д., Гартел, Р.У. (2016). Мороженое / пер. с англ. — изд 7-е., перераб. идоп. СПб, Профессия.— 540 с. ISBN 978–5–904757–90–8.
6. Оленев, Ю.А., Творогова, А.А., Казакова, Н.В., Соловьева, Л.Н. (2004). Справочник по производству мороженого. М, ДеЛиПринт.— 798 с. ISBN 978–5–94343–074–1.
7. Айменсон, А. (2012). Пищевые загустители, стабилизаторы, и гелеобразователи / пер. с англ. СПб, Профессия.— 408 с. ISBN 978–5–904757–26–7
8. Goff, H.D., Jordan, W.K. (1989). Action of emulsifiers in promoting fat destabilization during the manufacture of ice cream. *Journal of Dairy Science*, 72(1), 18–29.
9. Коновалова, Т.В. (2017). Что использовать вместо пищевых добавок? Особенности производства мороженого пломбир без пищевых добавок и с ограниченным их применением. *Империя холода*, 2, 75–76.
10. Творогова, А. А., Коновалова, Т.В., Спиридонова, А.В., Гурский, И.А. (2016). Состояние кристаллов льда в традиционном мороженом при хранении. *Молочная промышленность*, 8, 57–58.
11. МакКенна, Б.М. (2008). Структура и текстура пищевых продуктов. Продукты эмульсионной природы / пер. с англ. СПб, Профессия.— 471 с. ISBN 978–5–93913–158–2.

### REFERENCES

1. Zhang, Z., Goff, H.D. (2005). On fat destabilization and composition of the air interface in ice cream containing saturated and unsaturated monoglyceride. *International Dairy Journal*, 15(5), 495–500.
2. Tutelian, V.A., Nechaev, A.P. (2014). Food ingredients in the creation of modern food. M: DeLi plus. —520 p. ISBN 978–5–905170–59–1 (in Russian)
3. Tvorogova, A.A.(2003). Scientific and practical recommendations for the stabilization of the structure of ice cream. M: Rossel'khozakademiya.— 46 p. (in Russian)
4. Williams, P. A., Phillips, G.O., Norton, I.T, Foster T.J. (2002). Hydrocolloids in Real Food Systems. The proceedings of the Eleventh Gums and Stabilisers for the Food Industry Conference, Eds. — Royal Society of Chemistry Special Publication, (278), 187–200. ISBN 0–85404–836–7.
5. Goff, H.D., Gartel, R.U. (2016). Ice cream. SPb: Profession.— 540 p. ISBN 978–5–904757–90–8. (in Russian).
6. Olenev, Yu. A., Tvorogova, A.A., Kazakova, N.V., Solov'yeva, L.N. (2004). A handbook on ice cream production. M: DeLi print. — 798 p. ISBN 978–5–94343–074–1 (in Russian).
7. Eimenson, A. (2012). Food thickeners, stabilizers, and gel formers. SPb: Profession, 408 p. ISBN 978–5–904757–26–7 (in Russian)
8. Goff, H.D., Jordan, W.K. (1989). Action of emulsifiers in promoting fat destabilization during the manufacture of ice cream. *Journal of Dairy Science*, 72(1), 18–29.
9. Konovalova, T.V. (2017). What to use instead of food additives? Features of the production of ice cream plombir without additives and with its limited use. *Imperiya Kholoda*, 2, 75–76. (in Russian)
10. Tvorogova, A.A., Konovalova, T.V., Spiridonova, A.V., Gurskii, I.A. (2016). The state of ice crystals in traditional ice-cream during storage. *Moloch-naya Promyshlennost'*, 8, 57–58. (in Russian)
11. McKenna, B.M. (2008). Structure and texture of food. Products of emulsion nature. SPb: Profession. — 471 p. ISBN 978–5–93913–158–2. (in Russian)

| СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | AUTHOR INFORMATION                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Принадлежность к организации</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | <b>Affiliation</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <p><b>Шобанова Татьяна Владимировна</b> — младший научный сотрудник лаборатории технологии мороженого, Всероссийский научно-исследовательский институт холодильной промышленности — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 109316, г. Москва, ул. Костякова, д. 12<br/>Тел.: +7-499-976-09-63<br/>E-mail: mail@vnihi.ru</p> <p><b>Творогова Антонина Анатольевна</b> — доктор технических наук, доцент, заместитель директора по научной работе, Всероссийский научно-исследовательский институт холодильной промышленности — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 109316, г. Москва, ул. Костякова, д. 12<br/>Тел.: +7-499-976-09-63<br/>E-mail: antvogova@yandex.ru<br/>*автор для контактов</p> | <p><b>Tatyana V. Shobanova</b> — junior researcher of the Laboratory of Ice Cream Technology, All-Russian Scientific Research Institute of Refrigeration Industry- Branch of V.M. Gorbatoov Federal Research Center for Food Systems of the Russian Academy of Sciences 127422, Moscow, str. Kostyakova, 12<br/>Tel.: +7-499-976-09-63<br/>E-mail: mail@vnihi.ru</p> <p><b>Antonina A. Tvorogova</b> — Doctor of Technical Sciences, docent, Deputy Director for Research, All-Russian Scientific Research Institute of Refrigeration Industry- Branch of V.M. Gorbatoov Federal Research Center for Food Systems of the Russian Academy of Sciences 127422, Moscow, str. Kostyakova, 12<br/>Tel.: +7-499-976-09-63<br/>E-mail: antvogova@yandex.ru<br/>*corresponding author</p> |
| <b>Критерии авторства</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <b>Contribution</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Авторы внесли одинаковый вклад в статью. Авторы одинаково несут ответственность за плагиат                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Authors are equally relevant to the writing of the manuscript, and equally responsible for plagiarism                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <b>Конфликт интересов</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <b>Conflict of interest</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | The authors declare no conflict of interest                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Поступила 09.02.2018</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <b>Received 09.02.2018</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |



УДК/UDC 637.5.02

DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-2-12-20

Оригинальная научная статья

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОМЕНТА ГОТОВНОСТИ МОЛОЧНОГО СГУСТКА К РАЗРЕЗКЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СЫРОВ

Смыков И.Т.

Всероссийский научно-исследовательский институт маслоседеления и сыроделия — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Углич, Ярославская область, Россия

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

молоко, гель-точка, молочный сгусток, момент разрезки, сыр.

## АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты производственно-экспериментальных исследований использования метода горячей проволоки, реализованного на стандартных элементах средств автоматизации, для он-лайн определения готовности молочного сгустка к разрезке при производстве сыров. Определены значения модуля упругости в момент готовности молочного сгустка к разрезке для различных видов сыров. Проведена статистическая обработка результатов экспериментальных исследований. Показано, что среднее значение модуля упругости в этот момент составляет 1,68 усл. ед., а стандартное отклонение составляет 0,017 усл. ед. Выполнены исследования для оценки влияния вида ферментного препарата на свойства молочного сгустка и точность определения момента готовности к разрезке молочного сгустка, полученного с их использованием. Установлено, что значение модуля упругости, характерное для момента готовности молочного сгустка к разрезке, для каждого вида ферментного препарата будет разным. Среднее значение модуля упругости сгустка в момент готовности к разрезке при применении различных видов ферментных препаратов может изменяться от 1,5 до 1,95 усл. ед., но является постоянным значением для каждого из них. Исследования показали, что метод горячей проволоки может быть использован для механизации и автоматизации промышленного производственного процесса.

The Original Scientific Article

# MILK CURD CUTTING TIME DETERMINATION IN CHEESEMAKING

Igor T. Smykov

All-Russian Scientific Research Institute of Butter-and Cheese-making — Branch of V. M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS, Uglich, Yaroslavl Region, Russia

## KEY WORDS:

milk, gel-point, milk curd, cutting point, cheese.

## ABSTRACT

The article presents the results of manufacture and experimental studies of the use of hot wire method, implemented on standard elements of automation equipment, for online determination of milk curd readiness to cutting in the cheesemaking process. The values of the elastic modulus for different types of cheeses at the moment of milk curd readiness to cutting are determined. The statistical processing of the results of experimental studies was carried out. It is shown that the average value of the elastic modulus at this moment is 1.68 c.u., and the standard deviation is 0.017 c.u. The investigations have been performed to evaluate the effect of the type of enzyme preparation on the milk curd properties and the accuracy of determining the moment of milk curd readiness to cutting, obtained with their use. It is established that the value of the elastic modulus, specific for the moment of milk curd readiness to cutting, will be different for each type of enzyme preparation. The average value of the elastic modulus of the curd at the moment of its readiness to cutting with the use of different types of enzyme preparations can vary from 1.5 to 1.95 c.u., but it is a constant value for each of them. The researches showed that the hot wire method could be used for mechanization and automatization of the industrial manufacture process.

## 1. Введение

Одним из ключевых моментов при производстве сыров является определение момента готовности молочного сгустка к разрезке. Точное определение этого момента обеспечивает не только заданные качественные показатели готового сыра, но и максимальное использование компонентов молока, повышающее выход готовой продукции.

К настоящему времени известно большое количество самых разнообразных физических методов контроля реологических свойств молока, к которым, в первую очередь, относятся вязкость, модуль упругости и модуль потерь. Для контроля кинетики этих свойств в процессе гелеобразования в молоке разработан и используется ряд промышленных приборов, принцип действия которых основан на этих методах [1]. Соответственно существует возможность достаточно точного определения момента готовности молочного сгустка к разрезке, однако, на практике, основная масса су-

ществующих приборов непригодна для использования в цеховых условиях. К основным причинам, ограничивающим их применение в он-лайн контроле процесса гелеобразования в сыродельной ванне, является громоздкость, сложности в стерилизации, разрушение сгустка в процессе контроля, высокая стоимость. Поэтому на практике до сих пор широко используется субъективный, органолептический метод определения готовности молочного сгустка к разрезке. Для этого используется нож, шпатель, тарелка или просто пальпация. В любом случае сначала делают разрез сгустка, затем приподнимают его и если сгусток даёт раскол с нерасплывающимися острыми краями, а выделяющаяся прозрачная сыворотка имеет светло-зелёный оттенок, то сгусток готов к разрезке. Если это не так, пробу повторяют через некоторое время. Очевидно, что этот метод весьма субъективен и требует от мастера-сыродела внимания и большого опыта. Вместе с тем если сгусток разрезать раньше времени, то уве-

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Смыков И.Т. Определение момента готовности молочного сгустка к разрезке при производстве сыров. *Пищевые системы*. 2018;1(2):12-20. DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-2-12-20

FOR CITATION: Smykov I.T. Milk curd cutting time determination in cheesemaking. *Food systems*. 2018; 1(2):12-20. (In Russ.). DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-2-12-20

личиваются потери белка и жира с отходящей сывороткой, а если позже, то снижается скорость синерезиса, и ухудшаются условия постановки сырного зерна и качество готового продукта.

Современные и повсеместные механизация, автоматизация и роботизация производственных процессов требуют исключения ручных операций, замены их на точные, надёжные и эффективные устройства. Поэтому многие исследователи и инженеры прилагают значительные усилия для решения этой проблемы [2]. Так принцип действия установки «Gelograph NT», предназначенной для использования в производственных условиях, основан на измерении поглощения и рассеяния света в коагулирующем молоке. Для контроля используется свет в ближнем инфракрасном диапазоне (850 нм), который, в зависимости от состояния структуры, поглощается или рассеивается. Измерения производят в термостатированной с помощью водяной бани ёмкости при 32 °С. В молоко добавляют молокосвёртывающий фермент, хорошо перемешивают и сразу же устанавливают в измерительную систему. Результаты измерений, в режиме он-лайн, передают через интерфейс связи на ПК. Система предусматривает также подключение исполнительных механизмов, включённых в технологический процесс изготовления сыра. Имеется также её версия под названием «Optigraph», отличительной особенностью которой является возможность одновременной работы с 10 каналами. Существенным недостатком этой установки является необходимость отбора проб для анализа. Установка не предполагает вынесения измерительного преобразователя непосредственно в сыродельную ванну. Соответственно, такой метод анализа не даёт полной информации о предполагаемом моменте разрезки сгустка в процессе производства.

Установка «TxPro» предназначена для контроля процесса гелеобразования в молоке в производственных условиях. Принцип её действия так же, как и в предыдущем случае, заключается в измерении интенсивности света, проходящего через исследуемый объект. Но здесь длина световой волны, при которой происходит измерения, лежит в диапазоне излучения 680 нм. Сам датчик безопасен для применения в пищевой промышленности, а его конструктивные особенности предполагают возможность использования при он-лайн мониторинге. Точность имеющихся датчиков этой установки является удовлетворительной только в узком диапазоне. Этот недостаток отчасти проявляется из-за ограниченного полезного диапазона светочувствительных элементов, используемых в датчиках. Корреляция между выходным сигналом светочувствительного элемента и интенсивностью излучения принятого света может ухудшаться, когда превышает уровень насыщения. Соответственно, для интенсивности ниже пороговой чувствительности светочувствительного элемента на сигнал могут накладываться помехи, и таким образом, будет невозможно, или, по меньшей мере, трудно его определить. Таким образом, понятно, что имеющиеся датчики имеют некоторые ограничения.

Устройство «CoAguLite» используется на сыродельных предприятиях для контроля процесса гелеобразования в молоке и также представляет собой оптический датчик с стандартным токовым выходом от 4 до 20 мА. Использование датчика обеспечивает определение момента разрезки молочного сгустка в процессе производства сыра. Оптический датчик «CoAguLite» регистрирует отражённый от частиц молока свет в ближнем инфракрасном диапазоне (длина волны 880 нм) во время ферментативного свертывания молока. Свет от ИК-светодиода, передается в молоко посредством оптического волокна, и свет, отраженный от молока поступает через соседнее волокно на фотоэлектрический детек-

тор. Коэффициент отражения сигнала несет информацию об изменениях физических размеров и свойств мицелл казеина в процессе ферментативной коагуляции. Дальнейший сигнал подвергается сложной математической обработке, что предполагает использование быстродействующих средств обработки сигнала. Точность измерения, определяется через значение дисперсии и, как установлено, составляет от 1,1 до 1,8%. (рассчитывается путем деления стандартного отклонения на среднее значение). Это означает, что можно предсказать момент разрезки со стандартным отклонением около 30 секунд.

Несмотря на то, что оптические методы мониторинга процесса гелеобразования известны и используются уже несколько десятков лет, их совершенствование продолжается. Так в работе [3] предложено достаточно сложное оптическое устройство для ин-лайн контроля процесса образования молочного сгустка в сыродельной ванне. В этом устройстве используется известная корреляция обратного рассеяния ближнего инфракрасного излучения с модулем упругости во время коагуляции молока. Управление режимом работы устройства и обработка полученных данных осуществляется с помощью специализированного программного продукта.

Тем не менее все измерительные устройства, действующие на оптическом методе, обладают общим недостатком — априори необходимо, чтобы поверхности источника излучения и его приемника были максимально чистыми и гладкими, так как оседающие из окружающей среды на их поверхность микрочастицы различной природы могут загрязнять и ослаблять прохождение света в среде и искажать получаемые результаты.

Для он-лайн контроля процесса гелеобразования в производстве используются также устройства, в которых первичным измерительным преобразователем является датчик «Sofraser». Принцип действия датчика «Sofraser» механический и основан на изменении амплитуды колебаний зонда в зависимости от вязкоупругих свойств контактирующей с зондом среды. Вибрационный зонд работает в поперечном, по отношению к плоскости установки, положении и колеблется с постоянной резонансной частотой 280 Гц (модель 6002 MIVI). Амплитуда вибраций чувствительного зонда уменьшается с увеличением вязкости, что позволяет контролировать процесс гелеобразования в молоке. Датчик может использоваться в стандартных и особых санитарно-гигиенических условиях технологического процесса. В корпус датчика интегрирован датчик температуры, компенсирующий её влияние на результаты измерений. Датчик отличается высокой надёжностью, не имеет изнашивающихся частей, а также практически не требует технического обслуживания. Однако его существенным недостатком является частичное механическое разрушение контролируемого продукта в процессе измерения [4] и, соответственно, искажение результатов измерений.

В работе [5] предлагается неразрушающий метод, использующий ультразвуковое импульсное эхо, для мониторинга в реальном времени акустического импеданса, коррелирующего с реологическими свойствами молочного геля. Эволюция акустического импеданса проходит через две фазы: ферментативную фазу и фазу агрегации. Точка перехода между этими двумя фазами определяет время коагуляции молока. Экспериментальные результаты показывают, что предлагаемый метод определяет время коагуляции эффективнее, и более просто по сравнению с известными работами, в которых для определения времени коагуляции молока использовалась фазовая скорость.

Для он-лайн и ин-лайн контроля процесса гелеобразования в сыродельной ванне и точного определения момента

готовности молочного сгустка к разрезке также используются измерительные системы действующие на основе метода горячей проволоки (Hot-Wire method). Это косвенный метод, основанный на измерении теплопроводности молочного геля, которая существенно изменяется в процессе гелеобразования. Этот метод измерения теплопроводности различных объектов известен очень давно, а для контроля гелеобразования в молоке предложен в работе [6] и развит в работах [7,8]. Корреляция между теплопроводностью молочного сгустка, определяемой по разности температур между двумя датчиками, один из которых подогревается, и модулем упругости сгустка была выявлена в работе [6], а в работах [1,9] показана их прямая зависимость. В работе [10] определены численные значения изменения теплопроводности молока при его коагуляции и показана взаимосвязь между теплопроводностью и реологическими свойствами молока.

Метод прост в практической реализации с использованием широко распространенных стандартных компонентов и отвечает всем требованиям, необходимым для автоматизации производственных процессов. Опубликован ряд работ, посвященных исследованиям возможности и целесообразности использования этого метода для определения момента готовности молочного сгустка к разрезке, а также возникающим при этом проблемам и ограничениям. Так в работах [8,9,10] отмечается, что этот метод позволяет определить с высокой точностью положение геля-точки и момента готовности молочного сгустка к разрезке при различных дозах вносимого ферментного препарата.

Целью этой работы является исследование точности определения момента готовности молочного сгустка к разрезке в производственных условиях с использованием устройства, принцип действия которого основан на методе горячей проволоки (Hot Wire method) при коагуляции молока различными видами молокосвертывающих ферментных препаратов.

## 2. Материалы и методы

Исследования проводили в экспериментально-производственном цехе Всероссийского научно-исследовательского института маслоседеления и сыроделья (ВНИИМС), в сыродельной ванне объемом 300 литров при производстве товарных полутвердых сыров «Российский», «Костромской» и «Голландский». Всего было проанализировано 38 выработок.

В исследованиях использовали коровье молоко одного поставщика-производителя — ООО «АгриВолга», Ярославская область, Угличский район, д. Бурмасово.

При производстве сыров применяли жидкие закваски на основе поливидовых бактериальных концентратов «Биоантитут» и «БК-Углич-5А» производства ФГУП «Экспериментальная биофабрика», г. Углич, Россия.

Для исследований использовали технологические вспомогательные средства российского и зарубежного производства:

1. «Фермент сычужный 90», Экстра. (химозин — 90 %, пепсин говяжий — 10 %), MCA — 100000. Завод эндокринных ферментов, Москва, Зеленоград, Россия;
2. «Fromase 2200 TL Granulate», представляющий собой кислую протеазу, полученную из отборного штамма *Rhizomucor miehei*. MCA — 325000. Производство DSM Food Specialties Dairy Ingredients. France.
3. «Naturen® Stamix 1150 NB» (химозин — 50 %, пепсин — 50 %), полученный путем экстракции из четвертого отдела желудка телят и/или взрослых коров, MCA — 163000. Производство Chr. Hansen Holding A/S, Danmark.

Все использованные молокосвертывающие ферментные препараты имеют государственную регистрацию и по каче-

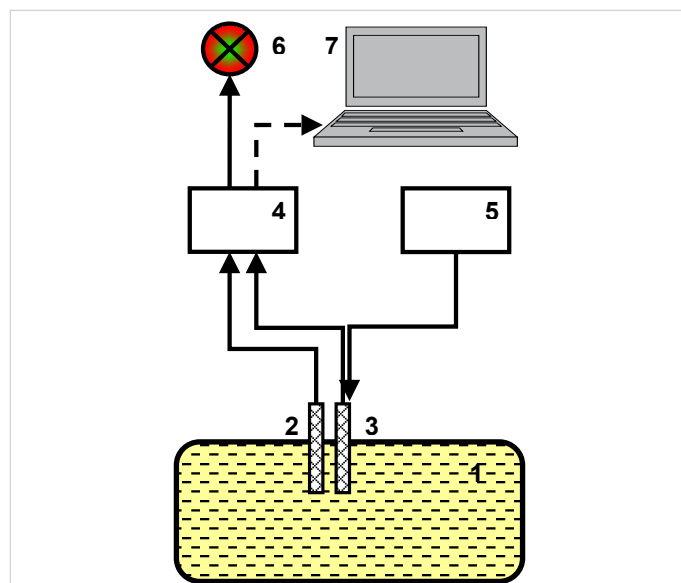
ству и безопасности соответствуют Федеральному закону Российской Федерации № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию».

Момент готовности молочного сгустка к разрезке определял мастер — сыродел производственного цеха традиционным органолептическим методом по раскалыванию сгустка. Процесс гелеобразования молока в сыродельной ванне и определение момента готовности молочного сгустка к разрезке контролировали он-лайн по изменению его теплопроводности методом горячей проволоки. Контроль гелеобразования проводили непрерывно, при регистрации результатов наблюдений с интервалом 2 сек.

Статистическую обработку полученных результатов проводили в программе EXCEL, при уровне значимости 0,05.

## 3. Результаты и обсуждение

При подготовке к проведению исследований была разработана и собрана автоматизированная система он-лайн контроля процесса гелеобразования и определения момента готовности молочного сгустка к разрезке. Блок-схема этой измерительной системы представлена на Рис. 1. Основой системы он-лайн контроля процесса гелеобразования является универсальный микропроцессорный двухканальный измеритель-регулятор (4). Подобные измерители-регуляторы выпускаются российскими и зарубежными фирмами и широко используются в промышленности для различных целей. К входу измерителя-регулятора подключены два датчика измерения температуры (2 и 3), в качестве которых использованы термометры сопротивления. Датчик температуры (2) — стандартного типа с использованием одного чувствительного элемента. Датчик температуры (3) содержит два чувствительных элемента. Один из его чувствительных элементов используется по прямому назначению для измерения температуры, а другой — как подогреватель, питаемый напряжением от стандартного блока питания (5). Корпуса датчиков температуры выполнены из пищевой нержавеющей стали и могут быть помещены непосредственно в сыродельную ванну (1). Исполнительное устройство



**Рис. 1.** Блок-схема автоматизированной системы он-лайн контроля процесса гелеобразования: 1 — сыродельная ванна; 2 — контрольный датчик температуры молока в ванне; 3 — подогреваемый датчик температуры молока; 4 — двухканальный измеритель-регулятор; 5 — блок питания нагревательного элемента; 6 — сигнализатор готовности молочного сгустка к разрезке; 7 — компьютер регистрации режимов процесса и управления работой сыродельной ванны

измерителя-регулятора подключено к оптико-акустической сигнализации (6) момента готовности молочного сгустка в сыродельной ванне к разрезке. Информация о разности температур между датчиками, пропорциональная изменению теплопроводности молочного сгустка, коррелирующей с его модулем упругости, в цифровом виде передаётся от измерителя — регулятора по линии связи RS-485 на персональный компьютер.

Монтаж и пуск в эксплуатацию этой автоматизированной системы в экспериментальном цехе отдела сыроделия ВНИИМС позволили зарегистрировать кинетику изменения теплопроводности (модуля упругости) молочного сгустка в процессе гелеобразования в реальных условиях непосредственно в производственных сыродельных ваннах при выработке сыров. Выработку проводили по типовым технологическим процессам производства товарных полутвёрдых сыров «Российский», «Костромской» и «Голландский» с использованием для свёртывания молока одного и того же ферментного препарата «Фермент сычужный 90», Экстра. Для каждой выработки сыра дозу вносимого ферментного препарата рассчитывали индивидуально.

На Рис. 2,3,4 представлены графики изменений модуля упругости молочного сгустка в сыродельной ванне в конечной стадии его формирования до момента разрезки, сгруппированные по видам сыров. Конечные точки графиков соответствуют моментам готовности сгустка к разрезке, определяемым органолептически мастером-сыроделом цеха и в дальнейшем использованы для оценки точностных возможностей измерительной системы.

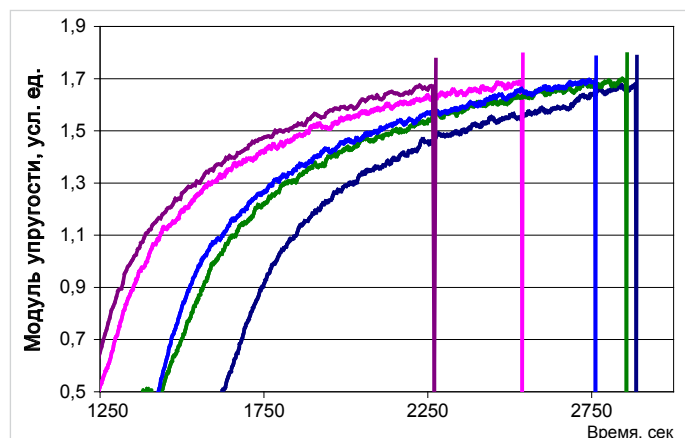


Рис. 2. Изменения модуля упругости молочного сгустка и моменты его разрезки в процессе производства сыра «Голландский»

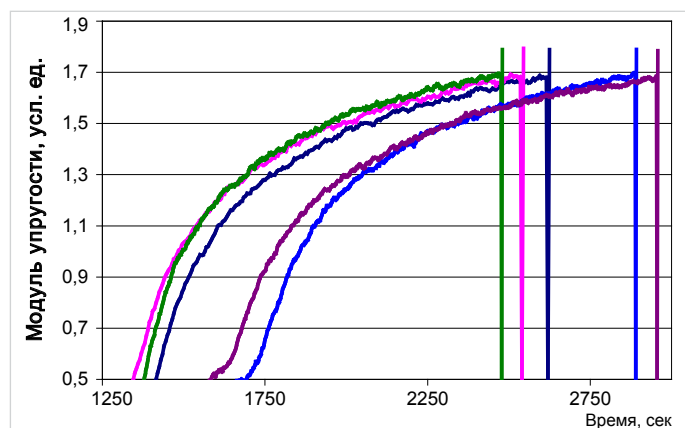


Рис. 3. Изменения модуля упругости молочного сгустка и моменты его разрезки в процессе производства сыра «Российский»

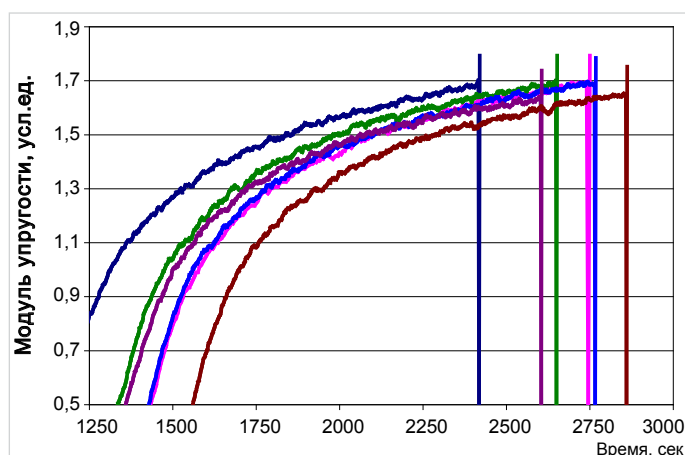


Рис. 4. Изменения модуля упругости молочного сгустка и моменты его разрезки в процессе производства сыра «Костромской»

В связи с тем, что свойства используемого в сыроделии молока, в том числе его способность к образованию сгустка, никогда не остаются постоянными и зависят от многих факторов, доза вносимого ферментного препарата при каждой выработке сыра рассчитывается индивидуально, поэтому время коагуляции молока было различным и эти различия достигали 5–7 минут. Время от момента внесения фермента до момента разрезки также различалось на 10–12 мин, что не позволяет использовать в производственных условиях временные параметры для прогнозирования момента разрезки.

Из полученных экспериментальных данных, а также из графиков Рис. 2,3,4 видно, что значения модуля упругости сгустка в момент его реальной разрезки в производственных условиях близки во всех выработках. Результаты статистического анализа модуля упругости сгустка в момент его разрезки приведены в Табл. 1.

Таблица 1

Статистический анализ значений модуля упругости сгустка при его разрезке

| Сыр                  | «Голландский» | «Российский» | «Костромской» | Среднее по всем выработкам |
|----------------------|---------------|--------------|---------------|----------------------------|
| Ср. значение, у.е    | 1,683         | 1,693        | 1,677         | 1,684                      |
| Ст. отклонение, у.е. | 0,007         | 0,007        | 0,026         | 0,017                      |
| Коэф. вариации, %    | 0,43          | 0,39         | 1,53          | 1,02                       |

Расчёты показали, что в данном случае, для использованной системы, среднее значение модуля упругости составляет 1,684 усл. ед., стандартное отклонение при этом равно 0,017 усл. ед. Полученный результат может быть признан удовлетворительным, т.к. погрешность срабатывания исполнительного устройства использованного измерителя — регулятора, по паспортным данным, составляет 0,01 усл. ед.

Полученные результаты исследований также показали, что доза вносимого в молоко одного и того же ферментного препарата практически не влияет на точность определения готовности молочного сгустка к разрезке.

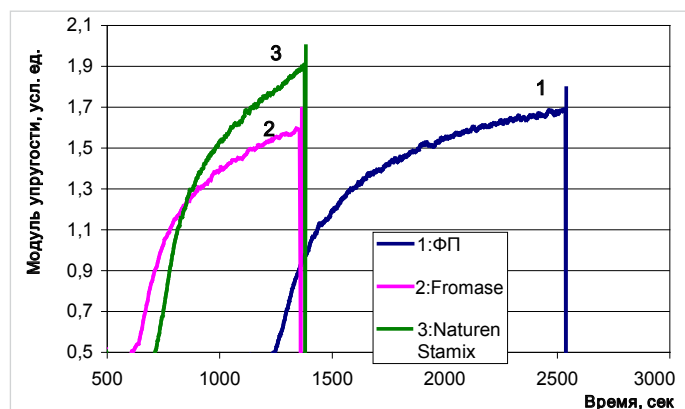
Модуль упругости молочного геля определяется и непосредственно связан с его микроструктурой [12], а достижение им определённого значения может быть использовано для определения момента разрезки молочного сгустка. Однако микроструктура молочного сгустка зависит от вида



биохимических реакций, происходящих при коагуляции. В свою очередь и теплопроводность молочного сгустка во многом определяется его микроструктурой и при одном и том же значении модуля упругости, но при разной микроструктуре теплопроводность образца может быть существенно различной.

Известно, что в настоящее время в производстве сыров используются для коагуляции молока ферментные препараты различного происхождения, обладающие похожими, но всё-таки различными биохимическими свойствами [13]. Так, например, используются различные натуральные сычужные препараты — телячьи, куриные, верблюжьи и пр; ферментные препараты грибов; препараты бактериального происхождения и ферментные препараты генетически модифицированных организмов. Очевидно, что, несмотря на то, что все они обладают хорошими молокосвёртывающими свойствами, у каждого из них есть свои особенности, влияющие на микроструктуру образующегося молочного сгустка. Соответственно, физико-химические свойства сгустка также будут иметь различия.

Для оценки влияния вида молокосвёртывающего ферментного препарата на свойства молочного сгустка и точности определения готовности молочного сгустка к разрезке, далее нами были проведены исследования с использованием ферментных препаратов «Фермент сычужный 90», «Fromase 2200 TL Granulate» и «Naturen® Stamix 1150 NB». Графические результаты этого исследования приведены на Рис. 5.



**Рис. 5.** Изменения модуля упругости молочного сгустка и моменты его разрезки при использовании различных ферментных препаратов в процессе производства сыра

Из полученных данных отчётливо видно, как влияет вид ферментного препарата на физическое свойство молочного сгустка — теплопроводность. Во всех экспериментах с использованием одного и того же ферментного препарата, но в разных дозах, в момент разрезки сгустка значение

его теплопроводности, коррелирующей с модулем упругости, было практически одним и тем же. При использовании ферментных препаратов других видов, внесённых в эквивалентных дозах, значения теплопроводности сгустка к моменту его разрезки отличаются на 10–15% в ту или другую сторону, что является неприемлемым с точки зрения автоматизированного определения момента готовности сгустка к разрезке. Однако, как показали дальнейшие эксперименты, различия во влиянии ферментных препаратов различных видов носят систематический характер, т.е. каждому виду препарата присуще определённое специфическое влияние. При этом у всех препаратов своя специфика, а для каждого препарата она одна и та же. Таким образом, значение модуля упругости, характерное для момента готовности молочного сгустка к разрезке, для каждого ферментного препарата будет свое, но коэффициент его вариации будет небольшим, подобно приведенному в Табл. 1, и приемлемым для его автоматического определения.

#### 4. Выводы

Проведенные производственно-экспериментальные исследования показали, что использование метода горячей проволоки, реализованного на стандартных элементах современных средств контроля, для он-лайн определения момента готовности молочного сгустка в сыродельной ванне к разрезке, может быть эффективным решением при механизации и автоматизации производственного процесса производства сыра.

Из полученных результатов исследований можно констатировать, что точность определения готовности молочного сгустка к разрезке с помощью метода горячей проволоки вполне соответствует технологическим требованиям производства и не зависит от дозы вносимого молокосвёртывающего препарата. Вместе с тем, при наладке оборудования (его программировании) необходимо учитывать вид молокосвёртывающего препарата, используемого в производстве сыра.

Результаты проведенных исследований позволяют предположить, что разные виды молокосвёртывающих препаратов, при одной и той же расчётной дозе, коагулируют молоко по-разному, что приводит к образованию молочных сгустков с разной микроструктурой и, соответственно, разными физико-химическими свойствами. Это влияние остаётся до конца не изученным и требует дальнейших исследований.

#### 5. Благодарность

Автор выражает глубокую благодарность опытному мастеру-сыроделу, начальнику экспериментального цеха ВНИИМС Мошкиной Н. А. за неоценимую помощь при проведении данных исследований.

#### 1. Introduction

One of the key moments in the cheese manufacture is the determination of the moment when milk curd is ready to be cut. Precise determination of this point provides not only the specified quality indicators of finished cheese, but also the maximum use of milk components, which increases the yield of finished products.

By now, a large number of the most diverse physical methods of rheological properties of milk, which, in the first place, include viscosity, elastic modulus and loss modulus, are known. To control the kinetics of these properties during the gelation process in milk, a number of industrial devices have been developed and used, the operation principle of which is based on these meth-

ods [1]. Accordingly, there is the possibility of a sufficiently accurate determination of the moment when milk curd is ready to be cut; however, in practice most of the existing instruments are unsuitable for use in shop-floor conditions. The main reasons limiting their use in online monitoring of gelation process in a cheesemaking bath are bulkiness, complications in sterilization, curd disruption in the control process, and high cost. Therefore, in practice the subjective, organoleptic method for determining milk curd readiness to cutting is still widely used. For this purpose, knife, spatula, plate or just a palpation are used. In any case, at first, curd cutting is made, then it is lifted, and if the curd gives a split with non-deliquestent sharp edges, and clear released whey has a light green color, the curd is ready to be cut.

If this is not the case, the sampling is repeated after a while. Obviously, this method is very subjective and requires attention and a lot of experience from a master-cheesemaker. However, if the curd is cut ahead of time, then loss of protein and fat with released whey increases, and if later, the syneresis rate decreases, and the conditions for cheese grain formation and the quality of finished product deteriorate.

Modern and widespread mechanization, automatization and robotization of manufacture processes require the exclusion of manual operations, replacing them with precise, reliable and efficient devices. Therefore, many researchers and engineers are making significant efforts to solve this problem [2]. So, the principle of the «Gelograph NT» installation, intended for use in manufacturing conditions, is based on measuring the absorption and scattering of light in coagulating milk. For monitoring light is used in the near infrared range (850 nm), which, depending on the state of the structure, is absorbed or scattered. The measurements are carried out in a container that is thermostated with a water bath at 32 °C. Milk-clotting enzyme is added to milk, mixed well and immediately put in the measuring system. In the online mode the measurements results are transmitted via communication interface to the PC. The system also provides for the connection of actuators included in the technological process of cheesemaking. There is also a version called the «Optigraph», the distinguishing feature of which is the possibility of simultaneous work with 10 channels. A significant disadvantage of this system is the sampling necessity for analysis. The installation does not involve taking the measuring transducer directly to the cheesemaking bath. Accordingly, this method of analysis does not give complete information about the expected cutting point of curd during manufacture.

The «TxPro» device is designed to control the gelation process in milk under manufacturing conditions. The principle of its operation, as in the previous case, is to measure the intensity of light passing through the object under investigation. However, here the light wavelength, with which the measurement takes place, lies in range of 680 nm. The sensor itself is safe for use in the food industry, and its design features assume the possibility of using for online monitoring. The accuracy of the existing sensors of this installation is satisfactory only in a narrow range. This drawback is partly due to the limited useful range of photosensitive elements used in the sensors. The correlation between the output signal of the photosensitive element and the radiation intensity of the received light can deteriorate, when the saturation level is exceeded. Accordingly, for the intensity below the threshold sensitivity of photosensitive element, noise may be superimposed on the signal, and thus it would be impossible or at least difficult to determine it. Thus, it is understood that the available sensors have some limitations.

The «CoAguLite» device is used in cheesemaking enterprises to control the gelation process in milk and represents an optical sensor with a standard current output of 4 to 20 mA. The sensor usage ensures the cutting point detection of milk curd during the cheesemaking process. The optical sensor «CoAguLite» registers the light reflected from milk particles in the near infrared range (wavelength 880 nm) during the enzymatic coagulation of milk. The light from the IR LED is transmitted to milk through an optical fiber, and the light reflected from the milk flows through the neighboring fiber to the photoelectric detector. The reflection coefficient of the signal contains the information about changes in the physical dimensions and properties of casein micelles during enzymatic coagulation. The further signal is subjected to a complex mathematical processing, which involves the use of high-speed signal processing facilities. The measurement accuracy is determined by the variance value and it is found to be from 1.1 to 1.8% (calculated by dividing the standard deviation

by the mean value). This means that it is possible to predict the cutting point with a standard deviation of about 30 seconds.

Even though the optical methods for monitoring the gelation process are known and have been used for several decades, their improvement continues. So, in work [3] a rather complex optical device for inline monitoring of the process of formation of a milk curd in a cheesemaking bath is proposed. This device uses the known correlation of backscattering of near infrared radiation with the elastic modulus during milk coagulation. Control over the operation mode of the device and processing the received data are carried out with the help of a specialized software product.

However, all measuring devices operating on the optical method have a common drawback — a priori it is necessary that the surfaces of the radiation source and its receiver are maximally clean and smooth, since microparticles of different nature, that settle from the environment onto their surface, can pollute and attenuate the passage of light in the environment and distort the results.

For online monitoring of the gelation process in manufacture, devices, in which the primary sensor is the «Sofraser» sensor, are used as well. The principle of the «Sofraser» sensor is mechanical and based on a change in the amplitude of the probe oscillations depending on the viscoelastic properties of the environment contacting the probe. The vibration probe operates in a transverse position with respect to the installation plane and oscillates with a constant resonant frequency of 280 Hz (model 6002 MIVI). The vibration amplitude of the sensitive probe decreases with increasing viscosity, which makes it possible to control the gelation process in milk. The sensor can be used in standard and special sanitary-hygienic conditions of the technological process. The sensor housing integrates a temperature sensor that compensates for its influence on the measurement results. The sensor is highly reliable, has no wearing parts, and practically does not require maintenance. However, its significant disadvantage is the partial mechanical destruction of controlled product during the measurement [4] and, accordingly, the distortion of measurement results.

A non-destructive method using ultrasonic pulse-echo is proposed in work [5] for real-time monitoring of acoustic impedance correlating with the rheological properties of the milk gel. The evolution of the acoustic impedance passes through two phases: enzymatic phase and aggregation phase. The transition point between these two phases determines the coagulation time of the milk. The experimental results show that the proposed method determines the coagulation time more efficiently and more simply in comparison with the known studies, in which the phase velocity was used to determine the coagulation time of milk.

For online and inline monitoring of gelation process in a cheesemaking bath and accurate determination of the moment of milk curd readiness to cutting, the measuring systems operating on the basis of the hot wire method are used as well. This is an indirect method, based on measuring the thermal conductivity of milk gel, which changes significantly during gel formation. This method of measuring the thermal conductivity of various objects has been known for a long time, and to control gelation in milk it was proposed in [6] and developed in [7,8]. The correlation between the thermal conductivity of the milk curd, determined by the temperature difference between two sensors, one of which is heated, and the elastic modulus of the curd has already revealed it in work [6], and their direct proportionality is shown in works [1,9]. The numerical values of the change in the thermal conductivity of milk during its coagulation were determined in work [10], and the relation between the thermal conductivity and rheological properties of milk was shown.

The method is simple in practical implementation using widely distributed standard components and meets all the requirements necessary for automatization of manufacture processes. A number of works devoted to the research of the feasibility and expediency of using this method for determining the moment of milk curd readiness to cutting, as well as the problems and limitations that arise, were published. Therefore, in works [8,9,10] it is noted that this method allows determining with high accuracy the position of the gel-point and the moment of milk curd readiness to cutting at various doses of the injected enzyme preparation.

The purpose of this work is to investigate the accuracy of determining the moment of milk curd readiness to cutting in manufacturing conditions using a device, which operation method is based on the hot wire method, when milk is coagulated with various kinds of milk-clotting enzyme preparations.

## 2. Materials and methods

The research was carried out in the experimental production workshop of All-Russian Scientific Research Institute of Butter and Cheesemaking, in a 300-liter cheesemaking bath during the manufacture of semi-hard cheeses «Rossiyskiy», «Kostromskoy» and «Gollandskiy». 38 outputs were analyzed.

The investigations used cow milk from a single supplier-producer — AgriVolga LLC, Yaroslavl oblast, Uglich District, Burmasovo village. In the cheese manufacture, fluid cultures on the basis of poly biochemical concentrates «Bioantibut» and starter «BK-Ugлич-5A» produced by the «Experimental biofactory», Uglich, Russia were used.

For the research, technological aids of the Russian and foreign productions were used:

1. «Enzyme rennet 90», Extra (chymosin — 90%, beef pepsin — 10%), MSA-100000. Plant of endocrine enzymes, Moscow, Zelenograd, Russia;
2. «Fromase 2200 TL Granulate», which is an acidic protease obtained from the selected strain of *Rhizomucor miehei*, MSA-325000. Production of DSM Food Specialties Dairy Ingredients, France.
3. «Naturen® Stamix 1150 NB» (chymosin — 50%, pepsin — 50%) obtained by extraction from the fourth ventricle of calves and/or adult cows, MSA-163000. Manufacture Chr. Hansen Holding A/S, Danmark

All used milk-coagulating enzymes preparations have state registration and regarding the quality and safety aspects comply with Federal Law of the Russian Federation No. 88-FZ «Technical regulations for milk and dairy products».

The moment when the milk curd was ready to be cut was determined by the master-cheesemaker of the production department with the traditional organoleptic method for splitting the curd.

The gelation process of milk in the cheesemaking bath and determining the moment of milk curd readiness to cutting were monitored online for changing its thermal conductivity by the hot wire method. Gel-processing control was carried out continuously, with the observation results recorded at an interval of 2 seconds.

Statistical processing of the results was carried out in the EXCEL program, with a significance level of 0.05.

## 3. Results and discussion

During preparation for the research, an automated system for online monitoring of the gelation process and determining the moment when the milk curd was ready to be cut was developed and assembled. A block diagram of this measuring system is shown in Fig. 1. The basis of the online monitoring system for the gelation process is a universal microprocessor two-channel measuring regulator (4). Such measuring regulators are manufactured by the Russian and foreign companies and widely used

in industry for various purposes. Two temperature measurement sensors (2 and 3), which were used as resistance thermometers, are connected to the input of the measuring regulator. Temperature sensor (2) is a standard type using a single sensitive element. Temperature sensor (3) contains two sensing elements. One of its sensing elements is used for its intended purpose for temperature measurement, and the other is used as a heater, powered by voltage from a standard power supply (5). The temperature sensors bodies are made of food grade stainless steel and can be placed directly in the cheesemaking bath (1). The actuating mechanism of the measuring regulator is connected to the optico-acoustic alarm (6) when the milk curd is ready in the cheesemaking bath to be cut. The information on the temperature difference between the sensors, proportional to the change in the thermal conductivity of the milk curd, correlating with its storage modulus, is digitally transmitted from the regulator via RS-485 communication line to a personal computer.

Installation and placing in service of this automated system in the experimental section of the cheesemaking department of All-Russian Scientific Research Institute of Butter- and Cheesemaking made it possible to register the kinetics of the change in the thermal conductivity (storage modulus) of the milk curd in the gelation process in actual conditions directly in the manufacture cheesemaking baths during cheesemaking process. The manufacture was carried out according to the standard technological processes of the manufacture of semi-hard cheeses «Rossiyskiy», «Kostromskoy» and «Gollandskiy», using the same enzyme preparation «Enzyme rennet 90», Extra for milk coagulation. For each cheese manufacture, the dose of the injected enzyme preparation was calculated individually.

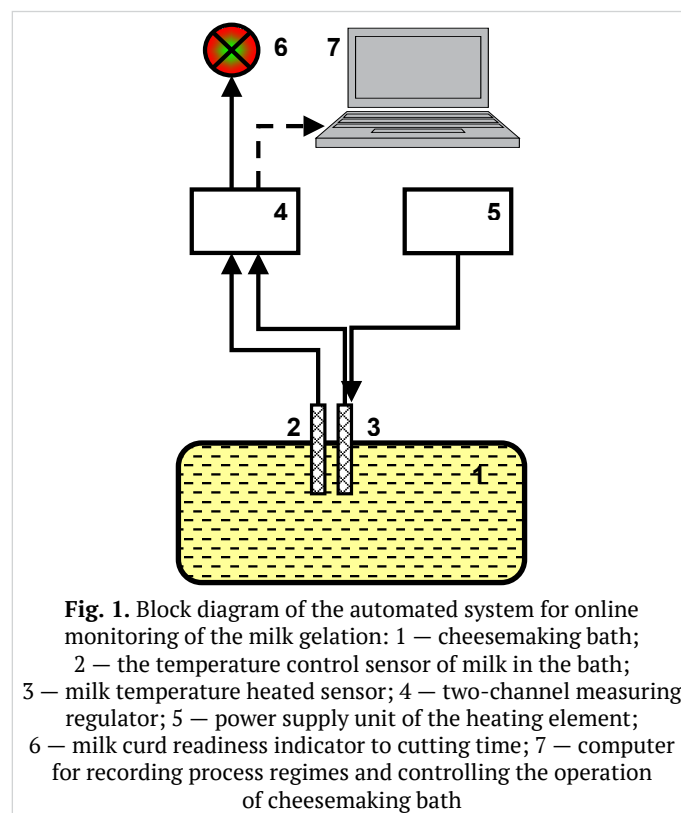


Fig. 2, 3, 4 show the changes in the storage modulus of the milk curd in the cheesemaking bath at the final stage of its formation up to the cutting point, grouped according to the types of cheeses. The end points of the graphs correspond to the moments of curd readiness to cutting, determined organoleptically by the master-cheesemaker, and subsequently used to evaluate the accuracy capabilities of the measuring system.

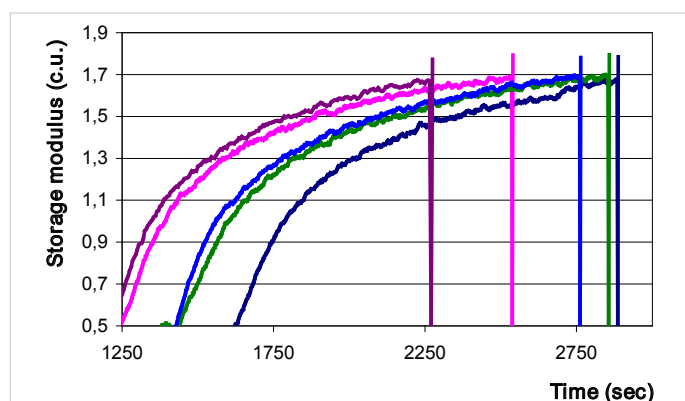


Fig. 2. Changes in the storage modulus of milk curd and in the cutting times in the manufacture process of «Gollandskiy» cheese

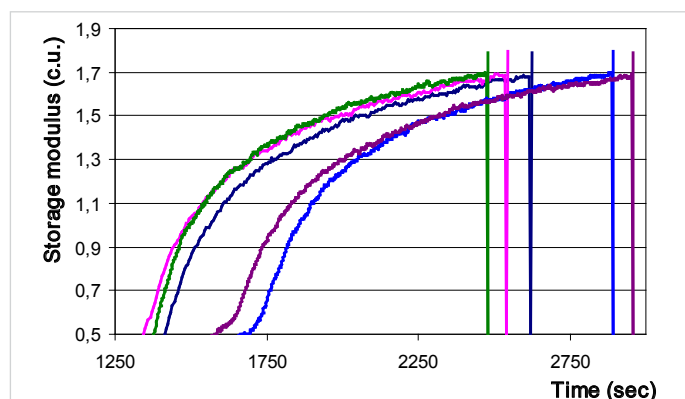


Fig. 3. Changes in the storage modulus of milk curd and in the cutting times in the manufacture process of «Rossiyskiy» cheese

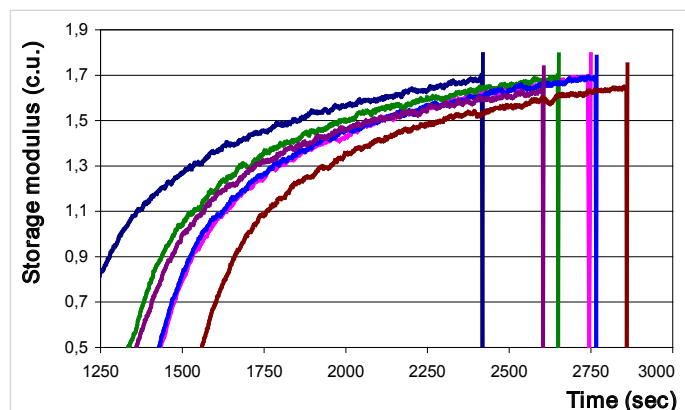


Fig. 4. Changes in the storage modulus of milk curd and in the cutting times in the manufacture process of «Kostromskoy» cheese

As the properties of the milk, used in the chesemaking process, including its ability to form a curd, never remain constant, and depend on many factors, the dose of the enzyme preparation applied at each cheese manufacture is calculated individually, so the milk coagulation time was different, and these differences reached 5–7 minutes. The time from the moment of addition of the enzyme to the cutting point also differed by 10–12 min, which does not allow using time parameters in the manufacturing conditions to predict the cutting point.

From the obtained experimental data, as well as from the graphs of Pic. 2, and 4, it can be seen that the values of the storage modulus of the curd at the moment of its actual cutting under manufacturing conditions are relatively equal in all the outputs. The results of statistical analysis of the storage modulus of the curd at the moment of its cutting are given in Table 1.

Table 1  
Statistical analysis of experimental storage modulus volume of the curd at its cutting

| Cheese                   | «Gollandskiy» | «Rossiyskiy» | «Kostromskoy» | The average value of all the outputs |
|--------------------------|---------------|--------------|---------------|--------------------------------------|
| Mean, c.u.               | 1.683         | 1.693        | 1.677         | 1.684                                |
| St. deviation, c.u.      | 0.007         | 0.007        | 0.026         | 0.017                                |
| Deviation coefficient, % | 0.43          | 0.39         | 1.53          | 1.02                                 |

Calculations showed that in this case, for the used system, the average value of the storage modulus is 1.684 c.u.; the standard deviation is 0.017 c.u. The obtained result can be considered satisfactory, since the inaccuracy of operation of the actuating device of used measuring regulator is 0.01 c.u.

The obtained investigation results also have shown, that the dose of the same enzyme preparation brought in milk practically does not influence on the accuracy of definition of milk curd readiness to cutting.

The storage modulus of the milk gel is defined and directly related to its microstructure [12] and reaching a certain value, and can be used to determine the cutting point of the milk curd. However, the microstructure of the milk curd depends on the type of biochemical reactions that occur during coagulation. In its turn, the thermal conductivity of the milk curd is also largely determined by its microstructure and at the same value of storage modulus, but for different microstructures the thermal conductivity of the sample can be substantially different.

It is known that currently in the cheeses manufacture the enzyme preparations of various origins are used for milk coagulation, having similar, but still different, biochemical properties [13]. So, for example, various natural rennet preparations are used — veal, chicken, camel, etc.; enzyme preparations of fungi; preparations of bacterial origin and enzyme preparations of genetically modified organisms. Obviously, despite the fact that they all have good milk-clotting properties, each of them has its own characteristics that affect the microstructure of the resulting milk curd. Accordingly, the physicochemical properties of the curd will also differ.

To assess the effect of the type of milk-clotting enzyme preparation on the properties of the milk curd and the accuracy of determining the milk curd readiness to cutting, we further conducted studies using enzyme preparations «Enzyme rennet 90», «Fromase 2200 TL Granulate» and «Naturen® Stamix 1150 NB». The graphical results of this study are shown in Fig. 5.

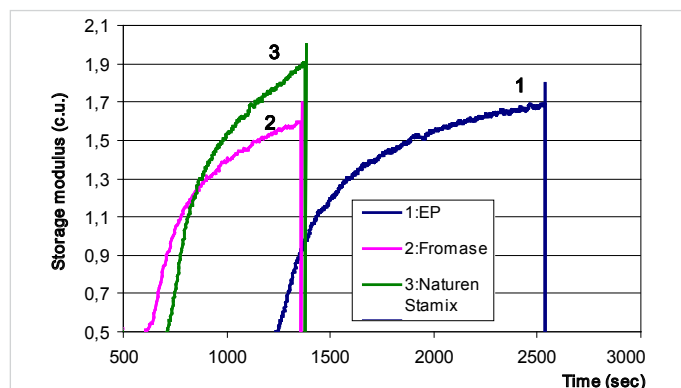


Fig. 5. Changes in the storage modulus of milk curd and in the cutting times, using different enzyme preparations in the cheesemaking process



The obtained data clearly show how the form of the enzyme preparation influences on the physical property of the milk curd — the thermal conductivity. In all the experiments using the same enzyme preparation, but at different doses, at the curd cutting point the value of its thermal conductivity correlating with the storage modulus was practically the same. With the use of enzyme preparations of other species, introduced in equivalent doses, the values of the thermal conductivity of the curd at the time of its cutting differ by 10–15 % in one or the other direction, which is unacceptable from the point of view of the automated determination of the moment when the curd is ready to be cut. However, as shown by further experiments, differences in the effect of enzyme preparations of various types are systematic in nature, i.e. each type of drug has a specific effect. Therefore, all drugs have their own specificity, and for each drug, it is the same. Thus, the storage modulus, characteristic for the moment when the milk curd is ready to be cut, will have its own value for each enzyme preparation, but the coefficient of its deviation will be low, similar to that given in Table 1, and acceptable for its automatic determination.

#### 4. Conclusion

The carried out industrial and experimental studies have shown that the use of the hot wire method, implemented on standard elements of modern monitoring devices, for online

determination of the moment when the milk curd in the cheesemaking bath is ready to be cut, can be an effective solution for mechanization and automatization of the cheesemaking process.

Based on the obtained investigation results it is possible to state, that accuracy of definition of milk curd readiness to cutting by means of the hot wire method quite corresponds to technological requirements of manufacture and does not depend on a dose of the added milk-clotting preparation. At the same time, when setting up the equipment (its programming), it is necessary to take into account the type of milk-clotting preparation used in cheese manufacture.

The results of the conducted studies suggest that different types of milk-clotting preparations, at the same calculated dose, coagulate the milk in different ways, which leads to the formation of milk curds with different microstructures and, accordingly, to different physicochemical properties. This influence is not clearly understood and should be investigated further.

#### 5. Acknowledgment

The author expresses deep gratitude to the experienced master-cheesemaker Natalia A. Moshkina, the head of the experimental workshop of All-Russian Scientific Research Institute of Butter- and Cheesemaking, for her invaluable assistance in carrying out these studies.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК/ REFERENCES

- O'Callaghan, D. J., O'Donnell, C. P., Payne, F. A. (2002). Review of systems for monitoring curd setting during cheesemaking. *International Journal of Dairy Technology*, 55(2), 65–74.
- Castillo, M. (2010). Cutting Time Prediction Methods in Cheese Making // in book: *Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering*, eds. Heldman, D. R. and Moraru C. I., — CRC Press.— 762 P.
- Arango, O., Castillo, M. (2018). A method for the inline measurement of milk gel firmness using an optical sensor. *Journal of Dairy Science*, 101(5), 3910–3917.
- Ozer, B. Destructive (2004). Effects of Classical Viscosimeters on the Microstructure of Yoghurt Gel. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 28(1), 19–23.
- Derra, M., Bakkali F., Amghar A., Sahsah H. (2018). Estimation of coagulation time in cheese manufacture using an ultrasonic pulse-echo technique. *Journal of Food Engineering*, 216(1), 65–71.
- Hori, T. (1985). Objective measurements of the process of curd formation during rennet treatment of milks by the hot wire method. *Journal of Food Science*, 50(4), 911–917.
- Miyawaki, O., Sato, Y., Yano, T., Ito, K., Saeko, Y. (1990). Fundamental aspects of viscosity monitoring by the hot wire technique. *Journal of Food Science*, 55(3), 854–857.
- Osintsev, A. M. (2014). Theoretical and practical aspects of the thermographic method for milk coagulation research. *Foods and Raw Materials*, 2(2), 147–155.
- O'Callaghan, D. J., O'Donnell, C. P., Payne, F. A. (1999). A comparison of on-line techniques for determination of curd setting time using cheesemilks under different rates of coagulation. *Journal of Food Engineering*, 41(1), 43–54.
- O'Callaghan, D. J., O'Donnell, C. P., Payne, F. A. (2000). On-line sensing techniques for coagulum setting in renneted milks. *Journal of Food Engineering*, 43(3), 155–165.
- Gonçalves, B. J., Pereira, C. G., Lago, A. M. T., Gonçalves, C. S., Giarola, T. M. O., Abreu, L. R., Resend, J. V. (2017). Thermal conductivity as influenced by the temperature and apparent viscosity of dairy products. *Journal of Dairy Science*, 100(5), 3513–3525.
- Liu, X. T., Zhang, H., Wang, F., Luo, J., Guo, H. Y., Ren F. Z. (2014). Rheological and structural properties of differently acidified and renneted milk gels. *Journal of Dairy Science*, 97, 3292–3299.
- Rogelj, I., Perko, B., Francky, A., Penca, V., Pungercar, J. (2001). Recombinant Lamb Chymosin as an Alternative Coagulating Enzyme in Cheese Production. *Journal of Dairy Science*, 84(5), 1020–1026.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

##### Принадлежность к организации

**Смыков Игорь Тимофеевич** — доктор технических наук, главный научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт маслоседеления и сыроделия — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН  
152613, Ярославская область, г. Углич, Россия, Красноармейский бульвар, 19  
Тел.: +7-485-329-81-21  
E-mail: i\_smykov@mail.ru

Поступила 08.05.2018

#### AUTHOR INFORMATION

##### Affiliation

**Igor T. Smykov** — doctor of technical sciences, chief research scientist, All-Russian Scientific Research Institute of Butter- and Cheesemaking — Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS  
Krasnoarmeysky Boulevard, 19, Uglich, Yaroslavl Region, Russia, 152613  
Tel.: + 7-485-329-81-21  
E-mail: i\_smykov@mail.ru

Received 08.05.2018

УДК/UDC 544.773.432, 547.485.5

DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-2-21-28

Оригинальная научная статья

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕННОГО ТРАНСПОРТА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В УСЛОВИЯХ МОДЕЛИРУЕМОГО ЖЕЛУДОЧНО-КИШЕЧНОГО ТРАКТА

Евтеев А. В., Горбунова Н. В., Ларионова О. С., Банникова А. В.\*

Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова, г. Саратов, Россия

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

инкапсуляция, биологически активные соединения, контролируемое высвобождение, ферментативный гидролиз.

## АННОТАЦИЯ

В работе приведены результаты исследований по изучению высвобождения биологически активных соединений из их инкапсулированных форм в условиях ферментативного гидролиза *in vitro*. В фазе модельного «кишечника» происходит набухание капсул и их последующий распад, что позволяет говорить о контролируемом высвобождении инкапсулированных биоактивных компонентов. Выявлено, что почти 90 % от остаточного количества эссенциальных ингредиентов было высвобождено из капсул в модельной фазе «искусственного кишечника». В конце эксперимента капсулы высвобождали все инкапсулированные биологически активные вещества, независимо от содержания в них рыбьего жира и фенольных соединений. Отмечено, что полислойные капсулы имели наибольшую склонность противостоять агрессивной среде «модельного желудка» и сконцентрировать в себе максимальное количество биологически активных веществ. Математическое моделирование подтверждает направленный транспорт биологически активных соединений и роль набухания капсул в высвобождении биологически активных соединений. Две математические модели, описывающие классическую теорию диффузии из капсул и с включением коэффициента релаксации материалов, демонстрируют комбинацию эмпирического и теоретического подходов в управлении свойств инкапсулированных биологически активных веществ. Полученные данные перспективны в области разработки улучшенных и функциональных продуктов питания, а также сухих ингредиентов и концентратов.

Original scientific paper

# THEORETICAL SUBSTANTIATION OF DIRECT TRANSPORT OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPONENTS IN CONDITIONS OF MODELED GASTROINTESTINAL TRACT

Evtsev A. V., Gorbunova N. V., Larionova O. S., Bannikova A. V.\*

Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov, Saratov, Russia

## KEY WORDS:

encapsulation, biologically active substances, enzymatic hydrolysis, controlled release.

## ABSTRACT

In this paper, the results of studies on the release of biological active compounds from their encapsulated forms under conditions of enzymatic hydrolysis *in vitro* are presented. In the phase of the model «small intestine» swelling of the capsules and their subsequent decay occurs, which allows to speak about the controlled release of encapsulated bioactive components. It was revealed that almost 90 % of the residual quantity of essential ingredients was released from the capsules in the model phase of the artificial «small intestine». At the end of the experiment, the capsules released all the encapsulated biologically active substances, regardless of the content of fish oil and phenolic compounds in them. It was noted that the poly-capsules had the greatest propensity to withstand the aggressive environment of the «model stomach» and concentrate in themselves the maximum amount of biologically active substances. Mathematical modeling confirms the direct transport of biologically active compounds and the role of the swelling of capsules in the release of biologically active compounds. Two mathematical models describing the classical theory of diffusion from capsules and incorporating the material relaxation coefficient demonstrate a combination of empirical and theoretical approaches in controlling the properties of encapsulated biologically active substances. The obtained data are promising in the field of development of improved and functional food products, as well as the dry ingredients and concentrates.

## 1. Введение

Пищевая промышленность характеризуется развитием технологии качественно нового этапа, проявляющегося в эффективном использовании ресурсов для их производства. При этом повышается качество продукции, расширяется ассортимент продовольствия, представленного на полках в магазинах. Статистические данные давно указывают на дефицит различных нутриентов в питании населения [1]. Данную проблему возможно решить с помощью разработ-

ки ассортимента продуктов, обогащенных биологически активными веществами [2].

В настоящее время в нашей стране многие промышленные предприятия начали выпускать продукты, обладающие функциональными свойствами, обогащенные витаминами, минералами и антиоксидантами. Следует отметить, что многие биологически активные соединения снижают свою активность в зависимости от условий окружающей среды, что позволяет рекомендовать технологию инкапсу-

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Евтеев А. В., Горбунова Н. В., Ларионова О. С., Банникова А. В. Теоретическое обоснование направленного транспорта биологически активных компонентов в условиях моделируемого желудочно-кишечного тракта. *Пищевые системы*. 2018;1(2):21–28. DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-2-21-28

FOR CITATION: Evtsev A. V., Gorbunova N. V., Larionova O. S., Bannikova A. V. Theoretical substantiation of direct transport of biologically active components in conditions of modeled gastrointestinal tract. *Food systems*. 2018; 1(2):21–28. (In Russ.). DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-2-21-28

ляции, пролонгирующей действие биологически активных веществ [3,4].

Микроинкапсулирование может быть определено как процесс построения функционального барьера между инкапсулируемым веществом и стеновым материалом в целях избежания химических и физических реакций и поддержания биологических и функциональных свойств эссенциальных веществ. В этой связи их защита и иммобилизация является актуальным направлением исследований [2,4,5]. В литературе описано достаточное количество примеров по инкапсулированию масел, красителей, ароматизаторов, белков, витаминов и других веществ, однако имеются весьма ограниченные сведения по степени биодоступности инкапсулированного ингредиента, проявлению заданных физиологически ценных свойств и их теоретическому обоснованию.

Целью данного исследования является теоретическое обоснование направленного транспорта инкапсулированных форм рыбьего жира и фенольных соединений в условиях моделируемого желудочно-кишечного тракта человека на основе комплексного подхода, включающего эмпирические и теоретические методы изучения.

## 2. Материалы и методы исследований

### 2.1 Материалы исследования

Для проведения исследований использовали экстракт свекольной ботвы, полученной из *Beta vulgaris* L. сорта Цилиндра, в качестве экстрагента использовали 70%-й спирт. В ходе экстракции применяли ультразвуковое воздействие при 35 кГц, 450 Вт 60 мин и выпаривание под вакуумом при 40 °C [6], а также рыбий жир и альгинат натрия (Sigma Aldrich, UK).

### 2.2 Методы исследования

Для приготовления капсул с рыбьим жиром в водный 1,5% раствор альгината натрия вносили 20% и 40% жира, соответственно. Эмульсию тщательно примешивали, гомогенизировали, а затем капли, сформированные с помощью делительной иглы диаметром 0,5 мм, добавляли в 0,012 М раствор хлорида кальция для образования сфер диаметром 1,5–2 мм. Полученные капсулы хранили в 0,01 М растворе CaCl [3].

Для получения инкапсулированных форм фенольных соединений были использованы три способа приготовления капсул:

1. Раствор альгината капаля в раствор, содержащий 0,012 М хлорида кальция и 1 % экстракта. Далее капсулы хранили в растворе хлорида кальция 0,012 М при 5 °C.
2. Раствор альгината капаля в 0,012 М раствора хлорида кальция, пока не образовались шарики. Шарики оставались в ванне хлорида кальция в течение 30 мин, затем их просеивали и промывали деионизированной водой. Далее капсулы помещали в 1%-й раствор экстракта и оставляли там, на 30 мин, затем переносили в 0,012 М раствор хлорида кальция на 30 мин и промывали деионизированной водой. Капсулы хранили как описано выше.
3. Раствор альгината натрия и экстракта капаля в 0,012 М раствор хлорида кальция и хранили при 5 °C.

Высвобождение компонентов из капсул было исследовано в ходе имитации модели переваривания в желудочных и кишечных соках [2].

Модельный «искусственный желудок»: 2%-й раствор NaCl в деионизированной воде, pH 2 (1 М HCl), пепсин 3600 U/мл, температура 37 °C. Образцы инкубировали на водяной бане при постоянном встряхивании в течение заданного периода времени (120 мин).

Модельный «искусственный кишечник»: 0,68% одноосновного фосфата калия; 0,1% солей желчных кислот; 0,4% панкреатина, pH 7,5 (0,5 М NaOH), температура 37 °C. Образцы инкубировали в водяной бане при постоянном встряхивании в течение заданного периода времени ( $\approx 20$  мин).

Кинетика высвобождения эссенциальных масел из инкапсулированных форм контролировалась методом количественного анализа с помощью UV-VIS-спектроскопии. Данный метод основан на определении оптической плотности растворов в гексане масел при 260–300 нм. Полученные результаты концентраций масел в гексане, в максимуме поглощения  $\lambda_{\max} = 280,5$  нм при 20 °C, в пределах экспериментального диапазона 0,4–1,2 мг/мл имеют линейную зависимость  $R^2 = 0,999$  (закон Ламберта-Бера) [7].

Для определения суммы фенольных соединений анализируемого образца, измеренное светопоглощение пересчитывали в единицы концентрации по градуировочному графику, полученному для стандартного полифенола, например, кверцетина. Полученный результат является усредненным аналитическим откликом всех фенольных соединений, содержащихся в объекте анализа. Определение общего содержания полифенолов определяли с помощью реактива Фолина-Чокальтеу. В колбе на 25 мл смешивали исследуемый раствор, 0,3 мл реактива, 3 мл 20% мас.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , доводили объем до метки. Светопоглощение растворов измеряли через 20 минут при 720 нм [8]. Спектры поглощения в УФ и видимой областях измеряли при помощи спектрофотометра СФ-26.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1 Оценка параметров высвобождения

#### инкапсулированных форм жирных кислот

В настоящее время потребительский интерес значительно возрос в функциональных пищевых продуктах, обогащенных  $\omega$ -3 жирными кислотами, витаминами, антиоксидантами и пр. Проблема в производстве таких продуктов связана со стабильностью биологически активных компонентов в продукте, а также с поддержанием приемлемых реологических и органолептических показателей. Хорошо известно, что многие функциональные ингредиенты чувствительны к воздействию света, тепла и кислорода, и, таким образом, претерпевают окислительные процессы, что является одной из основных причин ухудшения текстуры, вкуса, аромата, цвета и срока годности продуктов [9,10].

Говоря о влиянии внешних условий среды на биологически активные соединения следует учитывать, что взаимодействия микро- и макронутриентов могут не только

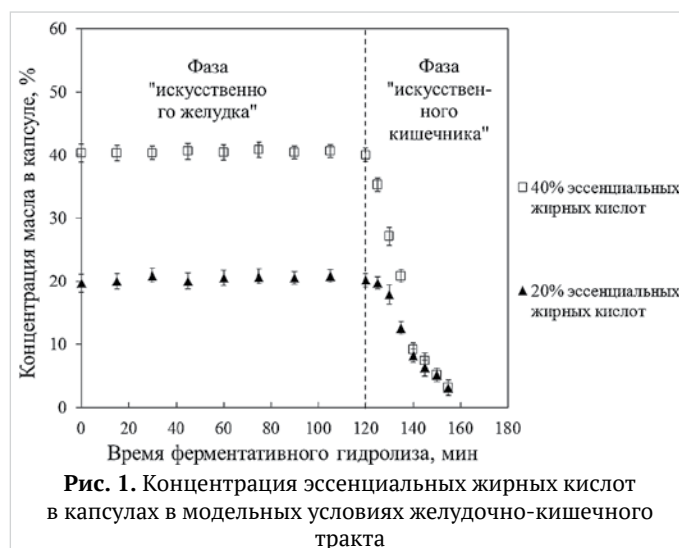


Рис. 1. Концентрация эссенциальных жирных кислот в капсулах в модельных условиях желудочно-кишечного тракта

оказывать прямое разрушающее или инактивирующее воздействие, но и косвенное влияние путем снижения биодоступности и степени всасывания микронутриента в кишечнике [2,3]. В этой связи актуальными являются исследования по оценке кинетики высвобождения инкапсулируемого компонента, что в полной мере характеризует процесс усвояемости данных эссенциальных ингредиентов.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что созданные инкапсулированные формы эссенциальных жирных кислот защищены от воздействия неблагоприятных факторов и проходят агрессивную среду модельного «желудка» (Рис. 1). Выявлено, что почти 90% от остаточного количества эссенциальных жирных кислот было высвобождено из капсул в модельной фазе «искусственного кишечника». В конце эксперимента капсулы высвобождали все инкапсулированные биологически активные вещества, независимо от содержания в них жира.

Таким образом, полученные данные позволяют предположить, что данная технология перспективна в качестве барьерной технологии, что дополнительно может использоваться в производстве пищевых продуктов профилактической и функциональной направленности. Для определения скорости транспортировки рыбьего жира в рамках этого исследования мы рассмотрели концепции классической теории диффузии, которые разъясняют лежащий в основе механизм переноса и предсказывают полученную кинетику высвобождения в зависимости от геометрии и состава устройства. Теория выражается следующим дифференциальным уравнением с частными производными [11]:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot D_k \frac{\partial C_k}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{D_k}{r} \cdot \frac{\partial C_k}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( r \cdot D_k \frac{\partial C_k}{\partial z} \right) \right\} \quad (1)$$

где  $C_k$  и  $D_k$  — коэффициент концентрации и диффузии биоактивного компонента в нашем случае,  $r$  обозначает радиальную координату,  $z$  — осевую координату,  $\theta$  — угловую координату,  $t$  — время.

Уравнение (1) может быть решено аналитически в условиях идеального погружения, однородном начальном распределении лекарственного средства и постоянной диффузии лекарственного средства для сфер с радиусом  $R_s$ , что дает ниже математическое выражение [12,13]:

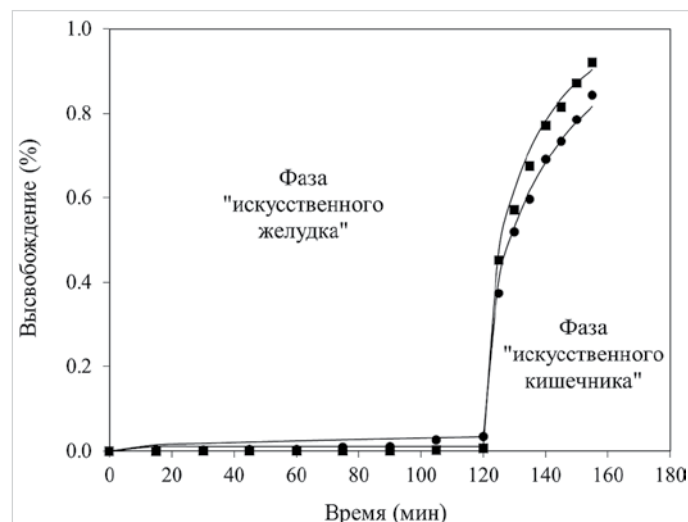
$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left( - \frac{D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{R_s^2} \right) \quad (2)$$

где  $M_t$  и  $M_\infty$  — кумулятивные количества биологически активного вещества, высвобождаемого в момент времени  $t$  и  $t = \infty$ ,  $D$  — кажущийся коэффициент диффузии, а  $n$  — фиктивное число.

На Рис. 2 показаны экспериментальные наблюдения и результаты применения уравнения (2) в предсказании скоростей диффузии при модельных желудочно-кишечных условиях. Экспериментальные скорости высвобождения ( $M_t / M_\infty$ ) оставались стабильными в желудочной среде, но резко возрастали в щелочных условиях, как сообщалось в процентном содержании выделяемого жира на Рис. 1. Данные были смоделированы в зависимости от времени наблюдения в Microsoft Visual Basic и ошибки программирования были сведены к минимуму с очень приемлемыми коэффициентами корреляции ( $R^2 = 0,980-0,990$ ).

Решаемое в данном исследовании дифференциальное уравнение соответствует экспериментальным наблюдениям ( $M_t / M_\infty \leq 1,0$ ) и дает значения  $D$  для двух образцов: около  $1,0 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$  в желудочной фазе и  $1,5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  в кишечной фазе. Ясно, что влияние набухания полимерных сетей в щелочной среде этого исследования демонстрируется высокими значениями кажущегося коэффициента диффузии,

приводящего к быстрым явлениям переноса. Выделение рыбьего жира из «малотвердой системы» альгината натрия также является быстрым по сравнению с явлениями переноса  $\alpha$ -линоленовой кислоты, диффундирующими из «конденсированной матрицы» к-каррагинана и полидекстрозы (85% общего содержания твердых веществ) при ее переходе через температуру стеклования ( $D = 1,0 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ ) [14].



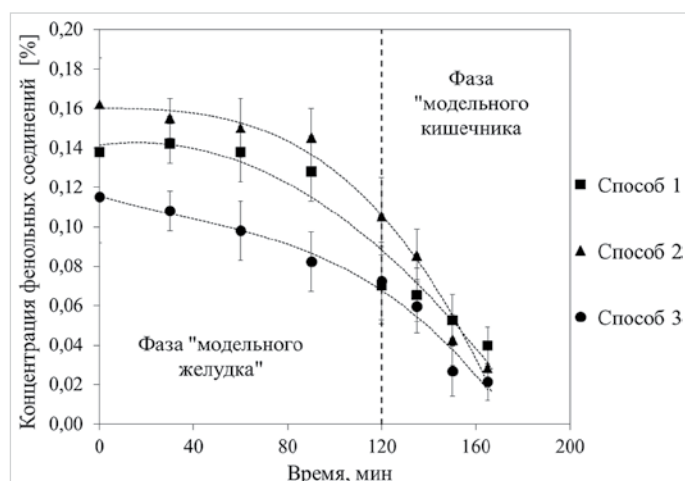
**Рис. 2.** Скорость выделения инкапсулированного жира 20 (●) и 40 (■)% в зависимости от времени в моделируемых желудочно-кишечных условиях при моделировании с использованием аналитического уравнения частных производных (сплошные линии)

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что изменение кислотности среды и концентрации солей во время ферментативного гидролиза приводят к изменениям в полимерной сетке, обеспечивающим биоактивность в модельном тонком кишечнике в связи со значительным набуханием капсул. Структурные свойства оказывают значительное влияние на выживаемость биологически активных веществ для контролируемой диффузии и предполагают, что капсулы могут использоваться в качестве потенциальной системы орального приема в целях уменьшения дефицита витаминов и антиоксидантов в рационе человека. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что капсулы являются наиболее перспективными в целях сохранения функции биоактивного вещества и контролируемым его высвобождением. Дальнейшая работа предполагает изучение высвобождения эссенциальных компонентов в зависимости от времени, что дополнительно может указать на биодоступность растительных экстрактов.

### 3.2 Изучение диффузии инкапсулированных форм фенольных соединений

Кинетика высвобождения фенольных соединений была охарактеризована с помощью спектрофотометра [15]. Длительность исследования составила 180 минут в модельных растворах желудка и кишечника. На Рис. 3 показана кинетика высвобождения фенольных соединений, при этом из графика видно, что максимальное высвобождение наблюдается из капсул, приготовленных по третьему способу, что указывает на их слабую устойчивость сохранения антиоксиданта внутри матрицы вследствие частично разрушенной природы носителя на стадии получения капсул. Показано, что диффузия биоактивных веществ из капсул, полученных по способу 2, была менее выражена в связи с полислойным способом их приготовления.





**Рис. 3.** Концентрация фенольных соединений в капсулах, полученных разными способом в модельных условиях желудочно-кишечного тракта

Таким образом, полученные данные подтверждают ранее проведенные исследования, что около 90 % остаточного количества инкапсулированных компонентов было высвобождено из капсул в фазе «модельного кишечника» [2,3]. Около 80 % инкапсулированных компонентов оставались в нативном виде, теряя в «жесткой» среде искусственного желудка от первоначального состава около 20 %. Как и в случае с рыбьим жиром, в конце эксперимента капсулы высвобождали все инкапсулированные биологически активные вещества.

В данном эксперименте для более точного понимания транспорта биоактивных веществ в условиях контролируемого высвобождения в моделируемых желудочно-кишечных условиях использовалась методология, которая рассматривает модель диффузионной релаксации. Данный процесс можно описать следующим образом [16]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_1 t^m \left[ 1 + \frac{k_2}{k_1} t^m \right] \quad (3)$$

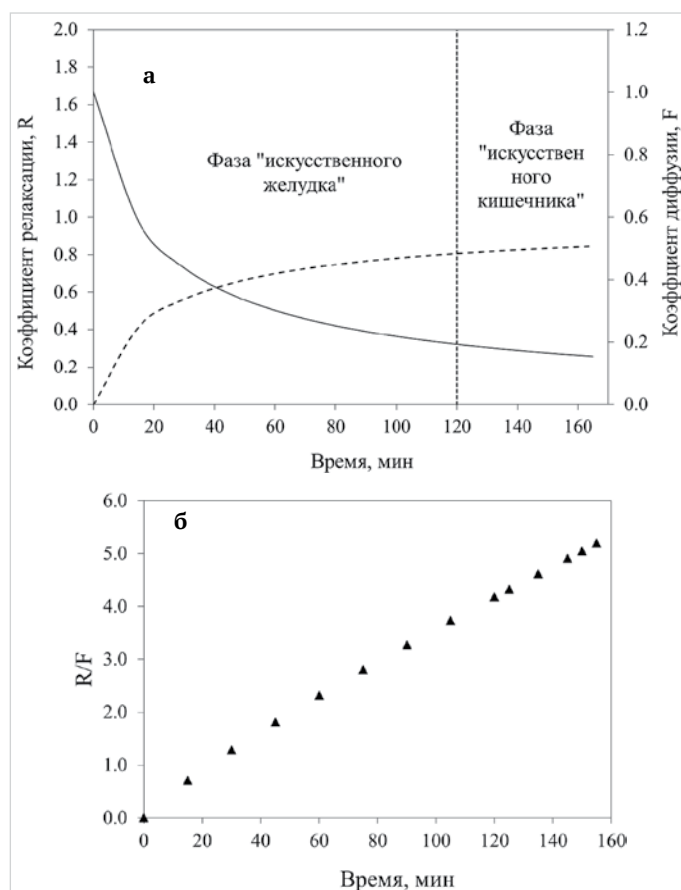
Из уравнения (3) процент высвобождения вещества из-за механизма диффузионной мобильности ( $F$ ) рассчитывается как:

$$F = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} t^m} \quad (4)$$

что приводит к соотношению релаксации ( $R$ ) по вкладу диффузионной мобильности как [3]:

$$\frac{R}{F} = \frac{k_2}{k_1} t^m \quad (5)$$

Экспериментальные скорости высвобождения на рис. 3 были низкими в желудочных условиях, но ускорились в кишечной среде, обеспечивая требуемые данные для использования уравнений. Теоретическая функция проверяется путем установки независимых скоростей высвобождения с очень приемлемыми коэффициентами корреляции ( $R_2 = 0,980 - 0,990$ ). Результаты моделирования высвобождения (фенольных соединений) в обеих системах пищеварения приведены на Рис. 4. Показано, что вклад диффузионной



**Рис. 4.** (а) Релаксационный вклад ( $R$ , пунктирная линия, основная ось у), фракция диффузии ( $F$ , сплошная линия, вторичная ось у) и (б) отношение  $R/F$  фенольных соединений в зависимости от времени в имитируемых желудочно-кишечных условиях

мобильности является доминирующим в начале выделения биологически активного вещества, но он уменьшается экспоненциально с увеличением времени наблюдения. Однако фракция релаксации становится более линейной со временем (отношение  $R/F$ ), что говорит о ее преобладании. Преобладание механизма релаксации в конце эксперимента подтверждает предыдущие наблюдения за капсулами в этой работе и возможность распада в кишечной среде.

#### 4. Выводы

В результате проведенных исследований можно сделать вывод о том, что использование полислойных капсул позволяют обеспечить направленный транспорт биологически активных веществ. Таким образом, разработан системный протокол для рационализации технологии получения инкапсулированных форм липидов и фенольных соединений. Прикладное значение исследования заключается, в том, что на основании данной технологии будут разработаны функциональные продукты питания массового спроса, обогащенные веществами с биоактивными свойствами.

#### 5. Выражение признательности

Авторы выражают признательность за финансовую поддержку Гранта Президента РФ МК-3069.2017.11.

#### 1. Introduction

The food industry is characterized by the development of technology of a qualitatively new stage, manifested in the effective use of resources for their production. At the same time,

the quality of products improves, the various kinds of foods on shelves of supermarkets are expanding. Statistical data has long indicated a deficiency of various nutrients in the diet of the population [1]. This problem can be solved by the devel-

opment of a novel products enriched with biologically active substances [2].

At present, many industrial enterprises in our country have started to produce products that have functional properties and enriched with vitamins, minerals and antioxidants. It should be noted that many biologically active compounds decrease their activity depending on environmental conditions, which makes it possible to recommend encapsulation technology that prolongs the action of biologically active substances [3,4].

Microencapsulation can be defined as the process of constructing a functional barrier between the encapsulated material and the wall material in order to avoid chemical and physical reactions and to maintain the biological and functional properties of essential substances. In this regard, their protection and immobilization is a relevant area of research [2,4,5]. A sufficient number of examples on the encapsulation of oils, dyes, flavors, proteins, vitamins and other substances have been described in the literature, but there is a very limited information on the degree of bioavailability of the encapsulated ingredient, the manifestation of predetermined physiologically valuable properties and their theoretical justification.

The purpose of this study is the theoretical justification of the direct transport of encapsulated forms of fish oil and phenolic compounds under the conditions of the simulated gastrointestinal tract of humans on the basis of a complex approach involving empirical and theoretical methods of study.

## 2. Materials and methods

### 2.1 Materials

For the study, a beet extract from *Beta vulgaris* L. of the Cylinder variety was used, and 70% alcohol was used as the extractant. During the extraction, ultrasound was applied at 35 kHz, 450 W 60 min and evaporation under vacuum at 40 °C [6]. Also fish oil and sodium alginate were utilized from Sigma Aldrich, UK.

### 2.2 Methods

For the preparation of fish oil capsules, 20% and 40% fat were added to the aqueous 1.5% sodium alginate solution, respectively. The emulsion was thoroughly mixed, homogenized, and then the drops formed by a 0.5 mm diameter separating needle were added to a 0.012 M calcium chloride solution to form spheres with a diameter of 1.5–2 mm. The resulting capsules were stored in a 0.01 M CaCl solution [3].

Three methods for the preparation of capsules were used to prepare encapsulated forms of phenolic compounds:

1. The alginate solution was dripped into a solution containing 0.012 M calcium chloride and 1% extract. The capsules were then stored in a solution of calcium chloride 0.012 M at 5 °C.
2. The alginate solution was dripped into a 0.012 M calcium chloride solution until the capsules were formed. The beads remained in the calcium chloride bath for 30 minutes, then they were sieved and washed with deionized water. The capsules were then placed in a 1% solution of the extract and left there for 30 minutes, then transferred to a 0.012 M calcium chloride solution for 30 minutes and washed with deionized water. The capsules were stored as described above.
3. A solution of sodium alginate and extract was dripped into a 0.012 M calcium chloride solution and stored at 5 °C.

The release of components from the capsules was examined during the simulation of the digestion model in gastric and intestinal juices [2].

Model «artificial stomach»: 2% NaCl solution in deionized water, pH 2 (1 M HCl), pepsin 3600 U / ml, temperature 37 °C. Samples were incubated in a water bath with constant shaking for a predetermined period of time (120 min).

Model «artificial intestine»: 0.68% of monobasic potassium phosphate; 0.1% of bile salts; 0.4% pancreatin, pH 7.5 (0.5 M NaOH), temperature 37 °C. Samples were incubated in a water bath with constant shaking for a predetermined period of time ( $\approx 20$  min).

The kinetics of the release of essential oils from their encapsulated forms was monitored by quantitative analysis using UV-VIS spectroscopy. This method is based on the determination of the optical density of oils dissolved in hexane at 260–300 nm. The results of the concentrations of oils in hexane, at an absorption maximum of  $\lambda_{\max} = 280.5$  nm at 20 °C, within the experimental range of 0.4–1.2 mg / ml have a linear dependence  $R^2 = 0.999$  (Lambert-Beer law) [7].

To determine the amount of phenolic compounds of the sample analyzed, the measured light absorption was converted into units of concentration according to the calibration curve obtained for the standard polyphenol, for example quercetin. The results obtained were averaged to the analytical response of all phenolic compounds in the object of analysis. Determination of the total content of polyphenols was determined with the help of the Folin-Chokalteu reagent. In a 25 ml flask, the test solution was mixed, 0.3 ml of the reagent, 3 ml of 20% wt.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  was adjusted on the volume to the mark. The light absorption of the solutions was measured after 20 minutes at 720 nm [8]. Absorption spectra in the UV and visible regions were measured using a SF-26 spectrophotometer.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Estimation of release parameters of encapsulated fatty acid forms

At present, consumer interest has increased significantly in functional food products enriched with  $\omega$ -3 fatty acids, vitamins, antioxidants, etc. The problem in the production of such products is associated with the stability of biologically active components in the product, and also with the maintenance of acceptable rheological and organoleptic parameters. It is well known that many functional ingredients are sensitive to light, heat and oxygen, and thus undergo oxidative processes, which is one of the main causes of deterioration of texture, taste, flavor, color and shelf life of products [9,10].

Speaking about the influence of external environmental conditions on biologically active compounds, one should take into account that the interactions of micro- and macronutrients can not only exert a direct destructive or inactivating effect, but also indirect influence by decreasing the bioavailability and the de-

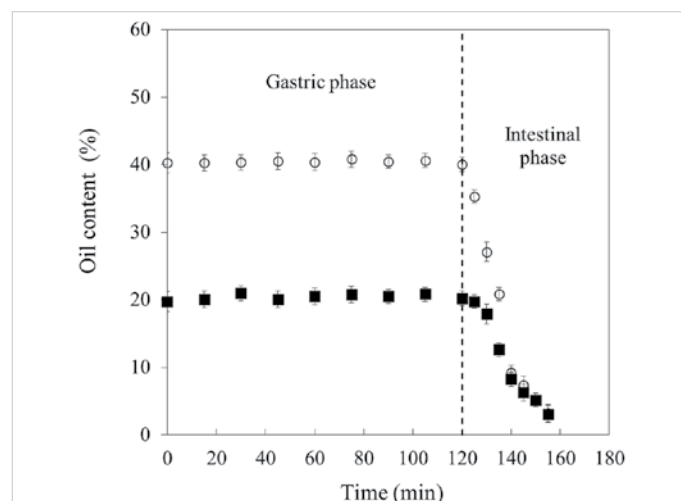


Fig. 1. Oil content as a function of time for alginate capsules in simulated gastrointestinal conditions with 20 (■) and 40 (○)% oil loading

gree of absorption of the micronutrient in the intestine [2,3]. In this connection, studies of the release kinetics of encapsulated component are relevant, which fully characterizes the assimilation of these essential ingredient data.

Experimental data indicate that the encapsulated forms of essential fatty acids are protected from the effects of unfavorable factors and pass through the aggressive environment of the model «stomach» (Fig. 1). It was revealed that almost 90 % of the residual quantity of essential fatty acids was released from the capsules in the model phase of the «artificial intestine». At the end of the experiment, the capsules released all encapsulated biologically active substances regardless of their fat content.

Thus, the obtained data suggest that this technology is promising as a barrier technology, which can additionally be used in the production of preventive and functional food products. To determine the rate of transportation of fish oil within the framework of this study, we considered the concepts of classical diffusion theory, which explain the underlying transport mechanism and predict the resulting release kinetics depending on the geometry and composition of the device. The theory is expressed by the following partial differential equation [11]:

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot D_k \frac{\partial C_k}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{D_k}{r} \cdot \frac{\partial C_k}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( r \cdot D_k \frac{\partial C_k}{\partial z} \right) \right\} \quad (1)$$

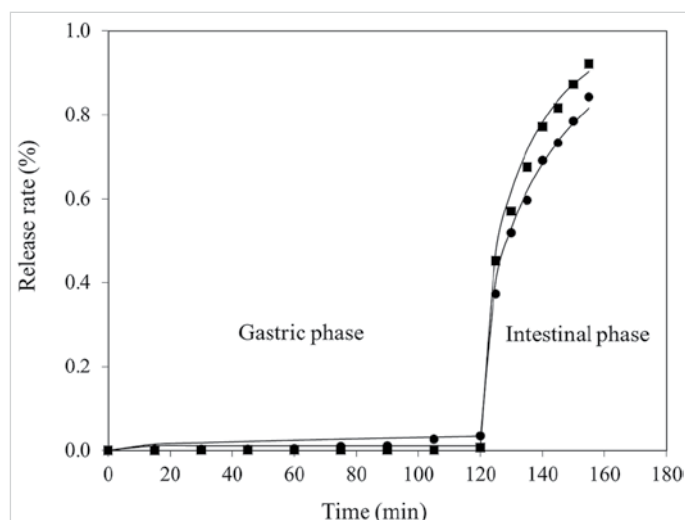
where,  $C_k$  and  $D_k$  are the concentration and diffusion coefficient of the diffusing species (bioactive component in our case),  $r$  denotes the radial coordinate,  $z$  is the axial coordinate,  $\theta$  is the angular coordinate, and  $t$  represents time.

Equation (1) can be solved analytically under perfect sink conditions, homogeneous initial drug distribution, and constant drug diffusivity for spheres of radius  $R_s$  yielding the below mathematical expression (Siepmann & Siepmann, 2008):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left( - \frac{D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{R_s^2} \right) \quad (2)$$

where,  $M_t$  and  $M_\infty$  are the cumulative amounts of drug released at time  $t$  and  $t = \infty$ ,  $D$  is the apparent diffusion coefficient, and  $n$  is a dummy number.

Fig. 2 reproduces the experimental observations and the outcome of employing equation (7) in the prediction of diffusion rates under model gastrointestinal conditions.



**Fig. 2.** Release rate of encapsulated oil in simulated gastrointestinal conditions for 20 (●) and 40 (■)% oil loading, and predictions of computerized modeling using a partial differential equation (solid lines)

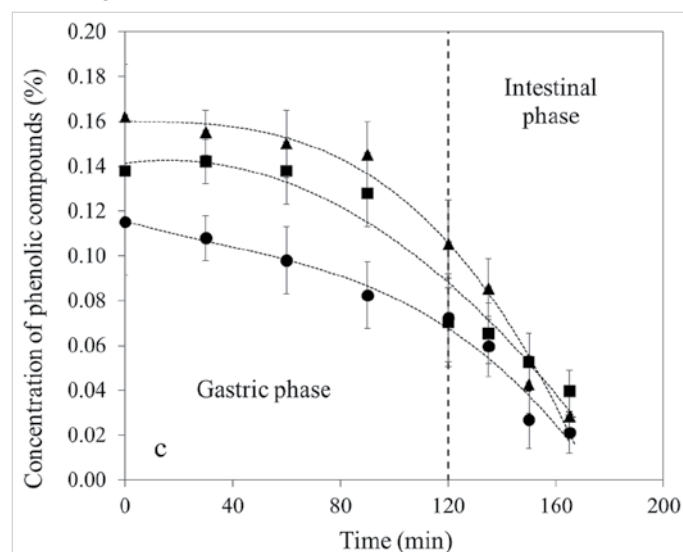
Experimental release rates ( $M_t/M_\infty$ ) remained stable in the gastric environment but increased sharply in alkaline conditions, as reported for the percentage of released oil in Figure 5. These were modelled as a function of time of observation in Microsoft Visual Basic, and programming errors were minimised by considering a certain number of sequential layers ( $n = 50$ ). The theoretical function is verified by fitting the independent release rates with a very acceptable correlation coefficients ( $R^2 = 0.980 - 0.990$ ).

The differential equation solvable in this study corresponds to experimental observations ( $M_t/M_\infty \leq 1.0$ ) and gives  $D$  values for two samples: about  $1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  in the gastric phase and  $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  in the intestinal phase. It is clear that the effect of the swelling of polymer networks in the alkaline medium of this study is demonstrated by the high values of the apparent diffusion coefficient, which leads to a rapid transport phenomena. The release of fish oil from the «low solid» system of sodium alginate is also rapid compared to the phenomena of transfer of  $\alpha$ -linolenic acid diffusing from the «condensed matrix» of  $\kappa$ -carrageenan and polydextrose (85 % of the total solids content) upon its transition through the glass transition temperature ( $D = 1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [14].

Based on the data obtained, it can be concluded that a change in the acidity of the medium and the concentration of salts during enzymatic hydrolysis lead to changes in the polymer network that provides bioactivity in the model small intestine due to a significant swelling of the capsules. Structural properties have a significant effect on the survival of biologically active substances for controlled diffusion and suggest that capsules can be used as a potential oral intake system in order to reduce the deficiency of vitamins and antioxidants in the human diet. Based on the data obtained, it can be concluded that the capsules are the most promising in order to preserve the function of the bioactive substance and its controlled release. Further work involves the study of the release of essential components as a function of time, which may further indicate the bioavailability of plant extracts.

### 3.2 The study of the diffusion of encapsulated forms of phenolic compounds

The kinetics of the release of phenolic compounds was characterized by a spectrophotometer [15]. The duration of the study was 180 minutes in model solutions of the stomach and intestines. Figure 3 shows the kinetics of release of phenolic com-



**Fig. 3.** Amount of phenolic compounds as a function of time in alginate capsules prepared according to Routes 1 (■), 2 (▲) and 3 (●) in simulated gastrointestinal conditions

pounds, while the graph shows that the maximum release is observed from the capsules prepared by the third method, which indicates their weak stability of the antioxidant retention within the matrix due to the partially destroyed nature of the carrier in the capsule preparation step. It was shown that the diffusion of bioactive substances from the capsules obtained by Method 2 was less pronounced in connection with the multilayer method of their preparation.

Thus, the obtained data suggest that this technology is promising as a barrier technology, which can additionally be used in the production of preventive and functional food products. To determine the rate of transportation of fish oil within the framework of this study, we considered the concepts of classical diffusion theory, which explain the underlying transport mechanism and predict the resulting release kinetics depending on the geometry and composition of the device. The theory is expressed by the following partial differential equation [11]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_1 t^m \left[ 1 + \frac{k_2}{k_1} t^m \right] \quad (3)$$

and from (6), the percentage of drug release due to the Fickian mechanism,  $F$ , is calculated as:

$$F = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} t^m} \quad (4)$$

which leads to the ratio of the relaxation ( $R$ ) over the Fickian contribution as:

$$\frac{R}{F} = \frac{k_2}{k_1} t^m \quad (5)$$

The experimental release rates in Fig. 3 were low in the stomach conditions, but accelerated in the intestinal environment, providing the required data for the use of the equations. The theoretical function is verified by setting independent release rates with very acceptable correlation coefficients ( $R^2 = 0.980 - 0.990$ ). The results of modeling the release (phenolic compounds) in both digestive systems are shown in Fig. 4. It is shown that the contribution of diffusion mobility is dominant at the beginning of the release of the biologically active substance, but it decreases exponentially with increasing observation time. However, the relaxation fraction becomes more linear with time (ratio  $R/F$ ), which indicates its predominance. The predominance of the relaxation mechanism at the end of the experiment confirms the previous observations of the capsules in this work and the possibility of disintegration in the intestinal medium.

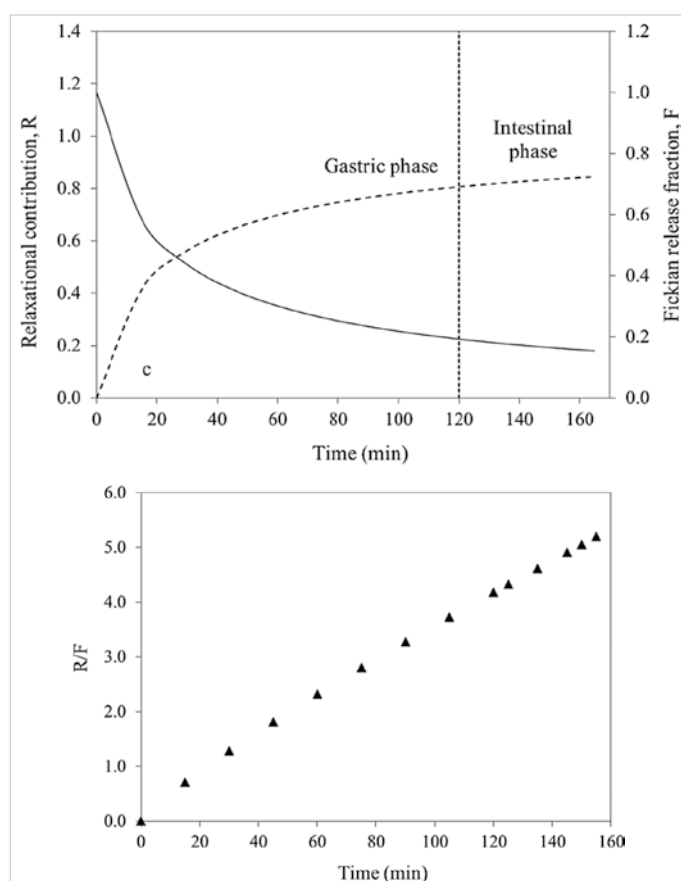


Fig. 4. Relaxation contribution ( $R$ , dashed line, primary y-axis), Fickian release fraction ( $F$ , solid line, secondary y-axis) and their  $R/F$  ratio in the inset of phenolic compounds as a function of time for alginate capsules in simulated gastrointestinal conditions

#### 4. Conclusions

As a result of the study, it can be concluded that the use of poly-capsules allows the provision of targeted transport of biologically active substances. Thus, a system protocol has been developed to rationalize the technology of obtaining encapsulated forms of lipids and phenolic compounds. The applied value of the research is that based on this technology functional foods enriched with substances can be developed with bioactive properties.

#### 5. Acknowledgements

Authors acknowledged the financial support from the President of Russian Federation Grant MK-3069.2017.11.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Горбунова, Н.В., Банникова, А.В. (2016). Совершенствование получения биополимерных матриц адресной доставки инкапсулированных форм биологически активных веществ. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*, 6(2), 65–70.
- Gorbunova, N., Evteev, A., Evdokimov, I., Bannikova, A. (2016). Kinetics of ascorbic acid transport from alginate beads during in vitro digestion. *Journal of Food and Nutrition Research*, 55(2), 148–158.
- Евтеев, А.В., Крепнева, А.А., Горбунова, Н.В., Разумова, Л.С., Банникова, А.В. (2017). Анализ физических свойств и биодоступности инкапсулированных форм модельных эссенциальных жирных кислот. *Новые технологии*, 1, 11–17.
- Банникова, А.В. (2016). Разработка технологии инкапсулированных форм белков и антиоксидантов. *Современная наука и инновации*, 1(13), 56–60.
- Rayment, P., Wright, P., Hoad, C., Ciampi, E., Haydock, D., Gowland, P., Butler, M.F. (2009). Investigation of alginate beads for gastro-intestinal functionality, Part 1: In vitro characterization. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 816–822.
- Горбунова, Н.В., Евтеев, А.В., Банникова, А.В., Решетник, Е.И. (2017). Перспективы использования продуктов комплексной переработки растениеводства в качестве источников получения антиоксидантов. *Дальневосточный аграрный вестник*, 2(42), 120–125.
- Chang, C. — P., Leung, T. — K., Lin, S. — M., Hsu, C. — C. (2006). Release properties on gelatin-gum arabic microcapsules containing camphor oil with added polystyrene. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 50(2), 136–140.
- Fuentes, E., Báez, M.E., Bravo, M., Cid, C., Labra, F. (2012). Determination of total phenolic content in olive oil samples by UV-visible spectrometry and multivariate calibration. *Food Analytical Methods*, 5(6), 1311–1319.
- Patel, A. R., Velikov, K. P. (2011). Colloidal delivery systems in foods: a general comparison with oral drugs delivery. *LWT — Food Science and Technology*, 44(9), 1958–1964.
- Martín, A., Varona, S., Navarrete, A., Cocero, M.J. (2010). Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids: Applications with essential oils. *Open Chemical Engineering Journal*, 4(1), 31–41.



11. Mady, O. (2013). Mechanisms and percent of drug release of each new mathematic approach. *International Research Journal of Pharmaceutical and Applied Sciences*, 3(6), 56–69.
12. Siepmann, F., Karrou, Y., Gehrke, M., Penz, F.K., Siepmann, J. (2017). Limited drug solubility can be decisive even for freely soluble drugs in highly swollen matrix tablets. *International Journal of Pharmaceutics*, 526(1–2), 280–290.
13. Siepmann, J., Siepmann, F. (2008). Mathematical modeling of drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 364(2), 328–343.
14. Paramita, V.D., Bannikova, A., Kasapis, S. (2015). Release mechanism of omega-3 fatty acid in  $\kappa$ -carrageenan/polydextrose undergoing glass transition. *Carbohydrate Polymers*, 126, 141–149.
15. Yuliani, S., Torley, P.J., D'Arcy, B., Nicholson, T., Bhandari, B. (2006). Extrusion of mixtures of starch and D-limonene encapsulated with  $\beta$ -cyclodextrin: Flavour retention and physical properties. *Food Research International*, 39(3), 318–331.
16. Peppas, N.A., Sahlin, J.J. (1989). A simple equation for the description of solute release. III. Coupling of diffusion and relaxation. *International Journal of Pharmaceutics*, 57(2), 169–172.

## REFERENCES

1. Gorbunova, N.V., Bannikova, A.V. (2016). Development and improvement of biopolymer matrices for the controlled delivery of encapsulated biologically active substances. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya*, 6(2), 65–70. (in Russian)
2. Gorbunova, N., Evteev, A., Evdokimov, I., Bannikova, A. (2016). Kinetics of ascorbic acid from alginate beads during vitro digestion. *Journal of Food and Nutrition Research*, 55(2), 148–158.
3. Evteev, A.V., Gorbunova, N.V., Razumova, L.S., Krepneva, A.A., Bannikova, A.V. (2017). Analysis of physical properties and bioavailability of encapsulated forms of model essential fatty acids. *New technologies*, 1, 11–16. (in Russian)
4. Bannikova, A.V. (2016). Development of the technology the encapsulated forms of proteins and antioxidants. *Sovremennaya nauka i innovatsii*, 1(13), 56–60. (in Russian)
5. Rayment, P., Wright, P., Hoar, C., Ciampi, E., Haydock, D., Gowland, P., Butler, M.F. (2009). Investigation of alginate beads for gastro-intestinal functionality, Part 1: In vitro characterization. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 816–822.
6. Gorbunova, N.V., Evteev, A.V., Bannikova, A.V., Reshetnik, E.I. (2017). Prospects of using complex processing products of crop production as sources of obtaining antioxidants. *Far East Agrarian Bulletin*, 2(42), 120–125. (in Russian)
7. Chang, C. — P., Leung, T. — K., Lin, S. — M., Hsu, C. — C. (2006). Release properties on gelatin-gum arabic microcapsules containing camphor oil with added polystyrene. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 50(2), 136–140.
8. Fuentes, E., Báez, M.E., Bravo, M., Cid, C., Labra, F. (2012). Determination of total phenolic content in olive oil samples by UV-visible spectrometry and multivariate calibration. *Food Analytical Methods*, 5(6), 1311–1319.
9. Patel, A. R., Velikov, K. P. (2011). Colloidal delivery systems in foods: a general comparison with oral drugs delivery. *LWT — Food Science and Technology*, 44(9), 1958–1964.
10. Martín, A., Varona, S., Navarrete, A., Cocero, M.J. (2010). Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids: Applications with essential oils. *Open Chemical Engineering Journal*, 4(1), 31–41.
11. Mady, O. (2013). Mechanisms and percentages of drug release of each new mathematic approach. *International Research Journal of Pharmaceutical and Applied Sciences*, 3(6), 56–69.
12. Siepmann, F., Karrou, Y., Gehrke, M., Penz, F.K., Siepmann, J. (2017). Limited drug solubility can be decisive for soluble drugs in highly swollen matrix tablets. *International Journal of Pharmaceutics*, 526(1–2), 280–290.
13. Siepmann, J., Siepmann, F. (2008). Mathematical modeling of drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 364(2), 328–343.
14. Paramita, V.D., Bannikova, A., Kasapis, S. (2015). Release mechanism of omega-3 fatty acid in  $\kappa$ -carrageenan/polydextrose undergoing glass transition. *Carbohydrate Polymers*, 126, 141–149.
15. Yuliani, S., Torley, P.J., D'Arcy, B., Nicholson, T., Bhandari, B. (2006). Extrusion of mixtures of starch and D-limonene encapsulated with  $\beta$ -cyclodextrin: Flavour retention and physical properties. *Food Research International*, 39(3), 318–331.
16. Peppas, N.A., Sahlin, J.J. (1989). A simple equation for the description of solute release. III. Coupling of diffusion and relaxation. *International Journal of Pharmaceutics*, 57(2), 169–172.

| СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | AUTHOR INFORMATION                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Принадлежность к организации                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Affiliation                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Евтеев Александр Викторович</b> — ведущий специалист учебно-научно-испытательной лабораторией по определению качества пищевой и сельскохозяйственной продукции, Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова<br>410005, г. Саратов, ул. Б. Садовая, 220<br>Тел.: +7-987-838-19-65<br>E-mail: ewteew@gmail.com                                       | <b>Aleksandr V. Evteev</b> — Head Researcher of the Laboratory of Quality Determination of Foods and Agricultural Products, Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov<br>410005, Saratov, str. B. Sadovaya, 220<br>Tel.: +7-987-838-19-65<br>E-mail: ewteew@gmail.com                                                                                     |
| <b>Горбунова Наталья Владимировна</b> — аспирант кафедры «Технологии продуктов питания», Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова<br>410005, г. Саратов, ул. Соколова, 335<br>Тел.: +7-917-029-79-81<br>E-mail: gelladriel@gmail.com                                                                                                               | <b>Natalya V. Gorbunova</b> — Post-graduate Student of the department «Technologies of Foodstuffs», Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov<br>410005, Saratov, str. Sokolovaya, 335<br>Tel.: +7-917-029-79-81<br>E-mail: gelladriel@gmail.com                                                                                                          |
| <b>Ларионова Ольга Сергеевна</b> — доктор биологических наук, доцент, заведующий кафедрой микробиологии, биотехнологии и химии, Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова<br>410012, г. Саратов, Театральная площадь, 1<br>Тел.: +7-962-622-33-76<br>e-mail: larioanova1@mail.ru                                                                    | <b>Olga S. Larionova</b> — Doctor of Biological Sciences, Head of the department of microbiology, biotechnology and chemistry Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov<br>410012, Saratov, Teatralnaya square, 1<br>Tel.: +7-962-622-33-76<br>e-mail: larioanova1@mail.ru                                                                                |
| <b>Банникова Анна Владимировна</b> — доктор технических наук, директор Института международных образовательных программ, доцент кафедры «Технологии продуктов питания», Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова<br>410012, г. Саратов, Театральная площадь, 1<br>Тел.: +7-937-245-12-20<br>E-mail: annbannikova@gmail.com<br>*автор для контактов | <b>Anna V. Bannikova</b> — Doctor of Technical Sciences, Director of the Institute of International Educational Programs, Docent of the department «Technologies of Foodstuffs», Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov<br>410012, Saratov, Teatralnaya square, 1<br>Tel.: +7-937-245-12-20<br>E-mail: annbannikova@gmail.com<br>*corresponding author |
| Критерии авторства                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Contribution                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат                                                                                                                                                                                                                                                                        | Authors are equally relevant to the writing of the manuscript, and equally responsible for plagiarism                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Конфликт интересов                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Conflict of interest                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | The authors declare no conflict of interest                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Поступила 12.06.2018                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Received 12.06.2018                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |

# БЕЗОПАСНОСТЬ МОЛОЧНЫХ КОНСЕРВОВ КАК ИНТЕГРАЛЬНЫЙ КРИТЕРИЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИХ ТЕХНОЛОГИИ. РОССИЙСКИЙ ОПЫТ

Туровская С.Н.<sup>1</sup>, \* Галстян А.Г.<sup>3</sup>, Петров А.Н.<sup>2</sup>, Радаева И.А.<sup>1</sup>,  
Илларионова Е.Е.<sup>1</sup>, Семипятный В.К.<sup>3</sup>, Хуршудян С.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности, Москва, Россия

<sup>2</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования — филиал  
Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Видное, Россия

<sup>3</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной  
и винодельческой промышленности — филиал Федерального научного центра пищевых систем  
им. В.М. Горбатова РАН, Москва, Россия

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

молочные консервы, качество  
и безопасность, общие  
и специфические этапы  
технологии, оценочные  
критерии.

## АННОТАЦИЯ

Обеспечение населения страны качественными продуктами питания в востребованном ассортименте и количестве является важной народно-хозяйственной задачей. Априори в реализации соответствующих социально-экономических программ существенное место занимает продукция молочной промышленности. С учетом географических особенностей и климатических условий России, стратегических соображений, сложившейся фрагментации потребительского рынка и экономических факторов особое значение приобретают исследования, направленные на совершенствование традиционных и разработку новых технологий молочных консервов, как высокопитательных продуктов с выраженным приоритетом повышенной хранимостойкости.

Система обеспечения стабилизации молочных консервов в хранении представлена двумя основными блоками: технологически сформированный потенциал и посттехнологические требования его поддержания. Первое формирует основные свойства продукта и стабилизирует их. Второе предполагает обеспечение условий, при которых риски инициации и/или интенсивности реакций деградации абиогенной и биогенной природы минимизированы. Для оценки качества и безопасности молочных консервов предложен и нормируется ряд соответствующих показателей. Однако с учетом развития технологий, расширения ассортимента сырьевых ингредиентов, требований к удлинению сроков годности и много другого, область оценочных критериев показателей качества и безопасности постоянно расширяется, создаются новые методы априорного и апостериорного анализа, что фиксируется в нормативно-технических документах, в которых интегрально отражен уровень современных технологий.

Анализ мировых тенденций развития консервирования показывает, что резервы совершенствования традиционных технологий молочных консервов, повышения их качества далеко не исчерпаны. Значительный потенциал заложен в исследованиях термодинамических характеристик, функционально-технологических показателей молочных продуктов и дальнейшей реализации полученных данных в качестве системных критериев дефиниции рациональности технологических операций, обоснованности производственных схем, а также оценки качества продукции. Полученные за последние десятилетия данные по показателю «активность воды», торможению процессов деградации микро- и макрокомпонентов, «барьерным» технологиям консервирования и многим другим направлениям в различных пищевых системах позволяют предполагать возможность опосредованной адаптации большинства методологических подходов применительно к технологиям молочных консервов, прогнозировать стратегическую, экономическую и социальную значимость таких разработок.

Review paper

# SAFETY OF CANNED MILK AS AN INTEGRATED CRITERION OF THEIR TECHNOLOGY EFFECTIVENESS. RUSSIAN EXPERIENCE

Svetlana N. Turovskaya<sup>1</sup>, \* Aram G. Galstyan<sup>3</sup>, Andrey N. Petrov<sup>2</sup>, Iskra A. Radaeva<sup>1</sup>,  
Elena E. Illarionova<sup>1</sup>, Vladislav K. Semipyatniy<sup>3</sup>, Sergey A. Khurshudyan<sup>3</sup>

<sup>1</sup> All-Russian Research Institute of Dairy Industry, Moscow, Russia

<sup>2</sup> All-Russian Scientific Research Institute of Technology of Preservation — Branch of the V.M. Gorbатов  
Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, Vidnoe, Russia

<sup>3</sup> All-Russian Scientific Research Institute of the Brewing, Non-Alcoholic and Wine Industry —  
Branch of the V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Туровская С.Н., Галстян А.Г., Петров А.Н., Радаева И.А., Илларионова Е.Е., Семипятный В.К., Хуршудян С.А. Безопасность молочных консервов как интегральный критерий эффективности их технологии. Российский опыт. *Пищевые системы*. 2018; 1(2): 29–54. DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-2-29-54

FOR CITATION: Turovskaya S.N., Galstyan A.G., Petrov A.N., Radaeva I.A., Illarionova E.E., Semipyatniy V.K., Khurshudyan S.A. Safety of Canned Milk as an Integrated Criterion of their Technology Effectiveness. Russian Experience. *Food systems*. 2018; 1(2): 29–54. (In Russ.). DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-2-29-54

**KEY WORDS:**

*canned milk, quality and safety, general and specific technology stages, evaluation criteria.*

**ABSTRACT**

Providing the country's population with quality food products in a demanded range and quantity is an important national economic task. A priori in the implementation of appropriate social and economic programs, an important place is taken by products of the dairy industry. Taking into account the geographical features and climatic conditions of Russia, strategic considerations, the existing fragmentation of the consumer market and economic factors, special importance is acquired by researches, aimed at improving traditional and developing new technologies for canned milk products, as high-nutritional products with a pronounced priority of enhanced storage stability. The system of ensuring the stabilization of canned milk in storage is represented by two main blocks: technologically formed potential and post-technological requirements for its maintenance. The first forms the basic properties of the product and stabilizes them. The second one is to ensure the conditions under which the risks of initiation and/or intensity of the abiogetic and biogenic nature degradation reactions are minimized. To assess the canned milk quality and safety proposed and standardized a number of relevant indicators. However, taking into account the technology development, the expansion of the raw ingredients range, the requirements for the extension of shelf life and much more, the scope of the evaluation criteria for quality and safety indicators is constantly expanding, new methods of a priori and a posteriori analysis are being created, which is fixed in normative and technical documents, that are integrally reflected the level of modern technology.

An analysis of the world tendencies in the development of canning, shows, that the reserves of improving the traditional technologies of dairy canned food, increasing their quality, are far from exhausted. Significant potential lies in the research of thermodynamic characteristics, functional and technological indicators of dairy products and further implementation of the obtained data, as system criteria of the technological operations rationality definition, the validity of production schemes, and the evaluation of product quality. The data, obtained over the last decades on the indicator of «water activity», inhibition of the degradation of micro and macro components, «barrier» conservation technologies and many other directions in various food systems can suggest, that it is possible to mediate most of the methodological approaches applied to canned milk technologies, to predict strategic, economic and social significance of such developments.

## 1. Введение

Одной из основополагающих задач органов государственной власти является сохранение и укрепление здоровья населения, в том числе за счет обеспечения его качественными продуктами питания. При этом, важнейшим элементом здорового питания является безопасность пищевой продукции. В России данное направление считается также приоритетным и базируется на фундаментальной правовой и нормативной основе. Так, в «Стратегии повышения качества пищевой продукции в Российской Федерации до 2030 года» (распоряжение Правительства РФ от 29.06.2016 № 1364-р) и ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» (далее — ТР ТС 021/2011) понятие «безопасность пищевой продукции» определено как «состояние пищевой продукции, свидетельствующее об отсутствии недопустимого риска, связанного с вредным воздействием на человека и будущие поколения». Решение вышеназванной задачи среди прочего может быть достигнуто за счет системного подхода управления, охватывающего все факторы формирования качества продукции и ее безопасности.

В молочной промышленности РФ наиболее широкое распространение получили следующие системы управления качеством и безопасностью [1,2,3,4]:

- GMP (Good Manufacturing Practice) — надлежащая производственная практика;
- HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Points) — анализ рисков и контроль в критических точках;
- QMS (Quality Management System) — система менеджмента качества.

Широкое внедрение вышеперечисленных систем на предприятиях молочной отрасли в процесс создания консервированной продукции гарантированно позволит получать санитарно-безопасные молочные консервы высокого потребительского качества.

Основные виды молочных консервов (стерилизованное сгущенное молоко, сгущенное молоко с сахаром, сухое молоко) содержат от 28 % до 96 % сухих веществ молока, имеют длительные сроки годности, рентабельны при транспортировании и хранении. В питании людей молочные консервы занимают значительное место по ряду причин. Во-первых, имеют социальное значение. Учитывая территориальные особенности РФ, где в ряде регионов из-за географических

и климатических условий развитие молочного животноводства затруднено или экономически нецелесообразно, снабжение населения жидкими молочными продуктами не всегда возможно. В этих регионах население может быть обеспечено консервированной молочной продукцией либо за счет ее непосредственного употребления, либо использования для производства практически любых продуктов на молочной основе. Во-вторых, благодаря высокой питательной ценности и длительным срокам хранения, молочные консервы неоспоримо имеют важное стратегическое значение, так как, созданные с их использованием пищевые запасы, обеспечивают продовольственную независимость, которая в свою очередь является одной из составляющих экономической безопасности любой страны [5,6,7,8].

ТР ТС 021/2011 и ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции» (далее — ТР ТС 033/2013) установлены нормативы безопасности для молока и молочной продукции, включающие, в том числе, максимальные микробиологические уровни и допустимые пределы содержания потенциально опасных веществ в молочных консервах.

В Табл. 1 в унифицированном виде представлены допустимые уровни содержания в молочных консервах следующих микроорганизмов:

- мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных (КМАФАнМ);
- бактерий группы кишечных палочек (БГКП);
- патогенных микроорганизмов, в т.ч. бактерий рода *Salmonella*;
- стафилококков (*Staphylococcus aureus*).

В Табл. 2 приведены максимальные пределы потенциально опасных веществ (токсичных элементов, микотоксинов, антибиотиков, пестицидов, радионуклидов, диоксинов, меламина), превышение которых даже по одной из перечисленных групп превращает молочные консервы в продукцию, безусловно представляющую риск для здоровья населения при ее употреблении.

Помимо безопасности, являющейся основной характеристикой любой пищевой продукции, неотъемлемыми составляющими качества считаются органолептические и физико-химические показатели. Применительно к сгущенному и сухому молоку на территории стран-членов Таможенного союза действуют следующие стандарты:

- ❑ ГОСТ 34254–2017 «Консервы молочные. Молоко сгущенное стерилизованное. Технические условия»;
- ❑ ГОСТ 31688–2012 «Консервы молочные. Молоко и сливки сгущенные с сахаром. Технические условия»;
- ❑ ГОСТ 33629–2015 «Консервы молочные. Молоко сухое. Технические условия».

Вышеперечисленными стандартами нормированы органолептические и физико-химические требования к консервам в диапазонах обезжиренных, частично обезжиренных и цельных видов продукции. В целях облегчения восприятия данных в Табл. 3 и 4 приведены их основные органолептические характеристики и обобщенные физико-химические значения с учетом соответствующих идентификационных показателей ТР ТС 033/2013 [9, 10, 11, 12, 13, 14].

Получение консервированной молочной продукции, соответствующей требованиям, приведенным в Табл. 1, 2, 3, 4, является результатом воздействия трех базовых факторов: качество исходного сырья, эффективность технологического процесса и условия хранения.

Основой всех существующих методов консервирования

различного пищевого сырья, в том числе молочного, является регулирование биологических и биохимических процессов. Методы консервирования многочисленны и разнообразны, однако все они основываются на трех основных биологических принципах: биоз, анабиоз и абиоз. Ни один из перечисленных принципов не может быть осуществлен в чистом виде в практике производства молочных консервов. В основном, использование какого-либо одного метода консервирования сопровождается применением и других принципов [1, 6, 7]. В Табл. 5 перечислены принципы консервирования и их модификации применительно к основным видам молочных консервов.

Технологические приемы, используемые при консервировании молока различными способами, в значительной степени определяют качество и безопасность готовой продукции. Благодаря специальным технологическим подходам (стерилизации, добавлению осмотически деятельных веществ, сушки), молочные консервы могут сохранять свои исходные свойства длительное время. Процесс консервирования молока по любой технологической схеме представ-

Таблица 1

Допустимые микробиологические нормативы безопасности молочных консервов

| Наименование основных видов молочных консервов                                          | КМАФАнМ, КОЕ/см <sup>3</sup> (г), не более                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Объем (масса) продукта, см <sup>3</sup> (г), в которой не допускаются |                                |                               |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
|                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | БГКП (коли-формы)                                                     | патогенные, в т.ч. сальмонеллы | стафилококки <i>S. aureus</i> |
| Стерилизованное сгущенное молоко                                                        | Требования промышленной стерильности:<br>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;<br>б) после термостатной выдержки:<br>— не допускаются изменения титруемой кислотности;<br>— в микроскопическом препарате не должны обнаруживаться клетки микроорганизмов |                                                                       |                                |                               |
| Сгущенное молоко с сахаром:<br>— в потребительской таре<br>— в транспортной таре        | 2 × 10 <sup>4</sup><br>4 × 10 <sup>4</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1<br>1                                                                | 25<br>25                       | —<br>—                        |
| Сухое молоко:<br>— для непосредственного употребления<br>— для промышленной переработки | 5 × 10 <sup>4</sup><br>1 × 10 <sup>5</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 0,1<br>0,1                                                            | 25<br>25                       | 1<br>1                        |

Таблица 2

Допустимые уровни содержания потенциально опасных веществ в молочных консервах

| Наименование показателя                                   | Допустимый уровень в             |                            |                                                                    |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------|
|                                                           | стерилизованном сгущенном молоке | сгущенном молоке с сахаром | сухом молоке                                                       |
| Токсичные элементы, мг/кг, не более:                      |                                  |                            | (в пересчете на восстановленный продукт)                           |
| — свинец                                                  | 0,3                              | 0,3                        | 0,1                                                                |
| — мышьяк                                                  | 0,15                             | 0,15                       | 0,05                                                               |
| — кадмий                                                  | 0,1                              | 0,1                        | 0,03                                                               |
| — ртуть                                                   | 0,015                            | 0,015                      | 0,005                                                              |
| — олово (для продуктов в сборной жестяной таре)           | 200,0                            | 200,0                      | 200,0                                                              |
| — хром (для продуктов в хромированной таре)               | 0,5                              | 0,5                        | 0,5                                                                |
| Микотоксины (афлатоксин М <sub>1</sub> ), мг/кг, не более | 0,0005                           | 0,0005                     | 0,0005                                                             |
| Антибиотики, мг/кг:                                       |                                  |                            |                                                                    |
| — левомицетин                                             | Не допускается (< 0,0003)        | Не допускается (< 0,0003)  | Не допускается (< 0,0003)                                          |
| — тетрациклиновая группа                                  | Не допускается (< 0,01)          | Не допускается (< 0,01)    | Не допускается (< 0,01)                                            |
| — стрептомицин                                            | Не допускается (< 0,2)           | Не допускается (< 0,2)     | Не допускается (< 0,2)                                             |
| — пенициллин                                              | Не допускается (< 0,004)         | Не допускается (< 0,004)   | Не допускается (< 0,004)                                           |
| Пестициды, мг/кг, не более (в пересчете на жир):          |                                  |                            | (в пересчете на восстановленный продукт)                           |
| — гексахлорциклогексан (α, β, γ-изомеры)                  | 1,25                             | 1,25                       | 1,25                                                               |
| — ДДТ и его метаболиты                                    | 1,0                              | 1,0                        | 1,0                                                                |
| Радионуклиды, Бк/кг, не более:                            |                                  |                            |                                                                    |
| — удельная активность цезия-137                           | 300                              | 300                        | 500                                                                |
| — удельная активность стронция-90                         | 100                              | 100                        | 200                                                                |
| Диоксины, мг/кг, не более (в пересчете на жир)            | 0,000003                         | 0,000003                   | 0,000003                                                           |
| Меламин, мг/кг                                            | Не допускается (< 1,0)           | Не допускается (< 1,0)     | (в пересчете на восстановленный продукт)<br>Не допускается (< 1,0) |



Таблица 3

| Органолептические показатели молочных консервов |                                                                                                                                                                                                 |                                                                                            |                                                                        |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Наименование показателя                         | Характеристика молока                                                                                                                                                                           |                                                                                            |                                                                        |
|                                                 | стерилизованного сгущенного                                                                                                                                                                     | сгущенного с сахаром                                                                       | сухого                                                                 |
| Внешний вид и консистенция                      | Однородная, в меру вязкая жидкость                                                                                                                                                              | Однородная, вязкая по всей массе без наличия ощущаемых органолептически кристаллов лактозы | Однородный мелкий сухой порошок                                        |
| Цвет                                            | Белый или белый со светло-кремовым оттенком, равномерный по всей массе                                                                                                                          | Белый или белый с кремовым оттенком, равномерный по всей массе                             | Белый или белый со светло-кремовым оттенком, равномерный по всей массе |
| Вкус и запах                                    | Чистый с характерным сладковато-солоноватым привкусом, свойственным сгущенному молоку, подвергнутому высокотемпературной пастеризации, или топлёному молоку без посторонних привкусов и запахов | Вкус сладкий, чистый с выраженным вкусом и запахом пастеризованного молока                 | Чистые, свойственные пастеризованному молоку                           |

Таблица 4

| Физико-химические показатели молочных консервов               |                             |                      |           |
|---------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------|-----------|
| Наименование показателя                                       | Норма для молока            |                      |           |
|                                                               | стерилизованного сгущенного | сгущенного с сахаром | сухого    |
| М.д. влаги, %                                                 | 75,0–80,0                   | 26,0–30,0            | 4,0–5,0   |
| М.д. СМО, %                                                   | —                           | 26,0–28,5            | —         |
| М.д. жира, %                                                  | 0,2–16,0                    | 0,2–16,0             | 0,1–41,9  |
| М.д. сахарозы, %                                              | —                           | 43,5–46,0            | —         |
| М.д. лактозы, %                                               | —                           | —                    | 31,5–54,0 |
| М.д. белка в СОМО, %, не менее                                | 34,0                        | 34,0                 | 34,0      |
| Индекс растворимости, см <sup>3</sup> сырого осадка, не более | —                           | —                    | 0,2       |
| Группа чистоты, не ниже                                       | I                           | I                    | I         |
| Кислотность, °Т                                               | 50–60                       | 48–60                | 14–21     |
| Вязкость, Па·с                                                | —                           | 3–15                 | —         |
| Допускаемые размеры кристаллов лактозы, мкм, не более         | —                           | 15                   | —         |

Таблица 5

| Биологические основы консервирования молока |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |              |                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                   |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Принцип консервирования                     | Сущность                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Модификация  | Прием                                                                                                                        | Дополнительная информация применительно к молочным консервам                                                                                                                                                                                      |
| Биоз                                        | Поддержание жизненных процессов в сырье и продуктах и использование их естественного иммунитета, противодействующего развитию процесса порчи                                                                                                                                                                               | —            | —                                                                                                                            | Обеспечивает кратковременное сохранение молочного сырья до переработки на 24–48ч (фльтрация, охлаждение, сепарирование и др. операции, направленные на поддержание бактерицидных свойств)                                                         |
| Абиоз                                       | Полное прекращение всех жизненных процессов в сырье, продуктах и находящихся в них микроорганизмах                                                                                                                                                                                                                         | Термоабиоз   | Обработка молока при высоких плюсовых температурах                                                                           | <b>Стерилизованное сгущенное молоко</b><br>Стерилизация в упаковке или в потоке                                                                                                                                                                   |
| Анабиоз                                     | Состояние бактерий, при котором жизненные процессы резко замедляются и подавляются путем использования физических, химических и биологических факторов, под воздействием которых микроорганизмы приводятся в анабиотическое состояние, в результате чего жизненные процессы в сырье и продуктах, как правило, прекращаются | Осмоанабиоз  | Повышение осмотического давления на границе раствор-микро-биальная клетка за счет использования осмотически активных веществ | <b>Сгущенное молоко с сахаром</b><br>В качестве осмотически активного вещества используют сахарозу. Важное условие хорошей хранимостойкости продукта — первоначальная низкая обсемененность сырья. Обычно применяют в комплексе с термообработкой |
|                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Ксероанабиоз | Удаление из продукта воды путем сушки, что приводит к плазмолизу микробной клетки за счет отдачи влаги осмотическим путем    | <b>Сухое молоко</b><br>Сушка с использованием различных видов сушильных установок                                                                                                                                                                 |

ляет собой комплексное воздействие различных механических и термических факторов по отношению к сырому молоку. На получение санитарно-безопасного готового консервированного продукта любого вида оказывают влияние все применяемые технологические операции, начиная от приемки сырого молока и далее по всем этапам технологического процесса вплоть до реализации продукта потребителям [8,15,16].

Технологические операции, составляющие схемы производства основных видов молочных консервов, можно разделить на две группы — общие (входящие в технологии полу-

чения всех видов) и специфические (присущие конкретному виду). Обобщенная схема технологии получения молочных консервов представлена на Рис. 1.

Схема, приведенная на Рис. 1, носит принципиальный характер. В зависимости от конкретных условий производства, связанных с аппаратурным обеспечением, технологическими особенностями и пр., последовательность как общих, так и специфических технологических этапов может быть изменена. В частности, это касается гомогенизации и внесения солей-стабилизаторов. При этом обязательной операцией является концентрирование сухих веществ молока путем

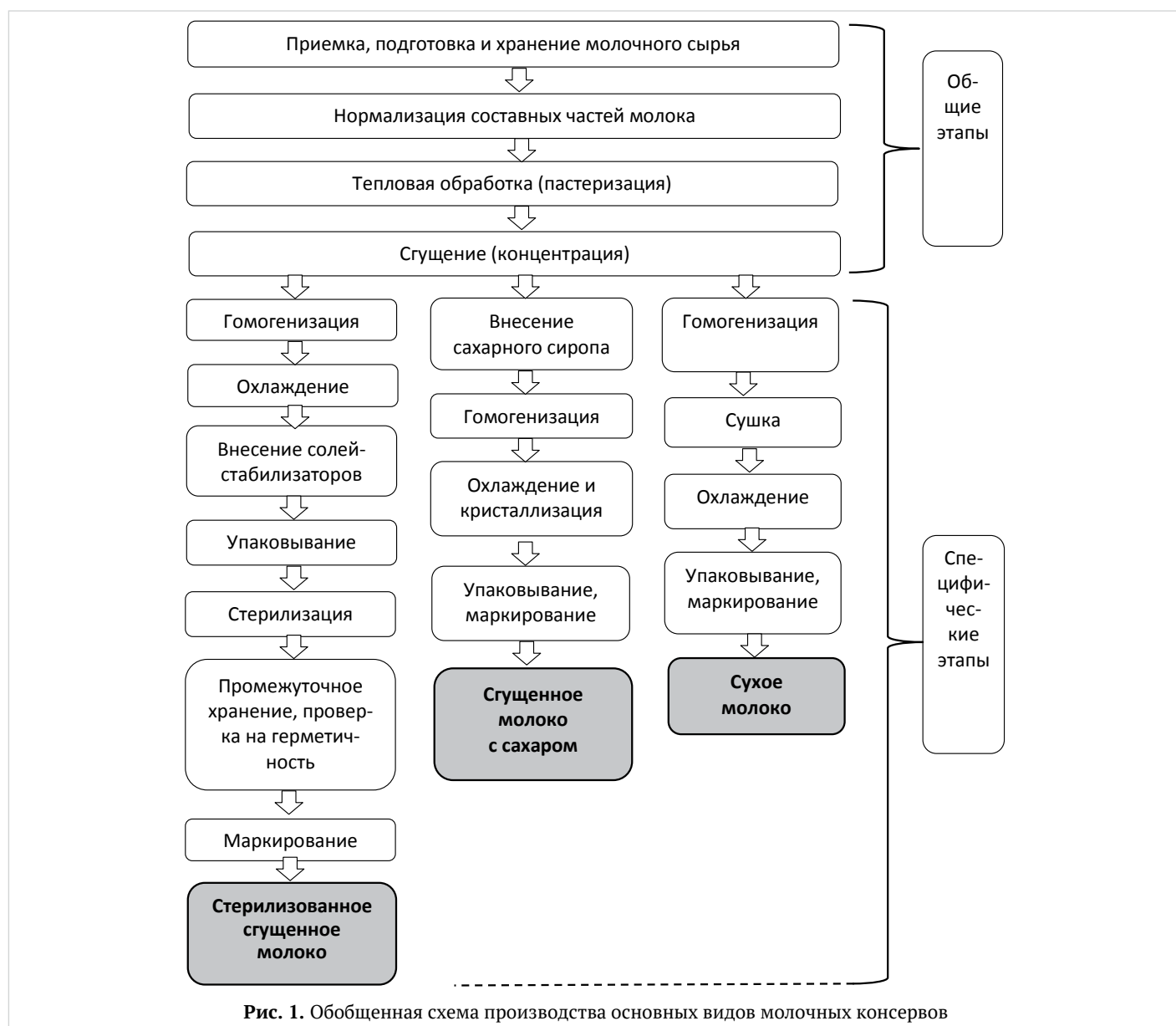


Рис. 1. Обобщенная схема производства основных видов молочных консервов

частичного удаления влаги в вакуум-выпарных аппаратах с последующей стерилизацией или созданием высокого осмотического давления, или сушкой сгущенного молока.

Далее последовательно рассмотрена эффективность влияния каждой операции технологии получения молочных консервов на безопасность готовой продукции. Следует отметить, что технологические приемы, используемые в производстве традиционной консервированной молочной продукции, в большей степени влияют на обеспечение микробиологической безопасности и лишь отчасти либо опосредованно — на снижение уровня потенциально опасных веществ в готовых продуктах.

## 2. Общие этапы

*Приемка, подготовка и хранение молочного сырья.* Качественное сырое молоко является непременным условием производства качественных, безопасных и устойчивых в хранении молочных консервов. Под качеством сырого молока при производстве молочных консервов подразумевают его безопасность, химический состав, физические свойства, соотношение отдельных компонентов, санитарно-гигиенические и органолептические показатели, а в отдельных случаях его способность не коагулировать под воздействием температур в определенных высоких диапазонах [17,18,19,20].

Безопасность сырого молока (допустимые уровни содержания потенциально опасных веществ, микроорганизмов и соматических клеток) регламентируются ТР ТС 021/2011 и ТР ТС 033/2013. Кроме этого, на территории РФ действуют два стандарта на сырое молоко: ГОСТ Р 52054–2003 «Молоко натуральное коровье — сырье. Технические условия» и ГОСТ 31449–2013 «Молоко коровье сырое. Технические условия» [21,22].

Выработка молочных консервов из молока, соответствующего указанным стандартам, допускается лишь при следующих условиях:

- ☐ отсутствие кормового привкуса и запаха;
- ☐ значения титруемой кислотности должны составлять для стерилизованного сгущенного молока не более 19 °Т; для сгущенного молока с сахаром от 16 °Т до 20 °Т; для сухого молока не более 18 °Т;
- ☐ термоустойчивость по алкогольной пробе для стерилизованного сгущенного молока — не ниже IV группы.

Состав и свойства основных компонентов сырого молока зависят от породы крупного рогатого скота, проведения селекционных работ, кормления животных и пр., подвержены значительным сезонным колебаниями оказывают влияние на технологические свойства перерабатываемого молока и качество готовой продукции [1,20,23,24].

В соответствии с ТР ТС 033/2013 сырое молоко после доения должно быть очищено и охлаждено до температуры  $(4\pm 2)^\circ\text{C}$  в течение не более 2 часов. Допускается его хранение до начала промышленной переработки (включая период хранения сырого молока, используемого для сепарирования) при температуре  $(4\pm 2)^\circ\text{C}$  не более 36 часов, включая время перевозки. То есть, для сырого молока допускается период между окончанием дойки и началом технологического процесса на предприятии до полутора суток. За этот период в сыром охлажденном молоке при хранении на фермах, дальнейшем транспортировании до перерабатывающего предприятия и промежуточном резервировании после приемки протекают микробиологические и ферментативные процессы, в целом негативно влияющие на безопасность молока. Эти процессы большей частью связаны с действием ферментов — белковых веществ, вырабатываемых в тканях животных и микроорганизмами. Из многочисленных ферментов, присутствующих в молоке, существенная отрицательная роль принадлежит липазам и протеазам, появление которых может иметь нативное (истинное) или бактериальное (микробное) происхождение.

Нативные ферменты находятся в крови и паренхиме молочной железы коров, участвуют в секреторном процессе в вымени и выводятся с молоком при доении. Количество нативных ферментов у здоровых коров при нормальном полноценном кормлении практически постоянно.

Бактериальные ферменты поступают в молоко вследствие инфицирования молочной железы или жизнедеятельности микроорганизмов, попадающих в молоко из воздуха, с доильной аппаратуры, емкостей для хранения, с рук и пр., то есть, количество и активность микробных ферментов зависят в первую очередь от санитарно-гигиенических условий получения молока.

Действие нативных и бактериальных липаз в молоке и молочных консервах заключается в образовании свободных жирных низкомолекулярных кислот, моно- и диглицеридов, увеличении кислотность молочного жира. Эти процессы нельзя устранить охлаждением сырого молока, а продукты липолиза, протекающего в сыром молоке, не подлежат удалению никакими технологическими приемами. Активность нативной липазы можно снизить и полностью инактивировать только предварительной пастеризацией сырого молока как можно скорее после дойки [1].

Нативные и бактериальные протеазы катализируют гидролиз пептидных связей белков молока и продуктов их распада. Температура инактивации нативной липазы составляет около  $70^\circ\text{C}$ .

Таким образом, единственно возможными и вполне доступными путями предупреждения отрицательного воздействия липазы и протеазы являются щадящая обработка сырого молока, его своевременная предварительная пастеризация, недопущение повторного заражения микрофлорой после пастеризации, тщательное соблюдение санитарно-гигиенических условий получения молока и его первичной обработки.

Следует отметить как положительный факт для молочно-консервных предприятий то, что в ТР ТС 033/2013 предусмотрено проведение предварительной тепловой обработки сырого молока в случаях, если его кислотность составляет от  $19$  до  $21^\circ\text{T}$ , продолжительность хранения без охлаждения превышает 6 часов; продолжительность его перевозки превышает допустимый период хранения, но не более чем на четверть.

Учитывая изложенное, для получения высоких по качеству и стабильных по безопасности молочных консервов необходимо в возможно короткий период времени после доения

замедлить или прекратить микробиологические, ферментативные и физико-химические процессы в сыром молоке. Этого можно достигнуть предварительной тепловой обработкой сырого молока, стабилизирующей его исходные свойства. Идеально, если эту операцию возможно осуществить сразу после дойки молока на фермах или на низовых заводах при температуре  $(72\pm 2)^\circ\text{C}$  по следующей схеме: очистка, пастеризация, охлаждение до температуры  $(4\pm 2)^\circ\text{C}$  и доставка на молочно-консервный комбинат. Если сделать это затруднительно, то пастеризовать молоко на молочно-консервном предприятии следует сразу после его приемки и хранить очищенное, пастеризованное, охлажденное молоко до переработки на молочные консервы. Это способствует не только рациональной организации работы завода (накапливать сырье за сутки и всегда начинать его переработку строго в начале утренней смены), но и повышению санитарно-гигиенической культуры производства, тем самым обеспечивая стабильность получения качественной и безопасной готовой продукции. В любом случае предпочтительно хранить не сырое, а предварительно пастеризованное молоко.

Как было отмечено выше, при хранении сырого молока при низких положительных температурах в нем все равно протекают нежелательные биохимические процессы, негативно влияющие на его качество и безопасность, которые еще в большей степени усугубляются при хранении сырого молока более 12 часов. Это приводит к ухудшению показателей готовой продукции, а именно: увеличивается вязкость сгущенного цельного молока с сахаром и сгущенного стерилизованного молока, снижается растворимость сухого молока и восстанавливаемость сгущенного. Особенно нежелательно нарастание кислотности сырого молока, предназначенного для производства сгущенного стерилизованного молока, так как в результате воздействия молочной кислоты на казеинат-кальций-фосфатный комплекс молоко становится нетермостойким и из него нельзя получить стерилизованный продукт высокого качества. Кроме того, происходит нарушение солевого равновесия в молоке, активируются липолизные и протеолизные процессы, происходит интенсивное развитие психотропных микроорганизмов с протеолитической активностью, из мицелл белка частично выделяется фосфор, кальций и растворимый  $\beta$ -казеин, накапливаются свободные жирные кислоты, частично происходит гидролиз белка, нарушаются мембраны жировых шариков, мицеллы казеина приобретают мягкое, желеобразное состояние. В результате появляются пороки практически всех органолептических показателей, что может привести к получению некачественной и небезопасной консервированной молочной продукции.

Научно-исследовательскими работами Всероссийского научно-исследовательского института молочной промышленности (ВНИМИ) и практическими апробациями полученных результатов на производстве доказано, что хранение пастеризованного охлажденного молока до переработки на молочные консервы способствует не только сохранению и улучшению его термоустойчивости, что особенно важно при выработке стерилизованного сгущенного молока, но и стабилизации свойств молочного жира, которая имеет существенное значение для получения качественного сухого молока. В пастеризованном молоке повышенная устойчивость жира к окислению обусловлена инактивацией липолитических ферментов, уничтожением микрофлоры с липолитической активностью в ходе предварительной тепловой обработки.

Следовательно, одним из способов сохранения молока для выработки из него качественных и безопасных продуктов длительного срока годности, является предварительная

пастеризация молока при температуре  $(72 \pm 2)^\circ\text{C}$  сразу после поступления от поставщиков с последующим охлаждением до температуры  $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$  и хранением в таком состоянии до переработки. Дальнейшую переработку пастеризованного охлажденного молока необходимо осуществлять с применением регламентируемых режимов тепловой обработки в соответствии с технологией получения конкретного вида молочных консервов. Операция предварительной пастеризации сырого молока является дополнительной в производстве консервов и ни в коем случае не исключает проведение обязательной тепловой обработки молока до его сгущения [1,21,25,26].

Не менее важной технологической операцией для получения любой безопасной молочной продукции является механическая обработка — очистка сырого молока от посторонних твердых включений и загрязнений биологического происхождения. Сырое молоко подвергают очистке как в холодном, так и в подогретом состоянии. Очистка холодного молока эффективна, если кислотность его не выше  $18^\circ\text{T}$ , а количество микроорганизмов не превышает  $5 \cdot 10^5$  КОЕ/см<sup>3</sup>. Предпочтительней центробежную очистку молока проводить при температуре  $40\text{--}45^\circ\text{C}$ . При этом из молока удаляются не только механические примеси, но и бактериальные клетки и коагулированные частицы белка. Однако центробежной очисткой на сепараторах-молокоочистителях нельзя добиться полного удаления из молока бактериальных клеток из-за их малого размера ( $0,5\text{--}8$  мкм). Для этой цели применяют специальные центрифуги, то есть осуществляют процесс бактофугирования. Обработка сырого молока в сепараторах-бактериоотделителях (бактофугах) при температуре  $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$  обеспечивает эффективное удаление из него до 99,9% микроорганизмов, в том числе полное удаление кишечной палочки и на 90% всей споровой микрофлоры [1,27,28,29,30,31].

Тем не менее, для достижения регламентируемых показателей по бактериальной обсемененности бактофугирование следует применять в сочетании с пастеризацией. Такой способ очистки является весьма перспективным для производства молочных консервов.

Кроме сырого молока для выпуска молочных консервов используют следующее молочное сырье:

- ❑ молоко коровье пастеризованное — сырье по ГОСТ 32922–2014;
- ❑ сливки — сырье по ГОСТ Р 53435–2009, ГОСТ 34355–2017;
- ❑ молоко обезжиренное — сырье по ГОСТ 31658–2012;
- ❑ молоко сгущенное — сырье по ГОСТ Р 53948–2010, ГОСТ 34312–2017.

Следует отметить как положительный факт, что требования ко всем вышеперечисленным видам молочного сырья нормированы национальными либо межгосударственными стандартами. Это является немаловажным фактором получения качественной и безопасной готовой продукции [25,32,33].

Также важным фактором повышения эффективности технологии молочных консервов является качество и безопасность питьевой воды, которую используют для приготовления растворов солей-стабилизаторов и сахарного сиропа. В связи с чем особого внимания заслуживают процессы подготовки и очистки питьевой воды [34,35].

**Нормализация составных частей молока.** Этот этап технологического процесса используют для регулирования содержания и соотношения составных частей молока для получения готовой продукции с показателями, соответствующими нормативной или технической документации. Поскольку сырое молоко, поступающее на молочно-консервные комбинаты, имеет отличия по нутриентному составу, но в гра-

никах, действующих на него стандартов, нормализация молока в производстве молочных консервов необходима для обеспечения выработки продукции стандартного состава. Кроме того, нормализация обеспечивает более экономное расходование сырья и материалов, способствует снижению затрат на сырье, пар, воду, электроэнергию, холод, а самое главное, с позиции повышения безопасности позволяет исключить операцию по стандартизации готового продукта, проведение которой переводит назначение продукции из статуса «для непосредственного употребления» в «только для промышленной переработки». Нормализация осуществляется путем изъятия из молока или добавления к нему его составных частей в целях снижения или повышения значений массовой доли жира, белка, сухих веществ. Для этой цели используют сепарирование, которое позволяет получить обезжиренное молоко, сливки или нормализованное молоко. Как правило, сепарирование, как и очистку сырого молока, осуществляют при температуре от  $40$  до  $45^\circ\text{C}$ . Сепарирование при более высокой температуре от  $60$  до  $85^\circ\text{C}$  сопровождается накоплением большого количества сепараторной слизи, сильным вспениванием сливок и обезжиренного молока. Процесс сепарирования связан с определенными механическими воздействиями, в том числе на оболочку жировых шариков. Сепарирование приводит к увеличению количества дестабилизированного жира: если в сыром молоке массовая доля дестабилизированного жира от общего количества жира составляет от 1 до 2,5%, то после сепарирования в зависимости от его жирности этот показатель увеличивается до 5–9% [1].

Спецификой технологии молочных консервов является концентрация сухих веществ молока путем его сгущения и сушки. В результате в единице объема или массы продукта общее содержание сухого вещества и каждой его составной части одинаково кратно увеличивается. В связи с этим в ходе нормализации должно быть достигнуто такое же соотношение между жиром и сухого обезжиренного молочного остатка (СОМО), а также между белком и СОМО, какое регламентируется для готового продукта. Классическим способом нормализации является смешивание исходного молока с обезжиренным молоком или сливками, полученными при сепарировании, в соотношениях, определяемых на основе материального баланса. Ошибки в расчетах могут иметь негативные последствия, привести к получению некачественных и небезопасных молочных консервов, например, с повышенной массовой долей влаги или пониженным содержанием сахарозы, что вызовет микробиологическую порчу продукции в процессе хранения [6,7,36].

**Тепловая обработка (пастеризация).** Целью данного этапа технологии получения молочных консервов является уничтожение микрофлоры и инактивация ферментов, которые отрицательно влияют на качество и безопасность готовой продукции. В молочной промышленности применяют различные виды тепловой обработки:

- ❑ длительная при низкой температуре;
- ❑ кратковременная при средней температуре;
- ❑ моментальная при высокой температуре.

Эффективность этих видов тепловой обработки с точки зрения уничтожения нежелательной микрофлоры практически одинакова, однако температурные режимы, используемые, например, в производстве цельномолочной продукции или сыров, неприемлемы при изготовлении сгущенных молочных консервов и сухого молока, поскольку не обеспечивают инактивацию липазы и протеазы. Поэтому в производстве молочных консервов необходимо применять только высокие температуры нагрева (более  $90^\circ\text{C}$ ). При такой тепловой обработке уничтожаются



не только патогенные микроорганизмы, но и значительная часть общей микрофлоры молока, в том числе липолитическая и протеолитическая.

Высокотемпературная пастеризация, разрушая или подавляя активность ферментов, позволяет исключить появление в консервах органолептических пороков, вызванных липолизом и протеолизом. Исследованиями, проведенными во ВНИМИ, доказано, что в производстве молочных консервов необходимо применять только высокие температуры нагрева —  $(95 \pm 2)^\circ\text{C}$  и выше  $(107 \pm 2)^\circ\text{C}$  без выдержки [1,8].

Пастеризация молока неизбежно сопровождается изменениями его составных частей (белков и минеральных солей). От количества и соотношения белковых фракций и солевого равновесия в молоке зависят важные качественные показатели консервов: термоустойчивость (для стерилизованного сгущенного молока), вязкость (для сгущенного молока с сахаром), растворимость (для сухого молока). Также неизбежны некоторые структурные изменения оболочек жировых шариков. Поэтому для обеспечения устойчивости жировой эмульсии помимо сокращения до минимума механического воздействия на дисперсную фазу молока следует правильно выбирать режимы тепловой обработки. Длительная выдержка молока при высоких температурах может вызвать значительную денатурацию структурных белков оболочек жировых шариков и нарушение их целостности. Что повлечет за собой ухудшение показателей качества молочных консервов. Во избежание этого применяют дополнительное диспергирование жира путем гомогенизации [24,37].

При выработке стерилизованного сгущенного молока, как было указано ранее, тепловая обработка способствует повышению термоустойчивости молока при его стерилизации, что обусловлено количеством и соотношением минеральных компонентов и состоянием белковой фракции, которая контролируется по алкогольной пробе. Однако проверка термоустойчивости только по алкогольной пробе не всегда достаточно. Желательно дополнительно контролировать солевое равновесие в молоке, используя фосфатную и кальциевую пробы, также характеризующие термоустойчивость молока.

При выработке сгущенного молока с сахаром необходимо учитывать влияние температурной обработки молока на консистенцию готового продукта, которая в свою очередь зависит от свойств молока-сырья, изменяющихся в течение года. Многолетними исследованиями ВНИМИ доказано, что сезонность заметно сказывается на следующих свойствах молока: дисперсность казеина, состав и соотношение фракций казеина и фракций сывороточных белков, количество и соотношение минеральных веществ, степень денатурации комплексообразования белков при тепловой обработке, термоустойчивость, свойства липидов, жирнокислотный и групповой состав липидов, витаминный состав. Указанные изменения существенно влияют на технологические свойства молока при его переработке, а следовательно, на показатели качества консервов. При всех температурных режимах тепловой обработки (от  $75$  до  $130^\circ\text{C}$ ) вязкость сгущенного цельного молока с сахаром, выработанного летом, в 2–3 раза выше, чем вязкость продукции, выработанной в зимний период, но находится в пределах требований стандарта (от 3 до 15 Па·с). Исключением является продукт летней выработки с применением температуры пастеризации  $95^\circ\text{C}$ . Его вязкость в хранении превышает 15 Па·с, что не соответствует стандартизированному диапазону. Повышенная вязкость в этом случае обусловлена сезонными изменениями свойств белков молока-сырья. Улучшить консистенцию продукта в этот период возможно повышением

режимов тепловой обработки до  $105$ – $130^\circ\text{C}$ . Экономически наиболее целесообразно применять температуру тепловой обработки  $105$ – $107^\circ\text{C}$  [1,6,7,8].

При выработке сухого молока температурные режимы пастеризации нормализованного молока перед сгущением влияют на качество готового продукта и его сохранность. Качество сухого цельного молока, как и сгущенного цельного молока с сахаром, обусловлено степенью денатурации белков и инактивацией липолитических и протеолитических ферментов при пастеризации. От режимов тепловой обработки зависят растворимость сухого молока и его стойкость к окислительной порче. Наиболее благоприятной является температура пастеризации  $90$ – $95^\circ\text{C}$  без выдержки. Пастеризация при температуре  $95^\circ\text{C}$  способствует увеличению активности сульфгидрильных групп (S-H), обладающих антиокислительными свойствами. Однако в результате пастеризации молока при высокой температуре происходит денатурация сывороточных белков, что ухудшает растворимость сухого цельного молока. Для улучшения растворимости сухого молока за счет уменьшения в нем количества нерастворимого осадка рекомендуется подвергать центробежной очистке не только сырое, но и пастеризованное молоко. Благодаря такой операции количество нерастворимого осадка в продукте уменьшается в два раза, растворимость сухого молока повышается на 5%. Показатели качества продукта при этом заметно улучшаются, что способствует расширению сферы использования сухого молока. Следовательно, для повышения качества и стойкости сухого цельного молока при хранении необходимо применять температуру пастеризации не ниже  $95^\circ\text{C}$  и центробежную очистку пастеризованного молока. Кроме того, как было указано выше, для улучшения показателей сухого молока рекомендуется применять предварительную пастеризацию. Режимы пастеризации в производстве сухого обезжиренного молока такие же, как и для цельного. В зарубежной практике используют другие режимы и выпускают сухое молоко различных классов тепловой обработки: низкотемпературной, умереннотемпературной и высокотемпературной. В зависимости от класса тепловой обработки сухое молоко может быть целенаправленно использовано для производства не только различных молочных продуктов, но и широко применяться в выработке многих видов пищевой продукции. В настоящее время впервые в молочной практике в ГОСТ 34255–2017 «Консервы молочные. Молоко сухое для производства продуктов детского питания» включен показатель «класс термообработки» с нормой не ниже 4,5 UMSPN (мг/г продукта), где UMSPN — концентрация неденатурированного сывороточного белкового азота. Данная величина соответствует умеренной термообработке молока [1,6,7,8,9,38].

*Сгущение (концентрация).* В производстве молочных консервов одной из основных операций технологического процесса является сгущение молока, заключающаяся в концентрировании пастеризованного молока без разделения его сухого остатка на составные части. Это обеспечивает достаточно полное сохранение свойств натурального молока после восстановления консервов путем добавления воды. Для сгущения молока применяют вакуум-выпарные аппараты. Сгущение (концентрирование) молока в этих установках заключается в удалении свободной воды в парообразном состоянии. По кратности концентрирования молочные консервы подразделяют на сгущенные (концентрирование в 2,2–2,5 раза) и сухие (концентрирование в 8–10 раз). При сгущении состав пастеризованного молока приобретает соответствие стандартизированным нормам. В зависимости от получения требуемого вида молочных консервов сгуще-

ние осуществляют в разной степени. В производстве сгущенного стерилизованного молока массовую долю сухих веществ молока доводят до 25,5–28,5%, сухого молока — до 48–50%, а для получения сгущенного молока с сахаром содержание сухих веществ молока и сахара — до 72–74%.

Качество и безопасность готового продукта в полной мере зависит от правильности проведения процесса сгущения пастеризованного молока. При сгущении в вакуум-аппарате вместе с водяными парами и газами удаляется часть низкомолекулярных жирных кислот (15% от исходного количества), нежелательные запахи кормового или иного происхождения. Однако при этом удаляется некоторая часть нативных ароматических веществ, увеличивается кислотность и вязкость, происходит переход большей части ионизированного кальция и магния в связанное состояние, молекулярная масса казеиновых частиц в сгущенной смеси с 30%-ным содержанием сухих веществ увеличивается в четыре раза, а с 42%-ным — в семь раз.

С повышением концентрации сухих веществ термостойкость сгущенного молока снижается. Эта зависимость имеет линейный характер в отношении температуры нагревания и логарифмический — в отношении продолжительности сгущения [1,6,7,8].

Независимо от кратности сгущения жир остается в состоянии эмульсии. Жировые шарики сближаются, но не соединяются. Концентрирование жира при сгущении увеличивает вязкость сгущенного продукта, но в случае, если предварительно не произошло дестабилизации жировой эмульсии при обработке сырого молока от приемки до сгущения включительно, не приводит к образованию новой структуры жировой фазы [37].

В производстве стерилизованного сгущенного молока с использованием вакуум-аппаратов циркуляционного типа сгущение следует заканчивать по достижении сухими веществами величины 25,5–26,0%, плотность при 20 °C должна быть в пределах 1061–1063 кг/см<sup>3</sup>. При использовании трехкорпусных установок с падающей пленкой температура испарения молока не должна превышать в первом корпусе 78–80 °C, во втором — 65–67 °C, в третьем — 48–56 °C.

В производстве сгущенного молока с сахаром процесс сгущения происходит одновременно с введением в вакуум-аппарат сахара в виде водного раствора. Эта операция технологического процесса будет изложена ниже при описании специфического этапа приготовления и внесения в сгущенную смесь сахарного сиропа. Температура кипения молока в циркуляционном вакуум-выпарном аппарате в течение всего процесса сгущения должна быть по возможности низкой и не превышать:

- для однокорпусных вакуум-выпарных аппаратов в середине варки от 54 °C до 58 °C и в конце — от 60 °C до 64 °C;
- для двухкорпусных вакуум-выпарных аппаратов от 70 °C до 80 °C в первом корпусе и от 50 °C до 54 °C во втором корпусе.

В зависимости от способа охлаждения сгущение заканчивают при следующих значениях массовой доли влаги в молочно-сахарной смеси:

- при охлаждении за счет самоиспарения в вакуум-кристаллизаторах — 29–34% (в зависимости от вида сгущенного молока с сахаром) с учетом дополнительного испарения влаги при охлаждении в вакуум-кристаллизаторе (при понижении температуры смеси на 10 °C выпаривается около 1% влаги);
- при охлаждении за счет теплообмена — 26,5–30,0% (в зависимости от вида сгущенного молока с сахаром).

В производстве сухого молока степень сгущения влияет на размеры частиц готового продукта, которые обуславлива-

ют его растворимость и смачиваемость. С повышением степени сгущения частицы сухого молока укрупняются, и, наоборот, при недостаточной степени сгущения частицы сухого молока будут мелкими, содержащими много воздуха. Такой продукт будет иметь большую поверхность соприкосновения с воздухом, что предопределяет окислительную порчу сухого цельного молока в процессе хранения. Увеличение сухих веществ в сгущенном молоке с 30 до 48% обеспечивает сокращение количества частиц самой мелкой фракции сухого молока в два раза, а объем более чем в десять раз, что положительно сказывается на качестве готового продукта и его устойчивости в хранении. При чрезмерном сгущении молока получаемый сухой продукт медленно охлаждается, что может ухудшить его микробиологические показатели, быстро слеживается, в нем проявляются салитый и прогорклый привкусы.

Оптимальная степень сгущения молока в циркуляционном аппарате 43–48% при продолжительности сгущения 50 минут. В аппаратах, работающих по принципу падающей пленки, оптимальная степень сгущения 52–54% при продолжительности сгущения от 3 до 5 минут. При таких режимах содержание крупных частиц (30–60 мкм) в сухом молоке превышает 50%. Смачиваемость этого продукта лучше, а содержание воздуха в сухом молоке меньше (18–20%) [1,8,38].

### 3. Специфические этапы

*Гомогенизация.* Поскольку гомогенизация может применяться на различных этапах технологического процесса, в том числе и перед пастеризацией, то ее можно отнести также и к основным этапам технологии молочных консервов.

Гомогенизация является наиболее мощным технологическим фактором, оказывающим влияние на качество готового продукта, формирующим его гомогенность (для сгущенных консервов) и устойчивость жировой фазы (для сухих консервов). Кроме этого данный технологический этап способствует снижению содержания нитратов и нитритов в молоке (если было зафиксировано их наличие). В процессе гомогенизации молока из жировых шариков происходит высвобождение фермента ксантиноксидазы, обладающего нитратредуктазной и нитритредуктазной активностью. Этот фермент восстанавливает нитраты и нитриты до аммиака, который легко улетучивается на последующих стадиях технологической обработки.

В производстве стерилизованного сгущенного молока используют следующие режимы гомогенизации: температура 65–76 °C и общее давление (18±1) МПа, в том числе на второй ступени (3,0±0,5) МПа.

При выработке сгущенного молока с сахаром (кроме обезжиренного) гомогенизацию проводят при температуре 55–80 °C и следующем давлении для:

- одноступенчатого гомогенизатора — 7–15 МПа;
- двухступенчатого гомогенизатора — на первой ступени 7–15 МПа, на второй ступени (3,0±0,5) МПа.

Для снижения массовой доли свободного жира в сухом молоке сгущенное молоко гомогенизируют при температуре, с которой оно выходит из вакуум-выпарного аппарата (но не ниже 45 °C), и давлении на:

- одноступенчатом гомогенизаторе — (10±3) МПа;
- двухступенчатом гомогенизаторе — на первой ступени (10±3) МПа, на второй ступени (3,0±0,5) МПа [8,38].

*Стерилизованное сгущенное молоко.*

*Стерилизация.* Это основная специфическая операция технологического процесса при выработке сгущенного стерилизованного молока. Стерилизация уничтожает вегетативную и частично спорную микрофлору, что предохраня-

ет продукт от порчи в течение длительного времени. Кроме этого стерилизация существенно снижает содержание антибиотиков. После такой тепловой обработки в молоке остается 45–50% их первоначального количества, в то время как, например, при пастеризации происходит только их незначительное разрушение, и большая часть (80–92%) в молоке сохраняется. На сегодняшний день в промышленных масштабах используют тепловую стерилизацию. При этом диапазон применяемых температур находится в пределах от 107 до 140 °C с выдержкой от нескольких секунд до десятков минут. Учитывая механизм энерговоздействия на продукт и способ обеспечения результирующего биологического принципа (абиоз) стерилизация может быть введена в технологию получения практически любой стерилизованной консервированной продукции двумя путями:

- первый — продукт после предварительной технологической обработки стерилизуют, после чего его в условиях строгой асептики упаковывают;
- второй — продукт после предварительной технологической обработки упаковывают в потребительскую тару и в ней стерилизуют.

Преимущества первой технологии: менее длительное тепловое воздействие (как следствие — минимальные признаки потери качества), более широкий ассортимент возможной потребительской упаковки, сравнительно меньшие затраты энергии.

Недостатки первой технологии: дороговизна нового оборудования и его недостаточная распространенная на территории РФ.

Преимущества второй технологии: наличие универсального оборудования, предназначенного для стерилизации продукции в различных видах тары, и его распространенность на предприятиях, более высокая эффективность консервирования.

Недостатки второй технологии: более жесткие режимы теплового временного воздействия, и как следствие, проявление специфических органолептических свойств.

Применительно к стерилизованному сгущенному (концентрированному) молоку в нашей стране используют оба варианта технологии его производства. Но ввиду различных обстоятельств (оснащенности молочно-консервных комбинатов стерилизаторами непрерывного действия гидростатического или роторного типа, в 60–80-е годы прошлого столетия, отсутствия специализированной упаковки и пр.) наиболее широкое распространение до сих пор имеет вторая технология, то есть стерилизации подвергают упакованное в металлические банки (жестебанки) № 7 сгущенное (концентрированное) молоко [8].

При любом варианте производства сгущенное молоко подвергают воздействию высоких температур. Если оно не будет обладать достаточной термоустойчивостью, то в готовом продукте появятся хлопья белка, произойдет его загустевание или свертывание, то есть по органолептическим показателям не будет соответствовать стандарту. Поэтому для выработки качественного стерилизованного сгущенного молока тщательно отбирают сырье, проверяя его термоустойчивость. Многолетние исследования термоустойчивости молока в сырьевых зонах, которые обеспечивают молочно-консервные предприятия сырым молоком, показали, что на сгущенное стерилизованное молоко можно перерабатывать ежегодно 60–70% поступающего молока в летний период (июль, август) и ранней осенью (сентябрь) и только 30–40% в остальные месяцы года. Такое положение не может удовлетворять запросы промышленности и потребителей. В связи с этим необходимо иметь молоко, подходящее для производства стерилизованного продукта,

в течение всего года. С этой целью необходимо осуществлять направленное формирование его свойств: проводить очистку сырого молока, предварительно пастеризовать, охлаждать и хранить до переработки в пастеризованном и охлажденном виде. Но этого недостаточно. Процесс сгущения молока перед стерилизацией, даже если молоко было подготовлено или сформировано термоустойчивым, практически всегда сопровождается нарушением солевого равновесия. В основном происходят изменения белковых веществ и минерального состава, поскольку все компоненты молока концентрируются в 2,2–2,5 раза. Сгущенное молоко с нарушенным балансом солей, измененными свойствами и увеличенным содержанием белка не выдержит режимов стерилизации, свернется и будет представлять собой некачественный, а иногда при определенных обстоятельствах небезопасный, продукт. Восстановление баланса достигается путем внесения солей-стабилизаторов. В соответствии с действующим ГОСТ Р 54666–2011 и проектом межгосударственного стандарта разрешено использование следующих солей:

- цитраты натрия (E 331i, E 331iii), калия (E 332ii, E 332iii);
- фосфаты натрия (E 339i, E 339ii, E 339iii), калия (E 340i, E 340ii, E 340iii);
- пиррофосфаты натрия (E 450i, E 450ii, E 450iii), калия (E 450v);
- трифосфаты натрия (E 451i), калия (E 451ii);
- полифосфаты натрия (E 452i), калия (E 452ii).

Все вышеперечисленные пищевые добавки разрешены для применения в виде стабилизаторов ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» (далее — ТР ТС 029/2012).

Хотя каждое молочное предприятие имеет относительно стабильную сырьевую зону, но состав поступающего сырого молока постоянно изменяется под действием многих факторов (период года, условия кормления и пр.). Вследствие чего лаборатория предприятия проводит работы по выбору солей-стабилизаторов с учетом солевого состава исходного молока с целью повышения термоустойчивости сгущенного молока в процессе стерилизации. Массовую долю вносимой соли-стабилизатора определяют по результатам стерилизации образцов сгущенного молока с различными массовыми долями соли. На основании полученных результатов рассчитывают общую массу соли, которую необходимо внести в сгущенное молоко перед стерилизацией. Перед упаковыванием сгущенного молока проводят пробную стерилизацию его образцов от каждой варки. Сгущенное молоко, выдержавшее пробную стерилизацию, направляют на розлив.

Интенсивность взаимодействия белковых и минеральных веществ молока, стабилизированного солью, существенно зависит от момента внесения соли-стабилизатора и от продолжительности ее взаимодействия с казеинат-кальций-фосфатным комплексом молока. Направлять сгущенное молоко с солями-стабилизаторами на стерилизацию сразу после их внесения или после 2–3 часовой выдержки не рекомендуется, особенно если продукт вырабатывают в поздний осенний или ранний весенний периоды года, так как может произойти значительное ухудшение консистенции — излишнее загустевание вплоть до образования кашеобразной массы. Продукт имеет минимальную вязкость при выдерживании сгущенного молока с лечебными солями-стабилизаторами до его стерилизации в течение 6 часов (диапазон 5–7 часов). Последующее выдерживание сгущенного стабилизированного молока приводит к обратным явлениям, то есть с увеличением выдержки свыше 7 часов вязкость продукта вновь возрастает. Эта закономерность проявляется



ся при добавлении различных солей и их смесей независимо от вида и количества вносимой соли. При внесении солей-стабилизаторов в пастеризованное молоко перед сгущением эта закономерность проявляется при условии, что общая продолжительность взаимодействия молока с солями до стерилизации, охватывающая процессы пастеризации, сгущения, гомогенизации, охлаждения, составляет не менее 4 и не более 7 часов. Соли-стабилизаторы вносят в виде 10–25 %-ного водного раствора [1,8,39].

Для достижения необходимого эффекта стерилизации сгущенное молоко стерилизуют в жестбанке № 7 при температуре 116–118 °С с выдержкой в пределах 15–17 минут. Такой режим несколько изменяет органолептические показатели готового продукта. Цвет может меняться от белого с кремовым оттенком (до стерилизации) до кремового (после), появляется привкус топленого молока и незначительный осадок белка на внутренней стороне банок. Вместе с этими изменениями, происходит увеличение кислотности, в той или иной степени разрушаются витамины, наблюдаются химические изменения молочного сахара и белковых фракций. Применение «смягченных» режимов стерилизации позволяет вырабатывать продукт с улучшенными органолептическими и физико-химическими показателями. Однако снижение температуры и сокращение времени ее воздействия могут вызвать негативные изменения продукта вследствие сохранения остаточной микрофлоры и ее развития в процессе хранения продукта. Для снижения температуры стерилизации используют специальные препараты, обладающие антибиотическими свойствами. В мировой практике и до недавнего времени в нашей стране для этой цели применяли низин (Е 234) — препарат жизнедеятельности определенной группы молочнокислых бактерий *Streptococcus Lactic*. Низин не применяют в медицине, так как он в силу своих специфических особенностей не может быть введен в организм человека ни внутривенно, ни внутримышечно, ни перорально. Применяя низин одновременно с тепловой обработкой, можно эффективно воздействовать на спорообразующие бактерии при более мягких режимах, что в свою очередь способствует более полному сохранению пищевых веществ. В РФ согласно ТР ТС 029/2012 низин отнесен к консервантам и разрешен только для изготовления пудингов из манной крупы, зрелых и плавленых сыров, творожных и сливочных сыров типа «маскарпоне», жидких пастеризованных яйцепродуктов. В связи с чем, использование низина для производства стерилизованного сгущенного молока запрещено.

#### *Сгущенное молоко с сахаром.*

*Внесение сахарного сиропа.* Как было изложено выше, сахар в производстве молочных консервов используют для создания консервирующего эффекта путем повышения осмотического давления в продукте (более 16 МПа). ГОСТ 33222–2015 «Сахар белый. Технические условия» (взамен ГОСТ 31895–2012) нормирует требования к различным видам сахара: кристаллического, кускового, сахарной пудры. В производстве сгущенного молока с сахаром используют кристаллический сахар с цветностью не более 0,8 условных единиц, что соответствует 104 единицам оптической плотности, и массовой долей редуцирующих веществ (в пересчете на сухое вещество) не более 0,05 %. Этим требованиям в соответствии с ГОСТ 33222–2015 отвечает белый сахар категорий экстра, ТС1 и ТС2. Учитывая экономическую составляющую, целесообразно в промышленных масштабах использовать сахар категории ТС2, который имеет следующие основные характеристики: белый цвет, однородную сыпучую консистенцию, сладкий вкус, массовую долю сахарозы не менее 99,7 %, массовую долю влаги не более 0,12 %,

массовую долю редуцирующих веществ (в пересчете на сухое вещество) не более 0,04 %, цветность в растворе не более 104 единиц оптической плотности.

Поступающий на молочно-консервные предприятия сахар во избежание увлажнения и увеличения в нем количества редуцирующих веществ, а также развития микроорганизмов, должны хранить в сухом, хорошо вентилируемом помещении при относительной влажности воздуха не более 70 %. Увлажнение сахара приводит к появлению различных дефектов: потери сыпучести, наличие комков, изменению вкуса, запаха, цвета, образованию и накоплению редуцирующих веществ, меланоидинов, изменению цветности. При этом создаются благоприятные условия для жизнедеятельности и роста микроорганизмов, которые в свою очередь могут вызвать появление в сахаре микробиологической порчи, например, ослизнения (*Leuconostoc dextranicum*, *Leuconostoc mesenteroides*), плоскокислой порчи (термофильные спорообразующие бактерии), плесневения (*Catenularia Fuliginea*), забраживания (дрожжи рода *Zygosaccharomyces*). Следует заметить, что именно сахар является основным источником попадания в консервированный продукт термофильных анаэробных микроорганизмов (их споры обладают исключительно высокой термоустойчивостью и сохраняются даже при стерилизации), а также дрожжей и плесеней, которые воздушными потоками, производственной посудой, одеждой и руками персонала распространяются по предприятию. В связи с этим, в обязательном порядке склад сахара и помещение, где осуществляют его термическую обработку (приготовление сахарного сиропа), должны быть изолированы от производственных цехов предприятия в целях исключения возможности их микробиологического обсеменения [8,40].

Не только качество сахара, но и его количество оказывает большое влияние на стойкость продукции при хранении. Концентрация сахарозы или «сахарное число» (отношение сахарозы к сумме влаги и сахарозы в продукте) для обеспечения сохранения молочных консервов в течение длительного периода должно составлять не менее 60 %. Оптимальным значением для цельного сгущенного молока с сахаром является норма в 62,5–63,5 %, что соответствует массовой доли сахарозы в готовом продукте не менее 43,5 % [6,7].

Сахар вносят в сгущенное молоко в виде 60–70 % водного раствора. Сахарный сироп подвергают эффективной тепловой обработке при температуре 103–106 °С (температуре кипения) и очистке от механических примесей. Во избежание инверсии сахарозы выдержка сахарного сиропа не должна превышать 20 минут от начала кипения до внесения в вакуум-выпарной аппарат. Температура сахарного сиропа при внесении в вакуум-выпарной аппарат должна быть (80±5) °С. В однокорпусный вакуум-выпарной аппарат первую половину массы пастеризованного молока подают без сиропа. Сироп вводят вместе со второй половиной молока, но не позже, чем за 15 минут до окончания процесса сгущения. Более позднее его внесение придает готовому продукту привкус сахарного сиропа, который нередко характеризуют как кормовой. В двухкорпусный вакуум-выпарной аппарат сахарный сироп вводят одновременно с пастеризованной смесью. Во избежание свертывания пастеризованной смеси необходимо вносить сироп постепенно, небольшими порциями.

Изложенные выше способы внесения сахара являются самыми распространенными. Но допускаются и другие способы, например, внесение сахара и его растворение непосредственно в нормализованном молоке при температуре (80±5) °С, при этом температура пастеризации должна быть не ниже 105 °С. Хотя такой способ более экономичен (не тре-



бует дополнительных тепловых затрат на выпаривание влаги, добавляемой с сиропом, сокращает продолжительность процесса сгущения) и позволяет избежать привкуса сахарного сиропа в готовом продукте, но при этом может произойти вторичное бактериальное загрязнение пастеризованного молока. Кроме того, пастеризация сахарного сиропа, приготовленного на молоке, ведет к изменению цвета молочно-сахарной смеси (побурению), а вязкость готового продукта, выработанного таким способом, во время хранения увеличивается.

**Охлаждение и кристаллизация.** Эти одновременно протекающие процессы являются обязательными операциями после сгущения молочно-сахарной смеси, что объясняется следующим. При сгущении смеси происходит концентрирование сухих веществ молока, в том числе лактозы, и уменьшение содержания воды. По окончании сгущения массовая доля лактозы составляет 11,8–12,5 %, а воды — 26–30 %. Таким образом, концентрация лактозы в водной части готового продукта («лактозное число») составляет 29,5–32,5 % и, поскольку растворимость лактозы низкая (при 20 °C в 100 г воды растворяется 16,1 г лактозы [7]), она в этих условиях находится в насыщенном состоянии и при охлаждении неизбежно будет происходить ее неуправляемая кристаллизация. Согласно классической схеме производства сгущенного молока с сахаром температура сгущенной молочно-сахарной смеси при выпуске из вакуум-выпарного аппарата составляет 50–60 °C, а при упаковывании готового продукта — (20±2) °C. Поэтому охлаждение смеси является обязательным условием. При охлаждении смеси лактоза переходит из насыщенного раствора в пересыщенный, а затем принимает кристаллическое состояние. Размеры кристаллов лактозы могут достигать 20–25 мкм и более. Продукт при этом будет иметь грубую, так называемую «песчанистую» консистенцию и при органолептической оценке характеризоваться как брак. Поэтому необходимо формировать нужную однородную консистенцию продукта, то есть без ощутимых органолептически кристаллов лактозы размером менее 10 мкм. В течение многих лет сущностью процесса кристаллизации лактозы, изучением факторов, на нее влияющих в процессе производства и хранения продукта, подбором способов и режимов ее внесения занимались ученые различных научно-исследовательских и учебных организаций. Для получения продукта с нормативно допустимыми размерами кристаллов лактозы (не более 15 мкм) необходимо направленно регулировать процесс кристаллизации на стадии охлаждения сгущенной молочно-сахарной смеси. Для обеспечения массовой кристаллизации лактозы нужного размера в качестве затравочного материала (затравки, центров кристаллизации, зародышей) в настоящее время используют мелкокристаллический рафинированный молочный сахар (лактозу) по ГОСТ 33567–2015 «Сахар молочный. Технические условия», имеющий размер кристаллов 3–4 мкм. Техника внесения затравки в сгущенную молочно-сахарную смесь зависит от способов охлаждения. Наиболее эффективно на кристаллизацию лактозы при вакуумном охлаждении действует затравка, вносимая в сухом виде. Поэтому очень важно при добавлении затравки в уже фактически готовый продукт минимизировать его микробиологическое загрязнение. Чтобы гарантировать стерильность лактозы, перед использованием ее подвергают тепловой обработке в сушильном шкафу при температуре (103±2) °C не менее часа. Подобающая предварительная обработка, выбор оптимальной температуры внесения и количества затравки позволяют обеспечить получение безопасного и качественного продукта [8,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49].

*Сухое молоко.*

**Сушка.** В производстве сухого молока сушка является второй ступенью (первая — сгущение) удаления свободной влаги из молока. Существуют различные методы удаления влаги: механические (прессование, фильтрование, центрифугирование и пр.), физико-химические (поглощение влаги теми или иными влагоемкими веществами), тепловые (испарение, выпаривание и конденсация). Широкое распространение получила тепловая сушка способами: контактным, конвективным, радиационным, акустическим, сублимационным, токами высокой чистоты, в кипящем слое и др. Применительно к сухим молочным продуктам в основном используют контактную, сублимационную и конвективную сушки [50]. При этом массовое распространение для выработки сухого молока получила распылительная сушка, основанная на принципе конвекции, позволяющая почти мгновенно получить сухой продукт со средним диаметром частиц 50 мкм за счет большой поверхности контакта мелкодиспергированных частиц сгущенного молока, полученных с помощью специального распыливающего устройства, с сушильным агентом (горячим воздухом).

Сгущенное гомогенизированное молоко с массовой долей сухих веществ 40–52 % (при выработке сухого цельного молока) или 40–46 % (при выработке сухого обезжиренного молока) и температурой не ниже 42 °C подают в сушильную башню распылительной сушильной установки.

В соответствии с типом распылительных сушильных установок и опытом их эксплуатации для получения сухого цельного молока применяют следующие режимы сушки:

- ❑ температура воздуха, поступающего в сушильную башню распылительной сушильной установки с прямоточным движением горячего воздуха и сгущенного молока от 165 до 180 °C;
- ❑ температура воздуха на выходе из сушильной башни распылительной сушильной установки с прямоточным движением горячего воздуха и сгущенного молока от 65 до 85 °C;
- ❑ температура воздуха, поступающего в сушильную башню распылительной сушильной установки с противоточным и смешанным движением горячего воздуха и сгущенного молока от 140 до 170 °C;
- ❑ температура воздуха на выходе из сушильной башни распылительной сушильной установки с противоточным и смешанным движением горячего воздуха и сгущенного молока от 65 до 80 °C.

При производстве сухого обезжиренного молока режимы сушки следующие:

- ❑ температура воздуха, поступающего в сушильную башню распылительной сушильной установки с прямоточным движением горячего воздуха и сгущенного молока от 160 до 190 °C;
- ❑ температура воздуха на выходе из сушильной башни распылительной сушильной установки с прямоточным движением горячего воздуха и сгущенного молока от 75 до 90 °C;
- ❑ температура воздуха, поступающего в сушильную башню распылительной сушильной установки с противоточным и смешанным движением горячего воздуха и сгущенного молока от 150 до 160 °C;
- ❑ температура воздуха на выходе из сушильной башни распылительной сушильной установки с противоточным и смешанным движением горячего воздуха и сгущенного молока от 65 до 75 °C.

Правильно проведенный технологический процесс позволяет получить качественное и безопасное сухое молоко, которое как ни какой другой молочный продукт широко при-

меняют в основном для промышленной переработки в производстве различной пищевой продукции. В связи с этим огромное внимание уделяется таким свойствам и показателям сухого молока, как пищевая ценность, смачиваемость, растворимость и т.д. Степень воздействия на качественные показатели сухого молока во многом зависит от температуры и продолжительности сушки. Чем меньше частицы молока находятся в потоке горячего воздуха, тем лучше его характеристики. При быстром высушивании, когда действие температуры исчисляется секундами, все составные части молока остаются из изменений. Расчеты показывают, что при поступлении в сушильную установку с противоточным движением воздуха, который нагрет до температуры 150–160 °С, мельчайшие капельки молока, по мере удаления из них влаги, мгновенно охлаждаются до температуры 41–42 °С, что обеспечивает хорошую растворимость сухого молока. Клинические испытания, проведенные в ИП РАМН, показали, что при сушке распылительным способом биологические свойства и пищевая ценность молока сохраняются. Усвояемость белков молока после сушки составляла 84,6 %, жира — 96 %, углеводов — 29,5 %. Содержание витаминов в молоке после сушки не изменяется за исключением некоего разрушения аскорбиновой кислоты, которое происходит в основном в процессе пастеризации, а не сушки [1,38].

Воздействие на молоко высоких температур в течение длительного времени приводит к увеличению количества свободного жира (жира, не защищенного оболочкой) на поверхности частиц сухого молока, что препятствует смачиванию при восстановлении и быстрому окислению продукта в процессе хранения, придавая ему салостый привкус. Кроме этого, температура входящего воздуха при сушке, скорость вращения диска (распыляющего устройства) влияют на консистенцию готового продукта. В этом случае, она характеризуется как неоднородная, с наличием пригорелых частиц (пригара). Для формирования желаемой однородной консистенции сухого молока необходимо устранение и предупреждение этого недостатка. С этой целью следует в возможно короткий срок выгружать сухое молоко из сушильной башни, применять изоляцию воздухопроводов, по которым горячий воздух поступает в зону распыления молока, а также изолировать кожух турбины, охлаждать конус распыляющего устройства. Выполнение этих рекомендаций позволяет уменьшить количество пригара в сухом молоке.

Повышение температуры входящего воздуха со 160–165 °С до 180–190 °С на прямоточных сушильных установках не влияет отрицательно на количественный и качественный состав аминокислот, количество свободного жира, количество воздуха в частичках сухого молока, смачиваемость и скорость растворения сухого продукта [1,38,51,52,53,54,55,56].

**Охлаждение.** Показатели сухого готового продукта также находятся в зависимости от правильного проведения процесса охлаждения сухого молока. Температура сухого молока, выходящего из сушильной установки, составляет 60–65 °С. Без принудительного охлаждения понижение

температуры до 20–25 °С может происходить в течение очень длительного времени (18–24 часов). Такое продолжительное воздействие высокой температуры отрицательно влияет на качество и безопасность готового продукта. Ухудшаются его растворимость, появляется свободный жир, который быстро окисляется. Кроме этого, сухое молоко нельзя упаковывать в неохлажденном виде, поскольку в процессе его нерегулируемого доохлаждения в таре, в массе продукта образуется конденсат, способствуя появлению различных органолептических, физико-химических и микробиологических пороков.

Для исключения возникновения в сухом молоке этих неблагоприятных факторов его выводят из башни сушильной установки шнеком или скребками, просеивают, после чего охлаждают на охладителях различных конструкций (в пневмотранспорте, аппаратах с виброкипящим слоем и др.) до температуры — не выше 25 °С. После чего охлажденный продукт направляют на упаковывание и дальнейшее доохлаждение в помещение с регулируемой температурой.

В связи с вышеизложенным важнейшим показателем, который непосредственно влияет на качество и безопасность сухого молока, является массовая доля влаги в нем, которая не должна превышать 5 %. Повышенное содержание (более 7 %) приводит к появлению пороков вкуса (нечистый, затхлый привкус возникает вследствие изменений в белковой фазе, при этом обнаруживаются тридеканон-2, бензальдегид, ацетофенон, дихлорбензол, аминокетофенон и другие соединения), консистенции (комкование), ухудшению физико-химических характеристик (смачиваемость, растворимость, так как образуются плохо растворимые аминосакхара). Однако имеются данные, что и чрезмерно низкое содержание влаги (менее 2,4 %) тоже негативно влияет на качество сухого молока, способствуя возникновению салостого привкуса в процессе хранения [13,38].

#### 4. Заключение

Принимая во внимание изложенное выше в части производства основных видов молочных консервов, можно сделать вывод, что получение безопасной консервированной молочной продукции является результатом комплекса эффективно осуществленных технологических операций (от получения исходного сырья до выпуска готовой продукции) с обязательным соблюдением производственных параметров и контролем критических точек. Широкое использование современных и инновационных технологических решений способствует созданию качественных и конкурентоспособных молочных консервов. При обеспечении молочно-консервной отрасли необходимым количеством качественного сырого молока, а также, используя имеющиеся в наличии отечественные производственные мощности, научно-исследовательскую и нормативно-техническую базы мирового уровня, наша страна в ближайшем будущем может полностью отказаться от импортирования молочных консервов, в первую очередь сухого цельного и обезжиренного молока.

#### 1. Introduction

One of the fundamental tasks of public authorities is to preserve and strengthen the health of the population, including by providing it with quality food products. At the same time, the most important element of a healthy diet is food safety. In Russia, this direction is also considered a priority and is based on a fundamental legal and regulatory framework. Thus, in the «Strategy for Improving the Quality of Food Products in the Russian Federation

until 2030» (RF Government Decree No. 1364-r of June 29, 2016) and TR021/2011 «On the Safety of Food Products» (hereinafter — TR TS021/2011) the term «Safety of Food Products» is defined as «the state of food products, indicating that there is no unacceptable risk, associated with adverse effects on humans and future generations». The solution of the above task among other things can be achieved through a systematic management approach that encompasses all factors in the formation of product quality and safety.

In the dairy industry of Russia the most widely used following quality and safety management systems [1,2,3,4]:

- GMP (Good Manufacturing Practice);
- HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Points);
- QMS (Quality Management System).

The widespread introduction of the above systems in the dairy industry enterprises in the process of canned products creation are guaranteed to receive enable sanitary and safe canned milk of high consumer quality.

The main types of canned milk (sterilized condensed milk, condensed milk with sugar, dried milk) contain from 28 % to 96 % of milk solids, have long shelf life, are profitable for transportation and storage. In people's nutrition, canned milk takes a significant place for a number of reasons. First, they have social significance. Taking into account the territorial peculiarities of the Russian Federation, where in some regions due to geographical and climatic conditions the development of dairy farming is difficult or economically impractical, it is not always possible to supply the population with liquid dairy products. In these regions, the population can be provided with canned dairy products either at the expense of its direct consumption, or use for

the production of almost any products on a dairy basis. Secondly, due to its high nutritional value and long shelf life, canned milk has indisputable strategic importance, since created by using them food supplies, ensure food independence, which in turn is one of the economic security component of any country [5,6,7,8].

TR TS021/2011 and TR TS033/2013 «On the Safety of Milk and Dairy Products» (hereinafter — TR TS033/2013) set safety standards for milk and dairy products, including, among other things, maximum microbiological levels and allowable limits of potentially hazardous substances content in canned milk.

Table 1 presents in unified form the permissible levels of content in canned milk the following microorganisms:

- quantity of mesophilic aerobic and facultative anaerobic microorganisms (QMAFAnM);
- coli group bacteria (CGB);
- pathogenic microorganisms, incl. bacteria of the genus *Salmonella*;
- *Staphylococcus aureus*.

In Table 2 shows the maximum limits of potentially hazardous substances (toxic elements, mycotoxins, antibiotics, pesticides, radionuclides, dioxins, melamine), the excess of which,

Table 1

Acceptable Microbiological Standards of Canned Milk Safety

| Name of the Main Types of Canned Milk                                            | QMAFAnM, CFU/cm <sup>3</sup> (g), not more than                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Volume (Mass) of the Product, cm <sup>3</sup> (g), in which are not allowed |                                                           |                              |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------|
|                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | CGB (coliforms)                                                             | pathogenic, incl. bacteria of the genus <i>Salmonella</i> | <i>Staphylococcus aureus</i> |
| Sterilized Condensed Milk                                                        | Industrial sterility requirements:<br>a) after thermostatic aging at 37 °C for 6 days, the absence of visible defects and signs of spoilage (inflation of the package, change in appearance, etc.), no change in taste and consistency;<br>b) after thermostatic aging:<br>— changes in titratable acidity are not allowed;<br>— in a microscopic preparation should not be detected the microbial cells |                                                                             |                                                           |                              |
| Condensed Milk with Sugar:<br>— in consumer packaging<br>— in shipping container | 2 × 10 <sup>4</sup><br>4 × 10 <sup>4</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1<br>1                                                                      | 25<br>25                                                  | —<br>—                       |
| Dried Milk:<br>— for direct consumption<br>— for industrial processing           | 5 × 10 <sup>4</sup><br>1 × 10 <sup>5</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 0,1<br>0,1                                                                  | 25<br>25                                                  | 1<br>1                       |

Table 2

Acceptable Levels of Potentially Hazardous Substances Content in Canned Milk

| Indicator Name                                               | Acceptable level in       |                           |                                                          |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------------------------------------|
|                                                              | sterilized condensed milk | condensed milk with sugar | dried milk                                               |
| Toxic elements, mg/kg, not more than:                        |                           |                           | (in terms of the reduced product)                        |
| — lead                                                       | 0,3                       | 0,3                       | 0,1                                                      |
| — arsenic                                                    | 0,15                      | 0,15                      | 0,05                                                     |
| — cadmium                                                    | 0,1                       | 0,1                       | 0,03                                                     |
| — mercury                                                    | 0,015                     | 0,015                     | 0,005                                                    |
| — tin (for products in a tin container)                      | 200,0                     | 200,0                     | 200,0                                                    |
| — chrome (for products in chrome tare)                       | 0,5                       | 0,5                       | 0,5                                                      |
| Mycotoxins (aflatoxin M <sub>1</sub> ), mg/kg, not more than | 0,0005                    | 0,0005                    | 0,0005                                                   |
| Antibiotics, mg/kg:                                          |                           |                           |                                                          |
| — Levomycetin                                                | Not allowed (< 0,0003)    | Not allowed (< 0,0003)    | Not allowed (< 0,0003)                                   |
| — tetracycline group                                         | Not allowed (< 0,01)      | Not allowed (< 0,01)      | Not allowed (< 0,01)                                     |
| — streptomycin                                               | Not allowed (< 0,2)       | Not allowed (< 0,2)       | Not allowed (< 0,2)                                      |
| — penicillin                                                 | Not allowed (< 0,004)     | Not allowed (< 0,004)     | Not allowed (< 0,004)                                    |
| Pesticides, mg/kg, not more than (in terms of fat):          |                           |                           | (in terms of the reduced product)                        |
| — hexachlorocyclohexane (α, β, γ-isomers)                    | 1,25                      | 1,25                      | 1,25                                                     |
| — DDT and its metabolites                                    | 1,0                       | 1,0                       | 1,0                                                      |
| Radionuclides, Bq/kg, not more than:                         |                           |                           |                                                          |
| — specific activity of cesium-137                            | 300                       | 300                       | 500                                                      |
| — specific activity of strontium-90                          | 100                       | 100                       | 200                                                      |
| Dioxins, mg/kg, not more than (in terms of fat)              | 0,000003                  | 0,000003                  | 0,000003                                                 |
| Melamine, mg/kg                                              | Not allowed (< 1,0)       | Not allowed (< 1,0)       | (in terms of the reduced product)<br>Not allowed (< 1,0) |

even for one of the groups listed, turns canned dairy products into products that absolutely pose a risk to the health of the population when it is used.

In addition to safety, which is the main characteristic of any food production, organoleptic and physicochemical indicators are considered to be integral components of quality. The following standards apply to condensed and dried milk on the territory of the member countries of the Customs Union:

- ❑ GOST 34254–2017 «Canned Milk. Sterilized Condensed Milk. Specifications»;
  - ❑ GOST 31688–2012 «Canned Milk. Milk and Cream Sweetened Condensed. Specifications»;
  - ❑ GOST 33629–2015 «Canned Milk. Dry Milk. Specifications».
- The above standards standardize the organoleptic and physi-

cochemical requirements for preserves in the ranges of low-fat, partially defatted and whole types of products. In order to facilitate the perception of the data, Table 3 and Table 4 show their main organoleptic characteristics and generalized physicochemical values, taking into account the corresponding identification values of TR TS033/2013 [9,10,11,12,13,14].

The production of canned dairy products, meeting the requirements, given in Tables 1,2,3,4, is the result of three basic factors: feedstock quality, efficiency of technological process and storage conditions.

The basis of all existing methods of preserving various food raw materials, including milk, is the regulation of biological and biochemical processes. The methods of canning are numerous and varied, but they are all based on three basic biological prin-

Table 3

Organoleptic Indicators of Canned Milk

| Indicator Name             | Milk Characteristics                                                                                                                                                                 |                                                                                                         |                                                                      |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
|                            | sterilized condensed milk                                                                                                                                                            | condensed milk with sugar                                                                               | dried milk                                                           |
| Appearance and Consistency | Homogeneous, moderately viscous liquid                                                                                                                                               | Homogeneous, viscous throughout the mass without the presence of sensible organoleptic lactose crystals | Homogeneous small dry powder                                         |
| Colour                     | White or white with a light cream color, uniform throughout the mass                                                                                                                 | White or white with a light cream color, uniform throughout the mass                                    | White or white with a light cream color, uniform throughout the mass |
| Taste and Smell            | Pure with a specific sweetish-brackish aftertaste, characteristic of condensed milk, subjected to high-temperature pasteurization, or melted milk without foreign flavors and smells | The taste is sweet, pure with a pronounced taste and smell of pasteurized milk                          | Pure, typical to pasteurized milk                                    |

Table 4

Physical and Chemical Parameters of Canned Milk

| Indicator Name                                                                | Norm for Milk             |                           |            |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|------------|
|                                                                               | sterilized condensed milk | condensed milk with sugar | dried milk |
| mass fraction of moisture,%                                                   | 75,0–80,0                 | 26,0–30,0                 | 4,0–5,0    |
| mass fraction of dry milk residue (DMR),%                                     | —                         | 26,0–28,5                 | —          |
| mass fraction of fat, %                                                       | 0,2–16,0                  | 0,2–16,0                  | 0,1–41,9   |
| mass fraction of sucrose, %                                                   | —                         | 43,5–46,0                 | —          |
| mass fraction of lactose, %                                                   | —                         | —                         | 31,5–54,0  |
| mass fraction of protein in skimmed dry milk residue (SDMR), %, not less than | 34,0                      | 34,0                      | 34,0       |
| Solubility index, cm3 of wet sediment, not more than                          | —                         | —                         | 0,2        |
| Purity group, not less than                                                   | I                         | I                         | I          |
| Acidity, °T                                                                   | 50–60                     | 48–60                     | 14–21      |
| Viscosity, Pa·s                                                               | —                         | 3–15                      | —          |
| Allowed sizes of lactose crystals, µm, not more than                          | —                         | 15                        | —          |

Table 5

Biological Basis of Milk Conservation

| Conservation Principle | Essence                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Modification  | Techniques                                                                                                                               | Additional Information with Regard to Canned Milk                                                                                                                                                                                      |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Biosis                 | Maintenance of vital processes in raw materials and products and use of their natural immunity, counteracting the development of the spoilage process                                                                                                                                                             | —             | —                                                                                                                                        | Provides a short-term preservation of dairy raw materials before processing at 24–48h (filtration, cooling, separation and other operations, aimed at maintaining bactericidal properties)                                             |
| Abiosis                | The complete cessation of all vital processes in raw materials, products and microorganisms in them                                                                                                                                                                                                               | Thermobiosis  | Milk processing at high plus temperatures                                                                                                | <b>Sterilized Condensed Milk</b><br>Sterilization in the package or in the stream                                                                                                                                                      |
| Anabiosis              | The state of bacteria, in which vital processes are rapidly slowed down and suppressed by using physical, chemical and biological factors, under the influence of which microorganisms are brought into anabiotic state, as a result of which the vital processes in raw materials and products, as a rule, cease | Osmoanabiosis | Increasing the osmotic pressure at the solution-microbial cell boundary due to the use of osmotically active substances                  | <b>Condensed Milk with Sugar</b><br>Sucrose is used as an osmotically active substance. An important condition for good product stability is the initial low seeding of raw materials. Usually used in combination with heat treatment |
|                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Xeroanabiosis | The removal of water from the product by drying, which leads to plasmolysis of the microbial cell due to the osmotic release of moisture | <b>Dried Milk</b><br>Drying using different types of dryers                                                                                                                                                                            |



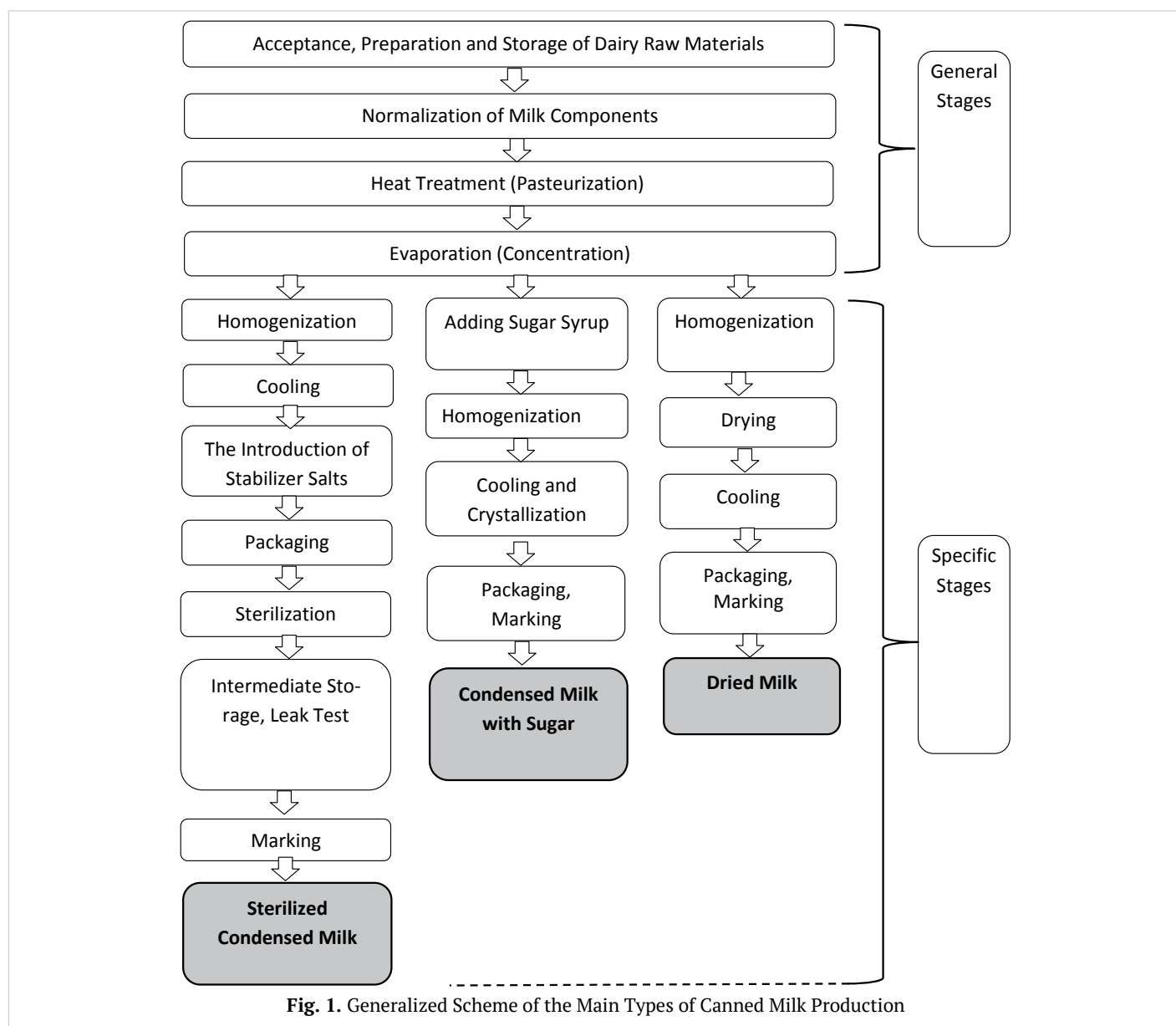


Fig. 1. Generalized Scheme of the Main Types of Canned Milk Production

ciples: biosis, anabiosis and abiosis. None of these principles can be implemented in its pure form in the practice of dairy canning. In general, the use of any one method of conservation is accompanied by the application of other principles [1,6,7]. In Table 5 lists the principles of conservation and their modification with respect to the main types of canned milk.

Technological methods used in preserving milk in various ways, largely determine the quality and safety of the finished product. Thanks to special technological approaches (sterilization, addition of osmotically active substances, drying), canned milk can retain its original properties for a long time. The process of preserving milk by any technological scheme is a complex effect of various mechanical and thermal factors in relation to raw milk. On obtaining the sanitary-safe finished canned product of any type affects all applicable process steps, starting from the acceptance of raw milk and then all the stages of technological process up to the product sale to consumers [8,15,16].

Technological operations, that make up the scheme for the production of the main types of canned milk, can be divided into two groups: general (including all types in the obtaining technology) and specific (inherent to a specific kind). A generalized scheme of obtaining technology for canned milk is shown in Fig. 1.

The scheme, shown in Figure 1, is of a fundamental nature. Depending on the specific production conditions, associated with hardware, technological features, etc., the sequence of both general and specific technological stages can be changed. In particular, this concerns the homogenization and introduction of stabilizer salts. The obligatory operation is the concentration of milk solids by partial removal of moisture in vacuum evaporators, followed by sterilization or the creation of a high osmotic pressure, or by drying condensed milk.

Further successively examined the effectiveness of the impact of each transaction technology for production of canned milk in the finished product safety. It should be noted that the technological methods, used in the production of traditional canned dairy products, have a greater impact on microbiological safety and only partly or indirectly on reducing the level of potentially hazardous substances in finished products.

## 2. General Stages

Acceptance, preparation and storage of dairy raw materials. Quality raw milk is a prerequisite for the production of high-quality, safe and stable in storage canned milk. By the quality of raw milk in the production of canned milk imply its safety, chemical composition, physical properties, the ratio of individual components, sanitary and organoleptic characteristics, and

in some cases its ability to not coagulate under the influence of heat in certain high ranges [17,18,19,20].

The safety of raw milk (permissible levels of potentially hazardous substances, microorganisms and somatic cells) is regulated by TR TS021/2011 and TR TS033/2013. In addition, there are two standards for raw milk on the territory of the Russian Federation: GOST R52054–2003 «Natural Cow Milk — Raw Materials. Technical Conditions» and GOST 31449–2013 «Raw Cow Milk. Technical Conditions» [21,22].

The production of canned milk from milk, meeting the specified standards, is allowed only under the following conditions:

- ❑ lack of fodder flavor and smell;
- ❑ values of titratable acidity should not exceed 19 °T for sterilized condensed milk; for condensed milk with sugar from 16 °T to 20 °T; for dried milk not more than 18 °T;
- ❑ thermal stability of the alcohol sample for sterilized condensed milk — not lower than Group IV.

The composition and properties of the main components of raw milk depend on the breed of cattle, breeding, feeding animals, etc., are subject to significant seasonal fluctuations and affect on the processing properties of processed milk and on the quality of the finished product [1,20,23,24].

In accordance with TR TS033/2013, raw milk after milking should be cleaned and cooled to a temperature of  $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$  for no more than 2 hours. It is allowed to store it before the beginning of industrial processing (including the period of storage of raw milk, used for separation) at a temperature  $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$  not more than 36 hours, including the time of transportation. That is, for raw milk, the period between the end of milking and the beginning of the technological process at the enterprise is allowed up to one and a half days. During this period, raw and refrigerated milk stored in farms, further transported to a processing enterprise and an intermediate reservation after the acceptance, take place microbiological and enzymatic processes, generally negatively affecting on the safety of milk. These processes are mostly associated with the action of enzymes — protein substances, produced in animal tissues and by microorganisms. Of the numerous enzymes present in milk, a significant negative role belongs to lipases and proteases, the appearance of which may have a native (true) or bacterial (microbial) origin.

Native enzymes are found in the blood and parenchyma of the mammary gland of cows, participate in the secretory process in the udder and are excreted with milk during milking. The number of native enzymes in healthy cows with normal high-grade feeding is almost constant.

Bacterial enzymes enter the milk due to infection of the mammary gland or the vital activity of microorganisms, falling into the milk from the air, from milking equipment, storage tanks, from the hands, etc., that is, the amount and activity of microbial enzymes depend primarily on the hygienic conditions of obtaining milk.

The action of native and bacterial lipases in milk and canned milk is the formation of free fatty low-molecular acids, mono- and diglycerides, an increase in the acidity of milk fat. These processes can not be eliminated by cooling raw milk, and the products of lipolysis, which flows in raw milk, can not be removed by any technological methods. The activity of native lipase can be reduced and completely inactivated only by pre-pasteurization of raw milk as soon as possible after milking [1].

Native and bacterial proteases are catalyzing the hydrolysis of peptide bonds of milk proteins and their decay products. The inactivation temperature of native lipase is about  $70^\circ\text{C}$ .

Thus, the only possible and quite accessible ways of preventing the negative effects of lipase and protease are gentle treatment of raw milk, its timely pre-pasteurization, prevention of repeated infection with microflora after pasteurization, careful

observance of the sanitary and hygienic conditions for obtaining milk and its primary processing.

It should be noted as a positive factor for canned milk that in TR TS033/2013 provided a preliminary heat treatment of raw milk in cases when its acidity is between 19 to  $21^\circ\text{T}$ , the duration of storage without refrigeration than 6 hours; the duration of its transportation exceeds the permissible period of storage, but not more than by a quarter.

Considering the above, in order to obtain high quality and stable milk preserves, it is necessary to slow down or stop microbiological, enzymatic and physicochemical processes in raw milk as soon as possible after milking. This can be achieved by preliminary heat treatment of raw milk, which stabilizes its original properties. Ideally, if this operation can be performed immediately after milking on farms or in the ground-up plants at a temperature of  $(72 \pm 2)^\circ\text{C}$  according to the following scheme: cleaning, pasteurization, cooling to temperature  $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$  and delivery to milk canning enterprise. If this is difficult, then it is necessary to pasteurize the milk in a dairy factory immediately after its acceptance and store the purified, pasteurized, chilled milk before processing for canned milk. This contributes not only to the rational organization of the plant (accumulate raw materials per day and always begin its processing strictly at the beginning of the morning shift), but also to improve the hygiene culture of production, thereby ensuring the stability of obtaining quality and safe finished products. In any case, it is preferable to store not raw but pre-pasteurized milk.

As noted above, the storage of raw milk at low positive temperatures, it is still undesirable biochemical processes take place, adversely affecting on the quality and safety which are even more exacerbated during storage of raw milk over 12 hours. This leads to a deterioration in the indicators of finished products, namely: increases the viscosity of condensed full-cream milk with sugar and condensed sterilized milk, decreases the solubility of dried milk and the recoverability of the condensed milk. It is especially undesirable to increase the acidity of raw milk intended for the production of condensed sterilized milk, since as a result of the action of lactic acid on the caseinate-calcium-phosphate complex, milk becomes not heat-resistant and it is impossible to obtain a high-quality sterilized product from it. Furthermore, there is a violation of the salt balance in milk, activated lipolysis and proteolysis processes, there is an intensive development of psychotropic microorganisms with proteolytic activity, from the protein micelle partially allocated phosphorus, calcium and soluble  $\beta$ -casein, accumulated free fatty acids, partially occurs protein hydrolysis, violated membranes of fat globules, micelles of casein acquire a soft, jelly-like condition. As a result, there are vices of almost all of the organoleptic characteristics that can result in poor quality and the unsafe of canned milk.

The scientific research works of the All-Russian Research Institute of the Dairy Industry and practical approbation of the results, obtained at the plant, has proved that storing pasteurized chilled milk before processing into canned milk contributes not only to preserving and improving its thermal stability, which is especially important when producing sterilized condensed milk, but also stabilizing the properties of milk fat, which is essential for getting quality dried milk. In pasteurized milk is the increased fat resistance to oxidation is due to the inactivation of lipolytic enzymes, the destruction of microflora with lipolytic activity during the preliminary heat treatment.

Therefore, one of the ways to preserve milk for the production of high-quality and safe products from a long shelf life is pre-pasteurization of milk at a temperature of  $(72 \pm 2)^\circ\text{C}$  immediately after the suppliers accession, followed by cooling to a temperature  $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$  and storage in this condition before processing. Further processing of pasteurized chilled milk must be

carried out with the use of regulated heat treatment regimes in accordance with the technology of obtaining a specific type of canned milk. The operation of preliminary pasteurization of raw milk is additional in the production of canned food and in no case excludes the mandatory heat treatment of milk before its concentration [1,21,25,26].

An equally important technological operation for the production of any safe dairy product is a mechanical treatment — the purification of raw milk from foreign solid inclusions and contamination of biological origin. Raw milk is cleaned both in a cold and in a warmed state. Cleaning of cold milk is effective if its acidity is not above 18 °T, and the number of microorganisms does not exceed  $5 \cdot 10^5$  CFU/cm<sup>3</sup>. Preferably, centrifugal cleaning of milk is carried out at a temperature of 40–45 °C. At the same time, not only mechanical impurities, but also bacterial cells and coagulated protein particles are removed from the milk. However, centrifugal cleaning on milk separators can not achieve complete removal of bacterial cells from milk due to their small size (0.5–8 µm). For this purpose, special centrifuges are used, that is, the process of bacto-fugation is carried out. The treatment of raw milk in bacterial separators (bactofugas) at a temperature of (70±5) °C ensures the effective removal of up to 99.9% of microorganisms from it, including the complete removal of the *E. coli* and 90% of the entire spore microflora [1,27,28,29,30,31].

Nevertheless, in order to achieve regulated indicators for bacterial contamination, bacto-fugation should be used in combination with pasteurization. This method of cleaning is very promising for the production of canned milk.

Except raw milk for the production of canned milk, the following milk raw materials are used:

- ❑ pasteurized cow milk — raw material in accordance with GOST 32922–2014;
- ❑ cream — raw material in accordance with GOST R53435–2009, GOST 34355–2017;
- ❑ skimmed milk — raw material in accordance with GOST 31658–2012;
- ❑ condensed milk — raw material in accordance with GOST R53948–2010, GOST 34312–2017.

It should be noted as a positive fact that the requirements for all the above types of dairy raw materials are normalized by national or interstate standards. This is an important factor in obtaining high-quality and safe of finished products [25,32,33].

Another important factor in improving the efficiency of canned milk technology is the quality and safety of drinking water, which is used for the preparation of salts stabilizer solutions and sugar syrup. In this connection, the processes of preparation and purification of drinking water deserve special attention [34, 35].

*Milk components normalization.* This stage of the technological process is used to regulate the content and the ratio of the constituent parts of milk to produce finished products with indicators, corresponding to normative or technical documentation. Since raw milk, entering dairy plants, has differences in nutrient composition, but within the limits of the standards acting on it, the normalization of milk in the production of canned milk is necessary to ensure the production of standard products. Besides, the normalization provides for more economical use of raw and materials, contributes to lower costs for raw materials, steam, water, electricity, cold, and most importantly, from a security standpoint, it eliminates the standardization operation of the finished product, which transfer the product's assignment from «for direct consumption» in «only for industrial processing». Normalization is carried out by removing from milk or adding to it its constituent parts in order to reduce or increase the values of the mass fraction of fat, protein, dry substances. Separating is used for this purpose, which allows to obtain skimmed

milk, cream or normalized milk. As a rule, separation, as well as purification of raw milk, is carried out at a temperature of 40–45 °C. Separation at a higher temperature (60–85 °C) is accompanied by the accumulation of a large amount of separator mucus, strong cream frothing and skimmed milk. The process of separation is associated with certain mechanical effects, including on the envelope of fat globules. Separation leads to an increase in the amount of destabilized fat: if in raw milk the mass fraction of destabilized fat from the total amount of fat is from 1 to 2.5 %, then after separation, depending on its fat content, this figure increases to 5–9% [1].

The specific of canned milk technology is the concentration of milk solids by evaporation and drying it. As a result, in the product unit of volume or mass, the total content of dry substance and each of its constituent parts multiplies equally. In this regard, during normalization, the same ratio between fat and milk solids non-fat (MSNF), as well as between protein and MSNF, which is regulated for the finished product, should be achieved. The classic way of normalization is to mix the original milk with skim milk or cream, obtained during separation, in ratios determined on the basis of material balance. Errors in the calculations can have negative consequences, lead to poor quality and unsafe of canned milk, for example, with increased mass fraction of moisture or a reduced content of sucrose, which will cause microbiological deterioration of products during storage [6,7,36].

*Heat treatment (pasteurization).* The purpose of this technology stage of obtaining canned milk is destruction of microflora and inactivation of enzymes, which adversely affect on the quality and safety of the finished product. In the dairy industry, there are various kinds of heat treatment:

- ❑ prolonged at low temperature;
- ❑ short-term at medium temperature;
- ❑ instantaneous at high temperature.

The effectiveness of these types of heat treatment in terms of eliminating undesirable microflora is almost the same, but the temperature regimes used, for example, in the production of rich milk products or cheeses, are unacceptable in the production of condensed canned milk and dried milk, as they do not ensure the inactivation of lipase and protease. Therefore, in the production of canned milk it is necessary to apply only high heating temperatures (more than 90 °C). With such heat treatment not only pathogenic microorganisms are destroyed, but also a significant part of the total microflora of milk, including lipolytic and proteolytic.

High-temperature pasteurization, destroying or suppressing the activity of enzymes, allows to exclude the appearance in canned organoleptic defects, caused by lipolysis and proteolysis. Studies, conducted in All-Russian Research Institute of Dairy Industry proved that in the production of canned milk it is necessary to apply only high heating temperatures — (95±2) °C and higher (107±2) °C without aging [1,8].

Pasteurization of milk is inevitably accompanied by changes in its constituent parts (proteins and mineral salts). The important quality indicators of canned food depend on the amount and ratio of protein fractions and salt balance in milk: thermal stability (for sterilized condensed milk), viscosity (for condensed milk with sugar), solubility (for dried milk). Also, some structural changes in fat globule envelopes are inevitable. Therefore, to ensure the stability of fat emulsion, in addition to minimizing the mechanical effect on the dispersed phase of milk, it is necessary to choose the correct heat treatment regimes. Prolonged aging of milk at high temperatures can cause significant denaturation of structural proteins of fat globule membranes and a violation of their integrity. Which would entail a deterioration of canned milk quality indicators. To avoid this, additional dispersion of fat is used by homogenization [24,37].

In the production of sterilized condensed milk, as indicated earlier, heat treatment promotes an increase in the thermal stability of milk when it is sterilized, which is due to the amount and ratio of mineral components and the state of the protein fraction, that is controlled by the alcohol sample. However, it is not always sufficient to test thermal stability only on an alcohol sample. It is desirable to additionally control salt balance in milk, using phosphate and calcium samples, which are also characterize the milk thermal stability.

When producing condensed milk with sugar, it is necessary to take into account the effect of the temperature treatment of milk on the finished product consistency, which in turn depends on the properties of raw milk, that change throughout the year. Long-term studies of the All-Russian Research Institute of Dairy Industry have shown that seasonality has a noticeable effect on the following properties of milk: the casein dispersion, the composition and ratio of casein fractions and fractions of whey proteins, the minerals amount and ratio, the denaturation degree of proteins complexing during heat treatment, heat resistance, lipids properties, fatty acid and group composition of lipids, vitamin composition. The specified changes essentially influence on the technological properties of milk at its processing, and consequently, on indicators of canned food quality. At all temperatures of heat treatment (from 75 to 130 °C), the viscosity of the condensed rich milk with sugar, produced in the summer, is up to 2–3 times higher than the viscosity of the products, produced in winter, but is within the requirements of the standard (from 3 to 15 Pa·s). The exception is a summer product with the use of a pasteurization temperature of 95 °C. Its viscosity at storage exceeds 15 Pa·s, which does not comply with the standardized range. Increased viscosity in this case is due to seasonal changes in the properties of milk protein-raw materials. To improve the consistency of the product during this period, it is possible to increase the heat treatment regimes up to 105–130 °C. It is economically most expedient to apply a heat treatment temperature of 105–107 °C [1,6,7,8].

When producing dry milk, the temperature regimes of pasteurization of normalized milk before evaporation affect on the quality of the finished product and its safety. The quality of dry rich milk, as well as condensed rich milk with sugar, is due to the degree of denaturation of proteins and the inactivation of lipolytic and proteolytic enzymes during pasteurization. Thermal treatment conditions depend on the solubility of dried milk and its resistance to oxidative deterioration. The most favorable is the temperature of pasteurization 90–95 °C without exposure. Pasteurization at a temperature of 95 °C promotes an increase in the activity of sulfhydryl groups (S-H), which have antioxidant properties. However, as a result of milk pasteurization at a high temperature, occurs the denaturation of whey proteins, which worsens the solubility of dry rich milk. To improve the solubility of dried milk by reducing the amount of insoluble residue in it, it is recommended to centrifugally clean not only raw, but also pasteurized milk. Due to such an operation amount of insoluble precipitate in the product is reduced by half, the solubility of powdered milk is increased by 5 %. The product quality indicators are significantly improved, which contributes to the expansion of the use of dried milk. Therefore, in order to improve the quality and firmness of dried rich milk during storage, it is necessary to apply a pasteurization temperature of at least 95 °C and centrifugal purification of pasteurized milk. Furthermore, as noted above, to improve the performance of powdered milk is recommended to use of pre-pasteurization. The modes of pasteurization in the production of dry skim milk are the same as for the rich. In foreign practice, other regimes are used and produce dried milk of various classes of heat treatment: low-temperature, moderately-temperature and high-temperature.

Depending on the class of heat treatment, dried milk can be purposefully used for the production of not only different dairy products, but also widely used in the production of many types of food products. Currently, for the first time in dairy practice in GOST 34255–2017 «Canned Milk. Dried Milk for the Production of Baby Food» included the indicator «Heat Treatment Class» with a norm not less than 4.5 UMSPN (mg/g of product), where UMSPN is the undenatured whey protein nitrogen concentration. This value corresponds to moderately heat treatment of milk [1,6,7,8,9,38].

*Evaporation (concentration).* In the canned milk production, one of the main operations of the technological process is the evaporation of milk, consisting in concentrating the pasteurized milk without dividing its dry residue into its constituent parts. This ensures a fairly complete properties preservation of natural milk after the canned food restoration by adding water. Vacuum evaporators are used for milk evaporation.. Milk evaporation (concentration) in these devices is the removal of free water in the vapor state. By the multiplicity of concentration, canned milk is divided into condensed (concentrating in 2.2–2.5 times) and dry (concentrating in 8–10 times). When evaporating, the composition of pasteurized milk acquires conformity with standardized norms. Depending on the type of preparation required of canned milk, the evaporation is carried out to varying degrees. In the production of condensed sterilized milk, the mass fraction of milk solids is adjusted to 25.5–28.5 %, dried milk to 48–50 %, and to obtain condensed milk with sugar, the content of milk and sugar solids is up to 72–74 %.

The quality and safety of the finished product fully depends on the correctness of the pasteurized milk evaporation process. When evaporating in a vacuum apparatus, together with water vapor and gases, part of the low-molecular fatty acids (15 % of the initial amount), unwanted feed smells or other origin, are removed. However, some of the native aromatic substances are removed, acidity and viscosity are increased, most of the ionized calcium and magnesium are transferred to the bound state, the molecular weight of the casein particles in the evaporated mixture with 30 % solids content is increased fourfold, and from 42 % – seven times.

With increasing of dry substances concentration, the thermal stability of condensed milk decreases. This dependence has a linear character with respect to the heating temperature and a logarithmic relationship with respect to the evaporation duration [1,6,7,8].

Regardless of the evaporation ratio, the fat remains in the emulsion state. Fat balls come together, but not connected. Fat concentration during evaporation increases the viscosity of the condensed product, but if fat emulsion does not previously destabilized during processing of raw milk from acceptance to evaporating inclusive, does not lead to the formation of a fat phase new structure [37].

In the production of sterilized condensed milk using vacuum devices of the circulation type, the evaporation should be completed when dry matter reaches 25.5–26.0 %, the density at 20 °C should be in the range of 1061–1063 kg/cm<sup>3</sup>. When using three-hull installations with a falling film, the evaporation temperature of milk should not exceed 78–80 °C in the first case, 65–67 °C in the second one, and 48–56 °C in the third.

In the production of condensed milk with sugar, the evaporating process occurs at one time with the introduction of sugar into the vacuum apparatus in the form of an aqueous solution. This technological process operation will be described below in describing the specific stage of sugar syrup preparation and introduction into the condensed mixture. The boiling point of milk in the circulation vacuum-evaporator during the whole evaporating process should be as low as possible and not exceed:



- ❑ for single-hull vacuum evaporators in the middle of cooking from 54 °C to 58 °C and at the end — from 60 °C to 64 °C;
- ❑ for double-hull vacuum evaporators from 70 °C to 80 °C in the first casing and from 50 °C to 54 °C in the second casing. Depending on cooling method, the evaporating is terminated at the following values of the moisture mass fraction in the milk-sugar mixture:
  - ❑ when cooled by self-vaporization in vacuum crystallizers, 29–34 % (depending on the type of condensed milk with sugar), taking into account the additional vaporization of moisture upon cooling in a vacuum crystallizer (when the temperature of the mixture is lowered by 10 °C, about 1 % of moisture evaporates);
  - ❑ upon cooling by heat exchange — 26.5–30.0 % (depending on the condensed milk with sugar type).

In the production of dry milk, the evaporation degree affects on the particle size of the finished product, which determines its solubility and wet ability. With an increase in the degree of evaporation, the particles of dry milk grow larger, and, conversely, if the degree of concentration is insufficient, the particles of dry milk will be small, containing a lot of air. Such a product will have a large contact surface with air, which determines the oxidative damage of dried rich milk during storage. The increase of dry substances in condensed milk from 30 to 48 % ensures a reduction in the number of particles of the smallest fraction of dry milk by half, and the volume is more than ten times, which has a positive effect on the quality of the finished product and its storage stability. With excessive milk evaporating, the resulting dry product is slowly cools down, which can worsen its microbiological indices, quickly cracks, it displays a salty and rancid aftertaste.

The optimum evaporation degree of milk in the circulation apparatus is 43–48 % with a concentrating time of 50 minutes. In apparatus, working on the principle of falling film, the optimum degree of evaporation is 52–54 % with a concentrating time of 3 to 5 minutes. Under such conditions, the content of large particles (30–60 μm) in dry milk exceeds 50 %. Wet ability of this product is better, and the air content in dry milk is less (18–20 %) [1,8,38].

### 3. Specific Stages

*Homogenization.* Since homogenization can be applied at various stages of the technological process, including before pasteurization, it can also be attributed to the main stages of the canned milk technology.

Homogenization is the most powerful technological factor, affecting on the quality of the finished product, which forms its homogeneity (for condensed canned goods) and the stability of the fat phase (for dry canned goods). In addition, this technological stage contributes to a decrease in the content of nitrates and nitrites in milk (if their presence was documented). In the process of milk homogenization from fat globules, there is a release of enzyme-xanthine oxidase, which has nitrate reductase and nitrite reductase activity. This enzyme restores nitrates and nitrites to ammonia, which easily melt away in subsequent processing steps.

In production of sterilized condensed milk the following modes of homogenization are used: temperature 65–76 °C and total pressure (18±1) MPa, including in the second stage (3,0±0,5) MPa.

In the production of condensed milk with sugar (except for fat-free milk), homogenization is carried out at a temperature of 55–80 °C and the following pressure for:

- ❑ single-stage homogenizer — 7–15 MPa;
- ❑ two-stage homogenizer — in the first stage 7–15 MPa, in the second stage (3,0 ± 0,5) MPa.

To reduce the mass fraction of free fat in dried milk, the condensed milk is homogenized at the temperature from which it leaves the vacuum evaporator (but not below 45 °C) and the pressure on:

- ❑ single-stage homogenizer — (10 ± 3) MPa;
- ❑ two-stage homogenizer — in the first stage (10±3) MPa, in the second stage (3,0±0,5) MPa [8,38].

*Sterilized condensed milk.*

*Sterilization.* This is the main specific operation of the technological process in the condensed sterilized milk production. Sterilization destroys the vegetative and partially spore microflora, which protects the product from spoilage for a long time. In addition, sterilization significantly reduces the content of antibiotics. After such heat treatment, the milk remains in the 45–50 % of their initial value, while, for example, only of a minor failure occurs during pasteurization, and the majority (80–92 %) in milk is retained. To date, thermal sterilization is used on an industrial scale. In this case, the range of applied temperatures is in the limit from 107 to 140 °C with exposure from several seconds to tens of minutes. Taking into account the mechanism of energy input to the product and the way to ensure the resultant biological principle (abiosis), sterilization can be introduced into the technology of obtaining practically any sterilized canned products in two ways:

- ❑ the first — the product is sterilized after preliminary processing, after which it is packed under strict aseptic conditions;
- ❑ the second — the product after preliminary processing is packed in a consumer container and sterilized in it.

Advantages of the first technology: a less prolonged thermal impact (as a consequence — minimal signs of quality loss), a wider range of possible consumer packaging, relatively less energy.

Disadvantages of the first technology: the high cost of new equipment and its inadequate prevalence in the territory of the Russian Federation.

Advantages of the second technology: the availability of universal equipment, designed for products sterilization in different types of packaging, and its prevalence in enterprises, higher efficiency of preservation.

Disadvantages of the second technology: more severe regimes of thermal temporary exposure, and as a consequence, the specific organoleptic properties manifestation.

In the case of sterilized condensed (concentrated) milk in our country, both versions of the technology for its production are used. But in view of various circumstances (the equipment of milk-canning combines with continuous hydrostatic or rotary type sterilizers, in the 60–80s of the last century, the lack of specialized packaging, etc.) the second technology still has the widest distribution, that is, condensed (concentrated) milk packed in metal cans (tin) No. 7 is subjected to sterilization [8].

In any production option, the condensed milk is subjected to high temperatures. If it does not have sufficient thermal stability, then in the finished product will appear flakes of protein, it will gelling or coagulate, that is, on the organoleptic indicators will not match the standard. Therefore, for the production of quality sterilized condensed milk, the raw materials are carefully selected, checking its thermal stability. Long-term studies of the milk thermal stability in raw material zones, that provide canned milk enterprises with raw milk, showed, that 60–70 % of incoming milk can be processed annually for condensed milk, in summer (July, August) and early autumn (September) and only 30–40 % in the remaining months of the year. This situation can not satisfy the needs of industry and consumers. In this regard, it is necessary to have milk, suitable for production of sterilized product throughout the whole year. To this end, it is necessary to carry out a directed formation of its properties: purify raw milk,

pre-pasteurize, cool and store until processed in a pasteurized and chilled form. But this is not enough. The process of milk evaporating before sterilization, even if the milk was prepared or formed by heat-resistant, is almost always accompanied by a violation of salt balance. In general, there are changes in protein substances and mineral composition, since all components of milk are concentrated in 2.2–2.5 times. Condensed milk with a disturbed salts balance, changed properties and increased protein content will not survive under sterilization regimes, coagulate and will be a substandard and sometimes unsafe product under certain circumstances. Restoration of the balance is achieved by adding salts-stabilizers. In accordance with the current GOST R54666–2011 and the draft interstate standard, the following salts are allowed:

- ❑ sodium citrate (E331i, E331iii), potassium citrate (E332ii, E332iii);
- ❑ sodium phosphate (E339i, E339ii, E339iii), potassium phosphate (E340i, E340ii, E340iii);
- ❑ sodium pyrophosphate (E450i, E450ii, E450iii), potassium pyrophosphate (E450v);
- ❑ sodium triphosphate (E451i), potassium triphosphate (E451ii);
- ❑ sodium polyphosphate (E452i), potassium polyphosphate (E452ii).

All of the above food additives are allowed for use as stabilizers TR TS029/2012 «Safety Requirements for Food Additives, Flavors and Technological Process Aids» (hereinafter — TR TS029/2012).

Although each dairy enterprise has a relatively stable raw material zone, but the composition of incoming raw milk is constantly changing under the influence of many factors (the period of the year, the conditions of feeding, etc.). As a result, the company's laboratory is working on the selection of stabilizer salts, taking into account the salt composition of the original milk in order to increase the condensed milk thermal stability during sterilization. The mass fraction of the added salt-stabilizer is determined from the results of condensed milk samples sterilization with different mass fractions of salt. Based on the obtained results, calculated the total mass of the added to the condensed milk salt before sterilization. Before condensed milk packing the, carried out a trial sterilization of its samples from each cooking. Condensed milk, which has survived in trial sterilization, is sent for bottling.

The intensity of milk protein and mineral substances interaction, stabilized by salt, depends significantly on the time of application of the salt-stabilizer and on the duration of its interaction with milk caseinate-calcium-phosphate complex. Directing condensed milk with salts-stabilizers for sterilization immediately after application or after 2–3 hours of exposure is not recommended, especially if the product is produced in late autumn or early spring periods, as it can occur significant deterioration in consistency — excessive evaporating until the formation of a mushy masses. The product has a minimum viscosity when keeping the condensed milk with any salts-stabilizers until sterilization for 6 hours (range 5–7 hours). Subsequent aging of the condensed stabilized milk leads to the reverse phenomena, that is, with an increase in exposure over 7 hours, the viscosity of the product increases again. This pattern is manifested by the addition of various salts and their mixtures, regardless of the type and amount of introduced salt. When adding salts-stabilizers into pasteurized milk before evaporating, this regularity is manifested under the condition, that the total duration of milk with salt interaction before sterilization, covering pasteurization, evaporation, homogenization, cooling, is at least 4 and not more than 7 hours. Salts-stabilizers are introduced in the form of a 10–25 % of aqueous solution [1,8,39].

To achieve the necessary sterilization effect, the condensed milk is sterilized in a tin No. 7 at a temperature of 116–118 °C with an exposure time of 15–17 minutes. This regime slightly changes the organoleptic characteristics of the finished product. The color can vary from white with a cream shade (before sterilization) to cream (after), there is a taste of melted milk and a slight deposit of protein on the inside of the cans. Along with these changes, there is an increase in acidity, to some extent, vitamins are destroyed, observed chemical changes in milk sugar and protein fractions. The use of «softened» sterilization regimes makes it possible to produce a product with improved organoleptic and physicochemical parameters. However, a decrease in temperature and a reduction in the time of its exposure can cause negative changes in the product due to the preservation of the residual microflora and its development during the storage of the product. Special drugs that have antibiotic properties are used to reduce the temperature of sterilization. In the world practice and until recently in our country for this purpose was used nisin (E234) — a drug of vital activity of a certain group of lactic acid bacteria *Streptococcus Lactic*. Nisin is not used in medicine, because it can't be injected into the human body, either intravenously, intramuscularly or orally, due to its specific characteristics. Applying nisin simultaneously with heat treatment, it is possible to effectively influence on spore-forming bacteria under milder regimes, which in turn promotes more complete preservation of nutrients. In accordance with RF TR CU029/2012 nisin is related to preservatives and allowed only for producing semolina puddings, mature and processed cheese, cottage cheese and cream cheese «mascarpone» type, pasteurized liquid egg products. In this connection, the use of nisin for the production of sterilized condensed milk is prohibited.

#### *Condensed milk with sugar.*

*Sugar syrup adding.* As described above, sugar in the production of canned milk is used to create a preservative effect by increasing the osmotic pressure in the product (more than 16 MPa). GOST 33222–2015 «White Sugar. Technical Conditions» (instead of GOST 31895–2012) normalizes the requirements for various types of sugar: crystalline, lump, sugar powder. In the production of condensed milk with sugar, is used crystalline sugar with a chromaticity of no more than 0.8 conventional units, which corresponds to 104 units of optical density, and reducing substances (in terms of dry matter) not more than 0.05 % of the mass fraction. These requirements in accordance with GOST 33222–2015 meet the white sugar categories extra, TS1 and TS2. Taking into account the economic component, it is advisable to use on an industrial scale sugar of the TS2 category, which has the following main characteristics: white color, homogeneous loose consistency, sweet taste, sucrose mass fraction not less than 99.7 %, mass fraction of moisture not more than 0.12 % the proportion of reducing substances (in terms of dry matter) is not more than 0.04 %, the color in the solution is not more than 104 units of optical density.

Arrived at the canned milk enterprise sugar, to avoid moisture and increase the amount of reducing substances in it, as well as the evolution of microorganisms, should be stored in a dry, well ventilated room with a relative humidity of not more than 70 %. Humidification of sugar leads to the appearance of various defects: loss of flowability, the presence of lumps, changes in taste, smell, color, the formation and accumulation of reducing substances, melanoidins, change in color. This creates favorable conditions for the life and growth of microorganisms, which in turn can cause microbiological damage in the sugar, for example, mucus (*Leuconostoc dextranicum*, *Leuconostoc mesenteroides*), flat acid spoilage (thermophilic spore-forming bacteria), molding (*Catenularia Fuliginea*), mold formation (yeast genus *Zygosaccharomyces*). It should be noted that sugar is the

main source of thermophilic anaerobic microorganisms entering the canned product (their spores possess exceptionally high thermal stability and are preserved even during sterilization), as well as yeasts and molds, which are distributed by the enterprise through air streams, production utensils, clothes and hands of the personnel. In this regard, the sugar warehouse and the room where it is heat-treated (the preparation of sugar syrup) must be isolated from the production facilities of the enterprise in order to exclude the possibility of their microbiological contamination [8,40].

In this regard, the sugar warehouse and the room where it is heat-treated (the preparation of sugar syrup) must be isolated from the production facilities of the enterprise in order to exclude the possibility of their microbiological contamination [8,40]. The optimal value for rich condensed milk with sugar is the norm of 62.5–63.5%, which corresponds to a mass fraction of sucrose in the finished product of at least 43.5% [6,7].

Sugar is added to the condensed milk in the aqueous solution form of 60–70%. Sugar syrup is subjected to effective heat treatment at a temperature of 103–106 °C (boiling point) and purification from mechanical impurities. To avoid inversion of sucrose, the extract of sugar syrup should not exceed 20 minutes from the beginning of the boil until carrying into the vacuum evaporator. The temperature of sugar syrup when applied to a vacuum evaporator should be (80±5) °C. In a single-hull vacuum evaporator, the first half of the mass of pasteurized milk is served without syrup. The syrup is added together with the second half of the milk, but not later than 15 minutes before the end of the evaporating process. If add it later it will give to the finished product a taste of sugar syrup, which is often described as fodder. In a double-hull vacuum-evaporator apparatus, the sugar syrup adds simultaneously with the pasteurized mixture. In order to avoid the curdling of the pasteurized mixture, it is necessary to apply the syrup gradually, in small portions.

The above methods of introducing sugar is the most common. But other methods are also permitted, for example, sugar application and its dissolution directly in normalized milk at a temperature of (80±5) °C, with a pasteurization temperature not lower than 105 °C. Although this method is more economical (it does not require additional heat costs for evaporation of moisture, added with syrup, it reduces the duration of the evaporating process) and avoids the taste of sugar syrup in the finished product, but secondary can occur bacterial contamination of the pasteurized milk. Besides, sugar syrup pasteurization, cooked on milk, leads to a discolouration of milk and sugar mixture (by drilling), and the viscosity of the finished product, produced in this way, increases during storage.

*Cooling and crystallization.* These processes are simultaneously occurring operations required after evaporating, which is explained as follows. When the mixture is evaporating, the concentration of milk solids, including lactose, is concentrated, and the water content decreases. At the end of the condensation, the mass fraction of lactose is 11.8–12.5%, and water — 26–30%. Thus, the concentration of lactose in the aqueous part of the finished product («lactose number») is 29.5–32.5% and, since the solubility of lactose is low (16.1 g of lactose dissolves in water at 20 °C [7]), under these conditions it is in a saturated state and under cooling, it will inevitably occur to uncontrolled crystallization. According to the classical scheme of condensed milk with sugar production, the condensed milk and sugar mixture temperature, when discharged from the vacuum evaporator is 50–60 °C, and when packaging the finished product — (20±2) °C. Therefore, cooling the mixture is a string requirement. When the mixture is cooled, the lactose passes from the saturated solution to the supersaturated and then takes on a crystalline

state. Dimensions of lactose crystals can reach 20–25 microns and more. The product will then have a coarse, so-called «sandy» consistency and, with an organoleptic evaluation, be characterized as a defect. That's why, it is necessary to form the desired homogeneous consistency of the product, that is, without sensible organoleptic lactose crystals of less than 10 µm in size. For many years, the essence of the process of lactose crystallization, the study of the factors, affecting on it in the process of production and storage of the product, scientists of various research and educational organizations were engaged in the selection of methods and modes of its introduction. To obtain a product with the normally permissible sizes of lactose crystals (no more than 15 microns), it is necessary to control the crystallization process in the cooling stage of the condensed milk-sugar mixture. To ensure the right size of the lactose mass crystallization, as a seeding material (seed, crystallization centers, embryos) is used fine crystalline refined milk sugar (lactose), according to GOST 33567–2015 «Milk Sugar. Technical Conditions», which has a crystal size of 3–4 mkm. The technique of seeding in a condensed milk-sugar mixture depends on the cooling methods. The most effective for the lactose crystallization during vacuum cooling is the seed, applied in a dry form. Therefore, it is very important to add the seed into already virtually finished product to minimize its microbiological contamination. To guarantee the lactose sterility, it is heat treated in an oven at a temperature of (103±2) °C for at least an hour before use. Worthy pre-treatment, selection of the optimum application temperature and seed quantity make it possible to obtain a safe and high-quality product [8,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49].

#### *Dried Milk.*

*Drying.* In the production of dried milk, drying is the second step (the first is evaporation) of removing free moisture from milk. There are various methods of moisture removal: mechanical (pressing, filtering, centrifugation, etc.), physico-chemical (moisture absorption by some moisture-consuming substances), thermal (vaporization, steaming out and condensation). Heat drying was widely used in many ways: contact, convective, radiation, acoustic, sublimation, high-purity currents, fluidized bed, etc. For dry milk products, mainly used contact, sublimation and convective drying. [50] At the same time, mass distribution for the dry milk production was obtained by spray drying, based on the principle of convection, which makes it possible almost instantaneously obtain dry product with an average particle diameter of 50 µm due to the large contact surface of condensed milk finely dispersed particles, obtained with a special spraying device with a drying agent (by hot air).

Condensed homogenized milk with a mass fraction of solids of 40–52% (in the dry whole milk production) or 40–46% (in the of skimmed dried milk production) and a temperature of at least 42 °C is fed to the drying tower of a spray drying plant.

In accordance with the type of spray dryer and the experience of their operation for the production of dry whole milk, the following drying regimes are used:

- ❑ the air temperature, entering the drying tower of a spray dryer with a direct flow of hot air and condensed milk from 165 to 180 °C;
- ❑ the air temperature at the exit from the drying tower of a spray dryer with a direct flow of hot air and condensed milk from 65 to 85 °C;
- ❑ the air temperature, entering the drying tower of the spray dryer with counterflow and mixed movement of hot air and condensed milk from 140 to 170 °C;
- ❑ the air temperature at the exit from the drying tower of the spray dryer with counterflow and mixed movement of hot air and condensed milk from 65 to 80 °C.



In the production of dry skim milk drying regimes are as follows;

- ❑ the air temperature, entering the drying tower of the spray dryer with the direct flow of hot air and condensed milk from 160 to 190 °C;
- ❑ the air temperature at the exit from the drying tower of a spray drying plant with a direct flow of hot air and condensed milk from 75 to 90 °C;
- ❑ the air temperature, entering the drying tower of the spray dryer with counterflow and mixed movement of hot air and condensed milk from 150 to 160 °C;
- ❑ the air temperature at the exit from the drying tower of the spray dryer with counterflow and mixed movement of hot air and condensed milk from 65 to 75 °C.

Correctly carried out technological process allows to receive high-quality and safe milk powder, which like any other dairy product is widely used mainly for industrial processing in the production of various food products. In this regard, much attention is paid to such properties and indicators of milk powder as nutritional value, wettability, solubility, etc. The degree of influence on the quality indicators of dry milk largely depends on the temperature and duration of drying. The smaller the particles of milk are in the flow of hot air, the better its characteristics. With rapid drying, when the effect of temperature is counted in seconds, all the components of milk remain from the changes. Calculations show that when entering the dryer with counter-current movement of air, which is heated to a temperature of 150–160 °C, the smallest droplets of milk, as the moisture is removed from them, instantly cooled to a temperature of 41–42 °C, which ensures a good solubility of dry milk. Clinical trials conducted at the Institute of Nutrition of the Russian Academy of Medical Sciences, showed that when dried by spraying, the biological properties and nutritional value of milk are preserved. The digestibility of milk proteins after drying was 84.6%, fat — 96%, carbohydrates — 29.5%. The content of vitamins in milk after drying does not change except for some destruction of ascorbic acid, which occurs mainly during pasteurization and not drying [1,38].

Influence of high temperature on milk for a long time leads to an increase in the amount of free fat (fat, not protected by a coating) on the surface of dry milk particles, which prevents wetting during the recovery and rapid oxidation of the product during storage, giving it a salty flavor. In addition, the temperature of the incoming air during drying, the rotational speed of the disc (spraying device) affect the consistency of the finished product. In this case, it is characterized as inhomogeneous, with the presence of burnt particles (cinders). To form the desired uniform consistency of dried milk, it is necessary to eliminate and prevent this deficiency. To this end, it is necessary to unload dry milk from the drying tower as soon as possible, to apply insulation of the air ducts, through which hot air enters the milk spraying area, and also to insulate the turbine casing, to cool the cone of the spraying device. Fulfillment of these recommendations allows reducing the amount of fermentation in dry milk.

The increasing temperature of the incoming air from 160–165 °C to 180–190 °C on direct-flow drying plants does not adversely effect on the quantitative and qualitative composition of amino acids, the amount of free fat, the amount of air in the particles of milk powder, the wettability and dissolution rate of the dry product [1,38,51,52,53,54,55,56].

*Cooling.* The dry finished product also depends on the correct process of milk powder cooling. The dried milk temperature, emerging from the drying plant is 60–65 °C. Without forced cooling, a decrease in temperature to 20–25 °C can occur for a very long time (18–24 hours). This prolonged exposure to high temperatures adversely affects on the quality and safety of the finished product. Its solubility deteriorates, free fat appears, which is rapidly oxidized. In addition, milk powder can't be packaged in an uncooled form, since during its unregulated after-cooling in a container, a condensate forms in the product mass, contributing to the appearance of various organoleptic, physico-chemical and microbiological defects.

To exclude the appearance of these unfavorable factors in dry milk, it is removed from the drying tower by a screw or scrapers, sieved, and then cooled on coolers of various designs (in pneumatic transport, vibro-boiling layer devices, etc.) to a temperature of no higher than 25 °C. After that, the cooled product is sent for packaging and further after-cooling to a room with a controlled temperature.

In connection with the foregoing, the most important indicator, which directly affects on the quality and safety of milk powder, is the moisture mass fraction in it, which should not exceed 5%. The increased content (more than 7%) leads to the appearance of taste flavors (unclean, musty smack arises from changes in the protein phase, tridecanone-2, benzaldehyde, acetophenone, dichlorobenzene, aminocetophenone and other compounds are found), consistency (lumpiness), deterioration of the physico-chemical characteristics (wettability, solubility, since poorly soluble amino sugars are formed.). However, there is evidence that an excessively low moisture content (less than 2.4%) also adversely affects on the quality of dried milk, contributing to the appearance of salty aftertaste during storage [13,38].

#### 4. Conclusion

Taking into account the above stated in the of the canned milk main types production, it can be concluded, that the receipt of safe canned dairy products is the result of a complex of efficiently performed technological operations (from obtaining raw materials to finished products) with mandatory production parameters observance and critical points control. Widespread use of advanced and innovative technological solutions contribute to the creation of high-quality and competitive dairy cannes. When ensuring milk-canning industry the necessary quantity of high-quality raw milk, as well as using the available domestic production capacity, research-normative and technical-base of world-class, in the near future, our country can completely abandon the importation of canned milk, primarily dried whole and skimmed milk.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Петров, А.Н., Радаева, И.А., Шепелева, Е.В. (2013). Методология формирования органолептических свойств консервов на молочной основе. Кемерово, КеМТИПП. — 232 с. ISBN 978-5-89289-763-1.
2. Голубева, С.Г. (2015). Совершенствование инструментария, применяемого для оценки продовольственной безопасности. *Молочнохозяйственный вестник*, 1(17), 96–105.
3. Ганина, В.И. (2017). О внедрении процедур обеспечения безопасности молочной продукции. *Молочная промышленность*, 3, 41–43.
4. Неронова, Е.Ю., Носкова, В.И., Полянская, И.С., Семенихина, В.Ф. (2017). Внедрение менеджмента качества при производстве сырого молока. *Молочная промышленность*, 3, 35–37.
5. Prosekov, A.Yu., Ivanova, S.A. (2016). Providing food security in the existing tendencies of population growth and political and economic instability in the world. *Foods and Raw Materials*, 4(2), 201–211.
6. Галстян, А.Г., Радаева, И.А., Туровская, С.Н., Корчагина, С.А., Червецов, В.В., Илларионова, Е.Е., Свистун, Н.Н., Гошанская, М.Н. (2011). Краткий справочник специалиста молочно-консервного производства. М, Ритм. — 151 с. ISBN 978-5-98422-148-1.
7. Галстян, А.Г., Петров, А.Н., Радаева, И.А., Туровская, С.Н., Червецов, В.В., Илларионова, Е.Е., Семипятный, В.К. (2016). Теория и практика молочно-консервного производства. М, Издательский дом «Федотов Д.А.». — 181 с. ISBN 978-5-9908238-7-7.



8. Радаева, И.А., Гордезиани, В.С., Шулькина, С.П. (1986). Технология молочных консервов и заменителей цельного молока: справочник. М, Агропромиздат. — 351 с.
9. Petrov, A.N., Galstyan, A.G., Radaeva, I.A., Turovskaya, S.N., Illarionova, E.E., Semipyatniy, V.K., Khurshudyar, S.A., DuBuske, L.M., Krikunova, L.N. (2017). Indicators of Quality of Canned Milk: Russian and International Priorities. *Food and Raw material*, 5(2), 151–161.
10. Радаева, И.А., Туровская, С.Н., Червецов, В.В., Илларионова, Е.Е., Галстян, А.Г., Петров, А.Н. (2012). Национальные стандарты на молочные консервы — основа создания новых межгосударственных стандартов. *Молочная промышленность*, 7, 22–24.
11. Радаева, И.А., Червецов, В.В., Галстян, А.Г., Туровская, С.Н., Илларионова, Е.Е., Стрижко, М.Н., Петров, А.Н. (2013). Современная нормативная база производства молочных консервов. *Переработка молока*, 7(166), 6–9.
12. Радаева, И.А., Червецов, В.В., Галстян, А.Г., Туровская, С.Н., Илларионова, Е.Е., Петров, А.Н. (2016). Изменения в нормативной документации на сгущенные молочные и молокосодержащие консервы с сахаром. *Молочная промышленность*, 2, 52–54.
13. Радаева, И.А., Червецов, В.В., Галстян, А.Г., Туровская, С.Н., Илларионова, Е.Е., Петров, А.Н. (2016). Межгосударственный стандарт на сухое молоко. *Молочная промышленность*, 3, 36–38.
14. Радаева, И.А., Туровская, С.Н., Илларионова, Е.Е. (2017). Новые документы в области стандартизации консервированной молочной продукции. *Переработка молока*, 7(214), 6–9.
15. Surkov, I.V., Prosekov, A.Y., Ermolaeva, E.O., Gorelikova, G.A., Poznyakovskiy, V.M. (2015). Evaluation and preventing measures of technological risks of food production. *Modern Applied Science*, 9(4), 45–52.
16. Просеков, А.Ю., Голубцова, Ю.В., Шевякова, К.А. (2014). Влияние технологической обработки продовольственного сырья на эффективность видовой идентификации. *Пищевая промышленность*, 6, 8–10.
17. Юрова, Е.А. (2015). Нормирование показателей качества и идентификационных характеристик молока-сырья. *Молочная промышленность*, 8, 26–28.
18. Юрова, Е.А. (2017). Идентификация молока-сырья. Подтверждение соответствия требованиям ТР ТС 033/2013. *Молочная промышленность*, 1, 16–18.
19. Юрова, Е.А., Полякова, О.С., Мельденберг, Д.Н. (2017). Установление требований и разработка критериев оценки молока-сырья, формирующих его сортность. *Молочная промышленность*, 5, 26–28.
20. Гуляев, Е.Г., Бильков, В.А., Буйлова, Л.А., Острцова, Н.Г., Лемехов, П.А. (2012). Сезонные изменения и факторы, влияющие на качество молока. *Молочнохозяйственный вестник*, 3(7), 5–9.
21. Петров, А.Н., Радаева, И.А., Галстян, А.Г., Туровская, С.Н. (2010). Производство молочных консервов: инновации в формировании свойств сырья. *Молочная промышленность*, 5, 74–77.
22. Юрова, Е.А. (2015). Контроль молочного сырья. Современные требования, принципы и подходы. *Молочная промышленность*, 4, 11–12.
23. Валиуллина, Э.Ф., Зарипов, О.Г., Тюлькин, С.В., Ахметов, Т.М., Вафин, Р.Р. (2007). Характеристика быков-производителей с различными комбинациями генотипов каппа-казеина/бета-лактоглобулина по молочной продуктивности их матерей. *Ветеринарная практика*, 4, 59–63.
24. Тюлькин, С.В., Ахметов, Т.М., Валиуллина, Э.Ф., Вафин, Р.Р. (2012). Полморфизм по генам соматотропина, пролактина, лептина, тиреоглобулина быков-производителей. *Вавиловский журнал генетики и селекции*, 16(4–2), 1008–1012.
25. Радаева, И.А., Галстян, А.Г., Червецов, В.В., Илларионова, Е.Е., Туровская, С.Н. (2015). Новый стандарт на молоко коровье пастеризованное — сырье. *Переработка молока*, 3(186), 60–61.
26. Галстян, А.Г., Радаева, И.А., Червецов, В.В., Туровская, С.Н., Илларионова, Е.Е., Петров, А.Н. (2015). Улучшение качества молочных консервов за счет использования пастеризованного молока-сырья. *Молочная промышленность*, 5, 42–44.
27. Королев, В.В. (2011). Конструктивные особенности сепаратора — бактофуги. *Переработка молока*, 1(135), 28–29.
28. Харитонов, В.Д., Будрик, В.Г. (2012). Некоторые вопросы повышения эффективности производства молочных продуктов. *Техника и технология пищевых производств*, 3(26), 128–131.
29. Пономарев А.Н., Мерзликина, А.А., Ершова, Л.П. (2007). Бактофугирование как способ очистки молока-сырья. *Хранение и переработка сельхозсырья*, 6, 14–15.
30. Джафарович, А.Р. (2011). Эффективные технологии бактофугирования. *Переработка молока*, 12(145), 12–13.
31. Ментюкова, Г.А., Шихов, С.С., Степаненко, П.П. (2007). Оценка санитарно-микробиологических показателей заготовляемого и бактофугированного молока. *Гигиена и санитария*, 6, 62–64.
32. Радаева, И.А., Галстян, А.Г., Петров, А.Н., Туровская, С.Н. (2011). Сгущенное молоко — сырье для молочной промышленности. Новые виды. *Переработка молока*, 6(140), 42–43.
33. Вышемирский, Ф.А., Красуля, Н.Г., Топникова Е.В., Силян, В.М. (2003). Отраслевой стандарт на сливки — сырье. *Сыроделие и маслоделие*, 4, 9–10.
34. Галстян, А.Г., Червецов, В.В., Туровская, С.Н., Шкловец, А.Н. (2011). Водоподготовка — фактор повышения экономической эффективности предприятий. *Молочная промышленность*, 2, 58–60.
35. Галстян, А.Г. (2005). Практические аспекты водоподготовки для повышения эффективности растворения сухих молочных продуктов. *Хранение и переработка сельхозсырья*, 2, 22–23.
36. Миклук, И.В., Дымар, О.В. (2012). Нормализация молока и молочных продуктов по белку. *Молочная промышленность*, 4, 54–55.
37. Петров, А.Н. (2010). Теория и практика повышения устойчивости жировой фазы консервов на молочной основе общего и специального назначения. Автореф. дис. доктора техн. наук. Москва, ВНИИМП им. В.М. Горбатова. — 50 с.
38. Липатов, Н.Н., Харитонов, В.Д. (1981). Сухое молоко. М, Легкая и пищевая промышленность. — 264 с.
39. Галстян, А.Г. (2009). Развитие научных основ и практические решения совершенствования технологий, повышения качества и расширения ассортимента молочных консервов. Автореф. дис. доктора техн. наук. Москва, ВНИИМП им. В.М. Горбатова. — 50 с.
40. Голубева, Л.В., Чекулаева, Л.В., Полянский, К.К. (1999). Хранимость молочных консервов. Воронеж, Воронеж. гос. технол. акад. — 136 с. ISBN 5–89448–075–2.
41. Чекулаева, Л.В., Полянский, К.К., Голубева, Л.В. (1996). Технология продуктов консервирования молока и молочного сырья: учеб. пособие. Воронеж, Воронежский государственный университет. — 248 с. ISBN 5–7455–0941.
42. Гошанская, М.Н., Фетисов, Е.А., Петров, А.Н., Радаева, И.А., Туровская, С.Н., Галстян, А.Г. (2010). Активность воды растворов фруктозы. *Техника и технология пищевых производств*, 18(3), 100–106.
43. Червецов, В.В., Гнездилова, А.И. (2011). Интенсификация процессов кристаллизации при производстве молочных продуктов. М, Типография Россельхозакадемии. — 196 с.
44. Гошанская, М.Н., Туровская, С.Н., Червецов, В.В., Кузнецова, А.Е., Галстян, А.Г. (2012). Осмотически деятельная композиция для продуктов с промежуточной влажностью на молочной основе. *Хранение и переработка сельхозсырья*, 1, 43–45.
45. Рябова, А.Е. (2014). Разработка технологии гетерогенной кристаллизации лактозы в производстве сгущенных молочных продуктов с сахаром. Автореф. дис. канд. техн. наук. Кемерово, КеМТИПП. — 22 с.
46. Червецов, В.В. (2012). Теоретические и практические аспекты интенсификации процесса кристаллизации при производстве молочной продукции. Автореф. дис. доктора техн. наук. Москва, ВНИИМП им. В.М. Горбатова. — 44 с.
47. Синельников, Б.М., Храмцов, А.Г., Евдокимов, И.А., Рябцева, С.А., Серов, А.В. (2008). Лактоза и ее производные. СПб, Профессия. — 768 с. ISBN 978–5–93913–137–7.
48. Полянский, К.К., Шестов, А.Г. (1995). Кристаллизация лактозы: физико-химические основы. Воронеж, Воронежский государственный университет. — 184 с. ISBN 5–7455–0802–7.
49. Полянский, К.К. (2018). Кристаллизация лактозы при производстве сгущенного молока с сахаром. *Переработка молока*, 1(220), 42–45.
50. Петров, А.Н., Россихина, Г.А., Туровская, С.Н. (2004). Консервирование творога на основе лиофилизации. *Молочная промышленность*, 8, 32.
51. Бурыйкин, А.И. (2013). Сравнительная оценка процессов гомогенизации и распыления. *Молочная промышленность*, 1, 40–41.
52. Бурыйкин, А.И. (2012). О физической модели процесса распыления жидкостей. *Молочная промышленность*, 8, 38–39.
53. Харитонов, Д.В., Петрова, Л.В., Петрова, С.В. (2009). Термодеструктивные изменения сухого молока в процессе распылительной сушки. Омск, ФГОУ ВПО ОмГАУ. — 126 с. ISBN 978–5–89764–288–5.
54. Репников, В.И., Беляев, Н.М. (2017). Оценка технологических процессов производства сухого цельного молока. *Пищевая индустрия*, 2(32), 28–29.
55. Кобзева, Т.В., Юрова, Е.А. (2016). Оценка показателей качества и идентификационных характеристик сухого молока. *Молочная промышленность*, 3, 32–35.
56. Khartonov, V.D., Burlev, M.Ya., Kuznetsov, P.V., Mertinc, P. (2017). Some peculiarities related to formation of dried milk products properties. *Food and Raw material*, 5(2), 197–201.

## REFERENCES

1. Petrov, A.N., Radaeva, I.A., Shepeleva, E.V. (2013). Cans on Milk Basis Methodology of Organoleptic Properties Formation. Kemerovo: KemTIPP. — 232 p. ISBN 978–5–89289–763–1. (in Russian)
2. Golubeva, S.G. (2015). Toolset improvement applied to food safety estimation. *Molochnokhosyaystvenny Vestnik*, 1(17), 96–105. (in Russian)
3. Ganina, V.I. (2017). About introduction of the procedures ensuring safety of milk products. *Dairy Industry*, 3, 41–43. (in Russian)
4. Neronova, E.Yu., Noskova, V.I., Polyanskaya, I.S., Semenikhina, V.F. (2017). Introduction of the management of quality at raw milk production. *Dairy Industry*, 3, 35–37. (in Russian)
5. Prosekov, A.Yu., Ivanova, S.A. (2016). Providing Food Security in the Existing Tendencies of Population Growth And Political And Economic Instability In the World. *Foods\_and\_Raw\_Materials*, 4(2), 201–211.

6. Galstyan, A.G., Radaeva, I.A., Turovskaya, S.N., Korchagina, S.A., Chervetsov, V.V., Illarionova, E.E., Svistun, N.N., Goschanskaya, M.N. (2011). Quick Reference of a Specialist in Dairy-Canning Production. M: Rithm. — 151 p. ISBN 978-5-98422-148-1. (in Russian)
7. Galstyan, A.G., Petrov, A.N., Radaeva, I.A., Turovskaya, S.N., Chervetsov, V.V., Illarionova, E.E., Semipyatny, V.K. (2016). Theory and Practice of Dairy Canning. M: The Publishing House "Fedotov D.A.". — 181 p. ISBN 978-5-9908238-7-7. (in Russian)
8. Radaeva, I.A., Gordeziani, V.S., Shulkina, S.P. (1986). Dairy Cans Technology and Whole Milk Substitutes: A Guide. M: Agropromizdat. — 351 p. (in Russian)
9. Petrov, A.N., Galstyan, A.G., Radaeva, I.A., Turovskaya, S.N., Illarionova, E.E., Semipyatny, V.K., Khurshudyan, S.A., DuBuske, L.M., Krikunova, L.N. (2017). Indicators of Canned Milk Quality: Russian and International Priorities. *Food and Raw Materials*, 5(2), 151–161.
10. Radaeva, I.A., Turovskaya, S.N., Chervetsov, V.V., Illarionova, E.E., Galstyan, A.G., Petrov A.N. (2012). National standards on canned milk products — a basis for development of new interstate standards. *Dairy Industry*, 7, 22–24. (in Russian)
11. Radaeva, I.A., Chervetsov, V.V., Galstyan, A.G., Turovskaya, S.N., Illarionova, E.E., Strizhko, M.N., Petrov, A.N. (2013). Modern Regulatory Framework for the Canned Milk Production. *Milk Processing*, 7(166), 6–9. (in Russian)
12. Radaeva, I.A., Chervetsov, V.V., Galstyan, A.G., Turovskaya, S.N., Illarionova, E.E., Petrov, A.N. (2016). Amendments to the normative documentation for the concentrated milk and containing milk canned products with sugar. *Dairy Industry*, 2, 52–54. (in Russian)
13. Radaeva, I.A., Chervetsov, V.V., Galstyan, A.G., Turovskaya, S.N., Illarionova, E.E., Petrov, A.N. (2016). Intergovernmental standard on milk powder. *Dairy Industry*, 3, 36–38. (in Russian)
14. Radaeva, I.A., Turovskaya, S.N., Illarionova, E.E. (2017). New Documents in the Field of Canned Milk Products Standardization. *Milk Processing*, 7(214), 6–9. (in Russian)
15. Surkov, I.V., Prosekov, A.Y., Ermolaeva, E.O., Gorelikova, G.A., Poznyakovskiy, V.M. (2015). Evaluation and Preventing Measures of Food Production Technological Risks. *Modern Applied Science*, 9(4), 45–52.
16. Prosekov, A.Yu., Golubtsova, Yu.V., Shevyakova, K.A. (2014). Influence of Technological Raw Food Treatment on the Effectiveness of Species Identification. *Food Industry*, 6, 8–10. (in Russian)
17. Yurova, E.A. (2015). Standardization of the indices of quality and identifying characteristics of raw milk. *Dairy Industry*, 8, 26–28. (in Russian)
18. Yurova, E.A. (2017). Identification of raw milk. Confirmation of the compliance with the requirements of the TP TC033/2013. *Dairy Industry*, 1, 16–18. (in Russian)
19. Yurova, E.A., Polyakova, O.S., Meldenberg, D.N. (2017). Determination of requirements and development of raw milk criteria that are used for grades formation. *Dairy Industry*, 5, 26–28. (in Russian)
20. Gulyaev, E.G., Bilkov, V.A., Buylova, L.A., Ostretsova, N.G., Lemekhov, P.A. (2012). Seasonal changes and the factors influencing quality of milk. *Molochnokhozyaystvenny Vestnik*, 3, 5–9. (in Russian)
21. Petrov, A.N., Radaeva, I.A., Galstyan, A.G., Turovskaya, S.N. (2010). The canned milks production: innovations in the formation of raw materials characteristics. *Dairy Industry*, 5, 74–77. (in Russian)
22. Yurova, E.A. (2015). Control of the milk raw materials. Existing requirements, principles and approaches. *Dairy Industry*, 4, 11–12. (in Russian)
23. Valiullina, E.F., Zaripov, O.G., Tyulkin, S.V., Akhmetov, T.M., Vafin, R.R. (2007). Characterization of bull-producers with different combinations of kappa-casein & beta-lactoglobulin genotypes by milk production their mothers. *Veterinary Practice*, 4, 59–63. (in Russian)
24. Tyulkin, S.V., Akhmetov, T.M., Valiullina, E.F., Vafin, R.R. (2012). Polymorphism of genes for somatotropin, prolactin, leptin, and thyroglobulin in stud bulls. *Vavilov Journal of Genetics and Breeding*, 16(4–2), 1008–1012. (in Russian)
25. Radaeva, I.A., Galstyan, A.G., Chervetsov, V.V., Illarionova, E.E., Turovskaya, S.N. (2015). The New Standard for Pasteurized Cow Milk — Raw Materials. *Milk Processing*, 3(186), 60–61. (in Russian)
26. Galstyan, A.G., Radaeva, I.A., Chervetsov, V.V., Turovskaya, S.N., Illarionova, E.E., Petrov, A.N. (2015). Improvement of the canned milk products quality due to the application of the pasteurized raw milk. *Dairy Industry*, 5, 42–44. (in Russian)
27. Korolev, V.V. (2011). Separator — Bactofugi Design Features. *Milk Processing*, 1(135), 28–29. (in Russian)
28. Kharitonov, V.D., Budrik, V.G. (2012). Some problems of effective dairy products manufacture. *Food Processing: Techniques and Technology*, 3(26), 128–131. (in Russian)
29. Ponomarev, A.N., Merzlikina, A.A., Ershova, L.P. (2007). Bactofugation as a way of clearing of milk-raw material. *Storage and processing of farm products*, 6, 14–15. (in Russian)
30. Dzhabarov, A.R. (2011). Effective Technologies of Bactofugation. *Milk Processing*, 12(145), 12–13. (in Russian)
31. Mentyukova, G.A., Shikhov, S.S., Stepanenko, P.P. (2007). Estimation of the sanitary and microbiological indices of stored and bacteriophaged milk. *Hygiene and Sanitation*, 6, 62–64. (in Russian)
32. Radaeva, I.A., Galstyan, A.G., Petrov, A.N., Turovskaya, S.N. (2011). Condensed Milk is a Raw Material for the Dairy Industry. New Types. *Milk Processing*, 6(140), 42–43. (in Russian)
33. Vyshemirsky, F.A., Krasulya, N.G., Topnikova, E.V., Silin, V.M. (2003). Branch standard on raw cream. *Cheesemaking and buttermaking*, 4, 9–10. (in Russian)
34. Galstyan, A.G., Chervetsov, V.V., Turovskaya, S.N., Shklovets, A.N. (2011). Preparation of water is a factor for improving economical efficiency of enterprise. *Dairy Industry*, 2, 58–60. (in Russian)
35. Galstyan, A.G. (2005). Practical Aspects of Water treatment for Increasing the Efficiency of Dry Dairy Products Dissolution. *Storage and processing of farm products*, 2, 22–23. (in Russian)
36. Miklukh, I.V., Dymar, O.V. (2012). Standardization of milk and milk products according to protein content. *Dairy Industry*, 4, 54–55. (in Russian)
37. Petrov, A.N. (2010). Theory and Practice of Increasing the Fatty Phase Stability of Canned Food on a Milk Basis of General and Special Purpose. The Author's Dissertation Abstract of the Doctor of Technical Science. Moscow: V.M. Gorbato's All-Russian Research Institute of Meat Industry. — 50 p. (in Russian)
38. Lipatov, N.N., Kharitonov, V.D. (1981). Dried Milk. M: Light and Food Industry. — 264 p. (in Russian)
39. Galstyan, A.G. (2009). Development of Scientific Foundations and Practical Solutions for Improving Technology, Refinement the Quality and Expanding the Range of Canned Milk. The Author's Dissertation Abstract of the Doctor of Technical Science. Moscow: V.M. Gorbato's All-Russian Research Institute of Meat Industry. — 50 p. (in Russian)
40. Golubeva, L.V., Chekulaeva, L.V., Polyansky, K.K. (1999). Canned Milk Preserving Capacity. Voronezh: Voronezh State Technological Academy. — 136 p. ISBN 5-89448-075-2. (in Russian)
41. Chekulaeva, L.V., Polyansky, K.K., Golubeva, L.V. (1996). Products Technology for Canning Milk and Dairy Raw Materials: the Tutorial. Voronezh: Voronezh State University. — 248 c. ISBN 5-7455-0941. (in Russian)
42. Goschanskaya, M.N., Fetisov, E.A., Petrov, A.N., Radaeva, I.A., Turovskaya, S.N., Galstyan, A.G. (2010). Water activity in fructose solutions. *Food Processing: Techniques and Technology*, 18(3), 100–106. (in Russian)
43. Chervetsov, V.V., Gnezdilova, A.I. (2011). Intensification of Crystallization Processes in the Production of Dairy Products. M, Printing house of RAAS. — 196 c. (in Russian)
44. Goschanskaya, M.N., Turovskaya, S.N., Chervetsov, V.V., Kuznetsova, A.E., Galstyan, A.G. (2012). Osmotically the active composition for products with an intermediate moisture content of milk-based. *Storage and processing of farm products*, 1, 43–45. (in Russian)
45. Ryabova, A.E. (2014). Technology Development of the Heterogeneous Lactose Crystallization in the Production of Condensed Milk Products with Sugar. The Author's Dissertation Abstract of the Doctor of Technical Science. Kemerovo: Kemerovo Technological Institute of Food Industry. — 22 c. (in Russian)
46. Chervetsov, V.V. (2012). Theoretical and Practical Aspects of the Crystallization Process Intensification in the Dairy Products Production. The Author's Dissertation Abstract of the Doctor of Technical Science. Moscow: V.M. Gorbato's All-Russian Research Institute of Meat Industry. — 44 p. (in Russian)
47. Sinelnikov, B.M., Khramtsov, A.G., Evdokimov, I.A., Ryabtseva, S.A., Serov, A.V. (2008). Lactose and its Derivatives. St. Petersburg: Profession. — 768 p. ISBN 978-5-93913-137-7. (in Russian)
48. Polyansky, K.K., Shestov, A.G. (1995). Lactose Crystallization: Physical and Chemical Basis. Voronezh: Voronezh State University. — 184 p. ISBN 5-7455-0802-7. (in Russian)
49. Polyansky, K.K. (2018). Lactose Crystallization in the Production of Condensed Milk with Sugar. *Milk Processing*, 1(220), 42–45. (in Russian)
50. Petrov, A.N., Rossikhina, G.A., Turovskaya, S.N. (2004). Quark preservation based on lyophilization. *Dairy Industry*, 8, 32. (in Russian)
51. Burykin, A.I. (2013). Comparative evaluation of the homogenization and spraying processes. *Dairy Industry*, 1, 40–41. (in Russian)
52. Burykin, A.I. (2012). About physical model of the process of liquids spraying. *Dairy Industry*, 8, 38–39. (in Russian)
53. Kharitonov, V.D., Petrova, L.V., Petrova, S.V. (2009). Thermodestructive changes in Dried Milk During Spray Drying. Omsk: Omsk State Agrarian University. — 126 p. ISBN 978-5-89764-288-5. (in Russian)
54. Repnikov, V.I., Belyaev, N.M. (2017). Technological Processes Evaluation of the Whole Dried Milk Production. *Food Industry*, 2(32), 28–29. (in Russian)
55. Kobzeva, T.V., Yurova, E.A. (2016). Assessment of the quality indices and identification of milk powder characteristics. *Dairy Industry*, 3, 32–35. (in Russian)
56. Kharitonov, V.D., Burlev, M.Ya., Kuznetsov, P.V., Mertinc, P. (2017). Some Peculiarities Related to Formation of Dried Milk Products Properties. *Food and Raw material*, 5(2), 197–201.

| СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | AUTHOR INFORMATION                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Принадлежность к организации                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Affiliation                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <p><b>Туровская Светлана Николаевна</b> — старший научный сотрудник, Лаборатория молочных консервов, Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности 115093, г. Москва, ул. Люсиновская, 35<br/>Тел.: +7-499-236-02-36<br/>E-mail: conservlab@mail.ru</p> <p><b>Галстян Арам Генрихович</b> — доктор технических наук, профессор РАН, член-корреспондент РАН, заведующий Межотраслевым научно-техническим центром мониторинга качества пищевых продуктов, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 119021, г. Москва, Россолимо, 7<br/>Тел.: +7-499-245-61-18<br/>E-mail: 9795029@mail.ru<br/>* автор для контактов</p> <p><b>Петров Андрей Николаевич</b> — доктор технических наук, академик РАН, директор, Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 142703, Московская обл., г. Видное, ул. Школьная, 78<br/>Тел.: +7-495-549-88-00<br/>E-mail: vniitekpetrov@vniitek.ru</p> <p><b>Радаева Искра Александровна</b> — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, Лаборатория молочных консервов, Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности 115093, г. Москва, ул. Люсиновская, 35<br/>Тел.: +7-499-236-02-36<br/>E-mail: conservlab@mail.ru</p> <p><b>Илларионова Елена Евгеньевна</b> — научный сотрудник, Лаборатория молочных консервов, Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности 115093, г. Москва, ул. Люсиновская, 35<br/>Тел.: +7-499-236-02-36<br/>E-mail: conservlab@mail.ru</p> <p><b>Семипятный Владислав Константинович</b> — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 119021, г. Москва, Россолимо, 7<br/>Тел.: +7-499-245-61-18<br/>E-mail: 9795029@mail.ru</p> <p><b>Хуршудян Сергей Азатович</b> — доктор технических наук, Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 119021, г. Москва, Россолимо, 7<br/>Тел.: +7-499-245-61-18<br/>E-mail: 9795029@mail.ru</p> | <p><b>Svetlana N. Turovskaya</b> — Researcher, Laboratory of dairy canned products, All-Russian Research Institute of Dairy Industry 115093, Moscow, Lyusinovskaya Str., 35<br/>Tel.: +7-499-236-02-36<br/>E-mail: conservlab@mail.ru</p> <p><b>Aram G. Galstyan</b> — Doctor of Technical Science, Professor of RAS, Corresponding Member of RAS, Head of the Interbranch Scientific and Technical Center for Food Quality Monitoring, All-Russian Scientific Research Institute of the Brewing, Non-Alcoholic and Wine Industry — Branch of the V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences 119021, Moscow, Rossolimo Str., 7,<br/>Тел.: +7-499-245-61-18<br/>E-mail: 9795029@mail.ru<br/>* corresponding author</p> <p><b>Andrey N. Petrov</b> — Doctor of Technical Science, Academician of RAS, Director, All-Russian Scientific Research Institute of Technology of Preservation — Branch of the V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences 142703, Moscow region, Vidnoe, School Str., 78<br/>Тел.: +7-495-549-88-00<br/>E-mail: vniitekpetrov@vniitek.ru</p> <p><b>Iskra A. Radaeva</b> — Doctor of Technical Science, Professor, Chief Researcher, Laboratory of dairy canned products, All-Russian Research Institute of Dairy Industry 115093, Moscow, Lyusinovskaya Str., 35<br/>Tel.: +7-499-236-02-36<br/>E-mail: conservlab@mail.ru</p> <p><b>Elena E. Illarionova</b> — Researcher, Laboratory of dairy canned products, All-Russian Research Institute of Dairy Industry 35, Lyusinovskaya St., Moscow, 115093<br/>Tel.: +7-499-236-02-36<br/>E-mail: conservlab@mail.ru</p> <p><b>Vladislav K. Semipyatniy</b> — Candidate of Technical Science, Researcher of the Interbranch Scientific and Technical Center for Food Quality Monitoring, All-Russian Scientific Research Institute of the Brewing, Non-Alcoholic and Wine Industry — Branch of the V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences 119021, Moscow, Rossolimo Str., 7,<br/>Тел.: +7-499-245-61-18<br/>E-mail: 9795029@mail.ru</p> <p><b>Sergey A. Khurshudyan</b> — Doctor of Technical Science, Researcher of the Interbranch Scientific and Technical Center for Food Quality Monitoring, All-Russian Scientific Research Institute of the Brewing, Non-Alcoholic and Wine Industry — Branch of the V.M. Gorbatov Federal Scientific Center of Food Systems of RAS 119021, Moscow, Rossolimo Str., 7,<br/>Тел.: +7-499-245-61-18<br/>E-mail: 9795029@mail.ru</p> |
| Критерии авторства                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Contribution                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Authors are equally relevant to the writing of the manuscript, and equally responsible for plagiarism                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Конфликт интересов                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Conflict of interest                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | The authors declare no conflict of interest                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>Поступила 14.06.2018</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <b>Received 14.06.2018</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |



УДК 661.734.1

DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-2-55-62

Оригинальная научная статья

# ХИТИН- И ХИТОЗАНОВЫЕ БИОСОРБЕНТЫ ИЗ МИЦЕЛИАЛЬНЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Новинюк Л.В., Кулёв Д.Х., \* Негруца И.В., Велинзон П.З.

Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Санкт-Петербург, Россия

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

*мицелий, Aspergillus niger, хитин и хитозан, изотермы сорбции меди, свинца.*

Цель работы заключается в изучении сорбционной способности хитин и хитозансодержащих ингредиентов, выделенных из мицелия гриба *Aspergillus niger*. Установлено, что сорбционная емкость хитозанглюканового комплекса по отношению к ионам свинца и меди (130–140 мг/г) значительно выше, чем у хитинглюканового комплекса (50–80 мг/г). Изотермы сорбции хорошо описываются теоретической моделью Лэнгмюра с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0,996$ . Показано, что механизм сорбции на хитин- и хитозановых биополимерах имеет сложный характер образования хелатных комплексных соединений на основе ионной и координационной связей.

Результаты исследований свидетельствуют о перспективности получения из мицелиальных отходов производства лимонной кислоты хитин- и хитозансодержащих биополимеров функционального назначения, сорбционноактивных по отношению к ионам тяжелых металлов и радионуклидам.

Original scientific paper

# CHITIN- AND CHITOSAN BIOSORBENTS FROM CITRIC ACID MYCELIAL INDUSTRIAL WASTE

Ludmila V. Novinyuk, Dmitrii Kh. Kulyov\*, Iliana V. Negrutsa, Polina Z. Velinzon

All-Russia Research Institute for Food Additives — Branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS, St. Petersburg, Russia

## KEY WORDS:

*mycelium, Aspergillus niger, chitin and chitosan, cuprum and lead sorption isotherms.*

The goal of this study is to examine sorption capacity of chitin-glucan (ChGC) and chitosan-glucan (CsGC) biopolymer complexes extracted from the fungus *Aspergillus niger* mycelium. According to the findings chitosan-glucan complex sorbs lead and copper ions (130–140 mg/g) better than chitin-glucan complex (50–80 mg/g). Langmuir theoretical model with  $R^2 = 0,996$  determination coefficient well describe sorption isotherms. It is shown the chelate complex formation compound character based on ion and coordination bonds by chitin and chitosan biopolymers is more complex. According to test results the production of chitin and chitosan containing biopolymers from citric acid production mycelium by-products has a good future. The above biopolymers have a functional use. Besides of that they sorbs heavy metals and radionuclide ions.

## 1. Введение

Хитин (поли-N-ацетил-1,4-D-глюкозамин), представляющий собой структурный аналог целлюлозы, относится к наиболее распространённым в природе азотсодержащим полиаминсахаридам. Хитин является основным компонентом панцирей ракообразных (крабов, креветок, криля), а также входит в состав клеточной стенки грибов [1,2]. Хитину и его деацетилированному производному хитозану в настоящее время уделяется особое внимание в связи с уникальностью проявляемых ими свойств и широкими возможностями использования их в биотехнологии, медицине, пищевой промышленности, в сельском хозяйстве, косметологии [1,3]. Эти соединения обладают высокой биологической активностью, ранозаживляющими, противоопухолевыми и радиопротекторными свойствами, способностью связывать и выводить из организма липиды, холестерин, а также различные токсины и бактерии, что позволяет использовать их в качестве энтеросорбентов. Благодаря наличию в составе высокоактивных функциональных аминогрупп, они способны образовывать хелатные соединения с катионами тяжёлых металлов и радионуклидами и сорбировать их [4]. Особенно важно, что эти природные биополимеры полностью биоразлагаемы и безопасны как для человека, так и для окружающей среды.

В настоящее время хитин получают, главным образом, путем переработки панцирей ракообразных. В то же время, альтернативным сырьевым источником хитина и его производных могут стать мицелиальные отходы производства пищевой лимонной кислоты [5]. Известно, что в клеточной стенке гриба — продуцента *Aspergillus niger* содержится до 40 % хитина в виде хитинглюканового комплекса [6].

Имеются сведения о том, что хитозанглюкановые биополимеры из грибной биомассы превосходят хитозан из ракообразных по сорбционным и другим ценным свойствам [7]. В связи с этим изучение сорбционных свойств хитин- и хитозанглюкановых соединений, выделенных из мицелиальной биомассы гриба *Aspergillus niger*, представляет научный и практический интерес.

Цель настоящей работы заключается в изучении сорбционной способности и обосновании теоретической модели сорбции ионов  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  хитин- и хитозанглюкановыми биополимерами, полученными из мицелиальных отходов производства лимонной кислоты.

## 2. Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовались образцы хитинглюканового комплекса (ХГК) и его деацетилированного продукта хитозанглюканового комплекса

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Новинюк Л.В., Кулёв Д.Х., Негруца И.В., Велинзон П.З. Хитин- и хитозановые биосорбенты из мицелиальных отходов производства лимонной кислоты. *Пищевые системы*. 2018; 1(2): 55–62. DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-2-55-62

FOR CITATION: Novinyuk L.V., Kulyov D.Kh., Negrutsa I.V., Velinzon P.Z. Chitin- and hitosan biosorbents from citric acid mycelial industrial waste. *Food systems*. 2018; 1(2): 55–62. (In Russ.). DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-2-55-62



(ХТЗ ГК), полученные по разработанной в институте технологии из мицелиальных отходов биотехнологического производства лимонной кислоты [7]. Выделение ХГК проводили путем кислотнo-щелочной обработки биомассы, проведения депротенизации и деминерализации с последующим удалением продуктов гидролиза сопутствующих белковых соединений, липидов, пигментов и минеральных веществ. Синтез ХТЗ ГК осуществляли при деацетилировании ХГК воздействием концентрированных растворов гидроокиси натрия. Степень деацетилирования при этом составляла от 82 % до 95 %.

Оценку сорбционной способности полученных образцов ХГК и ХТЗ ГК проводили по сорбции ионов меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и свинца ( $\text{Pb}^{2+}$ ) в статических условиях при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  соответственно из сернокислых и азотнокислых водных растворов этих солей. Перед испытанием сорбенты тщательно измельчали до порошкообразного состояния. Соотношение между объёмом раствора ( $\text{дм}^3$ ) и массой сорбента (г) составляло 1:2. Количество сорбированного металла рассчитывали по разности концентраций ионов металла в растворе до и после сорбции. Для определения концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  в растворах использовали метод йодометрического титрования, для определения содержания свинца — колориметрический сульфидный метод, основанный на измерении оптической плотности на спектрофотометре. Погрешность измерений составила 0,1–0,5  $\text{мг/дм}^3$ . Статистическую обработку экспериментальных данных выполняли с использованием пакета прикладных программ Statistica.

### 3. Результаты и обсуждение

По экспериментальным данным проведённых исследований получены изотермы сорбции (Рис.1,2,3,4,5), устанавливающие зависимость величины сорбционной равновесной ёмкости ( $A$ ,  $\text{мг/г}$ ) от концентрации сорбата ( $C$ ,  $\text{г/дм}^3$ ).

Анализ изотерм адсорбции показывает, что сорбционная способность ХТЗ ГК значительно выше ХГК, как по сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 1), так и ионов  $\text{Pb}^{2+}$  (Рис. 2) за счёт наличия в хитозанглюкановом комплексе первичных аминогрупп ( $-\text{NH}_2$ ). Присутствие ацетильных групп в ХГК возможно также дополнительно создает стерические затруднения при сорбции ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ .

По характеру кривых полученные изотермы сорбции в соответствии с классификацией БДДТ (Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера) можно отнести к I типу изотерм сорбции [8]. С целью выявления закономерности сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК экспериментальные изотермы были математически представлены с использованием трёх теоретических моделей адсорбции: Лэнгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радускевича, наиболее часто используемых для описания равновесных сорбционных процессов [8,9].

Теория Лэнгмюра характеризует мономолекулярную сорбцию на однородной поверхности твёрдой фазы, у которой все адсорбционные центры равноценны (уравнения 1,2):

$$A = \frac{A_{\max} k_1 C}{1 + k_1 C}, \quad (1)$$

или в линейной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\max}} + \frac{1}{A_{\max} k_1 C}, \quad (2)$$

где  $A_{\max}$  — величина предельной ёмкости адсорбента (ёмкость монослоя),  $\text{мг/г}$  сорбента;

$k_1$  — концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции,  $\text{дм}^3 \text{ моль}^{-1}$ ;  
 $C$  — равновесная концентрация адсорбата в растворе,  $\text{г/дм}^3$ .

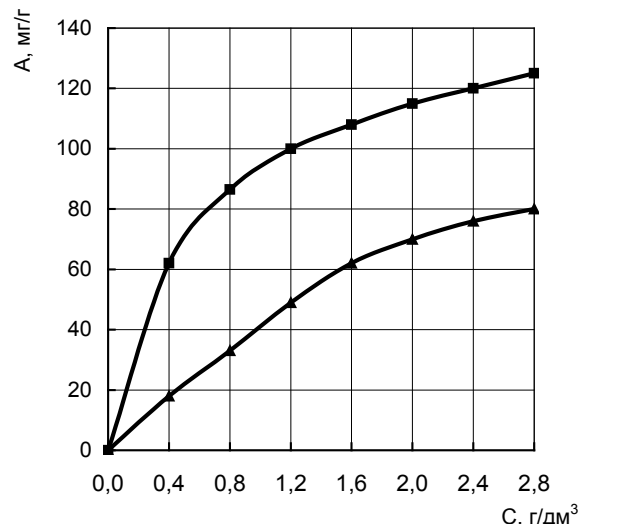


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\blacktriangle$  — ХГК;  $\blacksquare$  — ХТЗ ГК

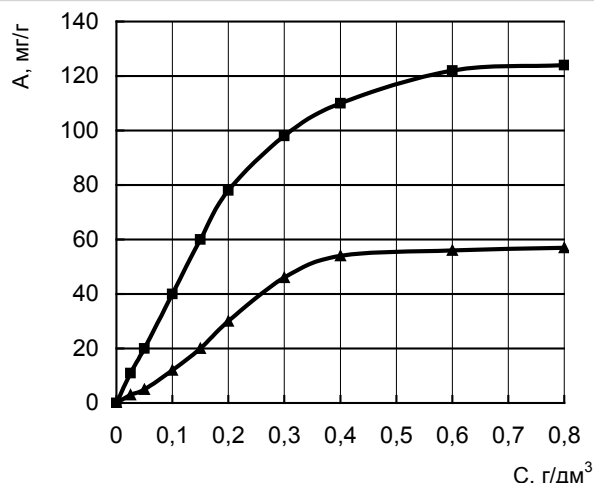


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов  $\text{Pb}^{2+}$ :  $\blacktriangle$  — ХГК;  $\blacksquare$  — ХТЗ ГК

Уравнение Лэнгмюра, как правило, очень хорошо с высоким коэффициентом корреляции описывает равновесную сорбцию ионов тяжёлых металлов полисахаридными сорбентами, что объясняет его наиболее частое использование [10].

Модель Фрейндлиха достаточно широко применяют для описания адсорбции растворенного вещества из раствора на неоднородной поверхности твёрдого тела, используя эмпирическое уравнение в виде степенной функции (3) или линейной форме (4):

$$A = k_2 C^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

$$\ln A = \ln k_2 + \frac{\ln C}{n}, \quad (4)$$

где  $k_2$  и  $n$  — константы уравнения Фрейндлиха.

Теория объёмного заполнения микропор (ТОЗМ) используется, в основном, для описания процессов сорбции на микропористых адсорбентах [9]. В ряде работ [10, 11] сообщается о применении модели ТОЗМ к описанию изотерм сорбции ионов  $\text{Pb}^{2+}$  различными полисахаридами. Авторами работы [12] было показано, что все три выше названные модели, в том числе ТОЗМ, описывают сорбцию ионов  $\text{Pb}^{2+}$  биомассой грибов *Aspergillus parasiticum* с коэффициентом корреляции не ниже 0,97. Уравнение ТОЗМ применительно к процессам сорбции из растворов (уравнение Дубинина-Радускевича) имеет вид (5):

$$\ln A = \ln A_{\max} - \left[ \frac{RT}{E} \ln \frac{C_s}{C_p} \right]^m, \quad (5)$$

где  $A$  — равновесное количество адсорбированного вещества при данной температуре (г-моль/кг);  
 $C_s$  — растворимость сорбата в воде (моль/кг растворителя);  
 $C_p$  — равновесная концентрация сорбата (моль/кг);  
 $R$  — универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль $^{\circ}$ К);  
 $T$  — абсолютная температура по Кельвину,  $^{\circ}$ К;  
 $E$  — характеристическая энергия адсорбции, Дж/моль;  
 $m$  — параметр, связанный со структурой адсорбента.

В результате математической обработки нами получены изотермы адсорбции в линейной форме, графически представленные в координатах  $1/A=f(1/C)$ ,  $\ln A=f(\ln C)$  и  $\ln A=f(\ln C_s/C)$  (Рис. 3,4,5).

Установлено, что все три используемые модели достаточно хорошо описывают процесс сорбции катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  хитин- и хитозангликокановыми биополимерами, выделенными из мицелия гриба *Aspergillus niger*. Однако наиболее адекватно с высоким коэффициентом детерминации ( $R^2=0,99$ ) рассматриваемые сорбционные процессы аппроксимируются уравнением Лэнгмюра. С некоторым

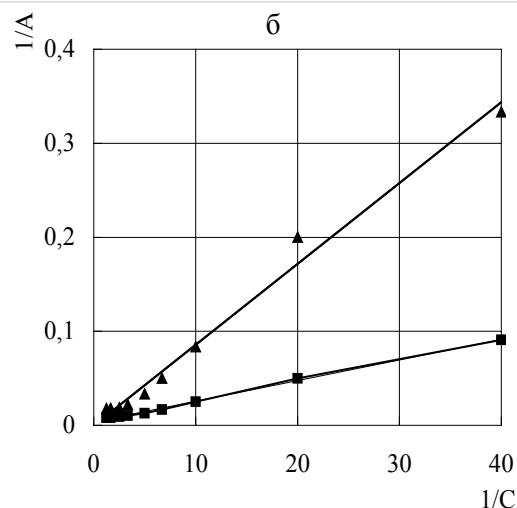
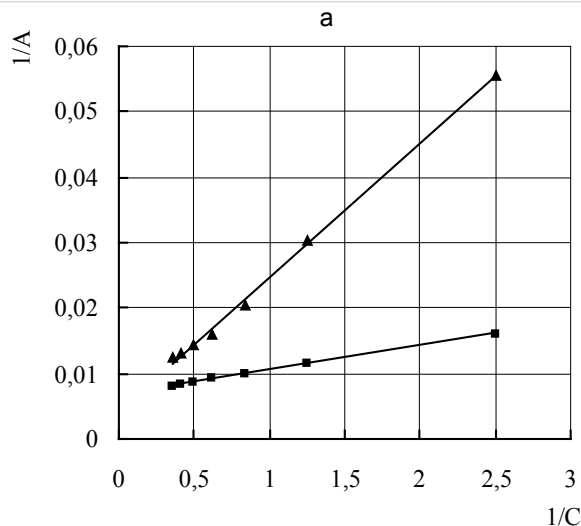


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (а) и  $\text{Pb}^{2+}$  (б) в координатах уравнения Лэнгмюра:  $\blacktriangle$  — ХГК;  $\blacksquare$  — ХТЗ ГК

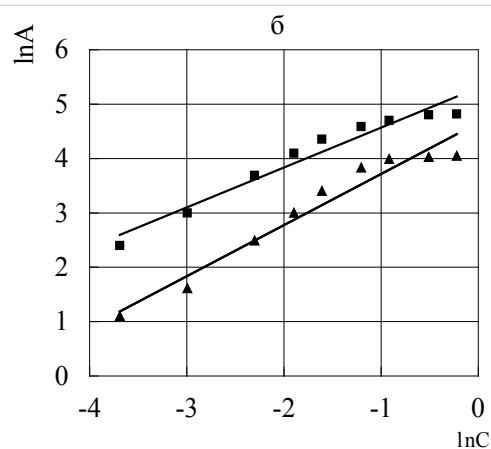
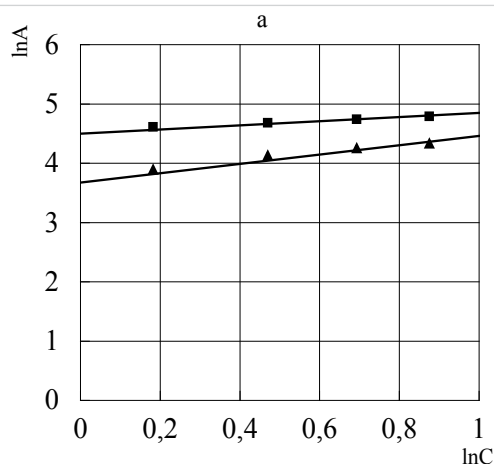


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (а) и  $\text{Pb}^{2+}$  (б) в координатах уравнения Фрейндлиха:  $\blacktriangle$  — ХГК;  $\blacksquare$  — ХТЗ ГК

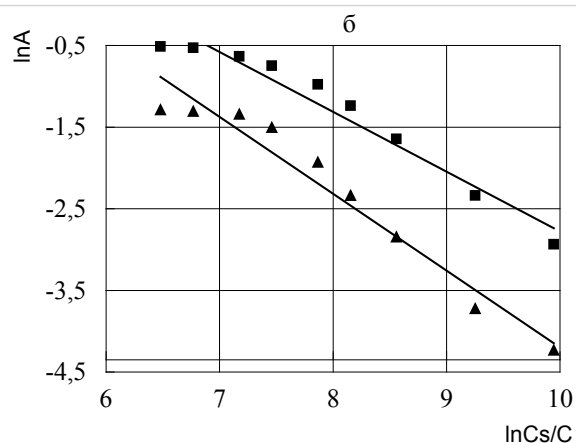
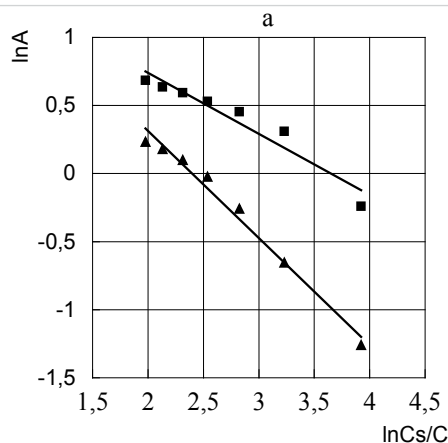


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (а) и  $\text{Pb}^{2+}$  (б) в координатах уравнений Дубинина-Радужкевича:  $\blacktriangle$  — ХГК;  $\blacksquare$  — ХТЗ ГК

Таблица 1

Параметры равновесной сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК

| Сорбент | Модель Лэнгмюра               |                                  | Модель Фрейндлиха |           | Модель Дубинина-Радushкевича  |                   |
|---------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------|-----------|-------------------------------|-------------------|
|         | $A_{\text{max}}$ ,<br>моль/кг | $k_1$ ,<br>дм <sup>3</sup> /моль | $k_2$             | $n$       | $A_{\text{max}}$ ,<br>моль/кг | $E$ ,<br>кДж/моль |
| ХГК     | 1,27±0,20                     | 38,40±4,3                        | 39,4±4,5          | 0,79±0,03 | 66                            | 3,05±0,20         |
| ХТЗ ГК  | 2,20±0,28                     | 122,85±6,7                       | 89,9±6,3          | 0,35±0,02 | 5,14                          | 5,43±0,28         |

Таблица 2

Параметры равновесной сорбции ионов  $\text{Pb}^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК

| Сорбент | Модель Лэнгмюра               |                                  | Модель Фрейндлиха |             | Модель Дубинина-Радushкевича  |                   |
|---------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------|-------------------------------|-------------------|
|         | $A_{\text{max}}$ ,<br>моль/кг | $k_1$ ,<br>дм <sup>3</sup> /моль | $k_2$             | $n$         | $A_{\text{max}}$ ,<br>моль/кг | $E$ ,<br>кДж/моль |
| ХГК     | 0,38 ± 0,08                   | 305,0 ± 10,6                     | 105,4 ± 8,3       | 0,94 ± 0,04 | 95,0                          | 2,59 ± 0,12       |
| ХТЗ ГК  | 0,71 ± 0,10                   | 640,2 ± 14,4                     | 200,3 ± 10,6      | 0,73 ± 0,03 | 183,1                         | 3,32 ± 0,16       |

отклонением от теоретического изотермы сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК описываются уравнением Фрейндлиха (соответственно  $R^2=0,97$  и  $R^2=0,96$ ) и Дубинина-Радushкевича  $R^2=0,95$  и  $R^2=0,94$ .

Из полученных линейных зависимостей определены параметры равновесной сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК (Табл. 1 и 2).

Величины максимальной сорбционной ёмкости  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , определённые по уравнению Лэнгмюра, составили для ХГК — (80–81) мг/г и для ХТЗ ГК — (140–152) мг/г. Следует отметить высокую вероятность возможности применения уравнения Дубинина-Радushкевича (теория ТОЗМ) для описания процессов равновесной сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на биополимерных хитин- и хитозансодержащих сорбентах. Однако сравнение значений максимальной сорбционной ёмкости, определённой по моделям Лэнгмюра и ТОЗМ (по уравнению Дубинина-Радushкевича при  $m=1$ ), даёт несколько отличающиеся величины предельной сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ . Это возможно объяснить различием в закономерностях протекания процесса сорбции на микропористых и полиаминосакхаридных сорбентах.

Как показывают расчёты константы Фрейндлиха ( $n$ ), характеризующей интенсивность сорбционного процесса, энергия связи сорбент-сорбат при  $n < 1$  возрастает по мере заполнения поверхности твёрдой фазы. Это свидетельствует о том, что сорбционные центры сорбента неравноценны и механизм взаимодействия функциональных групп с сорбатом имеет различный характер.

Относительно высокие значения эффективной характеристической энергии сорбции, определённые по уравнению Дубинина-Радushкевича (2,6–5,5) свидетельствуют о механизме сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на исследуемых биополимерных материалах, основанном на образовании устойчивых структур сорбата с функциональными группами сорбента. Механизм взаимодействия ионов металлов с хитозанглюкановым сорбентом, как установлено, предполагает образование прочных комплексных хелатных соединений сорбируемых ионов с карбоксильными и аминогруппами на основе ион-

ной и координационной связи. Такой же механизм выдвигается и в работе автора [13].

Полученные в рамках классических моделей равновесия параметры важны как для понимания механизма сорбции, так и для оптимизации сорбционных процессов, протекающих при сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на выделенных из мицелиальной биомассы хитин- и хитозанглюкановых материалах.

#### 4. Выводы

Проведённые исследования по сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на хитин- и хитозанглюкановых биополимерах, выделенных из мицелиальной массы гриба *Aspergillus niger* — продуцента пищевой лимонной кислоты, позволили оценить их сорбционную способность. Установлено, что деацетилированный биоконплекс ХТЗ ГК обладает более высокой величиной сорбционной ёмкости по сравнению с ХГК за счёт наличия высокоактивных первичных аминогрупп. Математическая обработка экспериментально полученных изотерм сорбции в рамках трёх теоретических моделей адсорбции показала, что процесс равновесной сорбции этих ионов на ХГК и ХТЗ ГК достаточно хорошо с высоким коэффициентом детерминации описывается уравнениями Лэнгмюра ( $R^2=0,99$ ), Фрейндлиха ( $R^2=0,96$ ) и Дубинина-Радushкевича ( $R^2=0,95$ ), однако наиболее точно определить предельную сорбционную ёмкость сорбентов позволяет модель Лэнгмюра.

Определённые параметры равновесной сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  на ХГК и ХТЗ ГК позволили установить закономерности и механизм сорбционного взаимодействия между адсорбатом и адсорбционными центрами биополимерных комплексов, основанный на образовании устойчивых хелатных комплексов.

Результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что хитин и хитозансодержащие биополимеры природного происхождения из мицелия гриба *Aspergillus niger* обладают высокой сорбционной активностью и могут быть использованы как функциональные ингредиенты для удаления тяжёлых металлов и радионуклидов.

#### 1. Introduction

Chitin (poly-N-acetyl-1,4-D-glucosamine) is a cellulose structural analogue and belongs to the most common natural nitrogen-containing polyaminosaccharides. It is the main shellfish component (crabs, shrimps, krill) and form part of the composition of fungal cell wall [1,2]. Chitin and its diacetylated derivative chitosan with their unique properties attract specific attention nowadays. They can be widely used in biotechnology, medicine, food industry, agriculture and cosmetology [1,3].

Having a high biological activity they possess wound-healing, antitumour and radioprotective properties. They are able to bind and remove lipids, cholesterol, different toxins and bacteria from the body and can be used as enterosorbents. Besides of that they contain highly active functional amine groups and can form chelate compounds with heavy metal cations, radionuclides and adsorb them [4]. The most important is that these natural biopolymers are biodegradable and safe for human beings and environment.

Chitin is obtained mainly by crustacean shell processing today. Large tonnage mycelial by-products of citric acid production may become an alternative resource of chitin and its derivatives [5]. It is known, the fungus *Aspergillus niger* cell wall contains up to 40 % of chitin in the form of chitin-glucan complex [6].

According to the existing data, chitin-glucan biopolymers from fungal biomass possess better sorption capacity and other valuable properties as compared with crustacean chitosan [7]. Studies on sorption capacity of chitin- and chitosan-glucan compounds extracted from *Aspergillus niger* fungal mycelial biomass are very important from scientific and practical point of view.

The goal of this paper is to examine sorption capacity and establish an abstract model for adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions by chitin- and chitosan-glucan biopolymers extracted from the mycelial by-product of the citric acid production.

## 2. Materials and Methods

Samples of chitin-glucan (ChGC) complex and its diacetylated chitosan-glucan complex (CsGC) were used as study objects. The samples were produced from mycelial by-products of the citric acid biotechnological production by the technology developed in the Institute [7]. ChGC was extracted by biomass acid-alkali treatment, deproteinisation and demineralisation with further removal of hydrolysis products, including associated proteins, lipids, pigments and mineral substances. CsGC synthesis was carried out at ChGC deacetylation by sodium hydroxide concentrated solutions. Deacetylation level was 82 % to 95 %.

Sorption capacity of ChGC and CsGC samples was evaluated by cuprum ( $\text{Cu}^{2+}$ ) and lead ( $\text{Pb}^{2+}$ ) adsorption from sulfurous and nitrate solutions of these salts correspondingly under static conditions and the temperature regime  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . The selected samples were intensively powdered before the trial started. Correlation between the solution volume ( $\text{dm}^3$ ) and the sample mass (g) was 1:2. The quantity of adsorbed metal ions was calculated by the difference of metal concentration in the solution before and after sorption. Iodometric titration was used to determine  $\text{Cu}^{2+}$  concentration in solutions, and calorimetric sulfide method based on optical density measurement in the double-beam spectrophotometer SHIMADZU UV-1800 with 190–1100 nm range was used to determine  $\text{Pb}^{2+}$  content. The measurement error was 0.1–0.5  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . The observed data statistics was carried out using *Statistica* application package.

## 3. Results and Discussion

Sorption isotherms obtained by experiments (Figures 1,2,3,4,5) correlate the equilibrium sorption value ( $A$ ,  $\text{mg}/\text{g}$ ) and sorbate concentration ( $C$ ,  $\text{g}/\text{dm}^3$ ). Sorption isotherm analysis shows the CsGC sorption capacity is higher than ChGC by  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig.1) and  $\text{Pb}^{2+}$  ions (Fig.2) because of primary amine groups ( $-\text{NH}_2$ ) in the chitosan-glucan complex. According to the experimental data amine nitrogen mass fraction in CsGC is 1.5 times higher than in ChGC. Acetylic groups presented in ChGC probably induce additional steric hindrances while sorbing  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions.

Curve characteristics show it is possible to assign the obtained isotherms to the Type I adsorption isotherms in conformity with BDDT classification (Brunauer, Deming, Deming-Teller) [8]. With the aim to reveal the trends of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions sorption on ChGC and CsGC, experimental isotherms were expressed in mathematical terms using three theoretical adsorption models: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, the most frequently applied to describe equilibrium adsorption processes [8,9]. Langmuir theory outlines monomolecular adsorption on the solid uniform surface where all adsorption centers are equal (equations 1, 2):

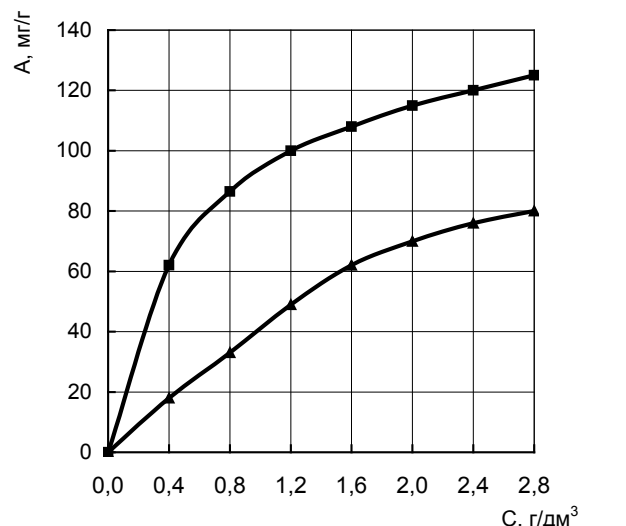


Fig. 1.  $\text{Cu}^{2+}$  ion sorption isotherms  $\blacktriangle$  — ChGC;  $\blacksquare$  — CsGC

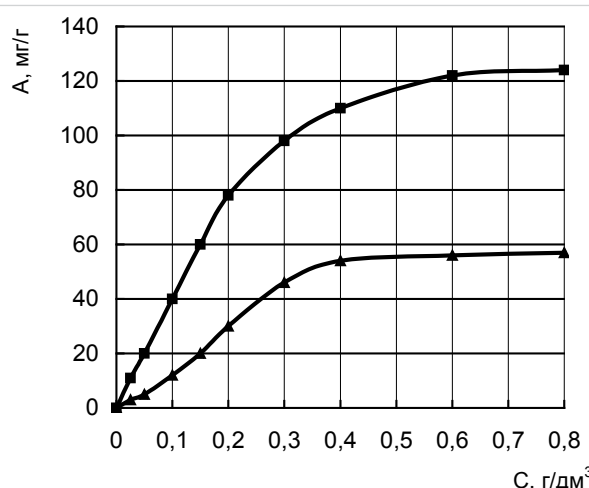


Fig. 2.  $\text{Pb}^{2+}$  ion sorption isotherms  $\blacktriangle$  — ChGC;  $\blacksquare$  — CsGC

$$A = \frac{A_{\max} k_1 C}{1 + k_1 C}, \quad (1)$$

or in a linear form:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\max}} + \frac{1}{A_{\max} k_1 C}, \quad (2)$$

where  $A_{\max}$  — maximum (limiting) sorption capacity,  $\text{mg}/\text{g}$ ;  
 $k_1$  — Langmuir sorption equilibrium constant, characterising sorption process intensity,  $\text{dm}^3/\text{mole}$ ;  
 $C$  — equilibrium adsorbate concentration in the solution,  $\text{mg}/\text{dm}^3$ .

Langmuir equation, usually with a high correlation coefficient, describes heavy metals equilibrium sorption by polysaccharide sorbents, explaining its frequent use [10].

Freundlich Model is widely used to describe sorption of a dissolved substance from a solution on the solid heterogeneous surface. This process is described by the following empirical equation in the form of power function (3) or as a linear polynomial logarithm (4):

$$A = k_2 C^{\frac{1}{n}}, \quad (3)$$

$$\ln A = \ln k_2 + \frac{\ln C}{n}, \quad (4)$$

where  $k_2$  and  $n$  — Freundlich equation constants.

Micropore Volume Filling Theory (MVF) is mainly used to describe adsorption processes on micropore adsorbents [9].



Some authors [10,11] report the MVF model describes isotherms of  $Pb^{2+}$  ions sorption by different polysaccharides. The authors of the paper [12] showed all three models including MVF describe  $Pb^{2+}$  ion sorption by *Aspergillus parasiticum* fungal biomass with a correlation coefficient not lower than 0.97. The MVF equation as applied to sorption from solutions (Dubinin-Radushkevich equation) has the following form (5):

$$\ln A = \ln A_{\max} - \left[ \frac{RT}{E} \ln \frac{C_s}{C_p} \right]^m, \quad (5)$$

where  $A$  — equilibrium quantity of the adsorbed substance at the given temperature, mole/kg;  
 $C_s$  — sorbate solubility in water, mole/kg of solvent agent;  
 $C_p$  — equilibrium sorbate concentration mole/kg;  
 $R$  — universal gas constant (8,31 J/mole °K);  
 $T$  — Kelvin temperature, °K;  
 $E$  — characteristic adsorption energy, J/mole;  
 $m$  — parametre related with adsorbent structure.

Mathematical treatment of the experimental data allowed obtaining sorption isotherms in a linear form graphically rep-

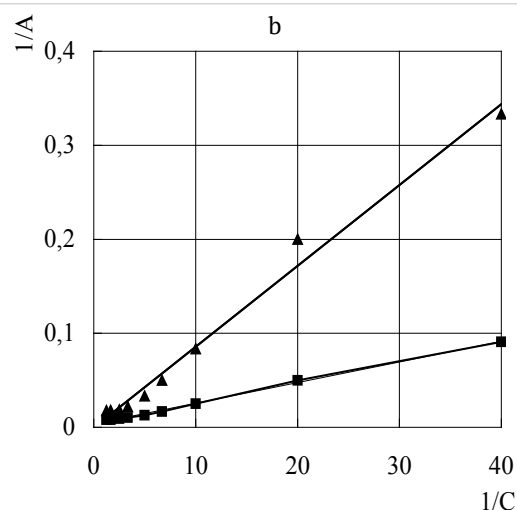
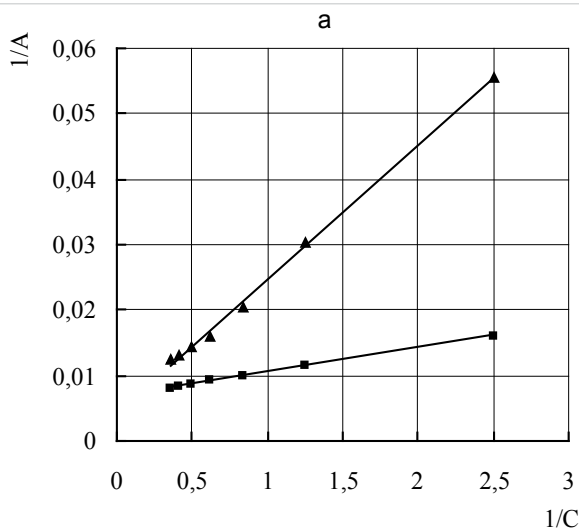


Fig. 3.  $Cu^{2+}$  (a) and  $Pb^{2+}$  (b) ion sorption isotherms in Langmuir equation coordinates: ▲ — ChGC; ■ — CsGC

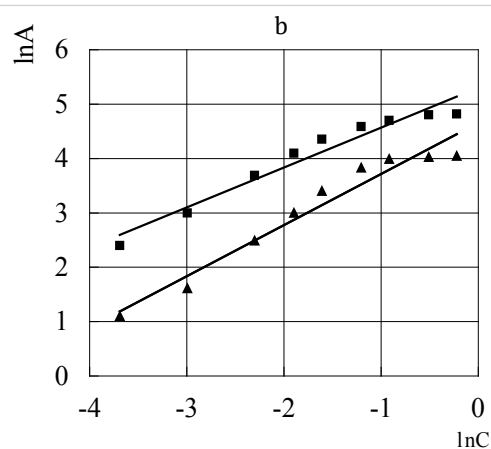
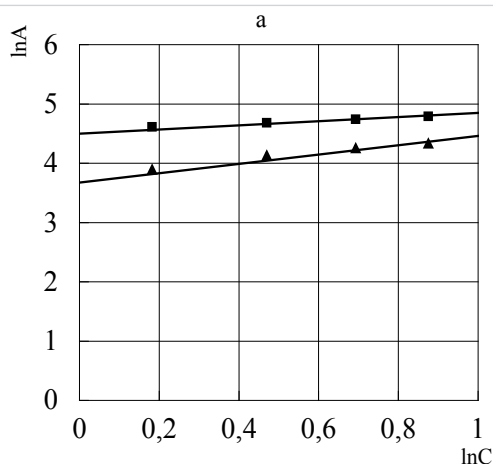


Fig. 4.  $Cu^{2+}$  (a) and  $Pb^{2+}$  (b) ion sorption isotherms in Freundlich equation coordinates: ▲ — ChGC; ■ — CsGC

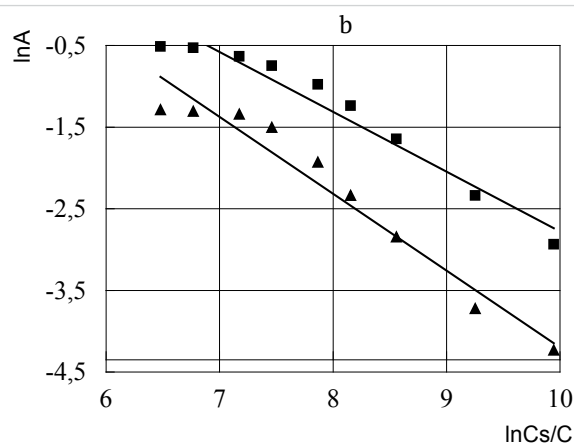
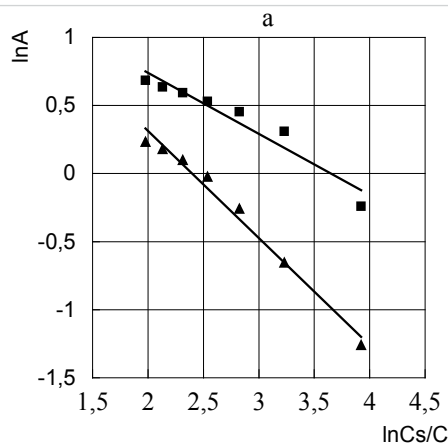


Fig. 5.  $Cu^{2+}$  (a) and  $Pb^{2+}$  (b) ion sorption isotherms in Dublin-Radushkevich equation coordinates: ▲ — ChGC; ■ — CsGC

Table 1

| Parametres of Cu <sup>2+</sup> ion equilibrium sorption on ChGC and CsGC |                               |                                           |                  |           |                               |               |
|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|------------------|-----------|-------------------------------|---------------|
| Sorbent                                                                  | Langmuir Model                |                                           | Freundlich Model |           | Dubinin-Radushkevich Model    |               |
|                                                                          | A <sub>max</sub> ,<br>mole/kg | k <sub>1</sub> ,<br>dm <sup>3</sup> /mole | k <sub>2</sub>   | n         | A <sub>max</sub> ,<br>mole/kg | E,<br>kJ/mole |
| ChGC                                                                     | 1,27±0,20                     | 38,40±4,3                                 | 39,4±4,5         | 0,79±0,03 | 66                            | 3,05±0,20     |
| CsGC                                                                     | 2,20±0,28                     | 122,85±6,7                                | 89,9±6,3         | 0,35±0,02 | 5,14                          | 5,43±0,28     |

Table 2

| Parametres of Pb <sup>2+</sup> ion equilibrium sorption on ChGC and CsGC |                               |                                           |                  |             |                               |               |
|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|------------------|-------------|-------------------------------|---------------|
| Sorbent                                                                  | Langmuir Model                |                                           | Freundlich Model |             | Dubinin-Radushkevich Model    |               |
|                                                                          | A <sub>max</sub> ,<br>mole/kg | k <sub>1</sub> ,<br>dm <sup>3</sup> /mole | k <sub>2</sub>   | n           | A <sub>max</sub> ,<br>mole/kg | E,<br>kJ/mole |
| ChGC                                                                     | 0,38 ± 0,08                   | 305,0 ± 10,6                              | 105,4 ± 8,3      | 0,94 ± 0,04 | 95,0                          | 2,59 ± 0,12   |
| CsGC                                                                     | 0,71 ± 0,10                   | 640,2 ± 14,4                              | 200,3 ± 10,6     | 0,73 ± 0,03 | 183,1                         | 3,32 ± 0,16   |

resented in coordinates  $1/A = f(1/C)$ ,  $\ln A = f(\ln C)$  and  $\ln A = f(\ln C/C)$  (Figures 3,4,5).

All three used models well enough describe sorption processes of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> cations by chitin- and chitosan-glucan biopolymers extracted from *Aspergillus niger* fungal mycelia. However Langmuir equation approximates sorption processes under consideration more precisely with a high correlation coefficient ( $R^2=0.998$ ). Sorption isotherms of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> on ChGC and CsGC are described by Freundlich equation ( $R^2=0.97$  and  $R^2=0.96$  correspondingly) and Dubinin-Radushkevich one ( $R^2=0.95$  and  $R^2=0.94$ ) with some deviation from the theory. The obtained linear dependences allowed to obtain parametres of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ion equilibrium sorption on ChGC and CsGC (Tables 1, 2).

Values of Cu<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> maximum sorption capacity fixed by Langmuir equation were (80–81) mg/g for ChGC and (140–152) mg/g for CsGC. It should be noted the Dubinin-Radushkevich equation (MVF Theory) could be used to describe processes of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ion equilibrium sorption on chitin- and chitosan-glucan biopolymer sorbents with a high probability. However if maximum sorption capacity estimated by Langmuir and MVF (by Dubinin-Radushkevich equation where  $m=1$ ) Models is compared it will be seen Cu<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> ion maximum sorption values are something different. It can be explained there is a difference in the regularities of sorption process behavior on micropore and polyaminosaccharides sorbents.

Freundlich constant (n) characterise sorption process intensity. According to its analysis, the energy of sorbent-sorbate bond where  $n < 1$  increase as far as the solid surface is filling. It indicates the sorbent sorption centres are unequal and the mechanism of interaction between functional groups and sorbate is different.

Relatively high values of characteristic sorption energy determined by Dubinin-Radushkevich equation (2.6–5.5) demonstrate the Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> sorption on the studied biopolymers is based on the formation of stable sorbate structures with func-

tional sorbent groups. It was found that the mechanism of interaction between metal ions with chitosan-glucan sorbent assumes stable complex chelate compounds of adsorbed ions with carboxy and amino groups form based on the ion and coordinate bond. The same mechanism is set forward in this paper [13].

The parametres obtained in the frame of classic equilibrium models are important to understand the sorption mechanism and to enhance efficiency of sorption processes taking course during Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> sorption on chitin- and chitosan products extracted fro mycelial biomass.

#### 4. Conclusion

Chitin- and chitosan-glucan biopolymers were extracted from the food citric acid producer *Aspergillus niger* fungal mycelial mass. They were evaluated for Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> sorption capacity. It was established that because of highly active primary amino groups in CsGC composition its sorption capacity is higher than ChGC one. Adsorption isotherms were obtained in the frame of three sorption models during experiments and subjected to the mathematical treatment. The equilibrium sorption of these ions on ChGC and CsGC are well described by Langmuir ( $R^2=0.99$ ), Freundlich ( $R^2=0.96$ ) and Dubinin-Radushkevich ( $R^2=0.95$ ) equations with a high correlation coefficient. This is Langmuir Model that allows establishing the maximum sorption capacity the most precisely.

Parametres of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> equilibrium sorption on ChGC and CsGC were defined. It became possible to establish regularities and the mechanism of sorption interaction between adsorbate and adsorption centres of biopolymer complexes based on the formation of stable chelate ones.

According to the investigation results it is possible to make a conclusion that natural chitin an chitosan biopolymers from *Aspergillus niger* mycelium have a high sorption capacity and can be used as functional ingredients to remove heavy metals and radionuclides.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Скрябин, К.Г., Вихорева, Г.А., Варламов, В.П. (2002). Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М, Наука. — 368 с. ISBN 5-02-006435-1
- Феофилова, Е.П. (1983). Клеточная стенка грибов. М, Наука. — 248 с.
- Ильина, А.В., Местечкина, Н.М., Курек, Д.В., Левов, А.Н., Семенюк, П.И., Орлов, В.Н., Щербухин, В.Д., Варламов, В.П. (2011). Получение, исследование и перспективы использования наночастиц на основе хитозана и галактоманнана. *Российские нанотехнологии*, 6(1–2), 143–148.
- Muzzarelli, R.A.A., Sipos, L. (1971). Chitosan for the collection from seawater of naturally occurring zinc, cadmium, lead and copper. *Talanta*, 18(9), 853–858
- Ordóñez, L., García, J., Bolanos, G. (2013). Producing chitin-glucan complexes from *Aspergillus niger* biomass using subcritical water. *III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids Cartagena de Indias (Colombia)*. [Электронный ресурс: <http://nupeg.ufcn.br/prosriba/prosriba2013/Papers/T3-01.pdf>. Дата обращения 08.06.2018 г.]
- Феофилова, Е.П., Немцев, Д.В., Терешина, В.М., Меморская, А.С. (2006). Состав и содержание хитин-глюканового комплекса в онтогенезе гриба *Aspergillus niger*. *Прикладная биохимия и микробиология*, 42(6), 624–628.
- Новинюк, Л.В., Кулѐв, Д.Х., Велизон, П.З., Шарова Н.Ю. (2016). Выделение хитин и хитозанглюкановых биополимеров из мицелиальных отходов производства лимонной кислоты. *Пищевая промышленность*, 11, 30–31.
- Грег, С., Синг, К. (1984). Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М, Мир. — 306 с.
- Дубинин, М.М (1972) Адсорбция и пористость. М, ВХЗ. — 127 с.

10. Никифорова, Т.Е., Козлов, В.А. (2016). Закономерности влияния природы полисахаридных материалов на распределение ионов тяжелых металлов в гетерофазной системе биосорбент-водный раствор. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 52(3), 243–271.
11. Смирнов, А.К., Смотрина, Т.В., Ярошевская, Х.М. (2016). Сорбция свинца (II) лишайниковыми полисахаридами. *Вестник технологического университета*, 19(14), 44–46.

12. Akar, T. Tunali, S. Zabuk, A. (2007). Study on the characterization of lead (II) biosorption by fungus *Aspergillus parasiticus*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 136(3), 389–405
13. Skorik, Y.A., Pestov, A.V., Yatluk, Y.G. (2010). Evaluation of various chitin-glucan derivatives from as transition metal adsorbents. *Bioresource Technology*, 101(6), 1769–1775

## REFERENCES:

1. Skryabin, K.G., Vokhoreva, G.A., Varlamov, V.P. (2002). Chitin i chitosan. Production, properties and usage. M: Nauka. — 368 p. ISBN 5–02–006435–1 (in Russian)
2. Feofilova, E.P. (1983). Fungal cell wall. M: Nauka. — 248 p. (in Russian)
3. Il'ina, A.V., Kurek, D.V., Levov, A.N., Varlamov, V.P., Mestechkina, N.M., Shcherbukhin, V.D., Semenyuk, P.I., Orlov, V.N. (2011). Preparing, studying, and prospects of using nanoparticles based on chitosan and galactomannan. *Nanotechnologies in Russia*, 6(1–2), 154–160.
4. Muzzarelli, R.A.A., Sipos, L. (1971). Chitosan for the collection from sea-water of naturally occurring zinc, cadmium, lead and copper. *Talanta*, 18(9), 853–858
5. Ordenez, L., Garcia, J., Bolanos, G. (2013). Producing chitin-glucan complexes from *Aspergillus niger* biomass using subcritical water. *III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids Cartagena de Indias (Colombia)*. [Electronic resource: <http://nupeg.ufrn.br/prosciba/prosciba2013/Papers/T3-01.pdf>. Access date 08.06.2018 г.]
6. Feofilova E.P., Nemtsev D.V., Tereshina V.M., Memorskaya A.S. (2006). Developmental change of the composition and content of the chitin-glucan complex in the fungus *Aspergillus niger*. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 42(6), 545–549.
7. Novinyuk, L. V., Kulev, D. H., Velinzon, P. Z., Sharova, N. Ju. (2016). Isolation of chitin and chitosan glucan biopolymers from mycelial waste citric acid production. *Food Industry*, 11, 30–31. (in Russian)
8. Greg, S., Sing, K. (1984). Adsorption by powders and porous solids. M: Mir. — 306 p. (in Russian)
9. Dubinin, M.M. (1972). Adsorption and porosity. M: VAKHZ. — 127 p.
10. Nikiiforova, T.E., Kozlov, V.A. (2016). Regularities of the effects of the nature of polysaccharide materials on distribution of heavy metal ions in a heterophase biosorbent-water solution system. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 52(3), 399–424.
11. Smirnov, A.K., Smotrina, T.V., Yaroshevskaya, Kh.M. (2016). Lead (II) sorption by lichenaceous polysaccharides. *Bulletin of the Technological University*, 19(14), 44–46. (in Russian)
12. Akar, T. Tunali, S. Zabuk, A. (2007). Study on the characterization of lead (II) biosorption by fungus *Aspergillus parasiticus*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 136(3), 389–405
13. Skorik, Y.A., Pestov, A.V., Yatluk, Y.G. (2010). Evaluation of various chitin-glucan derivatives from as transition metal adsorbents. *Bioresource Technology*, 101(6), 1769–1775

| СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | AUTHOR INFORMATION                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Принадлежность к организации                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Affiliation                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <p><b>Новинюк Людмила Васильевна</b> — кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории техники и технологии переработки продуктов биосинтеза, Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН<br/>191014, Санкт-Петербург, Литейный пр., д. 55<br/>Тел.: +7-911-901-29-99<br/>E-mail: Vniipakk55@mail.ru</p> <p><b>Кулёв Дмитрий Христофорович</b> — доктор технических наук, профессор, директор, Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН<br/>191014, Санкт-Петербург, Литейный пр., д. 55<br/>Тел.: +7-812-273-61-49<br/>E-mail: Dkulyov@inbox.ru<br/>*автор для контактов</p> <p><b>Негруца Илиана Владимировна</b> — инженер лаборатории техники и технологии переработки продуктов биосинтеза, Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН<br/>191014, Санкт-Петербург, Литейный пр., д. 55<br/>Тел.: +7-911-016-12-65<br/>e-mail: Vniipakk55@mail.ru</p> <p><b>Велинзон Полина Залмановна</b> — кандидат технических наук, доцент, младший научный сотрудник лаборатории техники и технологии переработки продуктов биосинтеза, Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН<br/>191014, Санкт-Петербург, Литейный пр., д. 55<br/>Тел.: +7-911-750-18-38<br/>E-mail: Vniipakk55@mail.ru</p> | <p><b>Ludmila V. Novinyuk</b> — candidate of technical sciences, senior research scientist of the Laboratory of Processing Technologies for Biosynthetic products, All-Russia Research Institute for Food Additives — Branch of V.M. Gorbato Federal Research Center for Food Systems of RAS191014, St. Petersburg, Liteiny Avenue, 55<br/>Tel.: +7-911-901-29-99<br/>E-mail: Vniipakk55@mail.ru</p> <p><b>Dmitrii Kh. Kulyov</b> — doctor of technical sciences, professor, Director, All-Russia Research Institute for Food Additives — Branch of V.M. Gorbato Federal Research Center for Food Systems of RAS191014, St. Petersburg, Liteiny Avenue, 55<br/>Tel.: +7-812-273-61-49<br/>E-mail: Dkulyov@inbox.ru<br/>*corresponding author</p> <p><b>Iliana V. Negrutza</b> — engineer of the Laboratory of Processing Technologies for Biosynthetic products, All-Russia Research Institute for Food Additives — Branch of V.M. Gorbato Federal Research Center for Food Systems of RAS191014, St. Petersburg, Liteiny Avenue, 55<br/>Tel.: +7-911-016-12-65<br/>e-mail: Vniipakk55@mail.ru</p> <p><b>Polina Z. Velinzon</b> — candidate of technical sciences, docent, junior research scientist of the Laboratory of Processing Technologies for Biosynthetic products, All-Russia Research Institute for Food Additives — Branch of V.M. Gorbato Federal Research Center for Food Systems of RAS191014, St. Petersburg, Liteiny Avenue, 55<br/>Tel.: +7-911-750-18-38<br/>E-mail: Vniipakk55@mail.ru</p> |
| <p>Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <p>Authors are equally relevant to the writing of the manuscript, and equally responsible for plagiarism</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <p><b>Конфликт интересов</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <p><b>Conflict of interest</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <p>Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | <p>The authors declare no conflict of interest</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <p><b>Поступила 22.06.2018</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <p><b>Received 22.06.2018</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |