На правах рукописи

КРЕМЕНЕВСКАЯ МАРИАННА ИГОРЕВНА

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОЛЛАГЕНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Специальность 05.18.04 – Технология мясных, молочных и рыбных продуктов и холодильных производств

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва
2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики» (Университет ИТМО).

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Семенова Анастасия Артуровна

Официальные оппоненты: **Титов Евгений Иванович –** доктор технических наук, профессор, академик РАН, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств», заведующий кафедрой технологии и биотехнологии продуктов питания животного происхождения

Баженова Баяна Анатольевна – доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления» профессор кафедры «Технология мясных и консервированных продуктов»

Волик Виктор Григорьевич – доктор биологических наук, старший научный сотрудник, ВНИИПП – филиал ФГБНУ ФНЦ «Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт птицеводства» РАН, главный научный сотрудник-заведующий лабораторией биотехнологии

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»

Защита состоится «____»_____2019 года в __ часов___минут на заседании диссертационного совета Д 006.021.02 при ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН по адресу: 109316, Москва, ул. Талалихина, д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН www.vniimp.ru

Автореферат разослан «____»_____2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник А.Н. Захаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Повышение глубины переработки сырья животного происхождения является важнейшей народно-хозяйственной проблемой, решение которой требует создания и внедрения инновационных ресурсосберегающих технологий. Переход на мало- и безотходные технологические циклы рассматривается как одно из фундаментальных направлений рационального использования сырьевых ресурсов и снижения влияния антропогенного воздействия на окружающую среду от промышленных производств, относящихся к объектам 1 категории таких, как предприятия по убою и переработке сельскохозяйственных животных и птицы.

В условиях дефицита сырья и стремления производителей к его максимальному использованию, отыскание путей вовлечения в производство пищевой продукции побочных белоксодержащих ресурсов имеет принципиально важное значение. Образующееся в мясо- и птицепереработке количество побочных продуктов, не используемого сегодня на пищевые цели, составляет около 700 тыс. т/год. Учитывая прогнозы увеличения объемов производства скота и птицы в живой массе до 16,15 млн т/год к 2025 году, тоннаж побочного сырья достигнет 4,71 млн т/год. При сохранении существующего уровня глубины переработки до 2,83 млн т/год побочных продуктов будут утилизированы несмотря на то, что 65% из них представляет собой пищевое белоксодержащее сырьё. Общий объем затрат на утилизацию отечественных ресурсов пищевого белка составит свыше 174 млрд руб/год. При этом ежегодно в нашу страну импортируется свыше 10 тыс. тонн в год пищевых белковых ингредиентов (БИ) животного происхождения на ориентировочную сумму около 7 млрд руб., что свидетельствует о потребности российского рынка в высококачественных продуктах глубокой переработки побочного сырья пищевого и кормового назначения.

Рациональное использование белоксодержащего сырья за счет переработки побочных продуктов может служить одним из путей решения проблемы дефицита белка, в том числе функциональных БИ, и повышения экономической привлекательности животноводства. Дальнейшая разработка научных основ глубокой переработки коллагенсодержащего сырья позволит сформировать новые производства для развития экспортных направлений.

Степень разработанности темы исследования. Значительный вклад в теорию и практику переработки побочных продуктов различными методами и способами внесли многие российские и иностранные ученые – Л.В. Антипова, А.Н. Богатырев, В.Г. Волик, И.А. Глотова, В.Н. Измайлова, А.И. Жаринов, В.Е. Куцакова, А.Б. Лисицын, А.Д. Неклюдов, И.А. Рогов, А.А. Семенова, А.И. Сницарь, Е.И. Титов, М.Л. Файвишевский, R.A. Lawrie, A. Veis, P. Hantzinger, G. Heinz, C. Warner и др. Влияние методов обработки коллагенсодержащего сырья на свойства БИ исследовали А.А. Соколов, Н. А. Баер, А.В. Николаев, G. Neirat, K. Balye, Lu G, B. Jankowska, V.G. Moss, J.C. Trautman и др. Применением БИ в технологиях мясной отрасли, общественного питания, здравоохранения занимались А. А. Алексеев, С.И. Хвыля, А. М. Хилькин, Ушакова Н.А., D. Pszczola, M. Santo, K. Yoshimura и др.

Разработанные в 1950 – 1970 г.г. и существующие технологические схемы утилизации побочного сырья мясо- и птицепереработки предусматривают, в основном, чрезвычайно энергоемкое производство кормовой муки и не позволяют получать высококачественный и конкурентоспособный кормовой продукт. Необходимо учитывать

и наличие запрета для стран-членов Всемирной торговой организации на использование мясной, мясокостной и костной муки в производстве кормовых продуктов, как меры, ограничивающей распространения прионовых инфекций.

Новые научные представления о значимости усвояемой формы коллагена в питании человека, получившие развитие с 1980 – 1990 г.г. показали необходимость создания научно обоснованных технологических решений выделения функциональных БИ при осуществлении глубокой переработки коллагенсодержащего сырья.

Исследованиями российских и зарубежных ученых показано, что технологической основой успешного получения БИ могут быть различные методы, основными из которых являются ферментативный (биохимический) и неферментативный (химический) гидролиз. Целесообразность развития последнего вытекает из возможности широкого выбора современных инновационных решений, позволяющих гарантировать устойчивость процесса в условиях широкой девиации состава и свойств перерабатываемого сырья.

Работами профессора Куцаковой В.Е. была сформулирована направленность исследований переработки ресурсов мясной отрасли, учитывающая специфику морфологических признаков и химического состава сырья.

Создание теоретических основ энергосберегающих технологий и положений, направленных на повышение глубины его переработки при снижении продолжительности гидролиза и лимитирующих химических реагентов, используемых в процессе, для получения перевариваемой, усвояемой и безопасной для здоровья формы побочного мясного сырья, представляется необходимым. Показана возможность получения БИ с широким спектром свойств, определяющим их применение взамен структурообразователей, наполнителей, регуляторов консистенции, других ингредиентов для выработки высококачественных мясопродуктов. Они могут использоваться в технологиях продуктов функционального, направленного или персонализированного питания. Применение БИ в пищевых системах способно придать им совершенно иные характеристики, поэтому для разработки новых технологий мясных продуктов, необходимы исследования динамики тепло- и массообменных процессов, в том числе при холодильной обработке и хранении полуфабрикатов и готовой продукции.

БИ – гидролизаты коллагена могут использоваться для нужд сельского хозяйства в качестве стимуляторов роста и развития растений, в том числе, в рамках проводимых агротехнических мероприятий без дополнительных затрат. Создание гидролизатов для нужд агропромышленного комплекса РФ отвечает и задаче устойчивого развития пастбищного животноводства.

Цель исследования – разработка научной концепции глубокой переработки побочных продуктов мясной отрасли в маломинерализованных водных средах и её системная реализация для получения и применения новых форм БИ с заданными свойствами в различных областях агропромышленного комплекса (АПК).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

– на основе анализа фундаментальных и прикладных исследований переработки побочных продуктов мясной отрасли разработать научную концепцию и ее системное решение по формированию принципов многоаспектного комплекса моделей гидролиза в присутствии маломинерализованных водных сред и управляемых технологий, направленных на глубокую переработку коллагенсодержащего сырья, для создания БИ с регулируемой молекулярной массой (ММ) и функциональными свойствами;

– научно обосновать закономерности системной связи условий гидролиза, вида побочного сырья и свойств БИ, полученных при его переработке для создания моделей безотходных технологий;

– реализовать научные принципы глубокой переработки при разработке инновационных технологий получения БИ из побочных продуктов мясо- и птицепереработки с заданными технологическими характеристиками в опытно-промышленном масштабе;

– исследовать особенности изменений реологических и функционально-технологических характеристик БИ в модельных системах и образцах пищевых продуктов;

– разработать частные технологии применения БИ в мясной отрасли с получением мясных продуктов, отвечающих современным потребительским требованиям;

– разработать технологию получения белкового гидролизата – стимулятора роста и развития растений для нужд агропромышленного комплекса (АПК);

– разработать математические модели и экспериментально исследовать нестационарные процессы тепло- и массопереноса при холодильной обработке пищевой продукции, выработанной с применением БИ;

– разработать нормативную и техническую документацию на БИ и продукцию, выработанную с ее применением, дать рекомендации по использованию БИ и провести апробацию новой продукции на предприятиях АПК.

Концептуальная направленность работы состоит в решении проблемы глубокой переработки побочного сырья мясо- и птицеперерабатывающих производств на основе создания комплекса научно обоснованных технологий переработки в маломинерализованных водных средах.

Научная новизна. Разработана научная концепция и сформулированы принципы глубокой переработки коллагенсодержащего сырья мясной отрасли в маломинерализованных водных средах.

Разработаны научные основы моделей гидролиза в маломинерализованных водных средах коллагенсодержащего сырья мясной отрасли, позволившие создать управляемые технологии глубокой переработки побочных продуктов мясо- и птицепереработки.

Впервые при гидролизе коллагенсодержащего биоматериала в маломинерализованных водных средах на основе анализа взаимосвязи средней ММ и плотности флуктуационной сетки коллагена применено определение критической ММ, обуславливающей способность к гелеобразованию этого полимера. Установлена величина ММ, при которой происходит разрушение флуктуационной сетки. Рассчитаны константы пропорциональности и степенные функции зависимости вязкости от ММ полимеров в малых и больших областях их среднемассовых значений.

Установлены основные параметры процессов гидролиза и эмпирические закономерности взаимосвязи условий этих процессов с ММ и, соответственно, свойствами получаемых БИ.

Впервые получены перевариваемые формы полипептидов коллагена с высокой средней ММ порядка 700000 Да.

Установлены закономерности формирования потребительских характеристик мясной продукции при использовании жидких и порошкообразных БИ с различными функциональными свойствами. Доказаны криопротекторные свойства БИ, позволяющие снижать криоскопическую температуру продукции и увеличивать продолжительность ее хранения в охлажденном состоянии.

Разработаны научно обоснованные технологии мясных продуктов на основе фаршевых систем с использованием жидких и порошкообразных БИ, применение которых позволяет регулировать функционально-технологические свойства (ФТС) готовых мясных продуктов, и технологии применения БИ-гидролизата в сельском хозяйстве, как стимулятора роста и развития растений.

На основе выполненных теоретических и экспериментальных исследований тепломассопереноса предложена методика определения усушки при холодильной обработке и хранении сырья и продукции, выработанной с применением БИ, в том числе, обладающих криопротекторными свойствами, а также новый метод расчета эффективного коэффициента диффузии влаги на границе раздела фаз.

Изучено влияние белкового гидролизата на рост и развитие растений в условиях гидропоники, открытого и закрытого грунта. Установлены эффективные дозы его применения.

Практическая значимость работы. На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований автором:

– апробированы и внедрены в производство новые формы БИ с заданными свойствами из побочного сырья мясо- и птицепереработки;

– проведены исследования качества новых мясных продуктов, выработанных с использованием БИ;

– разработаны новые технологии мясных продуктов широкого ассортимента;

– апробирован и внедрен в производство БИ-гидролизат, как стимулятор роста и развития растений, при выращивании плодоовощной продукции и луговых трав;

– разработана методология расчетов тепло- и масообменных процессов при холодильной обработке и хранении продукции выработанной с использованием БИ;

– разработана нормативная (6 ТУ, 2 СТО) и техническая (4 ТИ) документация по производству БИ и продукцию, выработанную в том числе, с их применением;

– созданные технологии и рецептуры мясопродуктов исследованы, апробированы и внедрены на отечественных предприятиях: Холдинговая компания «Парнас», ООО «Коломяжский МПЗ», ЗАО «Викториал», ООО «Талосто-продукты», Мясокомбинат «Нейма», ООО «Сайма Бевериджис Раша», «Виктория» ГК «Дикси», АО «Сяглицы», ЗАО «Совхоз Ленсоветовский», ОАО «Рассвет» и др. Практическая значимость внедрения этих разработок отмечена медалями 9-го Международного биотехнологического Форума-выставки РосБиоТех-2015, Петербургского международного форума здоровья «Биоиндустрия-2017» и 28-й международной агропромышленной выставки «Агрорусь-2019».

– результаты исследования используются в учебном процессе при подготовке специалистов бакалавриата и магистратуры по направлениям 19.03.03, 19.04.03, 19.03.02, 19.04.02 «Продукты питания животного происхождения» и «Продукты питания из растительного сырья».

– экономический эффект только от внедрения технологии производства БИ из мясокостного пресс- остатка переработки мяса птицы составил (в ценах II полугодия 2018 г.) более 220 млн. руб. в год.

Основные положения, выносимые на защиту:

- научная концепция и критерии эффективности комплексной модели глубокой переработки коллагенсодержащего сырья;

- системная взаимосвязь условий переработки побочных продуктов животного происхождения с молекулярно-массовым распределением, структурой, реологическими

характеристиками БИ и специфика моделирования свойств различных видов БИ и их регулирующих функций в технологиях продуктов питания;

- особенности тепло- и массообменных процессов мясных продуктов, содержащих БИ, с использованием математического моделирования.

Соответствие темы диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует пунктам 1, 2, 4, 8, 10 паспорта специальности 05.18.04 – Технология мясных, молочных и рыбных продуктов и холодильных производств.

Степень достоверности и апробация работы. Степень достоверности результатов диссертации обеспечивается необходимым объемом теоретических и экспериментальных исследований, применением оригинальных, стандартных и общепринятых в исследовательской практике методов, использованием теоретических основ для обоснования полученных результатов. Результаты исследований проводились с необходимой кратностью, обеспечивающей доверительный интервал случайной погрешности результата измерения 0,95. Статистическая обработка данных проводилась с использованием программ Curve Expert 1.4, STATISTIKA 10.0. Достоверность результатов исследований подтверждалась промышленной апробацией, а также публикациями в рецензируемых научных изданиях и сравнениями с данными других исследователей. Результаты исследований отмечены дипломами, сертификатами и медалями 9-го Международного биотехнологического форума-выставки «РосБиоТех-2015», Conferences «Biosystems Egeneering 2016, 2017, 2019», XVI Всероссийского конгресса нутрициологов и диетологов с международным участием, посвященного 100-летию со дня рождения основателя отечественной нутрициологии А.А. Покровского «Фундаментальные и прикладные аспекты нутрициологии и диетологии. Качество пищи», «Биоиндустрия 2017, 2018 в рамках Петербургского международного форума здоровья». Основные положения и результаты исследований, выполненные автором в период 1996-2018 годы, доложены и обсуждены на международных и региональных научно-практических конференциях в Санкт-Петербурге (1996, 1998, 1999, 2001, 2007, 2011, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019), Тольятти (2001), Улан-Удэ (2001), Воронеже (2004), Москве (2005, 2006, 2013, 2015, 2016), Краснодаре (2005), Алматы (2006), Пензе (2012), Тарту (Эстония, 2016, 2017, 2019).

Связь работы с научными проектами. Исследования выполнены в рамках проектов 610461 «Биоконверсия пищевого сырья в производстве комбинированных продуктов», 713560 «Исследование композиционных материалов на основе биополимеров для перспективных медицинских приложений», 615873 «Инновационные ресурсосберегающие технологии биоконверсии пищевого сырья, консервирования и хранения комбинированных пищевых систем», 617027 «Ресурсосберегающие экологически безопасные биотехнологии функциональных и специализированных продуктов на основе глубокой переработки продовольственного сырья», НИР «Разработка технологии сушки белкового гидролизата и аппаратурное решение процесса», «Вихревые сушильные агрегаты со встречно-закрученными струями» (№№ гос. регистрации 01850015028, 02.9.10.042823) Университета ИТМО.

Личный вклад автора состоит в разработке концептуальной направленности, теоретического анализа и методологии работы, определении цели, задач, организации и проведении научно-практических исследований, получении результатов и их промышленной апробации. Работа представляет обобщение научных исследований соискателя за период 1996 – 2018 г.г., выполненных самостоятельно и в сотрудничестве мегафакультета биотехнологиий и низкотемпературных систем Университета ИТМО, института высокомолекулярных соединений

РАН, с лабораториями ФГБУ «Ленинградской межобластной ветеринарной лаборатории», биокампуса университета Копенгагена (Rolighedsvej 30-1958, Frederiksberg C), испытательной производственной технологической лабораторей ОАО «Смольнинский хлебозавод». Результаты теоретических и экспериментальных исследований использованы в курсовом и дипломном проектировании, лекционных курсах, практических заданиях и НИР.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 82 печатных работах, в том числе 37 публикациях в изданиях, рекомендованных ВАК, 6 патентах, 3 учебниках, рекомендованных к изданию УМО по образованию в области технологии продуктов питания и пищевой инженерии.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка литературы, включающего 416 наименований и 14 приложений. Основное содержание работы изложено на 226 с, включая 52 рисунка и 15 таблиц.

Автор выражает глубокую признательность за помощь и содействие в подготовке исследования сотрудникам мегафакультета биотехнологиий и низкотемпературных систем Университета ИТМО Куцаковой В.Е., Фролову С.В., Арету В.А., Куприной Е.Э, Бараненко А.В., Баранову И.В., Скворцовой Н.Н., Данину В.Б., Ишевскому А.Л., Шкотовой Т.В., Рубцову А.К., Уваровой Н.А., Запрометовой О.С., Москвичеву А.С., Москвичевой Е.В., Юдиной И.Ю. и другим.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулирована цель и определены задачи исследования, охарактеризована научная новизна и практическая значимость работы. Приведены основные научные положения, выносимые на защиту, сведения об апробации работы, конкурсной поддержке, личном вкладе автора и публикациях по теме диссертации.

В обзоре представлена характеристика побочных продуктов мясо- и птицеперерабатывающих производств, их химический состав, структура и формы связи различных типов белков мышечной и соединительной ткани, проведен анализ современного состояния теоретических и практических основ кинетики гидролиза белоксодержащего сырья, влияния методов обработки на свойства БИ и гидролизатов, влияния БИ на свойства изделий, выработанных с их использованием, а также применения БИ из побочных продуктов переработки мяса в производстве пищевых продуктов и стимуляторов роста и развития сельскохозяйственных культур.

Методология и организация научных исследований. Системообразующие элементы методологии научного исследования, включающие описание технологий гидролиза, технологические схемы получения и использования БИ, стандартные и оригинальные методы исследований БИ и образцов продукции, выработанных с их применением, представлены в тексте диссертации.

Распределение ММ БИ определяли методом гель-хроматографии. Для определения молекулярной массы разделяемых белков от 1000 до 30 000 Да и от 3000 до 70 000 Да колонку размером 1×48 см соответственно заполняли гелями сефадекс G-50 (калибровали трипсином (24 000 Да), лизоцимом (14300 Да), инсулином В-цепь (3500 Да), ангиотензиногеном (1760 Да) и брадикинином (1060 Да)) и сефадекс G-75 (калибровали бычьим сывороточным альбумином (66 000 Да), овальбумином (44 000 Да), трипсином (24 000 Да), инсулином В-цепь (3500 Да)). Для определения молекулярной массы разделяемых белков от 5000–800 000 Да колонку размером 1,5×43 см заполняли гелем сефадекс G-200 и калибровали тироглобулином

(670 000 Да), апоферритином (44 000 Да), β- амилазой (200 000 Да), трансферрином (76 500 Да), овальбумином (44 000 Да), трипсином (24 000 Да) и лизоцимом (14 300 Да). В качестве элюента использовали 0,15 М раствор NaCl, скорость элюирования составляла 20 мл/ч, детектировали при длине волны 230 нм спектрофотометрическим методом. Для определения ММ брали 5 мг вещества в 1 мл 0,15 М раствора NaCl. Определение реологических характеристик (прочность, эластичность, твердость) образцов колбасных изделий проводили на универсальной испытательной машине Instron Universal Testing Machine. Криоскопическую температуру определяли на основании анализа температурных кривых, полученных при фиксации температуры объекта с равномерным отводом теплоты. Удельную теплоемкость (с) и теплопроводность (λ) исследуемых объектов определяли способом температурных изменений энтальпии на образцах малых размеров. Оценка склонности к синерезису желирующих ингредиентов определялась по количеству отделившейся жидкости, отнесенному к массе образца. Определение содержания токсичных веществ в БИ – экспресс-методом с применением инфузорий Tetrahymena pyriformis. Для определения влияния стимулирующего действия БИ на рост и развитие растений использовался метод количественной оценки прогнозирования сроков созревания и урожайности сельскохозяйственных культур.

В работе были использованы экспериментальный одноступенчатый скороморозильный аппарат непрерывного действия с регулируемым движением взвешенного слоя многоцелевого назначения марки СМАРДВС, барабанный аппарат, сочетающий в себе достоинства классического барабанного перемешивателя и флюидизационных аппаратов, а также полупромышленная (СУВЗП) и промышленная (АСЗ) сушильная установка со встречно закрученными потоками инертных тел.

Многоаспектный блок системообразующих элементов научной разработки комплексной модели глубокой переработки побочного мясного сырья, характеризующий этапы выполнения работы, представлен на рисунке 1.

Рисунок 1 – Многоаспектный блок системообразующих элементов концептуальной модели глубокой переработки побочного мясного сырья

В теоретической части работы представлена и обсуждена совокупность обобщенных положений и практических исследований диссертационной работы.

Кинетические закономерности гидролиза белоксодержащих продуктов

Известна технология производства БИ в присутствии различных реагентов. При использовании химических реагентов чаще всего применяют HCl и NaOH. Технологические свойства БИ зависят от количества реагента и температуры. Эти параметры определяют необходимое время процесса для производства коллагенсодержащих БИ с заданными свойствами. Было обращено внимание на то, что для осуществления гидролиза коллагена необходимо снижать энергию стабилизирующих связей в структурах за счет действия реагентов, а также обеспечить увеличение энергии системы за счет повышения температуры. Оба эти фактора в нужном сочетании обеспечивали заданные параметры гидролизованного продукта.

Для получения БИ с заданными технологическими характеристиками был проведен анализ энергии связи в структурах коллагена в процессе гидролиза и установлена взаимосвязь между ММ частично гидролизованного белка и технологическими свойствами БИ.

При постановке и проведении исследований исходили из того, что коллаген обладает специфической пространственной конформацией. Эта специфичность проявляется в первичной, вторичной, третичной и четвертичной структуре. К тому же, коллаген характеризуется особенностями аминокислотного состава: в нем мало тирозина, метионина, и нет триптофана, цистина и цистеина, 25 % всех аминокислот составляет глицин, 25 % иминокислоты – пролин и оксипролин.

В первичной структуре коллагена все аминокислоты последовательно соединены ковалентной связью. Во вторичной структуре молекулы коллагена содержится две α_1 и одна α_2 спираль. Спирали содержат 10 триплетов на виток; каждый третий C_α-атом оказывается вблизи оси спирали. Это специфическое строение коллагена объясняет наличие в аминокислотной последовательности каждым третьим членом глицина (Gly), так как компактную, образованную за счёт водородных связей структуру можно получить только при отсутствии боковых цепей у остатков вблизи оси. Азот иминных связей не может образовывать водородные связи из-за отсутствия около него атомов водорода. Высокое содержание иминокислот приводит к тому, что коллаген не образует α-спиралей. Под влиянием регулярно расположенных остатков пролина и оксипролина цепь коллагена во вторичной структуре принимает форму, близкую к ломаной спирали. Однако полипептидная цепь не является полностью спирализованной. Вторичная структура – это конфигурация полипептидной цепи, представленная сочетанием спиральных и линейных участков. Во вторичной структуре преимущественно связи водородные, количественно обедненные. В третичной структуре (в молекуле тропоколлагена) содержится две α_1 и одна α_2 спираль, скрученные вокруг общей оси. В каждой из спиралей содержится немногим более 1000 аминокислотных остатков, ММ такой спирали порядка 360000, длина около 280 нм, диаметр 1,4 нм. Существование такой спирали связано с наличием электростатических взаимодействий между COO^- и NH^{+3} и водородных связей между CO-группами и OH-группами оксипролина. В четверичной структуре наблюдается агрегация молекул тропоколлагена в продольном (конец с концом) и поперечном направлениях, происходит образование протофибрилл, обладающих поперечной исчерченностью.

Протофибриллы объединяются в фибриллы – более крупные единицы. Агрегация происходит за счёт образования ковалентных связей, в реакции принимают участие остатки лизина и оксилизина, окисление которых обуславливает образование альдегидов, вступающих в реакции с образованием шиффовых оснований (оксиметильных производных, получаемых при реакции аминокислоты с формальдегидом). Частота этих связей сильно зависит от функции ткани и возраста животного. В мягких тканях этих связей мало, а в прочных (сухожилия) – много. Таким образом, наблюдается сильная ковалентная связь в первичной и четвертичной структуре коллагена и слабая водородная или ионная (электростатическая) во вторичной и третичной структуре.

Из анализа энергии связи в структуре коллагена и взаимосвязи ее с температурой и концентрацией реагента гидролиза, можно прогнозировать среднюю ММ БИ. Было выдвинуто предположение, которое в дальнейшем подтвердилось, что средние значения ММ определяют технологические (реологические) характеристики БИ и область их дальнейшего применения. Необходимые для разработки технологий реологические характеристики (вязкость, прочность, упругость) теоретически рассчитать невозможно, поэтому была проведена серия экспериментальных исследований на примере спилка КРС.

В зависимости от концентрации реагента NaOH (C = 0,05 – 3,0, %), при температуре t = 98…100 ºС и продолжительности 4…5 часов, была определена средняя ММ и вязкость коллагенсодержащего БИ, а также прочность и упругость гелей, образующихся из этих растворов при температуре 4…6 ºС. Экспериментальные данные, средняя квадратическая погрешность измерений (S) и коэффициент корреляции (R^2) в пределах указанных измерений представлены на рисунках 2, 3, 4, 5, 6.

Гидролиз проводился при соотношении «сырье:вода», равном 1:2 (ЖК = 2). Содержание сухих веществ в растворе составляло 9,4 %. Здесь и далее зависимости, полученные по результатам экспериментальных исследований, представлены в эмпирическом виде. Зависимости логарифмов средней ММ и отношения коэффициентов динамической вязкости БИ от логарифма концентрации реагента имеют вид:

$\ln M = -1{,}38 \ln(C/100\%) - 2{,}89$;

$\ln(\eta/\eta_0) = -1{,}95 \ln(C/100\%) - 10{,}6$ (C = 0,05…0,30%);

$\ln(\eta/\eta_0) = -0{,}25 \ln(C/100\%) - 0{,}73$ (C = 0,3…3,0%).

Зависимости предела прочности и модуля упругости гелей БИ от концентрации реагента, полученные после 24 часов выдержки при температуре t = 4 °С, имеют вид:

$П = -602 \ln(C/100\ \%) - 3311$, г/см^2;

$E = -13{,}4 \ln(C/100\ \%) - 55{,}2$, кПа.

При обработке результатов, отражающих функцию распределения ММ БИ, полученного в присутствии реагента концентрацией 0,05 – 0,2 % средняя ММ БИ составляла 700 000 – 580 000 Да. При концентрации реагента 0,3 % установлено, что в представленном образце ММ БИ 540 000 Да составляет 40 % вещества, а 130 000 Да — 60 %.

Тогда из анализа функции распределения можно отыскать среднее значение ММ БИ, которое при этой концентрации используемого реагента будет равно:

$$ММ_{c = 0{,}3\ \%} \approx 300\ 000 \text{ Да}.$$

В БИ, полученном при концентрации реагента 0,5 %, максимальные значения ММ приходятся на значения 540 000 и 130 000 Да. Однако их процентное соотношение составляет 25 и 75 % соответственно. Среднее значение ММ БИ составит:

$ММ_{c = 0{,}5\ \%} \approx 230\ 000$ Да. $ММ_{c = 1{,}0\ \%}$ и $ММ_{c = 3{,}0\ \%}$ составила, соответственно, – 24 000 и 6700 Да. R^2

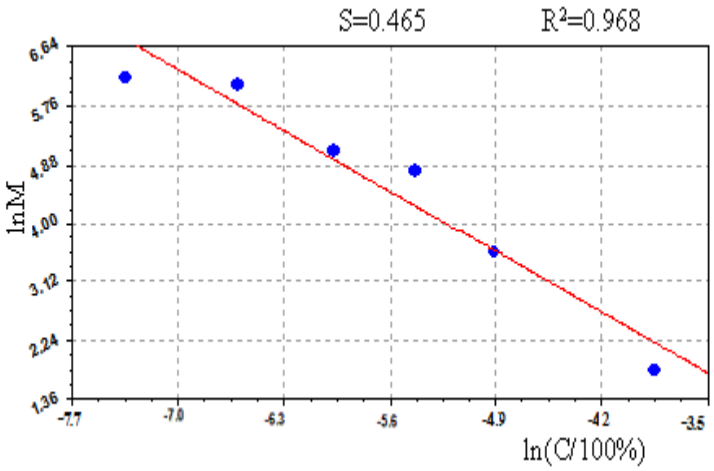


Рисунок 2 — Зависимость молекулярной массы БИ от концентраций реагента

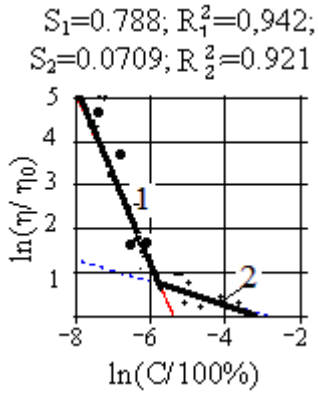


Рисунок 3 – Зависимость отношения коэффициентов динамической вязкости БИ от концентрации реагента

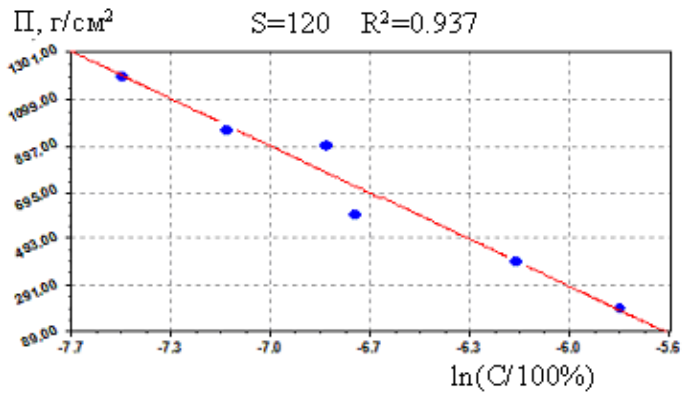


Рисунок 4 – Зависимость предела прочности (П) геля БИ от логарифма концентраций реагента

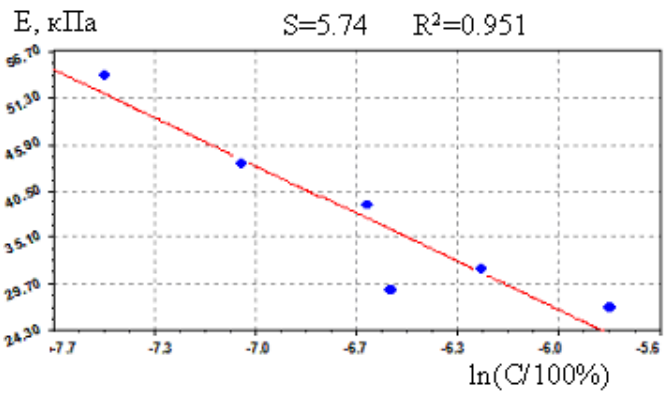


Рисунок 5 – Зависимость модуля упругости (Е) геля БИ от логарифма концентраций реагента

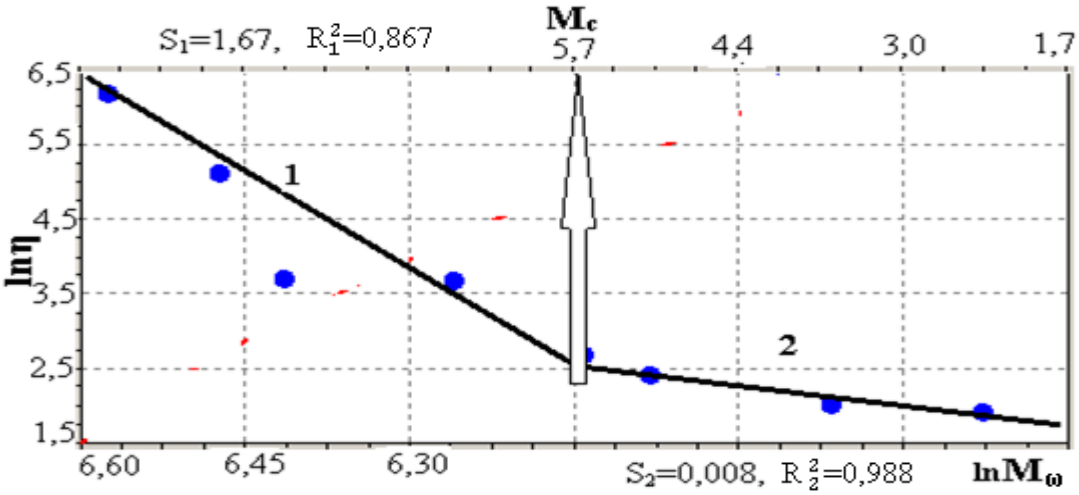


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента динамической вязкости от среднемассовой ММ (M_ω)

Зависимость коэффициента динамической вязкости от среднемассовой ММ – M_ω ($\eta = KM^n$) в высокомолекулярном диапазоне (1) БИ имеет следующий вид:

$$\eta_1 = 7{,}4 \cdot 10^{-14} M^{4{,}32} \qquad (1),$$

где η – коэффициент динамической вязкости, Па·с; К – константа пропорциональности.

В низкомолекулярном диапазоне (2):

$$\eta_2 = 4{,}6 \cdot 10^{-12} M^{0{,}84} \qquad (2)$$

Из анализа полученных соотношений были выделены два различных диапазона концентраций реагента. Первый диапазон при С = 0,05…0,30 % характеризуется следующими особенностями: быстрое уменьшение вязкости раствора БИ при увеличении концентрации реагента – примерно обратно пропорционально квадрату концентрации. При этом вязкость во много раз больше, чем вязкость воды. При низкой температуре из водного раствора образуется гель, упругость и прочность которого быстро уменьшаются с ростом концентрации реагента. С ростом концентрации реагента молекулярная масса БИ уменьшается незначительно. Степень зависимости вязкости от молекулярной массы достигает 4,32.

Второй диапазон (С = 0,3…3,0 %) характеризуется иными особенностями. Уменьшение вязкости раствора БИ при увеличении концентрации реагента идёт медленно, примерно обратно пропорционально корню четвёртой степени из концентрации. При этом вязкость раствора сопоставима с вязкостью чистой воды, хотя и превосходит её, но менее чем в два раза. При низкой температуре гель из раствора не образуется. Молекулярная масса в этом диапазоне концентраций реагента уменьшается существенно.

Было предположено, что *в первом диапазоне концентраций* идёт разрушение (разрыхление) вторичной и, возможно, третичной структуры белка, при сохранении его первичной и четвертичной структуры. Именно это объясняет высокие средние значения молекулярной массы БИ, равные 580 000 – 700 000 Да, что примерно в 1,5 – 2 раза выше ММ тропоколлагена. То, что ММ БИ оказалась выше ММ тропоколлагена, свидетельствует о далеко не полном разрушении четвертичной структуры.

Было установлено, что структура коллагена существенно разрушена и образование геля БИ невозможно при концентрации реагента 0,3 %. Эта концентрация является критической – при ней четвертичная структура, по-видимому, существенно разрушена. Граничное (критическое) значение молекулярной массы (M_c), равное 300 000 Да, после которого происходит разрушение флуктуационной сетки коллагенсодержащего БИ и утрачивается гелеобразующая способность коллагенсодержащего БИ представлено на рисунке 6, как точка перегиба графической зависимости вязкости БИ от $M_ω$. *Во втором диапазоне концентраций* реагента разрушается четвертичная и первичная структуры, о чём свидетельствует существенное уменьшение молекулярной массы. Причём зависимость вязкости от ММ весьма слаба – практически пропорциональна, с показателем степени 0,84. Такие зависимости характерны для коротких полимерных цепей – менее 1000 мономеров для неполярных полимеров и менее 200…300 для полярных.

Таким образом, если необходимо получить БИ с высокими технологическими свойствами (высокой желирующей способностью), следует проводить процесс гидролиза при рекомендуемых параметрах в присутствии реагента концентрацией значительно меньше 0,3 %. В этом случае функция распределения по ММ сдвинута в сторону высокомолекулярных соединений при малом содержании низкомолекулярных фракций, в т.ч. аминокислот. В случае, когда необходима высокая растворимость белковых соединений в продукте, следует использовать концентрацию реагента 0,3…0,4 %, что приводит к меньшему содержанию высокомолекулярных фракций. Если же необходимо получить гидролизаты с высоким содержанием аминокислот, необходимо повысить температуру гидролиза до 120…130 ºС при низкой концентрации реагента. То есть, в

зависимости от поставленной задачи дальнейшего использования продукта, можно прогнозировать получение гидролизатов с заданными функционально-технологическими свойствами. Необходимо отметить, что рассматриваемые коллагенсодержащие белковые ингредиенты являются продуктом частичного гидролиза более или менее глубокой стадии процесса.

Исследования влияния времени гидролиза на величину механических характеристик (предела прочности и модуля упругости) представлены на примере БИ, полученных из спилка гольевого говяжьего. Гидролиз проводился при t = 98…100 °С, продолжительности процесса 4…6 ч, концентрациях реагента от 0,05 до 0,2 % и ЖК=1 : 2. Содержание сухих веществ в БИ составляло 9,5…12,5%. Экспериментальные данные в пределах измерений представлены на рисунках 7 и 8.

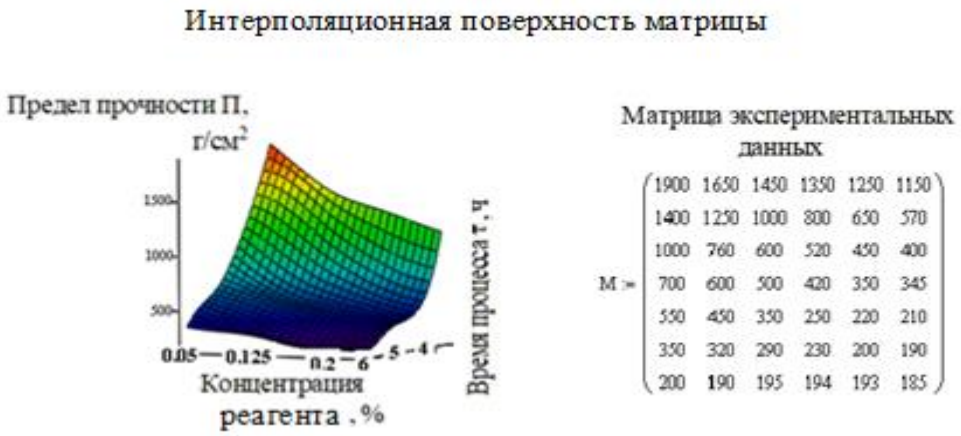


Рисунок 7 – Зависимость предела прочности гелей БИ от концентрации NaOH при различном времени гидролиза (τ). При

$$\tau = 4\text{ ч}: \Pi = -233 + \frac{113}{C}; \tau = 5\text{ ч}: \Pi = -196 + \frac{84}{C}; \tau = 6\text{ ч}: \Pi = -22 + \frac{71}{C}$$

Рисунок 8 – Зависимость модуля упругости гелей БИ от концентрации NaOH при различном времени гидролиза (τ). При

$$\tau = 4ч: E = 20{,}76 + \frac{2{,}22}{C}; \tau = 5ч: E = 15{,}78 + \frac{1{,}69}{C}; \tau = 6ч: E = 19{,}49 + \frac{8{,}52}{C}$$

Анализ представленного графического материала показывает, что увеличение концентрации реагента и времени проведения процесса приводит к снижению механических характеристик.

Необходимые значения механических характеристик могут быть достигнуты при уменьшении концентрации за более длительное время, либо при увеличении концентрации и сокращении времени гидролиза.

Проведение процесса в течение 4 часов с концентрацией реагента, равной 0,05 %, позволяет получить БИ с преобладающим количеством высокомолекулярных соединений и наилучшими механическими характеристиками геля. Предел прочности геля составляет 1900 г/см^2, модуль упругости – 64 кПа. Увеличение времени гидролиза до 6 часов приводит к снижению прочности геля до 1250 г/см^2 и модуля упругости – до 37 кПа, что связано с накоплением низкомолекулярных продуктов дезагрегации коллагена. Повышение концентрации реагента до 0,1 и 0,2 % приводит к увеличению количества низкомолекулярных фракций и, как следствие, уменьшению молекулярной массы белковых гелей и значений их структурно-механических характеристик.

Таким образом, были установлены необходимые условия проведения гидролиза для получения БИ с заданными свойствами.

Учитывая индивидуальные особенности коллагенсодержащего сырья различного происхождения, можно прогнозировать свойства БИ в зависимости от параметров проведения процесса гидролиза. Рассмотрим получение других БИ, например, из свиной шкуры и мясокостного пресс-остатка, получаемого при переработке мяса цыплят-бройлеров (МКПО).

Гидролиз свиной шкуры проводился в присутствии реагента концентрацией 0,025…0,15 % при температуре 95…100 ºС в течение 4…6 часов при различных жидкостных коэффициентах (ЖК = 1:1…4). Наилучшие значения механических характеристик БИ были достигнуты при концентрации реагента 0,05 %, температуре 98 ºС, времени гидролиза 4 часа и ЖК = 1 : 2. При этих параметрах прочность геля из свиной шкуры составляла 1400 г/см^2, модуль упругости – 62,5·кПа. Средняя ММ составляла 700000 Да. Схема технологического процесса жидкого (БИЖ СШ), порошкообразного (БИП СШ) БИ и контролируемые параметры представлены на рисунке 9.

Гидролиз мясокостного пресс-остатка (МКПО) проводили с получением трёх различных белковых фракций (БИ I, БИ II, БИ III).

Наилучшие механические характеристики *БИ I* были достигнуты гидротермическим способом при температуре 95…98 ºС, времени процесса 8 часов, ЖК = 1 : 1. В этом случае содержание сухих веществ составляло 10,7 %, прочность геля – 273 г/см^2.

Целью создания *БИ II*, в зависимости от его дальнейшего назначения, было либо получение в присутствии NaOH фракции, обладающей необходимыми (заданными) механическими характеристиками, либо получение в присутствии HCl фракции, максимально содержащей извлеченные белки мышечной ткани, но не обладающей прочностными свойствами. В последнем случае такую фракцию можно рассматривать, как близкую по аминокислотному составу к мясу птицы.

Для максимального выхода белков мышечной ткани были определены оптимальные условия кислотного гидролиза: концентрация реагента 0,4 %, температура – 95…98 ºС, продолжительность – 8 часов, ЖК = 1 : 2.

Жидкие *БИ III* с содержанием сухих веществ 10…15 % желирующими свойствами не обладали, однако наличие в их составе легкоусвояемого кальция (16,1…16,8 %) представляло интерес для обогащения кальцием продукции, вырабатываемой с использованием БИ.

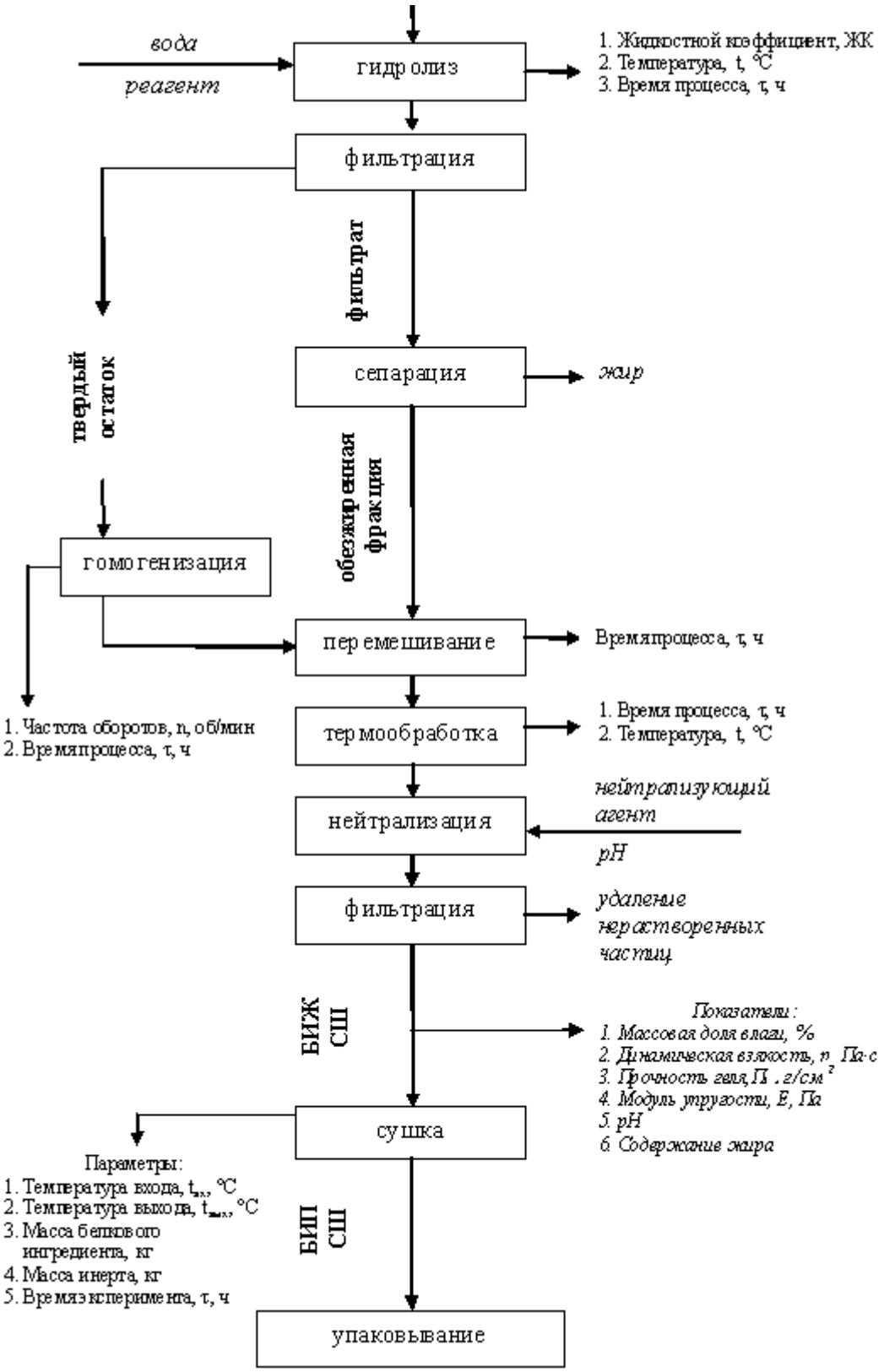


Рисунок 9 – Технологическая схема получения БИ из свиной шкуры

Наилучшие параметры процесса при сушке БИ из свиной шкуры: температура на входе в аппарат – 160 °С, на выходе – 92…95 °С. Сушка БИ из мясокостного пресс-остатка проводилась при температуре на входе в аппарат – 150 °С, на выходе – 92 °С. Разработанные температурные режимы позволяют получить БИ в виде сыпучего порошкообразного продукта, с влажностью 4…7 %, при максимальном сохранении его

желирующих свойств. Увеличение или уменьшение температуры сушки приводило к снижению показателей качества высушенных БИ.

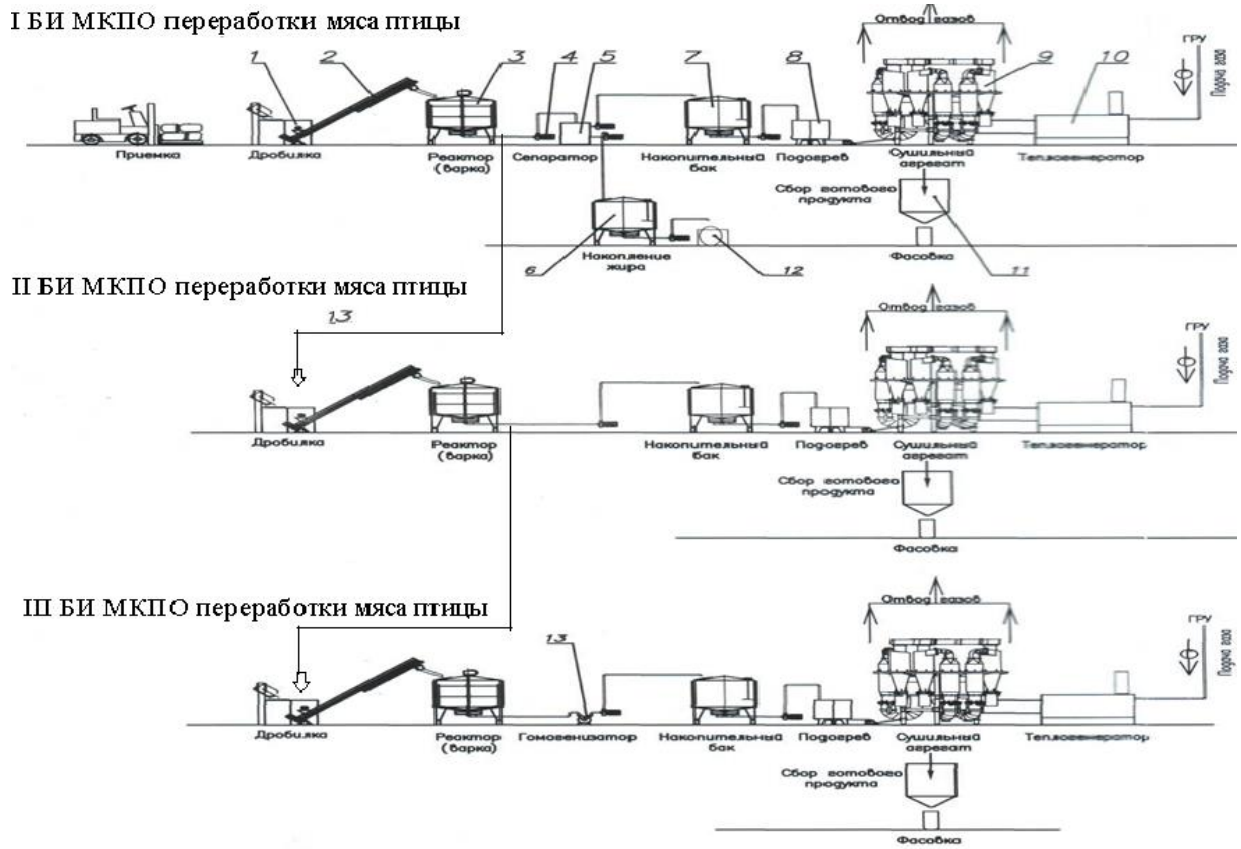


Рисунок 10 — Комплексная модель технологий производства БИ из мясокостного пресс-остатка переработки мяса птицы (МКПО),

где: 1 – дробилка, 2 – транспортер, 3 – реактор; 4 – трубопровод, 5 – сепаратор, 6 – накопитель для жира, 7 – накопитель жидкого БИ, 8 – емкость для подогрева БИ, 9 – сушильный агрегат, 10 – теплогенератор, 11 – накопитель сухого БИ и его фасовку, 12 – упаковку жира, 13 – передача нерастворенного остатка на следующую ступень обработки при последовательном процессе гидролиза.

Таким образом, в зависимости от требуемых свойств БИ, определяемых ММ задаются и параметры процесса гидролиза. Получение БИ с заданной ММ и соответствующими ей механическими характеристиками, возможно при проведении гидролиза с концентрацией реагентов в 50…100 раз ниже ранее используемых в промышленности. Доказано, что концентрация щелочи 0,05% является достаточной для получения БИ со средней ММ 700000 Да, при этом обеспечивается высокая перевариваемость продукта, которая составляет 97%. Разработанная технология может быть использована при получении ингредиентов для производства функциональных продуктов питания, т.к. гидролизат с высокой усвояемостью способен оказывать стимулирующее действие на регенерацию фибропластов соединительных тканей. Кроме того, уменьшение концентрации таких реагентов, как NaOH и HCl, за счет повышения температуры гидролиза представляется важным, т.к. не требует последующего удаления солей Na из продукта.

Применение БИ

Полученные результаты позволяют предлагать различные режимы гидролиза в зависимости от последующего применения БИ в пищевых технологиях с целью управления составом и качеством конечной продукции. Разработанные технологи позволяют вырабатывать и использовать БИ в жидком виде (например, в условиях малых предприятий) или организовывать крупнотоннажные производства для выпуска порошкообразных или жидких ингредиентов.

Внесение белковых ингредиентов из свиной шкуры и мясокостного пресс-остатка в вареные колбасные изделия приводило к улучшению функционально-технологических и механических характеристик мясных систем. Например, выработка на предприятии ООО Мясокомбинат «Нейма», вареных колбас производилась с заменой 10, 15, 20, 25, 30 и 35 % говядины на жидкий БИ свиной шкуры. В исследуемых образцах показатели массовой доли влаги находились в диапазоне от 67,8 до 68,0 %, хлористого натрия – 2,0 %, нитрита натрия – от 0,0025, белка – от 14,12 до 12,98, жира – от 19,25 до 19,35 % и микробиологические показатели соответствовали требованиям Технических регламентов Таможенного союза ТР ТС 021/2011, ТР ТС 034/2013.

При производстве вареных колбас большое значение имеет способность белков удерживать жир и воду. Влагоудерживающая способность (ВУС) контрольного образца колбасы составляла 96,8 %, опытного – с уровнем введения 30 % БИ взамен говядины, – 99 %. Результаты исследований механических характеристик контрольного и опытных образцов представлены на рисунках 11 и 12.

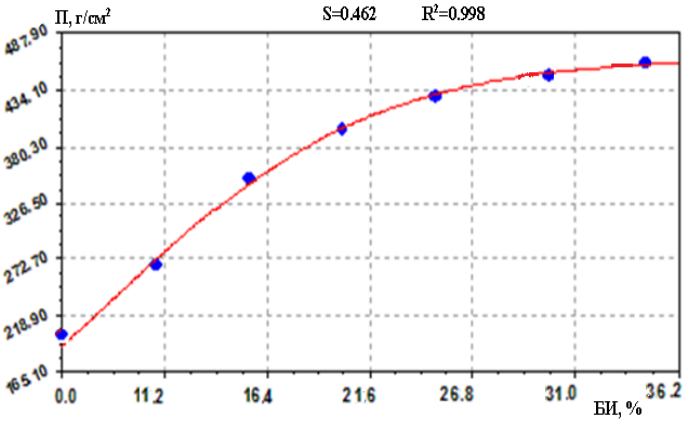


Рисунок 11 — Зависимость предела прочности вареной колбасы от уровня замены говядины на БИ свиной шкуры.

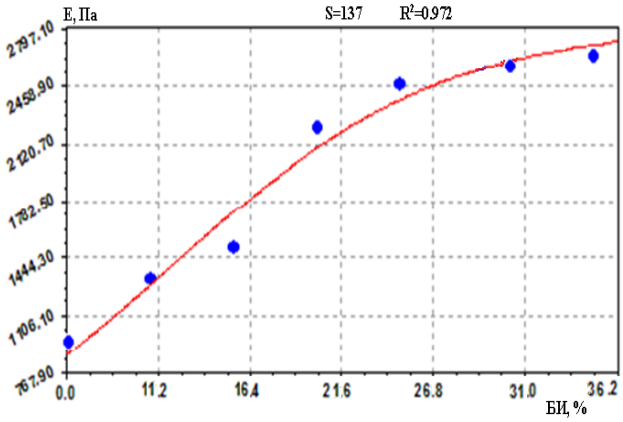


Рисунок 12 — Зависимость модуля упругости вареной колбасы от уровня замены говядины на БИ свиной шкуры.

Предел измерений при замене БИ 10 – 35 %: $П = \frac{467}{1+1{,}46e^{-0{,}355(БИ)}}$; $E = \frac{2824}{1+2{,}2e^{-0{,}308(БИ)}}$

Нулевая точка оси абсцисс соответствовала контрольному образцу. Предел прочности и модуль упругости продукта характеризовали его консистенцию, т.е. чем выше эти показатели, тем лучшей структурой обладали образцы. Анализируя графическое представление полученных данных, можно отметить, что при внесении 35 % жидкого БИ свиной шкуры в рецептуру колбас, предел прочности экспериментальных образцов увеличивался в 2,3, модуль упругости – в 2,7 раза по отношению к контрольному образцу. По результатам органолептической оценки вареных колбас наивысший балл получил вариант с заменой 30 % говядины на белковый ингредиент из свиной шкуры (рисунок 13).

По результатам исследований порошкообразные БИ из мясокостного пресс-остатка переработки мяса птицы были установлены оптимальные дозы их внесения в фарш

вареных колбас – 1,3…7 кг на 100 кг фарша в виде композиций, состоящих из первой, второй и третьей фракций в соотношениях 1:0,5:0,3…5:3:0,5.

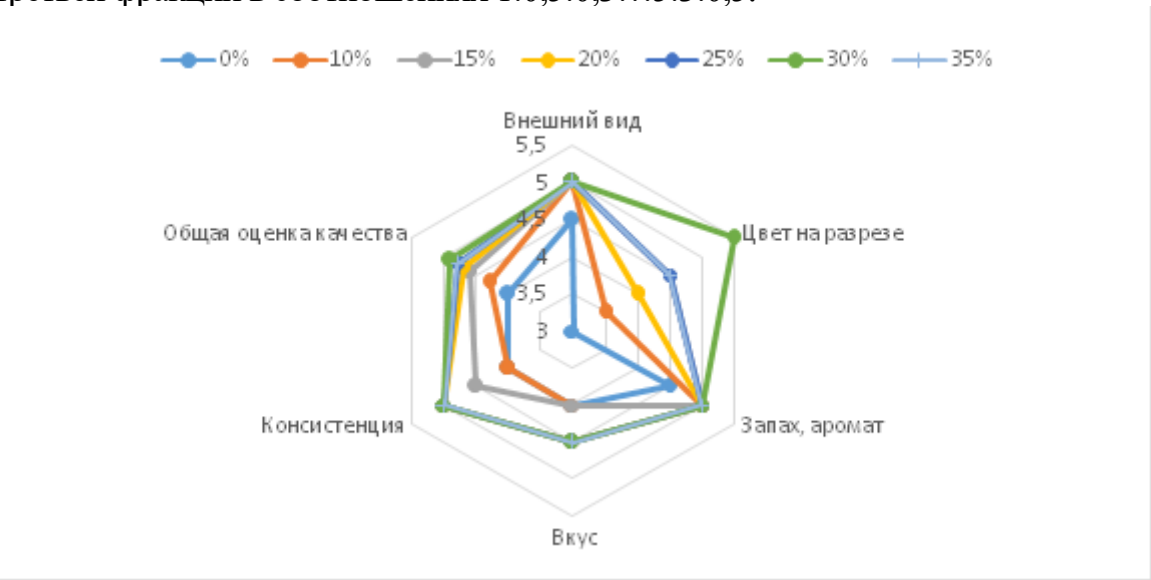


Рисунок 13 — Зависимость органолептических показателей вареной колбасы от уровня замены говядины на БИ свиной шкуры

При выработке вареной колбасы типа «Парнасская» с введением 2 % композиции трёх фракций БИ (1:0,5:0,3) взамен 2 % изолированного соевого белка испытания механических характеристик опытных и контрольных образцов готовой продукции показали достоверное увеличение средний значений прочности на 13 %, эластичности – на 3 %, жесткости – на 3,5 %.

Балльная органолептическая оценка вареных колбас, усредненная по показателям внешнего вида, консистенции, цвета и вкуса для опытных изделий составила 4,85±0,05 баллов, для контрольных – 4,30±0,1. Увеличение доли замены БИ более 8 % приводило к снижению органолептических показателей продукции.

Результаты опытно-промышленных выработок мясной продукции, в т.ч. изделий колбасных вареных, полукопченых и варено-копченых, продуктов ветчинных вареных, мясных паштетов, пельменей, котлет, блинчиков и других мясных полуфабрикатов, торта печеночного; в составе рассольных препаратов для выработки карбоната, шеи, щеки, шинки, окорока, рульки, грудинки, филе грудки цыпленка бройлеров, грудки на кости, окорочка, голени и крыла птицы подтверждены актами апробации, представленными в Приложениях диссертации.

Полный гидролиз коллагенсодержащего сырья проводился либо при увеличении концентрации реагента, либо при увеличении температуры гидролиза. Например, практически полный *гидролиз гольевого говяжьего спилка* (C_{NaOH} = 1 %, t= 110 – 135 ºС) позволял получить продукт со свойствами регулятора роста и развития растений. Активным компонентом в гидролизате является глицин, содержание которого составляло 1,2 ±0,000001 мкмоль/мг.

На основании проведенных исследований был разработан и внедрен в производство луговых трав для нужд пастбищного животноводства и зеленных культур в условиях открытого грунта и гидропоники новый БИ, отличающийся от выпускавшегося ранее регулятора «Белкозин-А» (БКА) более простой, универсальной технологией производства и использования в жидком и порошкообразном виде.

Таким образом, проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволили разработать комплекс управляемых технологий глубокой переработки

коллагенсодержащего сырья для создания широкого спектра новых БИ и продуктов с заданными свойствами. Научные принципы глубокой переработки в маломинерализованных водных средах определены тремя ступенями с заданными значениями ММ, которые характеризуют требуемые свойства БИ. Научная концепция, представляющая собой систему принципов, реализующих научные основы комплексной модели глубины переработки побочных продуктов мясной отрасли, включает возможные направления и области применения БИ (рисунок 14).

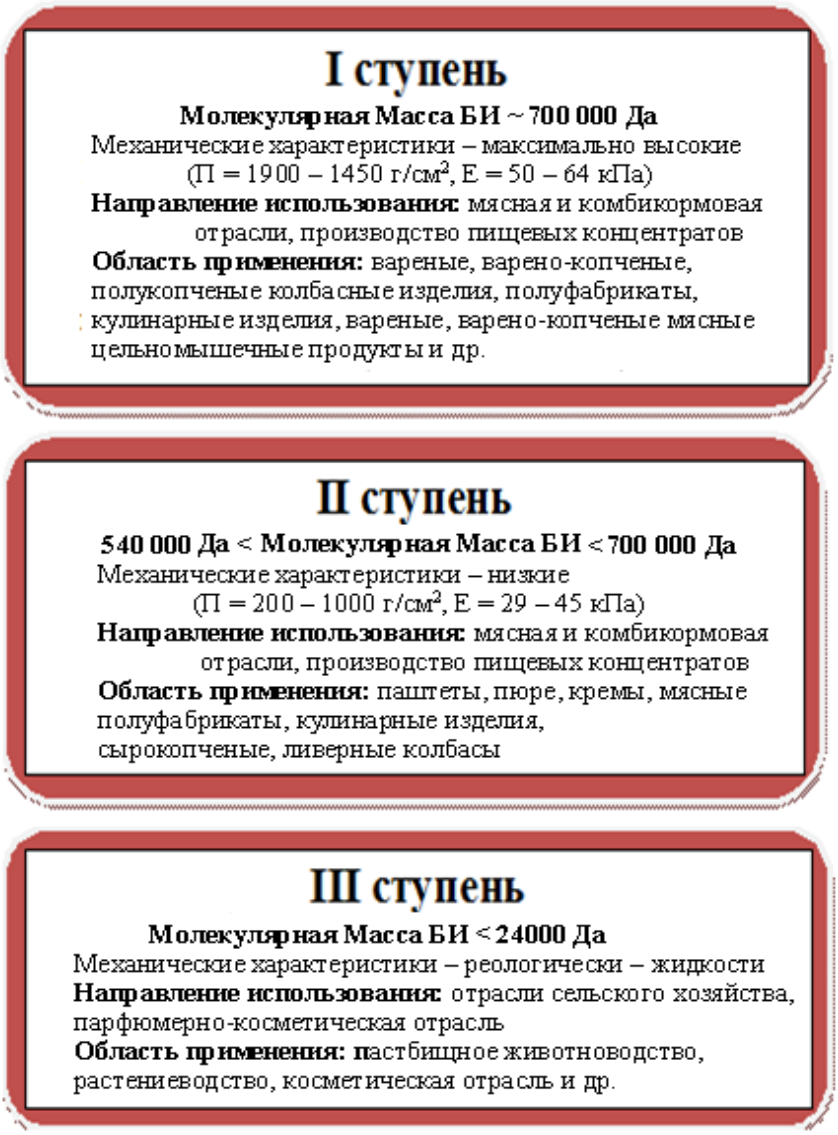


Рисунок 14 – Комплексная модель глубокой переработки коллагенсодержащего побочного сырья в маломинерализованных водных средах

Тепло- и массообменные закономерности процессов холодильной обработки пищевых продуктов

Увеличение сроков годности пищевой продукции связано с ее исходным качеством и применяемой *холодильной обработкой*. Установлено, что сроки годности охлажденной растительной (плодово-ягодной, овощной) продукции, выращенной с применением БИ гольевого говяжьего спилка, увеличивается на 10 % по сравнению с контролем. Режимы холодильной обработки должны эффективно обеспечивать отвод теплоты дыхания при холодильном хранении. Автором представлено решение задачи стационарной

теплопроводности, позволяющее рассчитать расход воздуха для охлаждения продукции в штабеле, обеспечивающим поддержание стабильной температуры в любой его точке с учетом минимально возможного коэффициента теплоотдачи.

Использование БИ в составе мясных продуктов также связано с определенной спецификой – изменениями теплофизических свойств новой продукции при термической обработке.

Диффузионные процессы в многослойных структурах на границе двух сред

Маркетинговые исследования выявили, что при дегустационной оценке замороженных блинчиков с начинками для 29,7 % потребителей важнейшим параметром являются свойства тестовой оболочки, а именно слоистость или клеклость. У блинчиков слои тестовой оболочки после размораживания не должны слипаться, а должны сохранять требуемую консистенцию. Для обеспечения этих характеристик, при изготовлении блинчиков необходимо соблюдать конечную влажность каждого тестового слоя. В процессе формовки, подготовки, замораживания и хранения свойства теста могут меняться. Чаще всего за счет диффузии влаги из начинки тестовое полотно увлажняется, что, в свою очередь, приводит к частичной или полной потере требуемых характеристик, появлению клеклости, и, как результат, снижению органолептических показателей готового продукта. Количество диффундируемой в блинное полотно из начинки воды определяется в основном свойствами начинки, а именно его влагоудерживающей способностью.

Так как в течение взаимодействия мясной начинки с блинным полотном – пока оно не попадет в морозильный аппарат – вода не успевает проникнуть в тело блина достаточно глубоко, можно считать как начинку, так и блин полубесконечными массивами. Возьмем ось x перпендикулярную плоскости разделения блина и начинки, тогда $x > 0$ отвечает начинке, а $x < 0$ — блину. Содержание воды (массовая концентрация влаги) в блине и начинке — $C_б(x, \tau)$ и $C_н(x, \tau)$, соответственно, зависят от координаты x и времени, с. Пускай во время $\tau = 0$ начинка с начальной концентрацией воды $C_н(0)$, кг/м^3, приходит в соприкосновение с блином при концентрации воды $C_б(0) < C_н(0)$. Вода начинает диффундировать из начинки в полотно.

Если исследования реологических свойств изучаемых материалов требовало феноменологических измерений, то исследования тепло- и массообменных процессов возможно с применением математического анализа, решения дифференциальных уравнений в частных производных при соответствующих краевых и начальных условиях.

Математическая постановка задачи выглядит следующим образом

$$\frac{\partial C_н}{\partial \tau} = D_н \frac{\partial^2 C_н}{\partial x^2},\ x > 0; \quad \frac{\partial C_б}{\partial \tau} = D_б \frac{\partial^2 C_б}{\partial x^2},\ x < 0$$

$$C_н(0,\tau) = C_б(0,\tau); \quad D_н \frac{\partial C_н}{\partial x}(0,\tau) = D_б \frac{\partial C_б}{\partial x}(0,\tau) \qquad (3)$$

$$C_н(x,0) = C_н^{(0)}; \quad C_б(x,0) = C_б^{(0)}$$

Выражения (3) включают в себя уравнения диффузии для начинки и блина с коэффициентами диффузии $D_н$ и $D_б$, м^2/с, соответственно, граничные условия в виде равенства концентраций влаги и потоков влаги на границе начинки и блина, а также начальные условия.

Решение задачи (3) выглядит следующим образом:

$$C_н(x,\tau) = C_б^{(0)} + (C_н^{(0)} - C_б^{(0)})\frac{k}{1+k}\left(1 + \frac{1}{k} erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_н \tau}}\right)\right); \qquad erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-\tau^2} d\tau; \qquad (4)$$

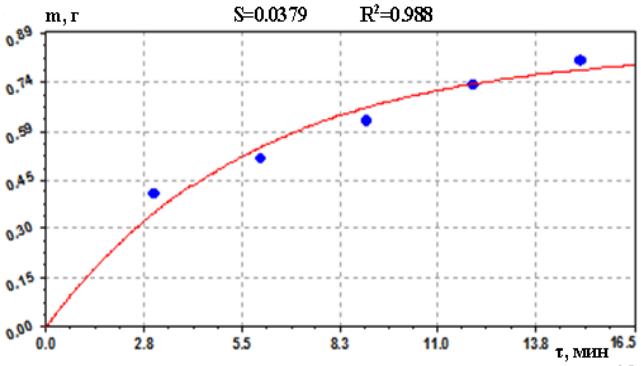
$$C_б(x,\tau) = C_б^{(0)} + (C_н^{(0)} - C_б^{(0)})\frac{k}{1+k}\left(1 - erf\left(\frac{-x}{2\sqrt{D_б\tau}}\right)\right); \qquad k = \sqrt{D_н D_б}.$$

Масса влаги m(τ), кг, продиффундировавшей из начинки в блин за заданное время τ может быть рассчитана по уравнению:

$$m(\tau) = SD_б\int_0^\tau \frac{\partial C_б}{\partial x}(0,\tau)d\tau = \frac{2S(C_н^{(0)} - C_б^{(0)})\sqrt{D_н D_б \tau}}{\sqrt{\pi}\left(\sqrt{D_н} + \sqrt{D_б}\right)} = \frac{S(C_н^{(0)} - C_б^{(0)})\sqrt{D_{эф}\tau}}{\sqrt{\pi}}; \qquad (5)$$

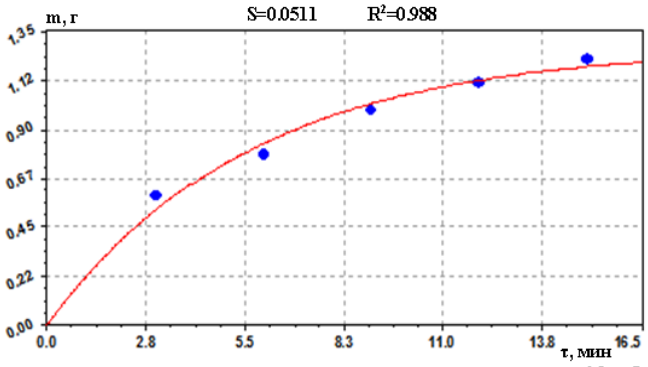
где $D_{эф}$ – «эффективный» коэффициент диффузии, S – площадь поверхности раздела блинного полотна и начинки, м^2.

Для площади поверхности раздела блинного полотна и начинки S = 0,015 м^2 проверка изложенной теории показала, что в пределах измерений от 0 до 15 минут при массовой концентрации влаги блинного полотна $C_б(0)$ = 480 кг/м^3 значения этой величины для мясных начинок $C_н(0)$ в контрольном и выработанным взамен 8 и 24 % основного мясного сырья на БИ из свиной шкуры образцах составят, соответственно, 650, 590 и 510 кг/м^3. Зависимости массы продиффундировавшей влаги (m) от времени (τ) на границе тестовой оболочки и начинки и значения эффективных коэффициентов диффузии представлены на рисунках 15 – 17.



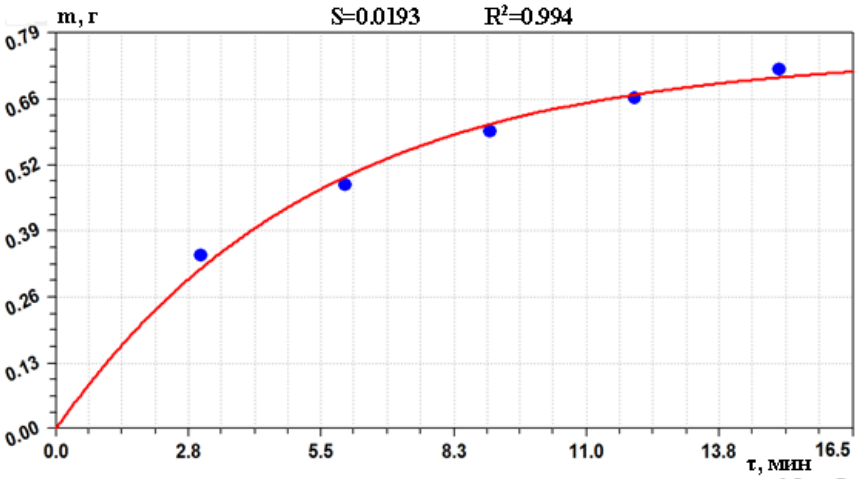
$m = 0.841(1 - e^{-0.175\tau})$ $\quad D_{эф} = 9{,}3 \cdot 10^{-10}$ м^2/с

Рисунок 15 – Зависимость массы (m) продиффундировавшей влаги от времени (τ) на границе тестовой оболочки и начинки в контрольном образце



$m = 1.28(1 - e^{-0.177\tau})$ $\quad D_{эф} = 8{,}8 \cdot 10^{-10}$ м^2/с

Рисунок 16 – Зависимость массы (m) продиффундировавшей влаги от времени (τ) на границе тестовой оболочки и начинки в образце с заменой 8 % БИ



$m = 0.745(1 - e^{-0.186\tau})$ $\quad D_{эф} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$ м^2/с

Рисунок 17 – Зависимость массы продиффундировавшей влаги m от времени (τ) на границе тестовой оболочки и начинки в образце с заменой 24 % БИ

Полученные результаты хорошо ложатся на теоретическую зависимость. Эффективный коэффициент диффузии $D_{эф}$ близок для мясных начинок контрольного образца и начинок с заменой 8 % мясного сырья, однако диффузия влаги из начинки, в которую внесено 24% БИ свиной шкуры заметно ниже, что означает существенно более медленную диффузию влаги в начинке, чем в мясном фарше.

Также из анализа графиков видно, что в технологическом цикле время между стадиями внесения начинки и замораживанием не должно превышать 4–5 мин, т. к. за пределами этого времени наблюдается резкое увеличение увлажнения тестовой основы.

Методика определения усушки в процессе холодильной обработки

При охлаждении, замораживании и холодильном хранении пищевых продуктов чрезвычайно важную роль играет усушка продукта. Минимизация усушки связана с изучением кинетических закономерностей массообмена.

Для оценки потерь при холодильной обработке и последующем холодильном хранении биологических объектов, в том числе, обработанных БИ спилка гольевого говяжьего, разработана и представлена методика расчета максимально возможной усушки. При холодильной обработке происходит испарение влаги с поверхности продукта в охлаждающий воздух, который омывает продукт, что, в свою очередь, приводит к увеличению коэффициента теплоотдачи и уменьшению продолжительности процесса. Движущей силой этого процесса является разность влагосодержания воздуха у поверхности продукта ($X_{пов}$) и в ядре потока (X_c). То есть процесс имеет место только при условии, что влагосодержание воздуха у поверхности продукта больше, чем в ядре потока ($X_{пов} > X_c$). При этом потерю влаги продуктом dM за время $d\tau$ можно рассчитать по формуле

$$dM = \beta S\,(X_{пов}(t_{пов}) - X_c(t_c))d\tau \qquad (6),$$

где β – коэффициент массоотдачи, м/с; S – площадь поверхности тела, м^2; $X_{пов}(t_{пов})$, $X_c(t_c)$ – влагосодержание воздуха, кг/м^3, как функция температуры воздуха у поверхности продукта $t_{пов}$ и в среде t_c соответственно; τ – время процесса, с.

Для нахождения коэффициента массоотдачи с поверхности продукта β можно воспользоваться известным соотношением Льюиса $\alpha / \beta = c_c\,\rho_c$, где α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м^2 К); c_c – удельная теплоемкость среды (воздуха), Дж/(кг К); ρ_c – плотность воздуха, кг/м^3.

Температура поверхности материала при замораживании может быть получена из квазистационарного распределения температуры в квазиодномерном слое:

$$t_{пов}(\Delta) = t_c + \frac{t_{кр} - t_c}{1 + Bi\left(\dfrac{1-(1-\Delta/R)^{2-1/\Phi}}{2-1/\Phi}\right)} \qquad (7),$$

где $t_{пов}$, $t_{кр,}$ и t_c – температура, соответственно, поверхности, криоскопическая тела и среды; Δ – толщина замороженного слоя, м; R – характерный размер тела, м; $Bi = \alpha/\lambda R$ – число Bi; λ – коэффициент теплопроводности замороженного тела, Вт/м·К; Ф – безразмерный коэффициент формы.

Уравнение движения фронта промораживания можно записать в следующем виде:

$$\frac{d\tau}{d\Delta}=\frac{(c_н(t_н-t_{кр})+c_к(t_{кр}-t_к))\rho R}{\lambda(t_{кр}-t_c)}\left(\left(1-\frac{\Delta}{R}\right)^{\frac{1}{\Phi-1}}\left(\frac{1}{Bi}+\frac{1}{2-1/\Phi}\right)-\frac{1-\Delta/R}{2-1/\Phi}\right) \qquad (8),$$

где τ – продолжительность процесса, с.

Влагосодержание воздуха определяли по известной формуле Филоненко.

Используя перечисленные соотношения, общую усушку (М, кг) определяем, как:

$$M=\frac{\alpha S}{c_c\rho_c}\int_0^R(\varphi_{пов}X(t_{пов}(\Delta))-\varphi_c X(t_c))\frac{dr}{d\Delta}d\Delta \qquad (9),$$

где R – характерный размер тела, м; Δ – текущее положение фронта промораживания, м; $\varphi_{пов,\ c}$ – относительная влажность, соответственно, у поверхности продукта и в ядре потока среды, доля ед.

Вычисления по формуле (9) проводились численным интегрированием. Необходимо также отметить, что в формулу Льюиса входит «влажный» коэффициент теплоотдачи, учитывающий дополнительное охлаждение за счёт испарения, а, следовательно, и зависящий от интенсивности испарения влаги с поверхности тела и изменяющийся в ходе процесса. Однако результаты расчетов показывают, что разница между «сухим» и «влажным» коэффициентами теплоотдачи практически (в пределах 1…2 %) не влияет на величину усушки. Следовательно, для расчетов можно брать «сухой» коэффициент α, который в ходе процесса не изменяется. Принимая, что при замораживании в СМАРДВС относительная влажность близка к 1, полагаем, $\alpha_{сух} \approx \alpha_{вл}$. В этом случае при нахождении максимально возможной усушки в расчетные соотношения необходимо ввести коэффициент сопротивления испарению, который определяется, как отношение теоретической усушки к ее экспериментальным значениям.

Расчет усушки продуктов в упаковке при длительном холодильном хранении в камере в течение времени τ ведётся интегрированием выражения (9) по общей продолжительности испарения влаги и составляет порядка 0,12 % в месяц опять же в предположении, что испарение с поверхности продукта идет, как со свободной поверхности воды (сушка в первом периоде падающей скорости).

Автором в более ранних исследованиях холодильной обработки модельных объектов, обладающих гелеобразующей способностью, были установлены их криопротекторные свойства, которые при температуре минус 29 °С позволяли получать только охлажденные продукты. Решение задачи об их усушке сводилось к дополнительному подбору эмпирических коэффициентов влагосодержания объекта, введение которых позволило улучшить сходимость результатов теоретических расчетов и экспериментальных исследований до 4 %. Эти исследования позволили предположить, а затем и подтвердить наличие криопротекторных свойств у БИ и мясных продуктов, в которые были внесены сухие БИ за счет увеличения в них содержания связанной влаги. В связи с тем, что новые БИ позволяют получить широкий спектр мясной продукции, в том числе многослойной структуры, представляло интерес определить ее изменения в процессе холодильной обработки. Например, в мясных кулинарных изделиях таких, как торты печеночные, используемых в сети предприятий торговли и общественного питания, внесение БИ в количестве 25 % позволило снизить криоскопическую температуру продукта до минус 10,2 °С. Это может пролонгировать срок хранения охлажденных

печеночных тортов при температуре минус 10 ºС до 60 суток при сохранении показателей качества. Определение усушки продукции с высоким содержанием связанной влаги усложняется и сводится к решению задачи для периода постоянной скорости сушки. То есть необходимо учесть отклонение от состояния насыщения давления пара над поверхностью продукта. Для этого была найдена взаимосвязь между влагосодержанием среды у поверхности исследуемого продукта и влагосодержанием самого продукта методом изопиестии. Результаты исследований в пределах измерений влаги продукта с БИ от 42 до 54 % представлены на рисунке 18.

Используя формулу Филоненко для определения влагосодержания у поверхности продукта и в потоке охлаждающей среды, усушку мясных продуктов, в которых используются БИ, можно вычислить по выражению (10) при $\varphi_c \approx 1$ и $\varphi_{пов} = 2{,}26 - \frac{0{,}87}{w}$,

$$M = \beta_{пов} S_{пов} \tau_{охл} \left(\left(2{,}26 - \frac{0{,}87}{w} \right) X_{пов}(t_{пов}) - X_c(t_c) \right) \qquad (10)$$

где w – влагосодержание продукта, τ – время охлаждения продукта, с.

Особую сложность представлял *расчет продолжительности охлаждения* готовых мясных кулинарных изделий. Классические методы расчета процесса охлаждения объектов применимы только для однородных тел простой формы, однако, для охлаждения тел сложной формы аналитических методов расчета не существует. Для расчета времени охлаждения тортов использована теория регулярного теплового режима в квазиодномерном приближении.

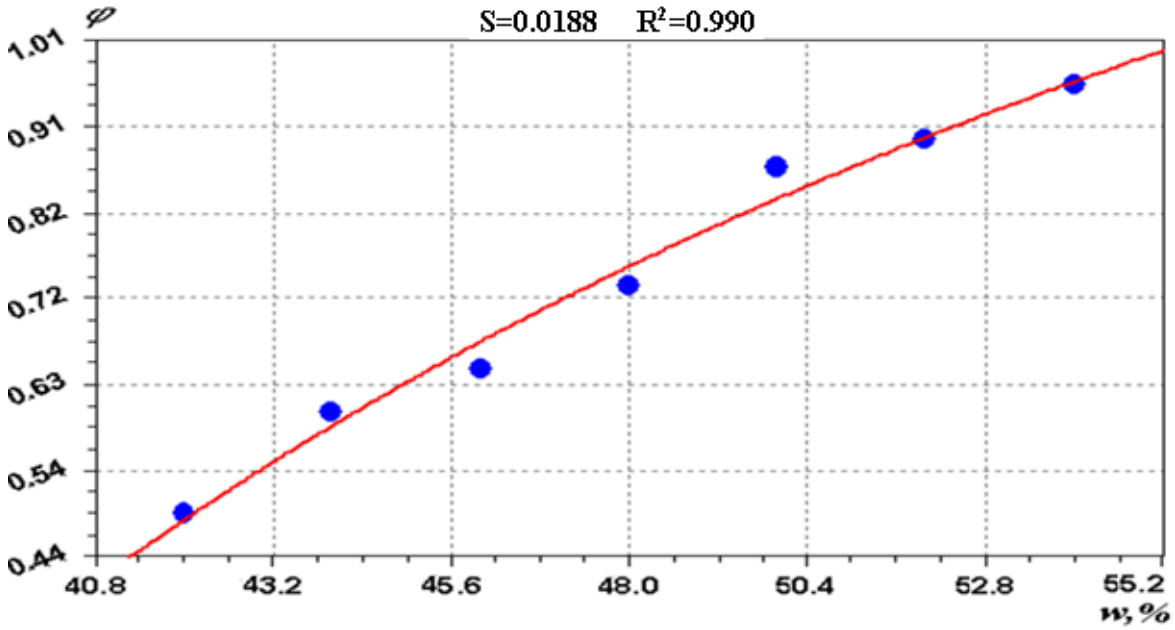


Рисунок 18 – Зависимость влагосодержания среды у поверхности продукта с БИ от влагосодержания продукта

Необходимо добавить, что в теории и практике холодильной технологии пищевые продукты представляются, как физические тела простой и сложной формы, одномерной и многослойной структуры с чередованием слоёв, отличающихся не только по химическому составу, но и по теплофизическим свойствам.

Печеночный торт представляет собой многослойную структуру с различными теплофизическими характеристиками слоев, при охлаждении которого на ленте транспортера или в камере охлаждения необходимо учитывать, что коэффициенты теплоотдачи на его поверхностях существенно различаются.

Решение задачи об охлаждении компонентов в составе комбинированного продукта может осуществляться двумя способами. В первом случае продолжительность охлаждения многослойной структуры определяется из решения симметричной задачи с усредненными теплофизическими параметрами. Во втором – расчет ведется послойно, где каждый слой имеет свои теплофизические характеристики.

На практике, при термической обработке продукта, имеющего несколько слоёв различной толщины, прибегают к усреднению коэффициентов теплопроводности λ (Вт/м·К) и объемных коэффициентов удельной теплоемкости с (Дж/м^3·К), рассматривая охлаждение такого тела как охлаждение однородной пластины суммарной толщины L (м) с усредненными теплофизическими характеристиками λ и с, определяющимися как:

$$c = \frac{1}{L} \cdot \sum_{i=1}^{n} c_i \cdot L_i; \qquad \lambda = L \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{L_i}{\lambda_i} \right)^{-1}; \qquad L = \sum_{i=1}^{n} L_i$$

Такое усреднение минимизирует погрешность при условии, когда процесс охлаждения протекает достаточно медленно. Усреднение же коэффициентов теплоотдачи α (Вт/м^2 К) некорректно и может привести к совершенно неприемлемым результатам. В тексте диссертации изложена методика определения продолжительности процесса охлаждения до требуемой конечной среднеобъемной температуры с использованием степенной аппроксимации распределения температуры. Показано, что использование метода расчета без усреднения коэффициентов теплоотдачи позволяет избегать завышенных результатов при расчетах, и улучшает их сходимость до 50 %.

При расчете времени охлаждения упакованного мясного кулинарного изделия необходимо определить тепловое сопротивление воздушной прослойки между тортом и упаковкой, для чего следует воспользоваться известной формулой для расчета эффективного коэффициента теплопроводности газовой прослойки $\lambda_э$:
$\lambda_э = 0{,}18 \cdot \lambda_c\ (Gr \cdot Pr)^{1/4}$, где λ_c – теплопроводность среды (охлаждающего воздуха); Gr – критерий Грасгофа, $Gr = \{g \cdot D^3 \cdot \rho^2_c / \eta^2_c\} \cdot \{\Delta t / (t_c + 273)\}$, где g = 9,8 м/с^2 – ускорение свободного падения; D – толщина воздушной прослойки, м; ρ_c – плотность охлаждающего воздуха, кг/м^3; η_c – динамическая вязкость охлаждающего воздуха, Па·с; Δt – разность начальной температуры изделия и температуры охлаждающего воздуха, К. Pr – критерий Прандтля, $Pr = \eta_c \cdot c_c / \lambda_c$.

В данном случае теплоотдача от печеночного торта к окружающей среде идет через воздушную прослойку за счет естественной конвекции. Поскольку тепловое сопротивление такой прослойки очень велико, этот процесс идет достаточно медленно. Поэтому можно не рассматривать коэффициент теплоотдачи от коробки к окружающей среде, он пренебрежимо мал по сравнению с термическим сопротивлением воздушной прослойки. Кроме того, вследствие малой скорости протекания процесса охлаждения, можно считать, что температура во всех точках мясного кулинарного изделия одинакова (поскольку теплопередача внутри торта идет намного быстрее, чем теплопередача через прослойку), т.е. коэффициент неравномерности температурного поля практически равен единице. При этих условиях продолжительность охлаждения может быть рассчитана по традиционной формуле для регулярного теплового режима.

Применение явных, простых и удобных приближенных расчетных соотношений при решении задач продолжительности охлаждения многослойных изделий и полуфабрикатов, представляется необходимым в различных пищевых производствах других отраслей промышленности.

В заключении диссертационной работы подведены итоги выполненных исследований, представлены основные результаты и выводы, подтверждающие

эффективность возврата в производственный цикл побочных продуктов и предпосылки для радикального снижения отходов мясной отрасли. Комплекс предложенных мероприятий и схем способствует решению важнейшей народно-хозяйственной проблемы глубокой переработки коллагенсодержащего сырья мясо- и птицеперерабатывающих производств для создания широкой гаммы отечественных БИ с заданными свойствами и их применения в различных областях пищевой индустрии и сельского хозяйства.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основании выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований разработана концепция глубокой переработки коллагенсодержащего побочного сырья, реализовано ее системное решение, позволившее воплотить научные основы управляемых технологий создания, эффективного и комплексного использования новых форм БИ с заданными свойствами. Сформулированы научные принципы, направления и области использования БИ в производстве мясной продукции и сельском хозяйстве.

Предложена методика определения усушки при холодильной обработке и хранении сырья и продукции, выработанной с применением БИ, а также новый метод расчета эффективного коэффициента диффузии влаги на границе раздела фаз.

2. Определены необходимые условия гидролиза в маломинерализованных водных средах коллагенсодержащего побочного сырья мясной и птицеперерабатывающей отраслей при получении БИ с заданными свойствами: температура, реагенты и их эффективные концентрации, соотношение сырья к растворителю. Показано, что режимы гидролиза задаются в зависимости от требуемых свойств получаемых ингредиентов, определяемых молекулярной массой, находившейся в пределах от 700000 до 6700 Да.

Установлена связь между средней молекулярной массой и плотностью флуктуационной сетки коллагена, выразившаяся в определении критической величины молекулярной массы, обуславливающей способность к гелеобразованию этого полимера. Зависимость вязкости от молекулярной массы имеет степенной характер с коэффициентами 4,23 и 0,84 при концентрации NaOH выше и ниже 0,3 % соответственно.

3. Установлено, что БИ со средней молекулярной массой 700000 Да имеют перевариваемость 97%, обладают максимально заданными значениями структурно-механических и функционально-технологических свойств. Уменьшение средней молекулярной массы до 300000 Да приводит к увеличению низкомолекулярных фракций и, как следствие, к уменьшению реологических характеристик. БИ ММ выше 300000 Да могут быть также использованы в пищевых продуктах как структурообразователи.

БИ со средней молекулярной массой 230000 Да и ниже реологически – ньютоновские жидкости. БИ мясокостного пресс- остатка, полученные из мышечной и костной ткани, обладают повышенным содержанием макро- и микроэлементов и могут использоваться в качестве наполнителей мясной продукции. БИ со средней молекулярной массой от 1000 до 6700 Да – в растениеводстве и парфюмерно-косметической отрасли.

4. Разработаны частные технологии применения БИ в производстве ряда продуктов питания. Определены наилучшие дозы и композиционный состав внесения БИ в виде эмульсий и порошка в технологиях мясных и мясосодержащих продуктов требуемого уровня качества для регулирования реологическими и потребительскими свойствами готовых продуктов.

5. Установлено, что при концентрации 24% и выше, БИ говяжьего гольевого спилка и/или свиной шкуры в кулинарных изделиях проявляет криопротекторные свойства, за

счет связывания влаги, что позволяет увеличить длительность холодильного хранения продукта в охлажденном состоянии при температуре минус 10 – 12ºС.

6. Установлено, что разработанный БИ – гидролизат из спилка гольевого говяжьего может применяться как новый эффективный регулятор роста и развития растений. Предложены частные технологии его использования в условиях пастбищного животноводства Северо-Западного региона РФ в производстве трав луговых и гидропонике. Под воздействием обработки БИ однолетних и многолетних луговых трав урожайность продукции выше на 46% по отношению к контролю. При обработке БИ салата листового сорта «Афицион» в условиях гидропоники готовый продукт достигает товарной массы на четверо суток раньше по отношению к контролю. Удельная экономия электроэнергии за счет сокращения вегетационного периода растений оценена в 72000 кВт-ч/га.

7. Разработан метод расчета эффективного коэффициента диффузии влаги на границе раздела фаз. Показано, что в случае использования БИ свиной шкуры в составе мясных начинок в количестве 24%, коэффициент диффузии уменьшается в 5 раз, что может быть использовано при подготовительных этапах перед процессом охлаждения и замораживания готовой продукции. Разработана методика определения усушки в периоды постоянной и падающей скорости при холодильной обработке сырья и продукции, выработанной, в том числе, с применением БИ, имеющей влажность от 42 до 54%.

8. Созданы и практически реализованы на предприятиях агропромышленного комплекса (АПК) технологии БИ с заданными характеристиками для непосредственного использования в эмульсионном и порошкообразном виде.

Разработана нормативно-техническая документация, получены 16 актов внедрения на апробацию в промышленных условиях продукции, полученной с применением БИ, технических средств, технологий и условий холодильной обработки сырья и готовой продукции.

На основании аналитической оценки и расчета экономической эффективности производства по выпуску БИ прибыль в год от реализации основной и дополнительной, образующейся в процессе производства, продукции только из мясокостного пресс- остатка переработки птицы составила более 220 млн руб.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ

1. *Куцакова В. Е.* Массоотдача при замораживании / В. Е. Куцакова, С. В. Фролов, **М. И. Яковлева** // Журнал прикладной химии. – 1997. – Вып. 70, №. 12. – С. 2061 – 2063.

2. *Куцакова В. Е.* О времени замораживания пищевых продуктов / В. Е. Куцакова, С. В. Фролов, **М. И. Яковлева** [и др.] // Холодильная техника. – 1997. – № 2. – С. 16–17.

3. *Куцакова В. Е.* Технологические аспекты производства быстрозамороженных лесных грибов / В. Е. Куцакова, И. А. Ида, С. С. Прошкин, **М. И. Кременевская** // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2001. – № 5. – С. 17–18.

4. *Куцакова В. Е.* Хранение и переработка косточковых плодов, выращенных с использованием белкового стимулятора роста типа БКА / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, В. И. Марченко // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2002. – № 5. – С. 47 – 49.

5. *Куцакова В. Е.* Применение замороженных ягод и плодов при производстве кондитерских изделий / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, В.А. Сатанина // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2003. – № 11. – С. 74–75.

6. *Куцакова В. Е.* О расчете времени охлаждения тортов / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, В.А. Сатанина // Вестник МАХ. Раздел 2. Пищевые технологии. – 2004. – Вып. 3. – С. 38–39.

7. *Куцакова В. Е.* Отвод тепла дыхания при хранении плодоовощной продукции / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, В.А. Сатанина // Вестник МАХ. – 2004. – № 4. – С. 40–41.

8. *Куцакова В. Е.* Об интенсивной технологии выращивания и тепловой переработке плодов томатов / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, А.В. Филипян // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2004. – № 2. – С. 29–31.

9. *Фролов С. В.* Кинетика охлаждения многослойных пищевых продуктов / С. В. Фролов, И. В. Баранов, **М. И. Кременевская** [и др.] // Вестник МАХ. Раздел 2. Пищевые технологии. – 2005. – Вып. 3. – С. 35–37.

10. *Куцакова В. Е.* Расчет продолжительности охлаждения тортов / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, В. А. Сатанина // Кондитерское производство. – 2005. – № 7. – С. 12–13.

11. *Фролов С. В.* Потери при замораживании и холодильном хранении дикорастущих ягод / С. В. Фролов, В. Б. Данин, **М. И. Кременевская** // Вестник Международной академии холода. – 2008. – Вып. 1. – С. 35–36.

12. *Куцакова В. Е.* Гидролизованная свиная шкурка для производства колбасных изделий / В. Е. Куцакова, О. А. Мухина, **М. И. Кременевская** // Пищевая промышленность. – № 4. – 2008. – С. 54.

13. *Фролов С. В.* Диффузия влаги на границе тестовой оболочки и начинки в замороженных полуфабрикатах / С. В. Фролов, В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская** [и др.] // Известия вузов. Пищевая технология. – 2008. – № 3. – С. 64–65.

14. *Куцакова В. Е.* Диффузионная модель образования конгломератов замороженных ягод при холодильном хранении / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, В.И. Филиппов [и др.] // Хранение и переработка сельскохозяйственного сырья. – 2008.– № 11. – С. 22–23.

15. *Фролов С. В.* Моделирование процесса размораживания плодов и ягод в жидких средах / С. В. Фролов, В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская** [и др.] // Известия вузов. Пищевая технология. – № 1. – 2009. – С. 88–91.

16. *Куцакова В. Е.* Использование гидролизатов свиной шкурки в производстве колбасных изделий / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, О. А. Мухина. Хранение и переработка сельскохозяйственного сырья. – 2009. – № 1. С. 70–72.

17. *Куцакова В. Е.* Зависимость технологических свойств гидролизатов коллагена от концентрации катализатора / В. Е. Куцакова, С. В. Фролов, **М. И. Кременевская** [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2009. – № 12. – С. 20–22.

18. *Куцакова В. Е.* Кинетика замораживания тестовых полуфабрикатов с различными начинками / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, Д. С. Казаков [и др.] // Пищевая промышленность. – 2011. – № 5. – С. 42–43.

19. *Куцакова В. Е.* О продолжительности замораживания пельменей / В. Е. Куцакова, С. В. Фролов, **М. И. Кременевская** [и др.] // Мясная индустрия. – 2012. – № 5. – С. 62–63.

20. *Куцакова В. Е.* Разработка технологии гидролиза мышечной ткани из мясокостного остатка птицы / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, А. Ю. Погоняева [и др.]. // Мясная индустрия. – 2013. – № 4. – С. 65–66.

21. *Куцакова В. Е.* Влияние белковых стимуляторов из побочных продуктов переработки крупного рогатого скота на рост и развитие растений / В. Е. Куцакова,

М. И. Кременевская, В. И. Марченко. // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2013. – № 33. – С. 27–31.

22. *Куцакова В. Е.* Использование белковых стимуляторов из побочных продуктов мясопереработки для нужд естественных кормовых угодий / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, Р. В. Добрягин, О.А. Калинина, А.И. Павлова // НЖ НИУ ИТМО Серия «Процессы и аппараты пищевых производств».–2014. – № 4 (22).– С. 107–112.

23. ***Кременевская М.И***. Аспекты быстрого замораживания плодово-ягодной продукции // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств – 2015. – № 4 (26).– С. 116–122.

24. ***Кременевская М.И.*** Перспективы использования побочного сырья для производства продуктов питания / М. И. Кременевская, А. В. Вихарев, И.Ю. Юдина // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. – 2016. – № 2 (28). – С. 49–53.

25. ***Кременевская М.И.*** Разработка технологии модификации яичного белка / М. И. Кременевская, Юдина И.Ю., А. С. Трапезникова // Птица и птицепродукты. – 2016. – № 1. – С. 55–57.

26. ***Кременевская М.И.*** Перспективы использования побочных продуктов птицепереработки для производства продуктов питания / М.И. Кременевская, И.Ю. Юдина, О.А. Соснина, В.С. Иванов, В.В. Богомолов // Вопросы питания [Voprosy Pitaniia] - 2016. - Т. 85. - S2. - С. 199-200.

27. *Uspenskaya M.V.,* **Kremenevsksya M.I.**, Volkova K.V., Sosnina O.A. Aquaculture: problems and modern perspective on topical solution / *M.V. Uspenskaya*, M.I. Kremenevskaya, K.V. Volkova, O.A Sosnina // Agronomy Research, Vol. 14, No. 2. Põltsamaa, Estonia: Vali Press, 2016.PP. 604-613.

28. *Васильев В.Н.* О путях реализации стратегии научно-технологического развития в АПК / В. Н. Васильев, **М. И. Кременевская**, А.Б. Лисицын, А. А. Семенова // Всё о мясе – 2017. – № 1. – С. 3–7.

29. *Юдина И.Ю.* Создание и исследование ряда пластических продуктов с добавлением модифицированного яичного белка / И.Ю. Юдина, **М.И. Кременевская**, А.С. Трапезникова, А.Э. Глазова, К.И. Долгих // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: «Процессы и аппараты пищевых производств», № 1(31). СПб.: НИУ ИТМО, 2017. С. 52–58.

30. *Куцакова В.Е.* Предгидролизная обработка говяжьего спилка для пищевых нужд / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, Р. В. Добрягин, О.А. Соснина // Все о мясе - 2017. - № 2. - С. 33-35.

31. ***Kremenevskaya M.I.*** Meat industry by-products for berry crops and food production quality improvement / *M.I. Kremenevskaya,* O.A Sosnina., Semenova A.A, I. Udina, A.E. Glazova // Agronomy Research - 2017, Vol. 15, No. Spec.2, pp. 1330-1347.

32. ***Кременевская М.И.*** Успешное использование белковых гидролизатов в растениеводстве // Мясная индустрия - 2017. - № 11. - С. 44-47.

33. *Байдакова М.В.* Синтез и исследование акриловых композитов на основе белкового гидролизата для сельского хозяйства / Байдакова М.В., Ситникова В.Е., Успенская М.В., Олехнович Р.О., **Кременевская М.И.**, Фокина М.И. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) - 2018. - № 44(70). - С. 64-68.

34. *Aret V.A.* Intensification of thermal and rheological processes in a scraped-surface apparatus / *V.A. Aret*, **M.I Kremenevskaya**, A.Y Krupoderov., O.A. Sosnina, V.P. Chibiryak, V.A Sazonov // Foods and Raw materials - 2018, Vol. 6, No. 2, pp. 342-349.

35. ***Кременевская М.И.*** Влияние белкового стимулятора из спилка крупного рогатого скота на элементы продуктивности пшеницы и интенсивность развития болезней /М.И. Кременевская, Л.Е. Колесников., И.Е. Разумова // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета - 2018. - № 4(53). - С. 80-87.

36. *Baidakova M.*. Polymer acrylic hydrogels with protein filler: Synthesis and characterization / M. *Baidakova,* V. Sitnikova., M. Uspenskaya, R. Olekhnovich, **M. Kremenevskaya** // Agronomy Research - 2019, Vol. 1, No. 17, pp. 913-922.

37. *Байдакова М.В.* Исследование свойств композиционных гидрогелей на основе полиакрилата калия и белкового наполнителя / Байдакова М.В., Ситникова В.Е., Успенская М.В., Олехнович Р.О., **Кременевская М.И.**, Денисов Т.Г. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) - 2019. - № 48(74). - С. 115-119.

Патенты на изобретения

38. Пат. 2193313 Рос. Федерация : МПК 7 A 01 N 61/00. Способ стимуляции роста и развития косточковых культур / Куцакова В. Е., Марченко В. И., **Кременевская М. И.**, Бурова Т. Е. – № 2002101902/13 ; заявл. 11.01.2002 ; опубл. 27.11.02, Бюл. № 33. – 8 с.

39. Пат. 2284116 Рос. Федерация : МПК A 23 B 4/023. Композиция для посола мяса с использованием гидролизата мясокостного остатка / Куцакова В. Е., Фролов С. В., **Кременевская М. И.**, Марченко В. И., Москвичев А. С., Тынкасов А. С., Ишевский А. Л. – № 2005116161/13; заявлено 27.05.05;опубл. 27.09.06, Бюл. №27. –8 с.

40. Пат. 2303881 Рос. Федерация : МПК A 23 L 1/31 A 23 J 1/10. Способ производства мясного продукта с использованием гидролизата мясокостного остатка / Куцакова В. Е., Фролов С. В., **Кременевская М. И.**, Марченко В. И., Голованцева О. В., Москвичев А. С., Струженко И. Ю. – № 2005111315/13 ; заявл. 18.04.05 ; опубл. 27.10.06, Бюл. № 22. – 5 с.

41. Пат. 2300198 Рос. Федерация : МПК A 21 D 13/08, A 23 G 3/00. Способ изготовления кондитерского изделия с желейной заливкой / Куцакова В. Е., **Кременевская М. И.**, Сатанина В. А. – № 2005107528/13; заявл. 17.03.2005; опубл. 10.06.2007, Бюл. № 16. – 5 с.

42. Пат. 2533037 Рос. Федерация : МПК C 05 F 1/00, A 01 N 33/00. Способ получения белкового стимулятора роста и развития растений / Куцакова В. Е., Фролов С. В., **Кременевская М. И.**, Марченко В. И. – № 201334879/13; заявл. 24.08.2013; опубл. 20.11.2014, Бюл. № 32. – 6 с.

43. Пат. 2662782 Рос. Федерация: МПК A 23 J 1/10, A 23 K 10/26. Способ получения белкового продукта / **Кременевская М. И.**, Кременевская В. С., Соснина О. А. – № 2016147468; заявл. 02.12.2016; опубл. 31.07.2018, Бюл. № 22. – 1 с.

Учебники для вузов, рекомендованные УМО по образованию

44. Холодильная технология пищевых продуктов. В 3 ч. Ч. II. Технологические основы/ В.И. Филиппов, **М.И. Кременевская**, В.Е. Куцакова.–СПб.:ГИОРД, 2008.–576 с.

45. Холодильная технология пищевых продуктов. В 3 ч. Ч. III. Биохимические и физико-химические основы / В. Е. Куцакова, А. В. Бараненко, Т. Е. Бурова, **М. И. Кременевская**. — СПб. : ГИОРД, 2011. — 272 с.

46. Технологические основы холодильной технологии пищевых продуктов / В. И. Филиппов, **М. И. Кременевская**, В. Е. Куцакова. — СПб. : ГИОРД, 2014. — 576 с.

47. Биохимические основы термической обработки продуктов питания / А. В. Бараненко, **М. И. Кременевская**, Т. Е. Бурова — СПб. : ГИОРД, 2019. — 272 с.

Статьи и материалы конференций

48. *Куцакова В. Е.* К вопросу расчета времени замораживания пищевых продуктов / В. Е. Куцакова, С. В. Фролов, **М. И. Яковлева** // Международная научно-практическая конференция : Холод и пищевые производства. СПб: СПбГАХиПТ. 1996. – С. 173–174.

49. *Куцакова В. Е.* Получение экологически чистых продуктов растительного происхождения повышенной питательной ценности. / В. Е. Куцакова, **М. И. Яковлева**, А. Н. Кононов // В кн. тезисы докладов международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие технологии пищевых производств». Санкт-Петербург, 1998. – С. 188.

50. *Куцакова В. Е.* Одноступенчатый скороморозильный аппарат с направленным псевдоожиженным слоем (СМАНПС) / В. Е. Куцакова, С. В. Фролов, А. К. Рубцов [и др.] // Безопасность питания — основа жизни человека : материалы научн.-практ. конф. 27–30 апр. 1998 г. / Комитет экономики и промышленной политики. – Санкт-Петербург, 1998. – С. 38–40.

51. *Фролов С. В.* Влияние диффузии влаги на продолжительность хранения быстрозамороженных ягод / С. В. Фролов, В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская** [и др.] // Теория и практика холодильной обработки и хранения пищевых продуктов : межвуз. сб. науч. тр. / СПбГАХПТ. — Санкт-Петербург, 1998. — С. 50–52.

52. *Куцакова В. Е.* Исследование качества лесных ягод, консервированных различными способами / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская** // В кн. тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции «Прогрессивные технологии и оборудование пищевых производств». Санкт-Петербург, – 1999. С. 58.

53. ***Кременевская М.И.*** Влияние стимуляции и режимов замораживания на качество ягод черной смородины и малины / М. И. Кременевская, В. Е. Куцакова / В кн. тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции «Прогрессивные технологии и оборудование пищевых производств». Санкт-Петербург, – 1999. С. 58–59.

54. *Ида А.А.* Применение продуктов комплексной переработки высших съедобных грибов в пищевых и медицинских целях. // А. А. Ида, В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская** // Биологически активные добавки и здоровое питание : материалы всероссийской научн. конф. с международным участием 25–28 сент. 2001 г. / Вост.-Сиб. Гос. техн. ун-т. — Улан-Удэ, 2001. — С. 95.

55. ***Кременевская М. И.*** Влияние стимулятора роста БКА на изменения в плодово-ягодном сырье / М. И. Кременевская, В. Е. Куцакова // Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке : материалы международной научн.-техн. конф. 6–7 июня 2001 г. / МО РФ, СПбГУНиПТ, МАХ. – Санкт-Петербург, 2001. – С. 383.

56. ***Кременевская М. И.*** Изменение содержания антоцианов в дикорастущих ягодах при холодильном хранении / М. И. Кременевская, С. В. Мурашев; СПбГУНиПТ. — СПб., 2001. — 160 с. — Деп. в ВИНИТИ 11.10.2001, № 2147-В2001.

57. *Мурашев С. В.* Методика количественного определения антоцианов в продуктах растительного происхождения / С. В. Мурашев, **М. И. Кременевская**; СПбГУНиПТ. — СПб., 2001. — 160 с. — Деп. в ВИНИТИ 11.10.2001, № 2148-В2001.

58. *Куцакова В. Е.* Исследование токсикологических характеристик сухих грибных гидролизатов / В. Е. Куцакова, А. А. Ида, **М. И. Кременевская** // Известия СПбГУНиПТ. – СПб., 2002. – № 1. – С. 62–63.

59. *Куцакова В. Е.* Производство мясных продуктов с использованием гидролизатов мясокостного остатка / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, А. С. Москвичев [и др.] // Материалы YIII Всероссийского конгресса «Оптимальное питание – здоровье нации». Москва, 26–28 октября, 2005. – С. 147.

60. *Куцакова В. Е.* Производство мясных продуктов с использованием гидролизатов мясокостного остатка / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, А. С. Москвичев [и др.] // Междунар. научно-практич. конференц. «Актуальные проблемы качества и безопасности

продовольственного сырья и пищевой продукции» Краснодар. Сб. материалов. ГУ КНИИХП и сельхоз. прод. РАСХН, 2005. – С. 134–135.

61. *Куцакова В. Е.* Интенсификация роста и развития ягодных культур под влиянием белковых стимуляторов / В. Е. Куцакова, В. А. Сатанина, **М. И. Кременевская** [и др.] // Материалы междунар. научн.-практ. конференции 5–6 октября, 2006. – Алматы:, 2006. – С. 63–66.

62. *Куцакова В. Е.* Гидролизованная свиная шкурка в производстве изделий из мяса / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, Е. В. Москвичева // Мясные технологии. – 2009. – № 8. – С. 42–45.

63. *Куцакова В. Е.* К вопросу использования вторичных продуктов мясной, рыбной и птицеперерабатывающих производств в пищевой индустрии / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, Е. В. Москвичева [и др.] // Пищевые добавки и современные технологии переработки сельскохозяйственного сырья: Материалы всероссийской конф. СПб. : ГНУ ВНИИПАКК, 2011. С. 123–125.

64. *Куцакова В. Е.* Диффузионные процессы на границе тестовой оболочки и начинки в замороженных полуфабрикатах / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, Д. С. Казаков // Пищевые добавки и современные технологии переработки сельскохозяйственного сырья: Материалы всероссийской конф. СПб.: ГНУ ВНИИПАКК, 2011. С. 143–144.

65. *Куцакова В. Е.* Использование побочных продуктов переработки животноводства для стимуляции роста и развития растений / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, К. А. Агафонов [и др.] // Агропромышленный комплекс: состояние, проблемы, перспективы / Материалы YIII Международной научно-практической конференции. – Пенза: Межотраслевой научно-информационный центр Пензенской государственной сельскохозяйственной академии, 2012.– С. 89–93.

66. *Куцакова В. Е.* Технология переработки побочных продуктов животноводства / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, Е. В. Москвичева [и др.] // Агропромышленный комплекс: состояние, проблемы, перспективы / Материалы YIII Международной научно-практической конференции. – Пенза: Межотраслевой научно-информационный центр Пензенской государственной сельскохозяйственной академии, 2012. – С. 93–96.

67. *Куцакова В. Е.* Усушка при замораживании / В. Е. Куцакова, С. В. Фролов, **М. И. Кременевская** [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – Вып.14. – С. 51–52.

68. *Куцакова В. Е.* Новое о белковых стимуляторах роста и развития растений в условиях гидропоники и открытого грунта / В. Е Куцакова, **М. И. Кременевская**, А. А. Яровой [и др.] // Материалы XII Международной научно-практической конференции «Теория и практика современной науки». Т. I. М.: Спецкнига. 2013. С. 292–299.

69. *Куцакова В. Е.* Технология получения стимулятора роста и развития растений из спилка гольевого говяжьего / В. Е. Куцакова, **М. И. Кременевская**, А. Г. Лаврентьев [и др.] // Сб. научн. трудов МНПК «Научное обеспечение развития АПК в условиях реформирования». Санкт-Петербург, 2014. – Т. II. – С. 412–414.

70. ***Кременевская М. И.*** Влияние стимулятора роста и развития растений на изменение биохимического состава ягод вида Ribes nigrum / М. И. Кременевская, В.Е Куцакова, Т. С. Панина [и др.] // Сб. научн. трудов МНПК «Научное обеспечение развития АПК в условиях реформирования». Санкт-Петербург, 2014. – Т. II. – С. 417–420.

71. *Куцакова В. Е.* Использование стимулятора роста и развития растений, выработанного на основе коллагенсодержащего сырья, в условиях открытого грунта / В.Е Куцакова, **М. И. Кременевская**, А. А. Яровой [и др.] // Сб. научн. трудов МНПК «Научное обеспечение развития АПК в условиях реформирования». СПб.: СПбГАУ, Т. II. 2014. С. 441–443.

72. ***Кременевская М. И.*** Использование композиций белковых ингредиентов из мясокостного остатка в производстве мясной деликатесной продукции / М. И. Кременевская, Д. А. Клементьев // Мясной ряд. – 2015. – № 3. – С. 32–34.

73. ***Кременевская М. И.*** Куриные шеи как сырье для получения белковых добавок / М. И. Кременевская, Е .В. Москвичева, А. В. Вихарев [и др.] // VII Международная научно-техническая конференция «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке» (Санкт-Петербург,17–20 ноября 2015 г.): Материалы конференции. - 2015. – С. 187–189.

74. *Фролов С. В.* Использование композиций белоксодержащих добавок в производстве мясной деликатесной продукции / *С. В.* Фролов, **М. И. Кременевская**, Д. А. Клементьев // VII Международная научно-техническая конференция «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке» (Санкт-Петербург,17–20 ноября 2015 г.): Материалы конференции. – 2015. – С. 196–200.

75. ***Кременевская М. И.*** Использование яичного белкового продукта в производстве соусов / М. И. Кременевская, И .Ю. Юдина, А .С. Трапезникова [и др.] // VII Международная научно-техническая конференция «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке»: Материалы конференции. СПб.: Университет ИТМО, 2015. С. 195–195.

76. ***Кременевская М. И.*** Ресурсосберегающие технологии мясоперерабатывающей отрасли при создании стимуляторов роста и развития растений / М. И. Кременевская, О .А. Калинина, Р. В. Добрягин // VII Международная научно-техническая конференция «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке»: Материалы конференции. СПб.: Университет ИТМО, 2015. С. 190–193.

77. ***Кременевская М. И.*** Ресурсосберегающие технологии в отраслях АПК – основа экологической безопасности природопользования / М.И. Кременевская, О. А. Соснина., Р. В. Добрягин., А. Э. Глазова // Проектная культура и качество жизни, № 1. М.: Межрегиональная общественная организация Академия проблем качества. 2015. С. 556–566.

78. ***Кременевская М. И.*** Использование побочных продуктов птицепереработки в производстве деликатесных изделий / М. И. Кременевская, А. В. Вихарев, Е. Ю. Абросимова // Мясные технологии. – 2016. – № 2(158). С. 6–10.

79. ***Кременевская М. И.*** Оптимизация технологического процесса производства мяса механической обвалки птицы / М. И. Кременевская, А .В. Вихарев, И. Ю. Юдина // Мясные технологии. – 2016. – № 7(163). – С. 30-31.

80. ***Uspenskaya M.V.*** Aquaculture: problems and modern perspective on topical solution / M.V. Uspenskaya, **M.I. Kremenevskaya**, K.V. Volkova, O.A Sosnina // Biosystems Engineering 2016. Book of abstracts, IET. Põltsamaa, Estonia: Vali Press, 2016, pp. 132.

81. ***Kremenevskaya M.I.*** Meat industry by-products for berry crops and food production quality improvement / *M.I. Kremenevskaya,* O.A. Sosnina., A.A. Semenova, I. Udina, A.E. Glazova // Biosystems Engineering 2017. Book of abstracts, IET. Põltsamaa, Estonia: Vali Press, 2016, pp.210.

82. ***Кременевская М. И***. Разработка технологии применения модифицированного яичного белка в производстве соусов / М. И. Кременевская, И.Ю. Юдина, А.С. Трапезникова, Н.В. Базарова, О.С. Смагина // Альманах научных работ молодых ученых Университета ИТМО, Т. 1. СПб.: Университет ИТМО. 2017. С. 153–155.