



4857165

**Осипов Максим Владимирович**

**РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ ШОКОЛАДА НА ОСНОВЕ  
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СИСТЕМЫ ОЦЕНКИ ЕГО КАЧЕСТВА**

**Специальность 05.18.01**

- Технология обработки, хранения и переработки злаковых, бобовых культур, крупяных продуктов, плодоовощной продукции и виноградарства

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

13 ОКТ 2011

Москва – 2011

Работа выполнена в Государственном научном учреждении Научно-исследовательском институте кондитерской промышленности Российской академии сельскохозяйственных наук

**Научный руководитель:** кандидат технических наук  
Кондратьев Николай Борисович

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук, профессор  
Скобельская Зинаида Григорьевна

доктор технических наук, профессор  
Рыжакова Алла Владимировна

**Ведущая организация:** УК ООО «Объединенные кондитеры»

Защита состоится «27» октября 2011 г. в 13:30 часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.148.03 при ФГБОУ ВПО «Московский Государственный университет пищевых производств», 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11., ауд. 302, корп. А.

Просим Вас принять участие в заседании Совета и прислать отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения, по вышеуказанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Московский Государственный университет пищевых производств».

Автореферат разослан «26» сентября 2011 г.

Ученый секретарь  
совета к.т.н., доц.



И.Г. Белявская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

Шоколад – одно из популярных кондитерских изделий, представляющее собой продукт технологической переработки какао-бобов, в тоже время и дорогой продукт. В настоящее время появляются возможности его фальсификации, связанной с одной стороны с заменой сырья, а с другой - с нарушением технологических процессов производства.

Поэтому необходимо совершенствовать систему контроля качества поступающего сырья и технологию производства. Технологические решения должны быть таковы, чтобы обеспечить требуемое качество шоколада. Это может быть достигнуто с помощью разработки нормативной документации.

В ранее действующем стандарте «Шоколад. Общие технические условия» нормированы три показателя: степень измельчения, массовая доля начинки, массовая доля золы, по которым невозможно идентифицировать продукт и выявить фальсифицированный шоколад.

За рубежом требования к шоколаду включают идентификационные признаки: показатели массовых долей общего сухого и сухого обезжиренного остатков какао, которые регламентированы в кодексе стандарте (Codex STAN 87-1987) и в директиве 2000/36 ЕС «О какао и шоколадных изделиях, предназначенных для употребления в пищу».

Техническим комитетом 149 действующим на базе НИИ кондитерской промышленности разработан государственный стандарт на шоколад ГОСТ Р 52821-2007 «Шоколад. Общие технические условия», согласно которому шоколад идентифицируется по признакам: массовые доли общего сухого остатка какао, сухого обезжиренного остатка какао, молочного жира и молока или молочных продуктов, т.е. разработка методик их определения, является актуальной задачей.

Для внедрения ГОСТ Р 52821-2007 «Шоколад. Общие технические условия» в ГНУ НИИКП разработаны методики идентификационных признаков шоколада, определения массовых долей общего сухого и сухого обезжиренного остатков какао, молочного жира и молока или молочных продуктов, которые вошли в основу новых государственных стандартов.

Важным в настоящее время стал вопрос прогнозирования сроков годности пищевых продуктов. Для прогнозирования сроков годности пищевых продуктов применяются различные виды математической обработки, однако, математические модели, позволяющие прогнозировать сроки годности шоколада с достаточной степенью точности, отсутствуют. Поэтому разработка таких моделей с использованием современных подходов к оценке качества шоколада является в настоящее время насущной задачей.

Теоретико-методологические аспекты и основы повышения качества кондитерских изделий изложены в научных исследованиях ведущих ученых Л.М. Аксеновой, А.В. Зубченко, Г.А. Маршалкина, Т.П. Ермаковой, Г.М. Клешко, А.Л. Раппопорта, З.Г. Скобельской, М.А. Талейсника, Т.Б. Цыгановой, и многих других.

Учитывая вышеизложенное, для обеспечения качества шоколада необходимо контролировать показатели идентификации в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52821-2007 «Шоколад. Общие технические условия» с целью совершенствования технологии и для прогнозирования сроков годности, зависящих от скорости процессов окисления жиров.

В представленной работе научно обоснованы основные параметры методик идентификации шоколада, исследовано влияние идентификационных признаков на окислительную стабильность жиров шоколада, отличающихся различной массовой долей общего сухого остатка какао с целью прогнозирования сроков годности шоколада.

**Цель работы** - развитие технологии шоколада путем моделирования его рецептурного состава и увеличения сроков годности.

Для достижения установленной цели поставлены задачи исследований:

- разработка методик определения идентификационных признаков;
- проведение мониторинга показателей массовых долей общего сухого и сухого обезжиренного остатков какао, молочного жира и молочных продуктов в шоколаде;
- проведение мониторинга показателей окислительных изменений жиров: перекисного числа и массовой доли токоферолов с целью выявления фактических диапазонов этих показателей и установления рекомендуемых значений;
- исследование влияния идентификационных признаков: массовых долей общего сухого остатка какао, молочного жира и сухого обезжиренного остатка молока на окислительную стабильность жиров шоколада при хранении;
- проведение математической обработки результатов для прогнозирования сроков годности.

**Научная новизна работы.**

Разработаны и усовершенствованы методики определения идентификационных признаков шоколада, оптимизированы условия проведения испытаний для каждой методики.

Выявлена взаимосвязь между показателями идентификации и окислительной стабильностью шоколада в процессе длительного хранения.

Для создания оптимальной рецептуры шоколада с заданными технико-экономическими показателями, обоснован показатель - прогнозируемый срок годности.

Разработана математическая модель прогнозирования сроков годности шоколада.

Установлены прогнозируемые сроки годности шоколада с различной массовой долей общего сухого остатка какао.

Обоснованы рекомендуемые значения перекисного числа, и минимальные значения массовой доли токоферолов для различных видов шоколада.

**Практическая значимость работы.**

Разработаны следующие стандарты:

ГОСТ Р 53164-2008 ИЗДЕЛИЯ КОНДИТЕРСКИЕ Метод определения содержания сухого обезжиренного остатка какао в шоколадных изделиях;

ГОСТ Р 53156-2008 ИЗДЕЛИЯ КОНДИТЕРСКИЕ Методы определения содержания общего сухого остатка какао в шоколадных изделиях;

ГОСТ Р 53122-2008 ИЗДЕЛИЯ КОНДИТЕРСКИЕ Методы определения содержания молочного жира в шоколадных изделиях;

ГОСТ Р 53212-2008 ИЗДЕЛИЯ КОНДИТЕРСКИЕ Методы определения сухого обезжиренного остатка молока в шоколадных изделиях с молоком.

Разработан и получен патент на «Способ определения качества шоколада» (патент РФ на изобретение №2351928 от 25.12.2007 г.).

#### **Апробация работы.**

Основные положения и результаты исследований диссертационной работы были представлены: на 6,7-ой международной конференции «Торты и пирожные 2008, 2010» (Москва, МПА, 2008 г., 2010 г.), на всероссийской конференции «Научно-практические аспекты экологизации продуктов питания» (Углич, ГНУ ВНИИМС, 2008 г.), на 2, 3, 4-ой конференции молодых ученых и специалистов институтов Отделения «Хранения и переработки сельскохозяйственной продукции» Россельхозакадемии (Москва, ВНИИМП, 2008-2009 гг., ГНУ ГОСНИИХП, 2010 г.), на 3-ей международной конференции «Индустрия пищевых ингредиентов XXI века» (Москва, МПА, 2009 г.), на 7,8-ой международной конференции «Кондитерские изделия XXI века» (Москва, МПА, 2009 г., 2011 г.), на программах повышения квалификации технологов (Москва, МПА, 2009- 2010 гг.), на семинаре «Новое в законодательстве оборота кондитерских изделий на российском рынке и проблемы идентификации кондитерских изделий в современных условиях» (Москва, ЦВК Экспоцентр, 2010 г.), на конференции, посвященной 80-летию кафедры «Технология кондитерского производства» (Москва, МГУПП, 2010 г.), на восьмой международной научной конференции студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения» (Москва, МГУПБ, 2010 г.).

#### **Публикации.**

По материалам диссертационной работы опубликовано 11 печатных работ, из них 3 статьи в журналах перечня, установленного ВАК, 1 патент РФ.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы и приложений. Основное содержание работы изложено на 140 страницах печатного текста, включает 22 таблицы и 44 рисунка. Список использованной литературы включает 235 источников из них 91 на иностранном языке.

### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость результатов исследований.

## **Глава 1. Обзор литературы**

В первой главе проведен анализ литературных данных о требованиях к технологии производства шоколада, о методах определения идентификационных признаков шоколада, о процессах, протекающих при хранении шоколада. Особое внимание уделено изучению процессов окисления жиров.

Представлена структурная модель хранимоспособности шоколада, показывающая взаимосвязь между свойствами показателей, характеризующих сохранность шоколада и его компонентами, обосновывающие эти свойства.

На основании литературных данных сделаны выводы и сформулированы задачи исследований.

## **Глава 2. Объекты и методы исследований**

Экспериментальные исследования проводились в Государственном научном учреждении Научно-исследовательском институте кондитерской промышленности Россельхозакадемии в отделе современных методов оценки качества.

### **2.1. Объекты исследований**

Объектами исследований для разработки методик идентификации шоколада являлись образцы различных видов шоколада: без добавлений (сухое молоко, сухие сливки, целые или дробленые орехи, изюм, цукаты и др.) и молочный шоколад, изготовленные по оптимальной технологии.

Мониторинг показателей перекисного числа и массовой доли токоферолов проводился для шоколада: горький, горький с крупными добавлениями, молочный и молочный с крупными добавлениями (дробленые орехи).

Для исследований влияния идентификационных показателей на окислительную стабильность различных видов шоколада в процессе хранения выбран шоколад, изготовленный по оптимальной технологии с заданным составом, с различной массовой долей общего сухого остатка какао (%): 30, 35, 40, 50, 55, 65. Шоколад хранился в условиях традиционного и «ускоренного старения» в течение 16 месяцев хранения.

### **2.2. Методы исследований**

Структурная схема исследований представлена на рисунке 1.

Качество шоколада исследовано по органолептическим (методом построения профилограмм) и по физико-химическим показателям: (массовая доля общего жира, массовая доля молочного жира, массовая доля молочного белка, перекисное число, массовая доля токоферолов и индукционный период).

Жиры из образцов шоколада выделяли смесью растворителей хлороформ-этиловый спирт в соотношении 95:5.

Измерение индукционного периода выделенных жиров шоколада проведено на приборе RANCI-MAT 617 (Dopau, Швейцария) по ГОСТ Р 53160-2008, (ГОСТ Р 51481-99).

Определение перекисного числа проведено согласно методике МИ 2586-2000 «Перекисное, кислотное и йодное число жира в кондитерских изделиях», разработанной в НИИКП.



Рисунок 1 - Структурная схема исследований

Жирнокислотный состав липидов в образцах шоколада исследован на газовом хроматографе HP 4890D с пламенно-ионизационным детектором.

Получение метиловых эфиров жирных кислот проводилось по ГОСТ Р 51486-99, анализ метиловых эфиров жирных кислот по ГОСТ Р 51483-99.

Определение массовой доли токоферолов проведено согласно методике «Методика выполнения измерений массовой доли токоферолов в сырье и полуфабрикатах шоколадного производства», разработанной в НИИКП.

Определение содержания белка в образцах шоколада проведено по методу

Кьельдаля.

Определение массовой доли жира проведено по ГОСТ 5899-85.

Для математической обработки результатов исследований проведена оценка показателей прецизионности (повторяемости, воспроизводимости) и оценка показателя точности методики анализа. Обработку данных проводили с помощью программы Excel.

Первым этапом исследований являлась разработка методик определения идентификационных признаков шоколада: общего сухого и сухого обезжиренного остатков какао, молочного жира, молока или молочных продуктов. Массовые доли: общего жира, молочного жира и молочного белка вошли в разработку методик.

Проведен анализ рецептур шоколада и мониторинг шоколада из торговой сети с целью соответствия требованиям ГОСТа Р 52821-2007 «Шоколад. Общие технические условия».

Следующий этап работы заключался в разработке уровней показателей окислительной порчи жиров шоколада, проведен мониторинг показателей перекисного числа и массовой доли токоферолов с целью выявления диапазонов для разных видов шоколада.

Затем исследовано влияние идентификационных признаков шоколада на индукционный период жиров шоколада в процессе хранения. Результатом этого исследования стало прогнозирование сроков годности шоколада с помощью разработанной математической модели, данная модель в виде уравнения позволила рассчитать прогнозируемые сроки годности шоколада и его состав.

### **Глава 3. Теоретические аспекты идентификации шоколада и прогнозирование сроков годности**

Третья глава посвящена теоретическим расчетам массовых долей общего сухого и сухого обезжиренного остатков какао, молочного жира и сухого обезжиренного остатка молока, исходя из рецептурных данных шоколада и теоретическим аспектам прогнозирования сроков годности шоколада.

В первую очередь проведен сравнительный анализ действующих рецептур на соответствие показателям требованиям ГОСТа Р 52821-2007 «Шоколад. Общие технические условия».

Для расчетов массовых долей общего сухого и сухого обезжиренного остатков какао, молочного жира и сухого обезжиренного остатка молока по рецептуре, представлены формулы:

Массовая доля сухого обезжиренного остатка какао в шоколаде, %:

$$X = X' \times C, \text{ где} \quad (1)$$

$X'$  – расход какао тертого на 1 т готовой продукции по рецептуре, %;

$C$  – коэффициент пересчета на сухой обезжиренный остаток какао, равный 0,46, определяемый из химического состава какао-тертого.

Массовая доля общего сухого остатка какао в шоколаде, %:

$$Y = X + Z, \text{ где} \quad (2)$$

$X$  – сухой обезжиренный остаток какао, %;

Z – общий жир по рецептуре, %.

В молочном шоколаде:

$$Y = X + (Z - L), \text{ где} \quad (3)$$

L – массовая доля молочного жира в молочном шоколаде.

Массовая доля молочного жира, % (без посторонних молочных продуктов):

$$L_1 = K_1 \times N_1 / 100, \text{ где} \quad (4)$$

K<sub>1</sub> – содержание молочного жира в молоке сухом цельном, 25 %;

N<sub>1</sub> – расход молока сухого цельного на 1 т готовой продукции по рецептуре, %;

В случаях присутствия в рецептурах других молочных продуктов, например, сухих сливок, используется формула:

$$L_2 = K_2 \times N_2 / 100, \text{ где} \quad (5)$$

K<sub>2</sub> – содержание молочного жира в сухих сливках, 42,7 % или в других молочных продуктах;

N<sub>2</sub> – расход сухих сливок или других молочных продуктов на 1 т готовой продукции по рецептуре, %.

Итоговая величина массовой доли молочного жира в молочном шоколаде:

$$L = L_1 + L_2 \quad (6)$$

Исходя из формул для расчета массовой доли молочного жира, аналогично проводится расчет и для массовой доли сухого обезжиренного остатка молока, но при этом необходимо учитывать содержание сухого обезжиренного остатка молока в молоке сухом цельном или в других молочных продуктах.

Массовая доля молока или молочных продуктов рассчитывается по сумме массовых долей молочного жира и сухого обезжиренного остатка молока.

Сравнительный анализ действующих рецептур по показателям вошедших в ГОСТ Р 52821-2007 на шоколад, показал, что не все показатели соответствуют требованиям ГОСТ Р 52821-2007. Массовая доля сухого обезжиренного остатка какао в шоколаде составляет от 10,0% до 26,5%, что не соответствует требованиям ГОСТ Р 52821-2007, согласно которому массовая доля сухого обезжиренного остатка какао должна быть не менее 14%. Массовая доля молока или молочных продуктов составляет от 11,6% до 37,4%, что также не соответствует требованиям ГОСТ Р 52821-2007, регламентирующим не менее 12% молока или молочных продуктов.

Кроме идентификационных признаков для потребителей весьма важным является срок годности шоколада.

Основная характеристика, влияющая на сроки годности шоколада, это окислительная порча жиров, которая характеризуется рядом показателей, среди которых перекисное число, массовая доля токоферолов, индукционный период.

Индукционный период – это промежуток времени, в течение, которого жир не изменяется при высоких температурах до начала образования продуктов окисления.

Этот показатель характеризует окислительную стабильность жиров и жиров выделенных из кондитерских изделий.

Используя ранее проведенные исследования можно построить график зависимости влияния массовой доли общего сухого остатка какао на индукционный период жиров шоколада (рисунок 2).

При получении таких зависимостей экспериментальным путем в условиях «ускоренного старения», можно определить прогнозируемые сроки годности шоколада при традиционном хранении, допустив, что индукционный период в конце срока годности шоколада должен быть не менее 10 часов.

Прогнозируемый срок годности при традиционных условиях хранения определяется как произведение срока годности при «ускоренном старении» на коэффициент ускорения окислительных процессов, который был ранее установлен. Для горького шоколада  $k = 3,5$ , а для молочного  $k = 4,0$ .

Индукционный период жиров и жиров выделенных из кондитерских изделий зависит от многих факторов, среди которых основными являются соотношение ненасыщенных жирных кислот и антиоксидантов, количество перекисных соединений и металлов переменной валентности и т.д.

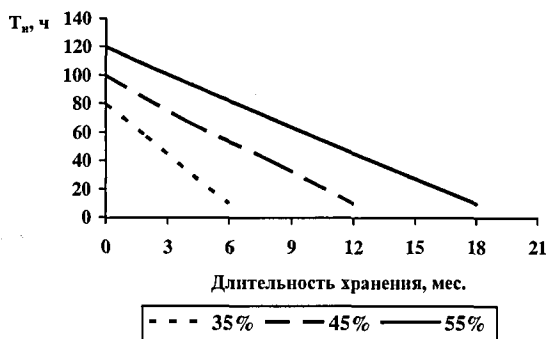


Рисунок 2 - Влияние массовой доли общего сухого остатка какао 35%, 45%, 55% на индукционный период жиров шоколада

Однако, этот показатель не учитывает изменения микробиологических и органолептических показателей при длительном хранении изделий.

Скорость изменения величины индукционного периода легла в основу разработанной математической модели прогнозирования сроков годности.

Для шоколада с длительными сроками годности (более 12 месяцев хранения) кроме исследования индукционного периода, целесообразны исследования динамики значений перекисного числа и массовой доли токоферолов.

СанПиН «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов» регламентирует для жировых продуктов допустимый уровень перекисного числа не более 10 ммоль активного кислорода / кг жира, а для жиров шоколада допустимые уровни перекисного числа не установлены.

Таким образом, могут быть рассчитаны диапазоны значений массовых долей общего сухого и сухого обезжиренного остатков какао, молочного жира и сухого обезжиренного остатка молока для различных видов шоколада. Выявлено, что не все рецептуры шоколада отвечают требованиям ГОСТ Р 52821-2007.

Аргументированы теоретические аспекты прогнозирования сроков годности шоколада.

#### **Глава 4. Разработка методик определения идентификационных признаков шоколада**

В четвертой главе описана оптимизация параметров методик определения массовых долей общего сухого и сухого обезжиренного остатков какао, молочного жира и сухого обезжиренного остатка молока. Приведены результаты метрологической аттестации методик. Представлены результаты апробации разработанных методик.

##### **4.1. Методики определения массовых долей общего сухого и сухого обезжиренного остатков какао**

Для возможности определения фактических значений идентификационных признаков шоколада, нами разработаны методики, которые также гармонизированы с зарубежными стандартами.

Первым этапом для разработки методик стало проведение оптимизации условий пробоподготовки.

I. Методика определения массовой доли сухого обезжиренного остатка какао основана на последовательном удалении из шоколада липидной и водорастворимой фракций.

Оптимизация условий пробоподготовки проведена по следующим параметрам:

- определение оптимальной массы навески какао тертого и шоколада;
- определение оптимальной частоты вращения ротора центрифуги и времени центрифугирования;
- определение количества растворителя для экстракции жира;
- количество обработок с оксалатом натрия;
- количество экстракций дистиллированной водой;
- количество обработок этиловым спиртом;
- количество обработок петролевым эфиром;
- режим высушивания.

Методика включает стадии:

- экстракция липидной фракции;
- высушивание;
- экстракция молочного белка;
- экстракция водорастворимой фракции;
- обработка спиртом;

- обработка петролевым эфиром;  
- высушивание и расчет массовой доли сухого обезжиренного остатка какао X, % по формуле:

$$X = (M \times K) \times 100 / m, \text{ где} \quad (7)$$

M - масса сухого осадка, г;

K – коэффициент пересчета, учитывающий потери сухого обезжиренного остатка какао при обработке растворителем, равный 1,43;

m – масса навески шоколада, г.

II. Методика определения массовой доли общего сухого остатка какао основана на измерении массовых долей сухого обезжиренного остатка какао и жира.

Проведение пробоподготовки аналогичное, поскольку расчет массовой доли общего сухого остатка какао зависит от массовой доли сухого обезжиренного остатка какао.

Массовая доля общего сухого остатка какао рассчитывается как сумма массовых долей сухого обезжиренного остатка какао и жира.

Нами обоснована формула для расчета массовой доли общего сухого остатка какао в шоколаде без добавлений и с добавлением молока или продуктов его переработки.

Массовую долю общего сухого остатка какао (Z, %) в шоколаде или в молочном шоколаде, определяют по формуле:

$$Z = X_{\text{ср}} + Y_{\text{ср}}, \text{ где} \quad (8)$$

$X_{\text{ср}}$  – среднее арифметическое значение двух параллельных определений массовой доли сухого обезжиренного остатка какао в шоколаде, %;

$Y_{\text{ср}}$  – среднее арифметическое значение двух параллельных определений массовой доли жира в шоколаде или молочном шоколаде, %.

Массовую долю жира Y, % в шоколаде вычисляют по формуле:

$$Y = (m_2 - m_1) \times 100 / m, \text{ где} \quad (9)$$

$m_1$  – масса пустой колбы, г;

$m_2$  – масса колбы с полученным жиром, г;

m – масса анализируемой навески шоколада, г.

Для расчета массовой доли жира в молочном шоколаде, необходимо вычесть массовую долю молочного жира, которая определяется по ГОСТ P53122-2008 «Изделия кондитерские. Методы определения содержания молочного жира в шоколадных изделиях».

#### **4.2. Методики определения массовых долей молочного жира и сухого обезжиренного остатка молока**

III. Методика определения массовой доли молочного жира в молочном шоколаде основана на двух методах: газожидкостной хроматографии (по содержанию масляной кислоты в жирнокислотном составе выделенного жира) и методом отгонки низкомолекулярных летучих кислот.

В работе для разработки методики определения массовой доли молочного жира, использован метод газожидкостной хроматографии.

Проведение пробоподготовки заключалось в установлении среднего значения массовой доли метилового эфира масляной кислоты для расчета массовой доли молочного жира в общем жире по данным исследованиям жирнокислотного состава.

Методика включает стадии:

- экстракция жира;
- исследование жирнокислотного состава и расчет массовой доли молочного жира в молочном шоколаде.

Нами обоснована формула для расчета массовой доли молочного жира в молочном шоколаде.

Массовую долю молочного жира в молочном шоколаде определяют по формуле:

$$L = Y \times M / 100, \text{ где} \quad (10)$$

M – массовая доля молочного жира в общем жире, %;

Y – массовая доля жира в шоколаде, %.

Массовую долю молочного жира в общем жире (M) определяют по формуле

$$M = X_1 / X_{n1} \times 100, \text{ где} \quad (11)$$

M – массовая доля молочного жира в общем жире, %;

$X_1$  – массовая доля метилового эфира масляной кислоты по данным исследования жирнокислотного состава;

$X_{n1}$  – среднее значение массовой доли метилового эфира масляной кислоты.

IV. Методика определения массовой доли сухого обезжиренного остатка молока разработана по 3 методам: метод окисления лактозы, метод Кьельдаля и метод ферментативного определения массовой доли лактозы.

В работе для разработки методики определения массовой доли сухого обезжиренного остатка молока, использован метод Кьельдаля.

Методика основана на определении молочного белка с последующим пересчетом на сухой обезжиренный остаток молока.

Оптимизация условий пробоподготовки проведена по следующим параметрам:

- определение массы навески;
- определение соотношения реагентов (концентрированной серной кислоты и катализатора);

- определение температуры и времени минерализации.

Методика включает стадии:

- экстракция липидной фракции;
- экстракция молочного белка;
- осаждение белка и его минерализация концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора по методу Кьельдаля;
- отгонка аммиака с паром и расчет массовой доли молочного белка;

- расчет массовой доли сухого обезжиренного остатка молока, исходя из массовой доли молочного белка.

Также нами обоснована формула для расчета массовой доли сухого обезжиренного остатка молока, исходя из массовой доли молочного белка.

Массовую долю сухого обезжиренного остатка молока  $X$ , % определяют по формуле:

$$S = Y \times Q, \text{ где} \quad (12)$$

$Y$  – массовая доля молочного белка, % по методу Кьельдаля;

$Q$  - коэффициент пересчета молочного белка на сухой обезжиренный остаток сухого молока, равный 2,73.

Массовую долю молока или молочных продуктов  $D$ , % определяют по формуле:

$$D = L + S, \text{ где} \quad (13)$$

$L$  – массовая доля молочного жира в молочном шоколаде, %;

$S$  - массовая доля сухого обезжиренного остатка молока, %.

Метрологические характеристики методик представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Метрологические характеристики методик

Методики определения	Диапазон измерений массовой доли, %	Предел повторяемости (сходимости) $r$ , ( $n=2$ ), $P=0,95$ %	Предел воспроизводимости $R$ , ( $m=2$ ), $P=0,95$ %	Показатель точности (границы абсолютной погрешности), $\pm \Delta$ , %, $P=0,95$
Массовая доля сухого обезжиренного остатка какао	от 0 до 50 включ.	0,3	0,5	0,5
Массовая доля общего сухого остатка какао	от 0 до 50 включ.	0,5	0,7	0,5
Массовая доля молочного жира	от 0 до 50 включ.	0,5	0,8	0,6
Массовая доля сухого обезжиренного остатка молока	от 0 до 50 включ.	0,8	1,0	0,7

#### 4.3. Отличия разработанных методик от зарубежных

В отличие от зарубежных, для каждой методики проведена оптимизация условий пробоподготовки, представлены формулы для расчетов данных массовых долей в шоколаде и в молочном шоколаде, определены метрологические характеристики методик - это показатели повторяемости, воспроизводимости и точности.

Данные методики явились основой разработки новых государственных стандартов, разработаны 4 ГОСТА на методы определения идентификационных признаков шоколада, ГОСТы представлены в выводах.

#### **4.4. Результаты апробации методик**

С целью определения соответствия представленной на рынке продукции требованиям нового ГОСТа на шоколад и выявления фальсифицированной продукции, проведен мониторинг рынка шоколада.

Анализ экспериментальных данных показателей идентификационных признаков шоколада показал, что не все значения показателей шоколада соответствуют требованиям ГОСТ Р 52821-2007, согласно которому для шоколада массовая доля сухого обезжиренного остатка какао должна быть не менее 14%, а по экспериментальным данным 9,5% - 35,0%, массовая доля общего сухого остатка какао по ГОСТ Р 52821-2007 не менее 35%, а по экспериментальным данным 32,0% – 80,0%, т.е. шоколад фальсифицированный.

Для молочного шоколада массовая доля сухого обезжиренного остатка какао по ГОСТ Р 52821-2007 должна быть не менее 2,5%, а массовая доля общего сухого остатка какао не менее 25%. Результаты показали, что диапазон массовой доли сухого обезжиренного остатка какао составляет от 5% до 9%, а диапазон массовой доли общего сухого остатка какао составляет от 33% до 46%, при этом во всех рецептурах завышено количество какао-продуктов, что экономически не выгодно производителю, поэтому целесообразен пересмотр рецептур с целью снижения себестоимости при сохранении требуемых вкусовых достоинств.

Массовая доля молочного жира в молочном шоколаде по ГОСТ Р 52821-2007 должна быть не менее 2,5%, а по экспериментальным данным 1,5% - 10,0%, массовая доля молока или молочных продуктов по ГОСТ Р 52821-2007 должна быть не менее 12%, а по экспериментальным данным 9,0% - 29,0%. Ряд образцов не соответствуют требованиям ГОСТ и нуждаются в корректировке рецептуры.

Разработанные методики позволяют проводить оценку качества шоколада, уточнять информацию, указываемую при маркировке, и становится возможным выявить фальсифицированную продукцию.

#### **Глава 5. Изменение качества шоколада при хранении**

В главе 5 исследовано влияние массовых долей общего сухого остатка какао, молочного жира и сухого обезжиренного остатка молока на индукционный период выделенных жиров шоколада в процессе хранения, а также на изменение органолептических показателей шоколада.

Обоснованы значения показателей перекисного числа и массовой доли токоферолов для различных видов шоколада. Получены прогнозируемые сроки годности шоколада с различной массовой долей общего сухого остатка какао.

##### **5.1. Исследование окислительных процессов в различных видах шоколада**

Для обоснования сроков годности и обеспечения безопасности шоколада по показателям окислительной порчи, проведены исследования значений перекисного числа в различных видах шоколада: горький, молочный, горький и молочный с крупными добавлениями. Перекисное число исследовано для 100-150 образцов каждого вида шоколада.

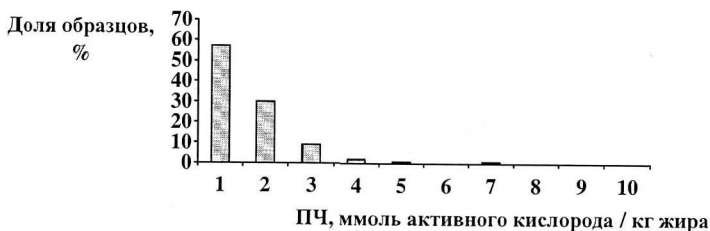


Рисунок 3 - Доля образцов с различными диапазонами перекисного числа жира горького шоколада

Установлено, что перекисное число жира для 99% образцов горького шоколада от общего количества образцов находится в диапазоне от 0 до 5 ммоль/кг, для 1% - от 6 до 7 ммоль/кг, что не превышает допустимый уровень по СанПиН 2.3.2. 1078-01 (рисунок 3).

Перекисное число жира для 93% образцов молочного шоколада от общего количества образцов находится в диапазоне от 0 до 5 ммоль/кг, для 2% - от 5 до 10 и для 5% - более 10 ммоль/кг, что превышает допустимый уровень по СанПиН 2.3.2. 1078-01 (рисунок 4).

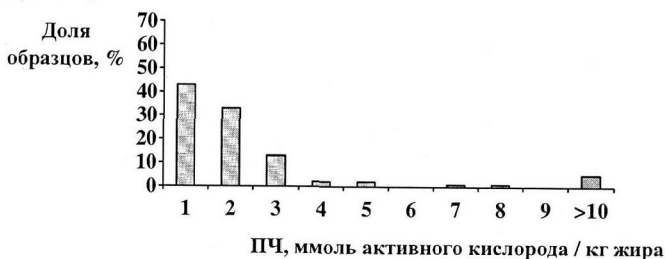


Рисунок 4 - Доля образцов с различными диапазонами перекисного числа жира молочного шоколада

Проведены исследования значений перекисного числа в горьком и в молочном шоколаде с крупными добавлениями. Перекисное число жиров данных видов шоколада, от общего количества образцов, составляет для 96% образцов горького с крупными добавлениями до 5 ммоль/кг, для 4% до 10 ммоль/кг, что не превышает допустимый уровень по СанПиН 2.3.2. 1078-01; для 93% образцов молочного с крупными добавлениями до 5 ммоль/кг, для 4% до 10 ммоль/кг и для 3% более, что превышает допустимый уровень по СанПиН 2.3.2. 1078-01.

Поскольку перекисное число для жиров молочного шоколада и молочного с добавлениями превышает 10 ммоль/кг, то при расчете сроков годности для этих видов шоколада необходимо учитывать диапазон изменения перекисного числа.

Значения перекисного числа жиров различных видов шоколада до 3 ммоль/кг свидетельствуют о протекании процессов окисления с наименьшей скоростью, что

объясняется высоким содержанием природных антиоксидантов, в том числе токоферолов. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на определение массовых долей токоферолов.

### 5.2. Исследование массовой доли суммы токоферолов шоколада

Проведены исследования массовых долей суммы токоферолов в различных видах шоколада: горький, молочный, горький и молочный с крупными добавлениями. Массовая доля суммы токоферолов исследована для 40 образцов каждого вида шоколада. Установлено, что для 22% образцов шоколада массовая доля суммы токоферолов находилась в диапазоне от 0 до 5 мг/100 г, для 45% образцов - от 5 до 10 мг/100 г, для 13% - от 15 до 20 мг/100 г и для 10% образцов - от 10 до 15 и от 20 до 25 мг/100 г (рисунок 5).

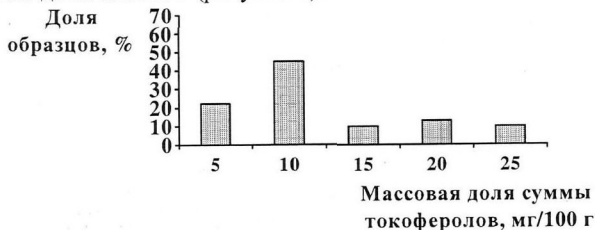


Рисунок 5 - Доля образцов с различными диапазонами массовой доли суммы токоферолов горького шоколада

Установлено, что 55% образцов имели значения суммы токоферолов до 5 мг/100 г, 30% - от 5 до 10 мг/100 г и 15% - от 10 до 15 мг/100 г (рисунок 6).

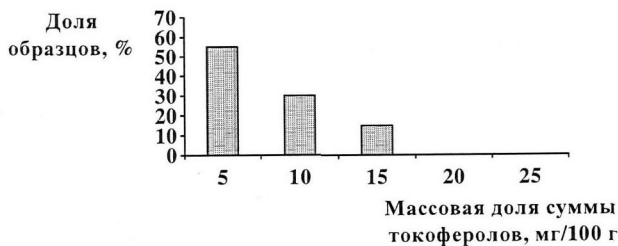


Рисунок 6 - Доля образцов с различными диапазонами массовой доли суммы токоферолов молочного шоколада

Массовая доля токоферолов для горького с крупными добавлениями составляет до 20 мг/100 г, а для молочного с крупными добавлениями до 15 мг/100 г.

Для шоколада с молочными и с крупными добавлениями выявлена пониженная массовая доля токоферолов. Среди всех видов, в горьком шоколаде выявлена наибольшая массовая доля токоферолов.

Для оценки окислительной стабильности жиров используются различные показатели, среди которых индукционный период, который в наибольшей степени отражает окислительные изменения жиров.

Поскольку изменения перекисного числа и массовой доли токоферолов не позволяют в достаточной степени достоверности прогнозировать сохранность различных видов шоколада, то необходимы исследования закономерностей изменения индукционного периода жиров шоколада.

### 5.3. Влияние идентификационных признаков на индукционный период жиров шоколада в процессе хранения

До настоящего времени исследования влияния содержания какао-продуктов и молочных продуктов на индукционный период жиров шоколада в процессе хранения не проводились.

Для проведения исследований окислительной стабильности жиров шоколада, были выбраны образцы с различными массовыми долями общего сухого остатка какао, молочного жира и сухого обезжиренного остатка молока.

Поэтому проведен следующий комплекс исследований зависимостей влияния идентификационных признаков на индукционный период жиров шоколада в процессе хранения.

Определение массовой доли общего сухого остатка какао проведено с использованием разработанных методик определения идентификационных признаков.

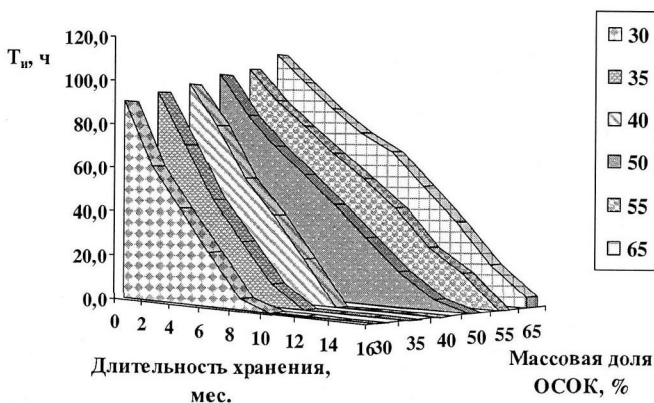


Рисунок 7 - Влияние массовой долей общего сухого остатка какао (ОСОК) на индукционный период жиров шоколада в процессе хранения в условиях «ускоренного старения»

При увеличении массовой доли общего сухого остатка какао в шоколаде, индукционный период выделенных жиров возрастает и при этом увеличивается

длительность хранения. Это обусловлено более высокой массовой долей природных антиоксидантов - токоферолов ( $\alpha$ ,  $\beta+\gamma$ ,  $\delta$ ).

Скорость снижения индукционного периода для образцов шоколада с массовыми долями общего сухого остатка какао 50-65% значительно ниже по сравнению с образцами, в которых массовая доля общего сухого остатка какао составляет 30-40% (рисунок 7).

Проведены исследования других идентификационных показателей – массовых долей молочного жира и сухого обезжиренного остатка молока на индукционный период жиров молочного шоколада в процессе хранения (рисунок 8, 9).

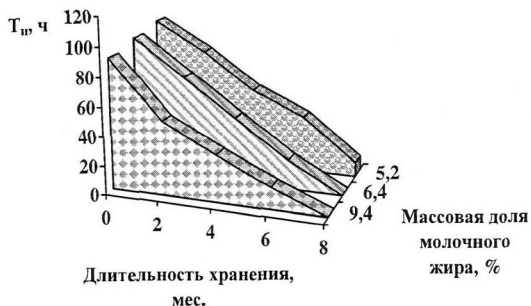


Рисунок 8 - Влияние массовой доли молочного жира на индукционный период жиров молочного шоколада и на длительность хранения

С увеличением массовой доли молочного жира в процессе хранения у всех образцов молочного шоколада происходит снижение индукционного периода, особенно у образцов с массовой долей молочного жира 6,4%, 9,4%. Это связано с тем, что в молочном жире низкое содержание природных антиоксидантов.



Рисунок 9 - Влияние массовой доли сухого обезжиренного остатка молока (СООМ) на индукционный период жиров молочного шоколада и на длительность хранения

В тех же образцах с повышением массовой доли сухого обезжиренного остатка молока, индукционный период жиров молочного шоколада наоборот повышается, что связано с уменьшением массовой доли молочного жира в молочном шоколаде.

#### 5.4. Исследование органолептических показателей шоколада в процессе традиционного хранения

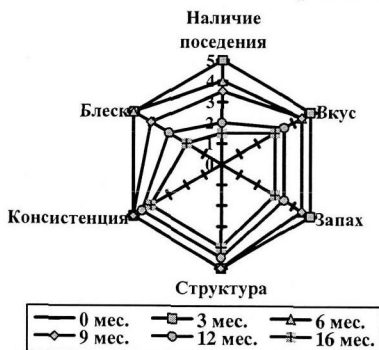


Рисунок 10 - Профилограмма горького шоколада в процессе хранения



Рисунок 11 - Профилограмма молочного шоколада в процессе хранения

Исследования органолептических показателей горького и молочного шоколада проводились методом построения профилограмм (рисунок 10,11).

Установлено, что по истечении 16 месяцев хранения, оценка органолептических показателей снижается всего на 2-3 балла.

Проведенные исследования влияния массовой доли общего сухого остатка какао на изменение органолептических показателей шоколада в процессе хранения показали, что «поседение» у горького шоколада проявляется быстрее по сравнению с молочным шоколадом, это связано с тем, что в молочном шоколаде присутствует молочный жир, добавление которого предотвращает поседение.

Однако, вкус в молочном шоколаде ухудшается быстрее в отличие от горького шоколада, это связано с происходящими окислительными процессами.

Таким образом, результаты исследований позволили разработать показатели и методы идентификации шоколада, при этом установлено их влияние на стойкость к процессам окисления шоколадных масс с учетом входящих в их состав природных антиоксидантов.

Все это обеспечивает возможность перехода к следующему этапу прогнозирования сроков годности шоколада и разработке заданного состава изделий с определенным сроком годности в зависимости от массовой доли общего сухого остатка какао.

### 5.5. Разработка модели прогнозирования сроков годности шоколада

Ранее отмечено, что для шоколада математические модели разработаны не были, поэтому для разработки данной модели проведены исследования индукционного периода жиров, выделенных из шоколада в условиях «ускоренного старения» в течении 16 месяцев, отличающихся массовыми долями общего сухого остатка какао 30%, 35%, 40%, 50, 55%, 65%.

С целью сокращения времени на проведение исследований использована методика «ускоренного старения» шоколада, разработанная ранее в нашем институте.

При индукционном периоде жира шоколада 10 часов в конце срока годности, для образцов шоколада с массовой долей общего сухого остатка какао от 30% до 40% сроки годности составляют 6,5 – 8,0 месяцев, а для образцов от 50% до 65% – 13 - 16 месяцев при хранении в условиях «ускоренного старения» (рисунок 12).

Учитывая, коэффициенты ускорения окислительных процессов можно определить прогнозируемые сроки годности шоколада при традиционном хранении. Для образцов шоколада с массовой долей общего сухого остатка какао от 30% до 40% - 30 месяцев, для образцов от 50% до 65% - 45-50 месяцев при их традиционном хранении.

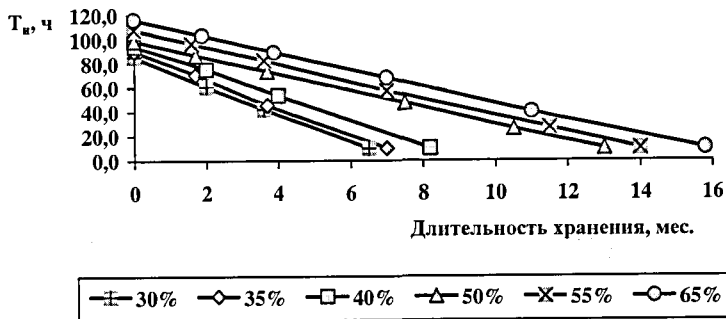


Рисунок 12 – Прогнозирование сроков годности шоколада с различной массовой долей общего сухого остатка какао при хранении в условиях «ускоренного старения»

Математическая обработка экспериментальных результатов проведена с помощью регрессионного анализа.

В результате проведенной математической обработки экспериментальных данных получены 6 уравнений регрессии:

$$30\%: T_n = - 11,60x + 84,70 \quad (14)$$

$$35\%: T_n = - 11,50x + 89,65 \quad (15)$$

$$40\%: T_n = - 10,33x + 95,00 \quad (16)$$

$$50\%: T_n = -6,84x + 98,60 \quad (17)$$

$$55\%: T_n = -6,80x + 107,50 \quad (18)$$

$$65\%: T_n = -6,75x + 115,71 \quad (19)$$

Эти уравнения можно представить в виде общей формулы:

$$T_n = ax + b, \text{ где} \quad (20)$$

$T_n$  – индукционный период, (ч);

$x$  – сроки годности, мес.,

$a, b$  – коэффициенты уравнений регрессии.

Из формулы (20) выражаем срок годности –  $x$ .

$$x = (T_n - b) / a \quad (21)$$

Для прогнозирования сроков годности шоколада с любым содержанием общего сухого остатка какао в диапазоне от 30 до 65%, необходимо получить зависимости значений коэффициентов  $a, b$ .

Из уравнений регрессии (14-19) вытекают зависимости коэффициентов  $a, b$  от массовой доли общего сухого остатка какао (рисунок 13).

Полученные зависимости описываются линейными уравнениями регрессии:

$$a = 0,17k - 16,77 \quad (22)$$

$$b = 0,86k + 59,20, \text{ где} \quad (23)$$

$k$  – массовая доля общего сухого остатка какао (осок), %.

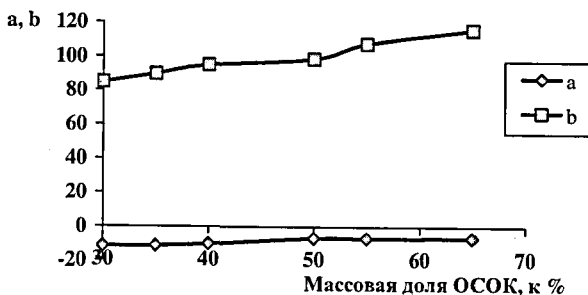


Рисунок 13 – Зависимость значений коэффициентов уравнений регрессии от массовой доли общего сухого остатка какао (ОСОК)

Подставляя уравнения (22) и (23) в формулу (21), получаем уравнение (24). Уравнение зависимости окислительной стабильности жиров шоколада от массовой доли общего сухого остатка какао и от длительности хранения, позволяющее

получить значения прогнозируемых сроков годности шоколада в диапазоне массовой доли общего сухого остатка какао от 30 до 65%.

$$x = (T_n - 0,86k - 59,20) / (0,17k - 16,77) \quad (24)$$

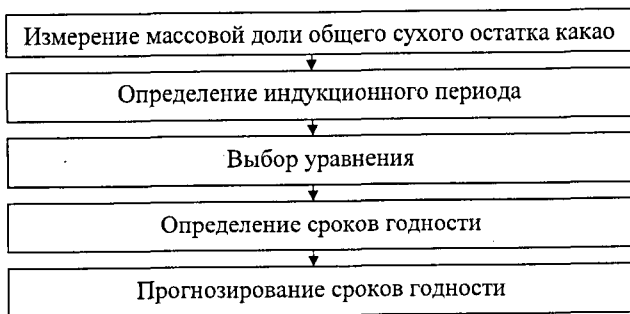


Рисунок 14 – Алгоритм прогнозирования сроков годности шоколада

Разработан алгоритм прогнозирования сроков и на основании этого алгоритма ниже приведен пример расчета прогнозируемого срока годности образца горького шоколада (рисунок 14, 15).

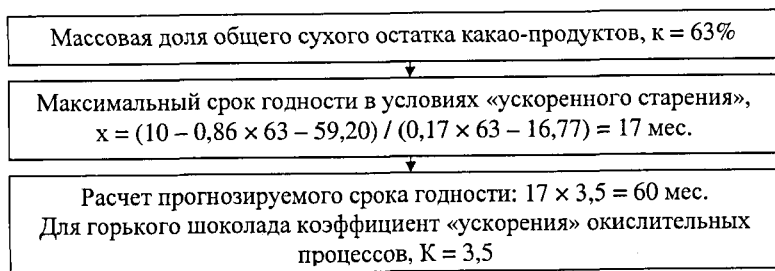


Рисунок 15 – Расчет прогнозируемого срока годности шоколада

Разработанное математическое уравнение позволяет не только прогнозировать сроки годности шоколада в диапазоне массовой доли общего сухого остатка какао от 30 до 65%, но и определить основные компоненты содержания в рецептуре шоколада.

Это особенно важно при оптимизации экономических параметров производства шоколада: обеспечивается снижение себестоимости продукта путем создания рецептов с минимальным содержанием дорогостоящих полуфабрикатов и одновременно удовлетворяющих требованиям ГОСТ на шоколад.

Таким образом, методики позволяют оценить фактическое поступление полуфабрикатов и научиться управлять технологическим процессом на всем его протяжении и получить изделие с заданными свойствами. Во избежание отклонений готовой продукции (шоколад или глазурь), на участке технологического потока перед подачей смешивания компонентов - какао тертого и масла какао, необходимо контролировать данные полуфабрикаты по требуемым показателям, в соответствии требованиям ГОСТа.

## **Глава 6. Практические результаты исследований**

В данной главе проведен расчет годового экономического эффекта по методам преимущества в цене и преимущества в объеме реализации продукции. От внедрения разработок методик определения идентификационных признаков шоколада, годового экономический эффект составляет 67,0 млн. (руб./год).

### **ВЫВОДЫ**

Разработан ряд мероприятий, обеспечивающий качество в технологии и предложены рекомендации:

1. Разработаны методики определения массовых долей общего сухого и сухого обезжиренного остатков какао, молочного жира и сухого обезжиренного остатка молока в различных видах шоколада.

На основании полученных методик разработаны новые государственные стандарты на методы определения идентификационных признаков шоколада:

- ГОСТ Р 53164-2008 ИЗДЕЛИЯ КОНДИТЕРСКИЕ Метод определения содержания сухого обезжиренного остатка какао в шоколадных изделиях;

- ГОСТ Р 53156-2008 ИЗДЕЛИЯ КОНДИТЕРСКИЕ Методы определения содержания общего сухого остатка какао в шоколадных изделиях;

- ГОСТ Р 53122-2008 ИЗДЕЛИЯ КОНДИТЕРСКИЕ Методы определения содержания молочного жира в шоколадных изделиях;

- ГОСТ Р 53212-2008 ИЗДЕЛИЯ КОНДИТЕРСКИЕ Методы определения сухого обезжиренного остатка молока в шоколадных изделиях с молоком.

2. Проведена апробация методик для различных видов шоколада.

3. Разработаны рекомендуемые значения перекисного числа и минимальные значения массовой доли токоферолов для различных видов шоколада с длительными сроками годности.

Перекисное число жиров для шоколада:

горького – не более 3 ммоль/кг;

горького с крупными добавлениями, молочного и молочного с крупными добавлениями – не более 7 ммоль/кг.

Массовая доля суммы токоферолов для шоколада горького, горького с крупными добавлениями, молочного и молочного с крупными добавлениями - не менее 15 мг/100 г.

4. Получены прогнозируемые сроки годности шоколада для образцов с массовой долей общего сухого остатка какао 30 - 40%, сроки годности составляют

26 - 34 мес., для образцов с массовой долей общего сухого остатка какао 50 - 65% - 39 - 64 мес.

5. Разработана математическая модель в виде уравнения, позволяющая, установить прогнозируемые сроки годности для шоколада в диапазоне массовой доли общего сухого остатка какао-продуктов от 30 до 65%, а также позволяющая определить основные компоненты рецептуры шоколада.

### **Список принятых сокращений**

ОСОК – общий сухой остаток какао; СООМ – сухой обезжиренный остаток молока.

### **Список работ, опубликованных по теме диссертации**

1. Кондратьев Н.Б., Осипов М.В., Скокан Л.Е., Аксенова Л.М. Управление стабильностью шоколада и шоколадных изделий при хранении. Сборник материалов всероссийской конференции «Научно-практические аспекты экологизации продуктов питания». - Углич, 2008. - С. 122-123.

2. Осипов М.В., Кондратьев Н.Б. Важнейшие аспекты формирования состава и сроки годности шоколада // Материалы седьмой международной конференции «Кондитерские изделия XXI века» / Международная промышленная академия, 30 марта – 1 апреля 2009. – М.: Пищепромиздат, 2009. - С. 113-114.

3. Аксёнова Л.М., Скокан Л.Е., Руденко О.С., Осипов М.В., Кондратьев Н.Б. Разработка методической базы с целью идентификации шоколада // Материалы седьмой международной конференции «Кондитерские изделия XXI века» / Международная промышленная академия, 30 марта – 1 апреля 2009. – М.: Пищепромиздат, 2009. - С. 98-99.

4. Кондратьев Н.Б., Руденко О.С., Осипов М.В., Савенкова Т.В. Особенности идентификации шоколада с учетом требований отечественного и зарубежного рынка // Материалы третьей международной конференции «Индустрия пищевых ингредиентов XXI века» / Международная промышленная академия, 25-27 мая 2009. – М.: Пищепромиздат, 2009. - С. 99-102.

5. Кондратьев Н.Б., Осипов М.В., Руденко О.С., Аксенова Л.М. Научное обоснование методов идентификации шоколада // Кондитерское производство. - 2010. - №3. - С. 40-41.

6. Осипов М.В., Кондратьев Н.Б., Руденко О.С., Аксенова Л.М. Влияние массовой доли общего сухого остатка какао-продуктов на сроки годности шоколада // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук. – 2010. - №5. - С. 47-48. (Osipov M.V., Kondrat'ev N.B., Rudenko O.S., Aksenova L.M. Effect of Weight Fraction of Total Dry Residue of Cocoa-Products on Chocolate Shelf-Life // Russian Agricultural Sciences. – 2010. - Vol. 36. - №5. – P. 382-383.)

7. Осипов М.В., Кондратьев Н.Б., Парашина Ф.И. Перекисное число и массовая доля токоферолов как показатели безопасности шоколада // Материалы VIII международной научной конференции студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения» / Московский государственный

университет прикладной биотехнологии, 23-24 ноября 2010. – М.: МГУПБ, 2010. - С. 172-173.

8. Осипов М.В., Руденко О.С., Кондратьев Н.Б. Практические аспекты идентификации шоколада и прогнозирование сроков годности // Сборник материалов четвертой конференции молодых ученых и специалистов институтов Отделения «Хранения и переработки сельскохозяйственной продукции» Россельхозакадемии. – М.: ГНУ ГОСНИИ хлебопекарной промышленности, 9 декабря 2010. - С. 157-158.

9. Осипов М.В., Кондратьев Н.Б., Савенкова Т.В. Особенности методик идентификации шоколада // Материалы восьмой международной конференции «Кондитерские изделия XXI века» / Международная промышленная академия, 28-30 марта 2011. – М.: Пищепромиздат, 2011. - С. 68-69.

10. Кондратьев Н.Б., Руденко О.С., Парашина Ф.И., Осипов М.В., Ибрагимова М.М., Саян О.С., Савенкова Т.В. Некоторые аспекты выделения жиров из кондитерских изделий // Кондитерское производство. - 2011. - № 2. - С. 29-30.

11. Патент РФ № 2351928, С1 G01N 33/02. Способ определения качества шоколада / Полякова С.П., Парашина Ф.И., Воронкова Н.Е., Осипов М.В., Скокан Л.Е., Аксенова Л.М. – Опубл. 10.04.2009. – Бюл. №10.

## Summary

Osipov M.V.

Development of technology of chocolate on the basis of perfection of system of an estimation of its quality.

Methods of determination of identification characteristics of chocolate such as weight fraction of cacao mass and fat-free cacao mass, milk fat and dry residue of milk (fat free) in products with milk are developed.

Numerical values of the given parameters for different kinds of chocolate, both domestic and foreign manufacture are received.

Are carried out researches of oxidizing stability of the fats allocated from various kinds of chocolate, differing by the maintenance of the cocoa mass, during storage. Theoretically possible shelf-life of chocolate are predicted. The induction period and shelf-life of chocolate change depending on a weight fraction of cacao mass.

Подписано в печать 22.09.2011г.  
Заказ №06044  
Тираж: 120экз.  
Копицентр «ЧЕРТЕЖ.ру»  
ИНН 7701723201  
107023, Москва, ул.Б.Семеновская 11, стр.12  
(495) 542-7389  
[www.chertez.ru](http://www.chertez.ru)