

УДК 613.287.54

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДЛИННОСТИ СУХОГО МОЛОКА МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Л.Н. Буданина, А.А. Верещагин*, Н.В. Бычин

*Бийский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный
технический университет им. И.И. Ползунова»,
659305, Россия, Алтайский край, г. Бийск, ул. Трофимова, 27*

*e-mail: val@bti.secna.ru

Дата поступления в редакцию: 16.01.2016

Дата принятия в печать: 02.02.2017

Аннотация. Изучена возможность применения методов сканирующей электронной микроскопии и комбинированного метода термического анализа – совместного дифференциально-термического анализа и термогравиметрии для идентификации подлинности сухого цельного и обезжиренного молока. В качестве объекта исследования были использованы три образца сухого цельного молока и два образца сухого обезжиренного молока. Методом сканирующей электронной микроскопии у трех образцов были обнаружены частицы вытянутой формы размером от 100 до 400 мкм. В этих образцах по реакции с реактивом Люголя было обнаружено наличие крахмала. Идентификационным признаком сухого молока при использовании метода дифференциального термического анализа является эндоэффект в области 200 °С, связанный с термораспадом лактозы. Определить массовую долю крахмала в образце сухого молока можно из сопоставления величины эндоэффекта термораспада обезвоженных амилозы и амилопектина для опытного образца и крахмала. В результате проведенных исследований установлена фальсификация добавлением крахмала у 60 % образцов сухого обезжиренного и цельного молока.

Ключевые слова. Фальсификация, сухое молоко, крахмал, термогравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия

IDENTIFICATION OF AUTHENTICITY OF MILK POWDER USING THERMAL ANALYSIS AND ELECTRON MICROSCOPY

L.N. Budanina, A.L. Vereshchagin*, N.V. Bychin

*Biysk Technological Institute (branch),
Altai State Technical University named after I.I. Polzunova,
27, Trophimova Str., Biysk, 659305, Russia*

*e-mail: val@bti.secna.ru

Received: 16.01.2016

Accepted: 02.02.2017

Abstract. Possibility of application of methods of scanning electron microscopy and the combined method of thermal analysis including differential thermal analysis and thermogravimetry to identify the authenticity of dried whole and nonfat milk has been studied. Three samples of dried whole milk and two samples of skimmed milk powder were used as the objects of study. When using scanning electron microscopy particles of elongated shape with a size from 100 to 400 microns have been detected in three samples. Using the reaction with Lugol's reagent the presence of starch has been revealed in these samples. When using the method of differential thermal analysis an identification index of milk powder is an endoeffect at 200 °C associated with thermal decomposition of lactose. It is possible to determine a mass fraction of starch in the sample of milk powder when comparing the value of endoeffect of thermal decomposition of dehydrated amylose and amylopectin for a sample and starch. The studies have found adulteration caused by adding starch in 60% of samples of skim and whole milk powder.

Keywords. Adulteration, milk powder, starch, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy

Введение

Производство порошкообразного молока – это процесс, который включает в себя удаление воды из концентрированного молока главным образом путем распылительной сушки в потоке горячего воздуха с низкой относительной влажностью. Сухое молоко – удобный и простой в использовании молочный продукт благодаря низкой стоимости

транспортировки и возможности длительного хранения при комнатной температуре.

Сложившийся дефицит цельномолочной продукции в РФ привел к изготовлению широкого ассортимента молочных товаров из сухого молока и растительных масел. Сухое молоко используют для получения восстановленного молока, а также для получения сметаны, сгущенного молока, сыров.

Но и сухое молоко становится объектом фальсификации путем добавления сухой сыворотки, а также муки, мела, крахмала, извести, гипса. По внешнему виду отличить фальсифицированное сухое молоко практически невозможно. Молоко, фальсифицированное сывороткой, имеет, как правило, более низкую титруемую кислотность, 14–17 °Т, но такие результаты не вполне достоверны и, следовательно, не могут являться доказательством фальсификации [1]. Распознать фальсификацию сухого обезжиренного молока сывороткой возможно путем исследования белковой фракции молока [1]. Для подтверждения подлинности молочных продуктов применяют такие методы, как ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием [2], лазерная времяпролетная масс-спектрометрия [3]. Спектроскопия в ближней инфракрасной области позволяет определять в сухом молоке сухую сыворотку, крахмал и мальтодекстрин [4]. Классические методы идентификации подлинности молока описаны в работе [5]. По некоторым оценкам, доля фальсифицированного сухого молока на рынке Западной Сибири доходит до 80 %. Фальсифицированный продукт невозможно использовать для выращивания бифидокультур, возможно, из-за ингибирующего действия добавок. Отмечается также низкое содержание белка в сухом молоке [6], что в ряде случаев в КНР компенсировалось введением меламина [7].

Состав сухого цельного и обезжиренного молока представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав сухого молока [8]

Компонент	Массовая доля, % для сухого	
	цельного молока (СЦМ) 25 % жирности	обезжиренного молока (СОМ)
Лактоза	36,5	52,0
Белки	25,5	36,0
Жиры	25,0	1,0
Минеральные вещества	9,0	6,0
Вода	4,0	5,0

Благодаря температурным режимам сушки основные компоненты молока могут быть подвержены различным превращениям, например, химическим изменениям (реакции Майяра, дегидратации α -лактозы, денатурации белка, агрегации белков, взаимодействия белков и жиров, белков и углеводов) или физическим (кристаллизации лактозы, агрегации частиц, деструкции, адсорбции летучих веществ – удержанию аромата) [9, 10]. Характер и степень этих изменений может зависеть от многих факторов, таких как состав, условия обработки и хранения [11].

Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для определения изменений сухого молока базируется на изучении поведения компонентов молока при нагревании. Лактоза, самый распространенный компонент сухого молока, участвует в основных термических ре-

акциях в аморфной или кристаллической форме [12].

Кристаллизация аморфной формы лактозы в процессе хранения молочных порошков является одной из основных причин потери качества; присутствие других компонентов, таких как белки и жиры, в значительной степени влияет на физико-химические свойства всей смеси, включая водопоглощение, стеклование и кристаллизацию [12]. По данным Jouppila и Roos [13], функции белков сводятся к торможению и задержке кристаллизации лактозы в молочных порошках по сравнению с чистой лактозой. Кроме того, денатурация белков [14] и их агрегация [10] сопровождаются эндотермическими и экзотермическими эффектами, которые регистрируются методом ДСК. И, наконец, молочный жир характеризуется большим количеством фазовых переходов триглицеридов, которые регистрируются как эндотермические эффекты в диапазоне температур от 233 до 313 К [15, 16]. Таким образом, взаимодействие компонентов молока в процессе высушивания не позволяет однозначно относить регистрируемые методом ДСК эффекты к тому или иному компоненту и требует использования не только индивидуальных веществ, но и их смесей [17].

Для идентификации морфологии сухого молока пригодны и методы микроскопии [18].

Целью данной работы является изучение возможности идентификации подлинности сухого молока, представленного на рынке Алтайского края, методами электронной сканирующей микроскопии и термического анализа.

Объекты и методы исследований

Объектами исследования были образцы сухого цельного и обезжиренного молока отечественного и импортного производства:

I. Молоко сухое цельное, ООО «Холод», ГОСТ Р 52791-2007, цена 300 руб./кг.

II. Молоко сухое цельное, ООО «Лидер», ГОСТ Р 52791-2007, цена 450 руб./кг.

III. Молоко сухое обезжиренное, производство Беларусь, ГОСТ Р 52791-2007, цена 350 руб./кг.

IV. Сухое обезжиренное молоко Премиум «Cereal», производство Россия, ГОСТ Р 52791-2007, цена 500 руб./кг.

V. Молоко сухое цельное 26 % жирности, ООО «Уральский маслозавод», ГОСТ Р 52791-2007, цена 200 руб./кг.

Методы исследования

Одновременное исследование фазовых переходов и потери массы образцов производилось методом ДТА–ТГА на приборе модели Shimadzu-60 фирмы Shimadzu (Япония) при следующих условиях. Определение проводилось в неокислительной среде, для чего использовался азот 99,999 % степени чистоты, который пропускался со скоростью ~40 см³/мин. Масса навески составляла 10,0 ± 0,5 мг. Опыты проводили в температурном диапазоне от 20 до 500 °С при скорости нагревания 10 °С/мин. Калибровка прибора была проведена по индию (T_{пл.} = 156,6 °С, ΔH_f = 28,71 Дж/г). Расчетные дан-

ные были получены с использованием программного обеспечения Shimadzu-60.

Исследование морфологии частиц проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Образцы сухого молока наносились на медную решетку, покрывались тонким слоем золота в вакуумном испарителе и анализировались на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 (Jeol, Япония) при комнатной температуре.

Исследование кислотности сухого молока проводилось по ГОСТ 3624-92. Пробоподготовка заключалась в восстановлении образца сухого молока. К 20 г сухого молока добавляли 180 г воды и подвергали ультразвуковой обработке на аппарате УТА-1000 при 50 % мощности в течение 5 минут в безкавитационном режиме.

Результаты и их обсуждение

1. Определение кислотности образцов сухого молока. Кислотность полученных образцов восстановленного молока представлена в табл. 2.

Таблица 2

Кислотность образцов восстановленного молока

Образец		Кислотность, °Т
I	Молоко сухое цельное (ООО «Холод»)	11
II	Молоко сухое цельное (ООО «Лидер»)	2
III	Молоко сухое обезжиренное (Республика Беларусь)	7
IV	Молоко сухое обезжиренное (Премииум, РФ)	16

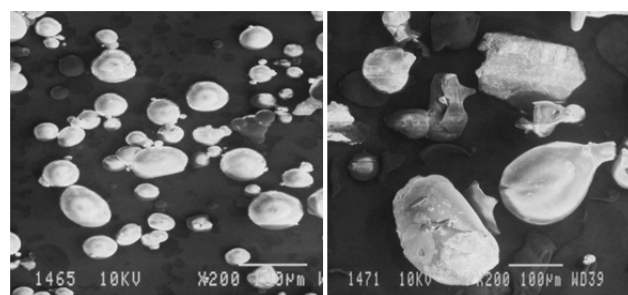
Для молока утверждены пределы кислотности 16–20 °Т. Изучая полученные данные кислотности восстановленного молока, можно предположить, что молоко сухое цельное (ООО «Лидер») и молоко сухое обезжиренное (производство Республики Беларусь) выделяются низкой титруемой кислотностью при их восстановлении. Разброс показателей можно связать как с различным составом сырья, так и особенностями технологического процесса (например, нейтрализацией содой или мелом). Для проверки качества было проведено исследование однородности состава образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

Электронная микроскопия образцов сухого молока. Обычно сухое молоко получают методом распылительной сушки, и полученный продукт представляет собой сферические частицы или их агрегаты размером от 1 до 100–500 мкм [18]. Размеры этих частиц зависят от их структуры и места накопления – частицы циклонной фракции имеют размеры в среднем 20 мкм, камерной – 50, агрегированные – от 100 до 250 мкм и более.

Результаты исследования морфологии частиц образцов сухого молока методом сканирующей электронной микроскопии представлены на рис. 1.

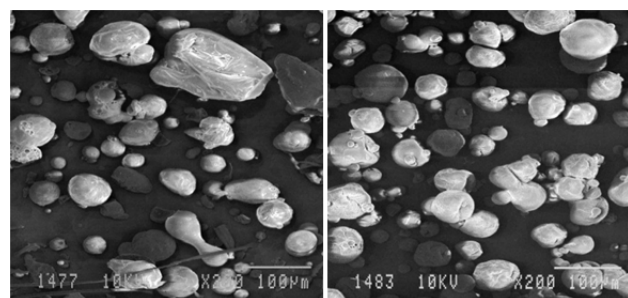
Из анализа изображений следует, что в образцах 1 и 4 присутствуют полые сферические части-

цы размером от 10 до 100 мкм, что совпадает с морфологией образцов сухого молока, полученного распылительной сушкой [18]. В тоже время в изображениях образцов 2, 3 и 5 обнаружены частицы вытянутой формы размером от 100 до 400 мкм. Можно предположить, что такие частицы могли образоваться при распылительной сушке более высоковязких жидкостей. В результате проведенных дополнительных исследований образцы 2, 3 и 5 дали положительную пробу на крахмал по реакции с раствором йода в йодиде калия (реактивом Люголя).



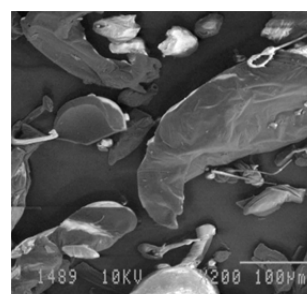
образец I

образец II



образец III

образец IV



образец V

Рис. 1. Морфология образцов сухого молока

Дополнительно был проведен термический анализ образцов.

Крахмал в сухом молоке является шестым компонентом, что усложнит анализ кривых нагревания образцов. Когда крахмал нагревается в присутствии достаточного количества воды, его кристаллическая форма трансформируется в аморфную [19]. Это молекулярное разупорядочение называется желатинизацией и регистрируется как эндотермический эффект методом дифференциальной сканирующей калориметрии [20]. Термогравиметрию (ТГА) применяют при рассмотрении процесса де-

полимеризации крахмала [21]. Так, по данным Фуджита [22], в процессе нагревания образцы нативного крахмала претерпевают желатинизацию с максимумом в диапазоне от 57 до 80 °С с величиной энтальпии процесса от 6,4 до 15,6 Дж/г.

Термический анализ образцов методом ДТА–ТГА. Сравнение кривых ДТА для образцов I (без крахмала) и II, III (с крахмалом) представлено на рис. 2.

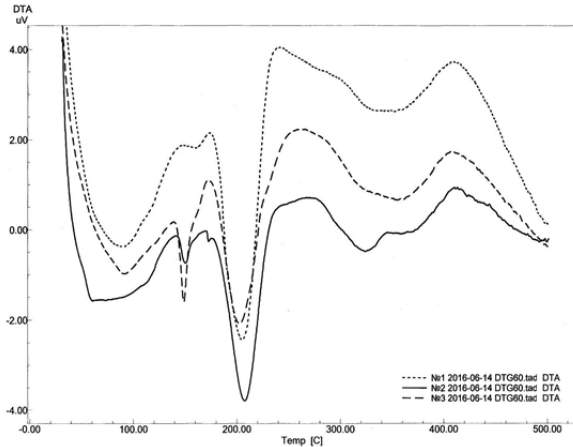


Рис. 2. Кривые ДТА образцов: I – (без крахмала); II – и III – (с крахмалом)

Из сравнения кривых ДТА образцов следует, что добавление крахмала приводит к появлению дополнительных эндозффектов в области 150 и 320 °С. Обобщая данные по кривым ДТА пяти изученных образцов (рис. 3), можно отметить, что у всех образцов обнаружено по шесть эндозффектов.

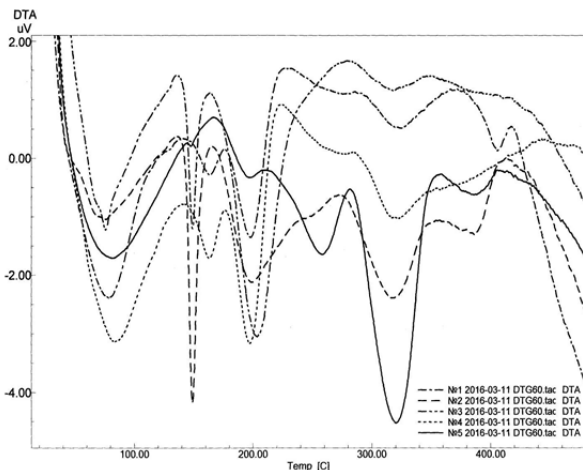


Рис. 3. Кривые ДТА образцов: I – –; II – –; III – –; IV – –; V – –

При сопоставлении пяти кривых ДТА не обнаруживается двух одинаковых, хотя во всех образцах наблюдается по шесть эндозффектов разной интенсивности. При этом можно выделить пик в области 200 °С, который встречается у всех образцов и связан, вероятнее всего, с плавлением лактозы. Кривые качественно отличаются друг от друга, что предполагает различие состава образцов. Осно-

вываясь на предполагаемом их составе, можно предположить, что первой стадией является удаление адсорбированной воды, определяющую влажность образцов, за которой следуют фазовые превращения (плавление и разложение компонентов молочного белка, жира и лактозы). Причем положение максимумов соответствующих процессов смещается, возможно, вследствие взаимодействия между компонентами смеси. Что же касается природы этих процессов, то некоторую информацию дает сравнение кривых потери массы по кривым ТГА (рис. 4).

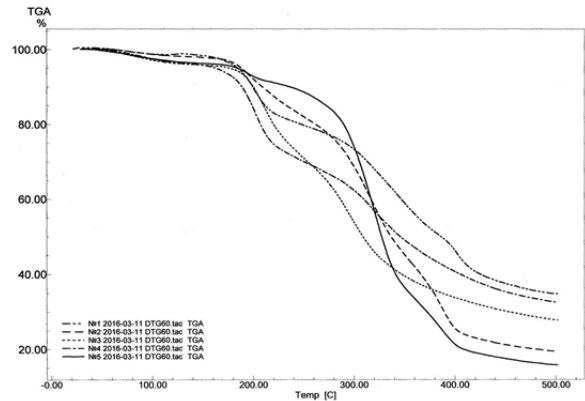


Рис. 4. Кривые потери массы образцов: I – –; II – –; III – –; IV – –; V – –

Анализируя эти процессы по числу точек перегиба, можно выделить четыре стадии потери массы: первая – примерно до 100 °С, вторая – в диапазоне от 100 до 200 °С, третья – от 200 до 350 °С и четвертая – от 350 до 500 °С. Принимая во внимание, что на кривых ДТА было зарегистрировано по шесть эндозффектов, то можно предположить что два из этих эндозффектов были связаны не с потерей массы, а с перестройкой кристаллической структуры.

Количественное сравнение кривых ДТА и ТГА образцов представлено в табл. 1.

Таблица 1

Параметры кривых ДТА/ТГА образцов сухого молока

Образец	I	II*	III*	IV	V*
Параметры кривых ДТА					
Температура I максимума (испарение воды), °С	78,5 ±0,5	76,7 ±0,5	76,0 ±0,5	84,0 ±0,5	82,0 ±0,5
Энтальпия испарения воды, Дж/г	-343 ±30	-137 ±15	-424 ±40	298 ±30	-464 ±45
Температура II максимума плавления, °С	323 ±2	318 ±2	318 ±2	322 ±2	320 ±2
Энтальпия II плавления, Дж/г	-54 ±5	-142 ±10	-31 ±3	-59 ±6	-350 ±35
Параметры кривых ТГА					
Потеря массы в диапазоне 0–280 °С, (испарение воды) %	18,5 ±0,5	22,3 ±0,5	35,2 ±0,5	32,3 ±0,5	17,2 ±0,5
Потеря массы в диапазоне 280–500 °С, (термолиз брацца), %	81 ±4,0	77 ±5	64 ±5	68 ±5	83 ±5

Примечание. * – образцы, содержащие крахмал.

Из анализа представленных данных следует отметить, что образцы существенно отличаются по влажности, что также создает возможности для количественной фальсификации сухого молока.

Для оценки методом ДТА массовой доли крахмала содержащегося в образцах, были сопоставлены кривые ДТА для образца № 5 (где был идентифицирован крахмал) с образцом картофельного крахмала по (ГОСТ Р 53876-2010) (рис. 5).

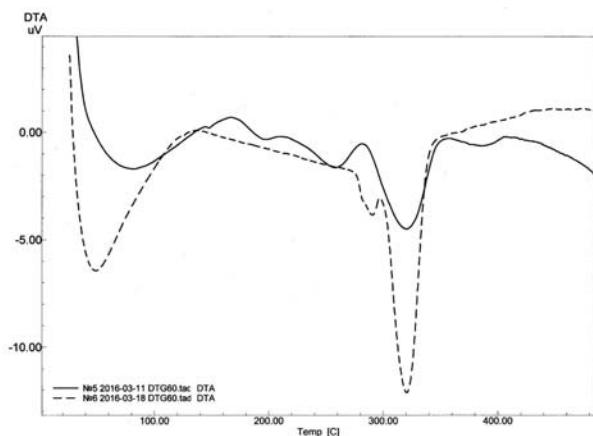


Рис. 5. кривые ДТА образцов:
V — и картофельного крахмала ---

Из представленных данных следует, что наличие крахмала в образце сухого молока можно определять по наличию эндоэффекта с максимумом в области 320 °С, где происходит разложение обезвоженных амилозы и амилопектина [23]. Приняв одинаковую влажность у образца V и крахмала, можно оценить массовую долю крахмала в образце V, как отношение площадей эндоэффектов с максимумом в области 320 °С (приняв площадь образца крахмала за 100 %). После соответствующего пересчета получим, что в образце V находится $50 \pm 5\%$ крахмала.

Выводы

Таким образом, на основании проведенных исследований можно отметить следующее.

1. Фальсификацию сухого цельного и обезжиренного сухого молока осуществляют добавлением крахмала в количестве до 50 %.

2. Присутствие крахмала в сухом цельном и обезжиренном молоке определяет методом сканирующей электронной микроскопии по наличию в образце частиц вытянутой формы размером от 100 до 400 мкм.

3. Оценить массовую долю добавленного крахмала в сухое молоко можно при сопоставлении эндоэффекта образца с максимумом при 320 °С с эталоном (чистым крахмалом).

Список литературы

- Илларионова, Е.Е. К вопросу фальсификации сухого обезжиренного молока сывороткой / Е.Е.Илларионова, Д.Д. Билал // Научное обеспечение молочной промышленности (ВНИМИ – 75 лет): сб. науч. трудов / Всерос. науч.-исслед. ин-т молоч. пром.-сти. – М., 2004. – С. 141–145.
- Vieira, S.M. FTMIR-PLS as a promising method for rapid detection of adulteration by waste whey in raw milk/ Simone Melo Vieira, Leticia Maria de Souza, Adriana Silva França, Leandro Soares Oliveira, Waldomiro Borges Neto // Dairy Science & Technology. – 2016. – Vol. 96. – No. 1. – P. 123–131. DOI:10.1007/s13594-015-0247-0.
- Cosima, D. MALDI-TOF mass spectrometric determination of intact phospholipids as markers of illegal bovine milk adulteration of high-quality milk / Cosima D. Calvano, Cristina De Ceglie, Antonella Aresta, Laura A. Facchini, Carlo G. Zambonin // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2013. – Vol. 405. – No. 5. – P. 1641–1649.
- Capuano, E. Targeted and Untargeted Detection of Skim Milk Powder Adulteration by Near-Infrared Spectroscopy / Edoardo Capuano, Rita Boerrigter-Eenling, Alex Koot, Saskia M. van Ruth // Food Analytical Methods. – 2015. – Vol. 8. – No. 8. – P. 2125–2134. DOI:10.1007/s12161-015-0100-3.
- Harding, F. Milk Quality. – New York: Springer, 1995. – 166 p. DOI:10.1007/978-1-4615-2195-2.
- Черкашина, Н.А. Основные свойства сухого молока и возможность его замены при производстве колбасных изделий / Н.А. Черкашина // Все о мясе. – 2011. – № 4. – С. 36–37.
- Пуля, О. Молоко + Меламин / О. Пуля // Аграрный эксперт. – 2009. – № 2. – С. 50–51.
- ГОСТ Р 52791-2007. Консервы молочные. Молоко сухое. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2008. – 14 с.
- Morgan, F. Lactose crystallisation and early Maillard reaction in skim milk powder and whey protein concentrates / F. Morgan, C. Nouzille Appolonia, R. Baechler, G. Vuataz, A. Raemy // Lait. – 2005. – Vol. 85. – No. 4–5. – P. 315–323.
- Fitzsimons, S.M. Denaturation and aggregation processes in thermal gelation of whey proteins resolved by differential scanning calorimetry / S.M. Fitzsimons, D.M. Mulvihill, E.R. Morris // Food Hydrocoll. – 2007. – Vol. 21. – No. 4. – P. 638–644.
- Tsourouflis, S. Loss of structure in freeze-dried carbohydrates solutions: effect of temperature, moisture content and composition / S. Tsourouflis, J.M. Flink, M. Karel // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 1976. – Vol. 27. – P. 509–519.
- Shrestha, A.K. Water sorption and glass transition properties of spray dried lactose hydrolysed skim milk powder / A.K. Shrestha, T. Howes, B.P. Adhikari, B.R. Bhandari // LWT - Food Science and Technology. – 2007. – Vol. 40. – No 9. – P. 1593–1600. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2006.11.003.
- Jouppila, K. Glass transitions and crystallization in milk powders / K. Jouppila, Y.H. Roos // Journal of Dairy Science. – 1994. – V. 77. – №10. – P. 2907–2915. doi: http://dx.doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(94)77231-3.
- Thomas, M. Study of lactose/a-lactoglobulin interactions during storage / M. Thomas, J. Scher, S. Desobry // Lait. – 2005. – V. 85. – №4-5. – P. 325–333.
- Kim, E.H.J. Melting characteristics of fat present on the surface of industrial spray-dried dairy powders / E.H.J. Kim, X.D. Chen, D. Pearce // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2005. – Vol. 42. – No. 1. – P. 1–8.
- Grotenhuis, E. Polymorphism of milk fat studied by differential scanning calorimetry and real-time X-ray powder diffraction / E. Grotenhuis, G.A. Van Aken, K.F. Van Malssen, H. Schenk // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1999. – Vol. 76. – No. 9. – P. 1031–1039. DOI:10.1007/s11746-999-0201-5.

17. Pugliese, A. Characterization of commercial dried milk and some of its derivatives by differential scanning calorimetry / Alessandro Pugliese, Maria Paciulli, Emma Chiavaro, Germano Mucchetti // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2016. – Vol. 123. – No. 3. – P. 2583–2590. DOI: 10.1007/s10973-016-5243-y.
18. Tamime, A. Microstructure of Dairy Products / Adnan Tamime // *Structure of Dairy Products*. – 2007. – Ch. 4. – P. 72–103
19. Atwell, W.A. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena / W.A. Atwell, L.F. Hood, D.R. Lineback, E. Varriano-Marston and H.F. Zobel // *Cereal Foods World*. – 1988. – Vol. 33. – P. 306–311.
20. Biliaderis, C. G. The structure and interactions of starch with food constituents / C. G. Biliaderis // *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*. – 1991. – Vol. 69. – P. 60–78.
21. Rudnik, E. Thermal stability and degradation of starch derivatives / E. Rudnik, G. Matuschek, N. Milanov, A. Kettrup // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2006. – Vol. 85. – No. 2. – P. 267–270. doi:10.1007/s10973-005-7274-7.
22. Fujita, S. The Study of Melting Temperature and Enthalpy of Starch from Rice, Barley, Wheat, Foxtail- and Proso-millet / S. Fujita, G. Fujiyama // *Journal Starch*. – 1993. – Vol. 45. – No. 12. – P. 436–441.
23. Beninca, C. Thermal behavior of corn starch granules modified by acid treatment at 30 and 50°C / C. Beninca, I.M. Demiate, L.G. Lacerda, M.A.S. Carvalho Filho, M. Ionashiro, E. Schnitzler // *Eletica Química*. – São Paulo. – 2008. – Vol. 33. – No. 3. – P. 13–18. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702008000300002>.

References

1. Illarionova E.E., Bilal D.D. K voprosu falsifikatsii sukhogo obezzhirenogo moloka syvorotkoy [On the issue of falsification of skimmed milk serum]. *Sbornik nauchnykh trudov "Nauchnoe obespechenie molochnoy promyshlennosti (VNIMI-75 let)"* [Collection of scientific papers "Scientific support for the dairy industry"]. Moscow, 2004, pp. 141–145.
2. Vieira S.M., de Souza L.M., França A.S. et al. FTMIR-PLS as a promising method for rapid detection of adulteration by waste whey in raw milk. *Dairy Science & Technology*, 2016, vol. 96, no. 1, pp. 123–131. doi: 10.1007/s13594-015-0247-0.
3. Calvano C.D., de Ceglie C., Aresta A. et al. MALDI-TOF mass spectrometric determination of intact phospholipids as markers of illegal bovine milk adulteration of high-quality milk. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, vol. 405, no. 5, pp. 1641–1649. doi: 10.1007/s00216-012-6597-z.
4. Capuano E., Boerrigter-Eenling R., Koot A. et al. Targeted and Untargeted Detection of Skim Milk Powder Adulteration by Near-Infrared Spectroscopy. *Food Analytical Methods*, 2015, vol. 8, no. 8, pp. 2125–2134. doi: 10.1007/s12161-015-0100-3.
5. Harding F. *Milk Quality*. New York: Springer, 1995. 166 p. 10.1007/978-1-4615-2195-2.
6. Cherkashina N.A. Osnovnye svoystva sukhogo moloka i vozmozhnost' ego zameny pri proizvodstve kolbasnykh izdeliy [Basic properties of milk powder and possibilities of its replacement during manufacture of sausage products]. *Vse o myase* [All about the meat], 2011, no. 4, pp. 36–37.
7. Pulya O. Moloko + Melamin [Milk + Melamine]. *Agrarnyy ekspert* [The agricultural expert], 2009, no. 2, pp. 50–51.
8. GOST R 52791-2007. *Konservy molochnye. Moloko sukhoe. Tekhnicheskie usloviya* [Canned milk. Dry milk. Specifications]. Moscow: Standartinform Publ., 2008. 14 p.
9. Morgan F., Nouzille Appolonia C., Baechler R., Vuataz G., Raemy A. Lactose crystallisation and early Maillard reaction in skim milk powder and whey protein concentrates. *Lait*, 2005, vol. 85, no. 4–5, pp. 315–323.
10. Fitzsimons S.M., Mulvihill D.M., Morris E.R. Denaturation and aggregation processes in thermal gelation of whey proteins resolved by differential scanning calorimetry. *Food Hydrocolloids*, 2007, vol. 21, no. 4, pp. 638–644. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.07.007>.
11. Tsourouflis S., Flink J.M., Karel M. Loss of structure in freeze-dried carbohydrates solutions: effect of temperature, moisture content and composition. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1976, vol. 27, pp. 509–519.
12. Shrestha A.K., Howes T., Adhikari B.P., Bhandari B.R. Water sorption and glass transition properties of spray dried lactose hydrolysed skim milk powder. *LWT - Food Science and Technology*, 2007, vol. 40, no. 9, pp. 1593–1600. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2006.11.003>.
13. Jouppila K., Roos Y.H. Glass transitions and crystallization in milk powders. *Journal of Dairy Science*, 1994, vol. 77, no. 10, pp. 2907–2915. doi: [http://dx.doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(94\)77231-3](http://dx.doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(94)77231-3).
14. Thomas M., Scher J., Desobry S. Study of lactose/a-lactoglobulin interactions during storage. *Lait*, 2005, vol. 85, no. 4–5, pp. 325–333.
15. Kim E.H.J., Chen X.D., Pearce D. Melting characteristics of fat present on the surface of industrial spray-dried dairy powders. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2005, vol. 42, no. 1, pp. 1–8. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2005.01.004>.
16. ten Grotenhuis E., van Aken G.A., van Malssen K.F. et al. Polymorphism of milk fat studied by differential scanning calorimetry and real-time X-ray powder diffraction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1999, vol. 76, no. 9, pp. 1031–1039. doi:10.1007/s11746-999-0201-5.
17. Pugliese A., Paciulli M., Chiavaro E. et al. Characterization of commercial dried milk and some of its derivatives by differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, vol. 123, no. 3, pp. 2583–2590. doi: 10.1007/s10973-016-5243-y.
18. Tamime A. Microstructure of Dairy Products. *Structure of Dairy Products*, 2007, Ch. 4, pp. 72–103.
19. Atwell W.A., Hood L.F., Lineback D.R., Varriano-Marston E., Zobel H.F. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. *Cereal Foods World*, 1988, vol. 33, pp. 306–311.
20. Biliaderis C.G. The structure and interactions of starch with food constituents. *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, 1991, vol. 69, pp. 60–78.
21. Rudnik E., Matuschek G., Milanov N., Kettrup A. Thermal stability and degradation of starch derivatives. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, vol. 85, no. 2, pp. 267–270. doi: 10.1007/s10973-005-7274-7.
22. Fujita S., Fujiyama G. The Study of Melting Temperature and Enthalpy of Starch from Rice, Barley, Wheat, Foxtail- and Proso-millet. *Journal Starch*, 1993, vol. 45, no. 12, pp. 436–441.
23. Beninca C., Demiate I.M., Lacerda L.G., Carvalho Filho M.A.S., Ionashiro M., Schnitzler E. Thermal behavior of corn starch granules modified by acid treatment at 30 and 50°C. *Eletica Química*, 2008, vol. 33, no. 3, pp. 13–18. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702008000300002>.

Дополнительная информация / Additional Information

Буданина, Л.Н. Исследование подлинности сухого молока методами термического анализа и электронной микроскопии / Л.Н. Буданина, А.Л. Верещагин, Н.В. Бычин // Техника и технология пищевых производств. – 2017. – Т. 44. – № 1. – С. 93–99.

Budanina L.N., Vereshchagin A.L., Bychin N.V. Identification of authenticity of milk powder using thermal analysis and electron microscopy. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2017, vol. 44, no. 1, pp. 93–99 (In Russ.).

Буданина Лариса Николаевна

аспирант кафедры общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», 659305, Россия, г. Бийск, ул. Трофимова, 27, тел.: +7 (3852) 43-53-18

Верещагин Александр Леонидович

д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», 659305, Россия, г. Бийск, ул. Трофимова, 27, тел.: +7 (3852) 43-53-18, e-mail: val@bti.secna.ru

Бычин Николай Валерьевич

ведущий инженер кафедры общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», 659305, Россия, г. Бийск, ул. Трофимова, 27, тел.: +7 (3852) 43-53-18

Larisa N. Budanina

Postgraduate Student of the Department of General Chemistry and Examination of Goods, Biysk Technological Institute (branch), Altai State Technical University named after I.I. Polzunova, 27, Trophimova Str., Biysk, 659305, Russia, phone: +7 (3852) 43-53-18

Alexander L. Vereshchagin

Dr.Sci.(Chem.), Professor, Head of the Department of General Chemistry and Examination of Goods, Biysk Technological Institute (branch), Altai State Technical University named after I.I. Polzunova, 27, Trophimova Str., Biysk, 659305, Russia, phone: +7 (3852) 43-53-18, e-mail: val@bti.secna.ru

Nikolay V. Bychin

Leading Engineer of the Department of General Chemistry and Examination of Goods, Biysk Technological Institute (branch), Altai State Technical University named after I.I. Polzunova, 27, Trophimova Str., Biysk, 659305, Russia, phone: +7 (3852) 43-53-18

