

На правах рукописи



ФРОЛОВА ЮЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУКОПЧЕННЫХ И
ВАРЕНО-КОПЧЕННЫХ КОЛБАСНЫХ ИЗДЕЛИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАТЕКСНЫХ ПОКРЫТИЙ**

05.18.04 Технология мясных, молочных и рыбных продуктов
и холодильных производств

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Калининград – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет пищевых производств» (ФГБОУ ВО «МГУПП»)

Научный руководитель доктор технических наук, доцент
Бредихина Ольга Валентиновна

Официальные оппоненты:

Глотова Ирина Анатольевна доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I», кафедра технологии хранения и переработки сельскохозяйственной продукции, профессор

Насонова Виктория Викторовна кандидат технических наук, ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, отдел «Научно-прикладных и технологических разработок», руководитель отдела

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина»

Защита диссертации состоится «31» мая 2018 г. в 11 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 307.007.01 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Калининградский государственный технический университет» по адресу: 236022, г. Калининград, Советский пр-т, д. 1, зал заседаний совета (ауд. 255).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет»

<http://www.klgtu.ru/science/diss/soviets/dissertatsii/>

E-mail: olga.anohina@klgtu.ru

Факс: 8 (4012) 99-53-46

Автореферат разослан « » марта 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент



Анохина Ольга Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В мясоперерабатывающей промышленности одной из проблем является обеспечение качества и безопасности колбасных изделий. Согласно Стратегии повышения качества пищевой продукции в РФ до 2030 года (распоряжение Правительства РФ от 29 июня 2016 г № 1364-р) одним из приоритетных направлений развития научных исследований в области качества пищевой продукции является разработка инновационных упаковочных материалов.

Фактором, ухудшающим качество колбасных изделий, является загрязнение продукции контаминантами различной природы (Рогов И.А., 2008). При этом ведущую роль среди контаминантов занимают микроорганизмы, способные, при отсутствии должного контроля, попадать в продукцию на любом этапе трофологической цепи. Распространенным путем микробиологического загрязнения колбасных изделий является контаминация поверхности готовых изделий такими микроорганизмами, как плесневые грибы рода *Penicillium*, дрожжеподобные грибы рода *Candida*, а также бактерии рода *Bacillus*, *Staphylococcus* и т.д. (Кузнецова Л.С., 2009; Стеле Р. 2006). Попадая на поверхность, данные микроорганизмы, развиваясь, приводят к ухудшению не только товарного вида продукции, снижая ее вкусовые качества, но и представляют потенциальную угрозу здоровью потребителей, продуцируя токсины вглубь изделия (Тутельян В.А., 2008).

В настоящее время на производстве применяют ряд методов для защиты поверхности колбас от микробиологической контаминации: обработка колбасных оболочек химическими веществами различной природы, обеззараживание физическими методами, упаковка под вакуумом и упаковка в модифицированной газовой среде, основными недостатками которых являются резистентность микроорганизмов и высокая себестоимость готовой продукции (Криштафович В.И., 2001; Ляйстнер Л., 2006; Аксенова Т.И., 1999; Wang X., 2006).

Согласно Прогнозу научно-технического развития АПК РФ на период до 2030 года (приказ от 12 января 2017 г № 3) одним из приоритетных направлений является «Новые материалы и нанотехнологии», предусматривающее применение в пищевой отрасли новых защитных покрытий, в т.ч. разработка биоцидной упаковки.

Развивающимся направлением для сохранения качества продукции мясоперерабатывающей отрасли является использование полимерных покрытий, формируемых непосредственно на поверхности продукта (Снежко А.Г., 2008; Федотова А.В., 2008;

Дзинбург Л.И., 2008; Guilbert S., 1996). Придание покрытиям специальных свойств, в т.ч. антимикробных, достигается введением в пленкообразующую основу модифицирующих добавок. При разработке упаковки с антимикробными свойствами повышенный интерес представляет применение наночастиц серебра, обладающих широким спектром антимикробной активности (Appendinia P., 2002; Goyal S., 2012; Weng Y.M., 1999).

Степень разработанности темы. Исследования, посвященные созданию полимерных защитных покрытий, обладающих заданным комплексом свойств и способных обеспечивать качество и безопасность пищевых продуктов, отражены в работах многих отечественных и зарубежных ученых: Беяцкой О.Н., Булатниковой Л.И., Казаковой Е.В., Кузнецовой Л.С., Снежко А.Г., Федотовой А.В., Федотовой О.Б., Guilbert S., Tyburcy A. и многих других. Значительный вклад в область изучения свойств и применения наносистем в технологии производства пищевой продукции внесли Гмошинский И.В., Хотимченко С.А., Попов К.И., Appendinia P., Weng Y.M., Song H., Xiu Z.M. и др. Однако, вопросам получения и исследования полимерных покрытий для пищевой продукции, модифицированных наночастицами серебра, уделялось недостаточное внимание.

Цель и задачи работы. Целью диссертационной работы являлось совершенствование технологии полукопченых и варено-копченых колбасных изделий с использованием латексных покрытий, модифицированных наночастицами серебра, для предотвращения микробиологической порчи и уменьшения потери массы готовых колбас в процессе хранения.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- ✓ исследовать свойства синтетических латексов на основе сополимеров винилацетата и коллоидных растворов наночастиц серебра и обосновать состав модифицированной латексной композиции;
- ✓ изучить влияние растворов наночастиц серебра на коллоидно-химические свойства латексов и исследовать санитарно-химические, антимикробные, барьерные, деформационно-прочностные характеристики модифицированных латексных покрытий;
- ✓ разработать способ нанесения модифицированного латексного покрытия на поверхность колбасных изделий;

- ✓ определить показатели качества и безопасности колбасных изделий, выработанных с применением модифицированного латексного покрытия, в процессе хранения;
- ✓ разработать техническую документацию на модифицированную латексную композицию и ее применение в технологии производства полукопченых и варено-копченых колбасных изделий;
- ✓ определить экономический эффект от использования модифицированного латексного покрытия в технологии колбасных изделий.

Научная новизна работы. Установлено, что коллоидные растворы наночастиц серебра проявляют фунгицидную активность в отношении плесневых грибов, поражающих поверхность колбасных изделий: *Penicillium brevicompactum*, *Penicillium commune*, *Penicillium polonicum*, *Penicillium nalgiovense*.

Изучено влияние модифицирующей добавки на коллоидно-химические свойства исходных дисперсий полимеров и установлена зависимость антимикробных свойств формируемого покрытия от концентрации добавки, вводимой в полимерную матрицу.

Показано, что разработанное модифицированное покрытие защищает поверхность полукопченых и варено-копченых колбас от поражения микроорганизмами порчи в процессе хранения.

Новизна технических решений подтверждена Патентом РФ № 2531005 «Состав для защиты мясных продуктов от потерь и микробиологической порчи».

Установлено, что модифицированное латексное покрытие биоразлагаемо под воздействием тест - культуры гриба *Trichoderma viride* Gt-3, что свидетельствует об экологической безопасности покрытия.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработаны состав и способ нанесения модифицированного латексного покрытия на поверхность полукопченых и варено-копченых колбас, включающий стадии приготовления состава покрытия, нанесения пленкообразующей композиции на продукт и формирование покрытия на поверхности колбасных изделий для предотвращения развития микробиологической порчи и потери массы колбас в процессе хранения.

Обоснованы пролонгированные сроки годности колбасных изделий, выработанных с применением модифицированного латексного покрытия - 23 сут. для полукопченых колбас и 41сут. для варено-копченых колбас.

Разработаны технические условия «Латексное покрытие «*LatSilver*» для мясной продукции» ТУ 2241-001-02068634-2015 и Лабораторный регламент по применению покрытия «*LatSilver*» в технологии производства колбасных изделий.

Проведена опытная выработка полукопченых и варено-копченых колбас в производственных условиях ООО «Сафоновский мясоперерабатывающий завод «Орлан»», показавшая возможность использования модифицированного латексного покрытия для защиты поверхности колбасных изделий, что подтверждено актами производственных испытаний.

Методология и методы исследования. В основе методологии данной диссертационной работы лежат труды отечественных и зарубежных ученых, посвященные решению проблем контаминации поверхности колбасных изделий микроорганизмами в процессе производства, хранения, реализации, и роли полимерных материалов, применяемых в пищевой промышленности, содержащих в своем составе наночастицы металлов.

В качестве методов исследования использовались стандартные и оригинальные методики по определению коллоидно-химических свойств дисперсных систем и санитарно-химических показателей разработанных покрытий, а также стандартные методы оценки микробиологических, барьерных свойств покрытий и показателей качества и безопасности готовых колбасных изделий.

Положения, выносимые на защиту:

- Соотношение компонентов и технология получения модифицированной латексной композиции с комплексной оценкой свойств формируемого модифицированного покрытия.
- Условия нанесения и формирования модифицированного латексного покрытия на поверхности колбасных изделий.
- Результаты исследований безопасности и качества колбасных изделий, выработанных с модифицированным латексным покрытием, в процессе хранения.

Степень достоверности и апробация результатов. Степень достоверности проведенных исследований подтверждается 5-ти кратной повторностью проведенных опытов и воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием современных стандартных и оригинальных методов исследования, и их обработкой методом статистического анализа.

Основные положения работы и результаты исследований представлены на 14 международных, всероссийских, научных, научно-практических и научно-исследовательских конференциях и на 3 международных и всероссийских конкурсах научно-исследовательских работ студентов, аспирантов и молодых ученых.

Работа отмечена следующими наградами: Грамотой за участие в IX международной конференции «Живые системы и биологическая безопасность населения» (Москва, 2011); Грамотой за участие в X международной научно-практической конференции «Экспертиза, оценка качества, подлинности и безопасности пищевых продуктов» (Москва, 2012); Грамотой ректора за лучшую научно-исследовательскую работу и за активное участие на XV Международной научно-практической конференции «Интеллектуальный потенциал вузов – на развитие Дальневосточного региона России и стран АТР» (Владивосток, 2013); Дипломом лауреата всероссийского конкурса «Ползуновские гранты» (Барнаул, 2012); Дипломом II степени Международного конкурса научно-исследовательских проектов молодежи «Продовольственная безопасность» за лучшее исследование в области экологической безопасности продуктов питания Конгресса молодых экономистов IV Евразийского экономического форума молодежи (Екатеринбург, 2013); Дипломом за победу в конкурсе научно-исследовательских работ в рамках научно-практической конференции «Вопросы длительного хранения продовольственных товаров, товароведения и технологий общественного питания» (Москва, 2014); Дипломом за участие в VII межведомственной научно-практической конференции «Инновации в товароведении, общественном питании и длительном хранении продовольственных товаров» (Москва, 2015).

Работа выполнялась при финансовой поддержке грантов: гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ по теме №16.120.11.3245. – НШ «Разработка новых пищевых технологий с участием живых систем на основе нетрадиционных подходов к управлению их жизнедеятельностью и обеспечению качественных показателей готовой продукции»; гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК – 5220.2014.4 «Обеспечение микробиологической безопасности продуктов питания различных сроков хранения при использовании нано- и криотехнологий»; гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ – 5543.2014.4 «Расширение альтернативных источников пищевого и лекарственного сырья на основе клеточных технологий, биотехнологий и нетрадиционных способов управления жизнедеятельностью живых систем».

Декларация личного участия. Личный вклад автора заключался в формулировании цели и задач научной работы, в разработке схемы исследований, проведении исследований, в обработке и анализе полученных данных.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 22 печатные работы, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка используемой литературы и приложений. Диссертация изложена на 209 страницах, содержит 19 таблиц, 55 рисунков и 9 приложений. Список цитируемой литературы содержит 266 источников, 90 из которых на иностранных языках.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обозначена актуальность выбранного направления диссертационной работы, описана новизна, сформулированы цель и задачи исследований.

В **первой главе «Аналитический обзор»** представлены сведения о проблеме контаминации колбасных изделий в период хранения и реализации. Описаны способы и методы обеспечения защиты поверхности колбасных изделий от поражения микроорганизмами в процессе хранения. Рассмотрены возможности использования защитных покрытий на основе растворов высокомолекулярных соединений для пролонгированной защиты колбасных изделий. Приведен анализ методов получения упаковочных материалов модифицированных наночастицами серебра и применения полученной упаковки в пищевой индустрии.

Во **второй главе «Организация эксперимента, объекты и методы исследования»** даны краткие характеристики объектов исследования, изучаемые показатели с указанием методов их исследования и представлена схема организации эксперимента (рисунок 1). Основными объектами исследований являлись:

Пленкообразующие дисперсные системы:

- латексы на основе сополимера винилацетата и винилверсатата Terracol SL-320B, Terracol S-320B по ТУ 2294-013-51275167-2003 («Кубань Полимер»);
- дисперсия сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом ПВАМД ДПМС 5035B по ТУ 2241-011-47923137-2009 («Nord-sintez», Санкт-Петербург);
- латексы на основе сополимера винилацетата и винилверсатата П 74 и П 92, выработанные по специальной технологии («Nord-sintez», Санкт-Петербург);

- разработанное модифицированное покрытие «*LatSilver*» по ТУ 2241-001-02068634-2015.

Модифицирующие антимикробные добавки:

- концентрат коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра в воде AgБион-2 по ТУ 9392-003-44471019-2006 (Россия);

- дисперсии наночастиц серебра, стабилизированные гуммиарабиком AgG-1 и AgG-2, выработанные по специальной методике.

Продукты:

- колбасы полукопченые «Краковская», выработанные по ГОСТ 31785;
- колбасы варено-копченые «Московская», выработанные по ГОСТ Р 55455;
- колбасы полукопченые «Краковская» и варено-копченые «Московская», выработанные с модифицированным латексным покрытием.

Культуры микроорганизмов:

- штаммы плесневых грибов *Penicillium brevicompactum* (ВКМ F – 4481), *Penicillium commune* (ВКМ F – 4486), *Penicillium polonicum* (ВКМ F – 4497), *Penicillium nalgiovense* (ВКМ F – 4492);

- дрожжеподобный гриб *Candida albicans* и бактерии *Staphylococcus aureus* 6538-P, *Bacillus coagulans* 429, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* M 17 из коллекции культур ФГБОУ ВО МГУПП.

В работе использованы стандартные, общепринятые и оригинальные методы исследования: 1 – условная вязкость растворов водных дисперсий (ГОСТ 8420); 2 – поверхностное натяжение растворов водных дисперсий (ГОСТ 20216); 3 – краевой угол смачивания в соответствии с методическими указаниями; 4 – содержание сухого вещества (ГОСТ 25709); 5 – дисперсность, стабильность и распределение наночастиц по размеру проводили методом лазерного динамического светорассеивания на анализаторе размеров частиц лазерный Nanotrac, модификации Zetatrac фирмы «Microtrac Inc.» (США); 6 - антимикробные свойства добавок и пленок в отношении тест-культур изучали методом дисков (Егоров, 2004, МУК 4.2.1890); 7 - паропроницаемость пленок (ГОСТ 21472); 8 - изменения веса образца при контакте с водой (ГОСТ 12020); 9 - разрушающее напряжение и относительное удлинение пленок на машине РМ50 (ГОСТ 14236); 10 – жиростойкость полимерных материалов в соответствии с методическими указаниями; 11 - изучение микроструктуры пленок проводили методом атомно-силовой микроскопии на зондовом микроскопе «Solver Next» фирмы

«NT-MDT» (Россия); 12 - стойкость материала к воздействию плесневых грибов (ГОСТ 9.049, ГОСТ 9.048); 13 - санитарно-химические исследования пленок (Инструкция №880, ГОСТ 22648, МР 1.2.0039, МУ 1.2.2637, МУ 1.2.2638, МР 1.2.2640, МУК 4.1.3171, методом атомно-абсорбционной спектрометрии); 14 - органолептическая оценка колбас (ГОСТ 9959); 15 - определение микробной обсемененности поверхности продукта проводили методом смывов в соответствии с методическими рекомендациями; 16 - определение кислотного числа жира (ГОСТ Р 50487); 17 - определение перекисного числа жира (ГОСТ Р 51487); 18 - концентрация водородных ионов (рН) (ГОСТ Р 51478); 19 – микробиологические показатели безопасности (ТР ТС 021/2011, ГОСТ Р 54354, ГОСТ Р 51448, ГОСТ 31659, ГОСТ 31747, ГОСТ Р 10444.15, ГОСТ 10444.12, ГОСТ 29185, ГОСТ 31746, ГОСТ 32031); 20 – обоснование сроков годности (МУК 4.2.1847); 21 – определение массовой доли влаги (ГОСТ 9793); 22 – определение массовой доли белка (ГОСТ 25011);



Рисунок 1 - Схема проведения исследований

23– определение массовой доли жира (ГОСТ 23042); 24 – определение массовой доли хлористого натрия (ГОСТ 9957).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В третьей главе «Изучение характеристик пленкообразующих основ» проведена сравнительная оценка коллоидно-химических свойств водных дисперсий полимеров, установлена рациональная концентрация сухих веществ в исследуемых дисперсиях полимеров, обеспечивающая получение равномерного покрытия, и определены санитарно-химические, сорбционные и деформационно-прочностные характеристики пленок.

Исследованы коллоидно-химические свойства водных дисперсий сополимеров винилацетата с винилверсататом марок SL 320В и S 320В, П 74 и П 92 и винилацетата с дибутилмалеинатом марки ДПМС 5035В: вязкость, размер частиц дисперсной фазы, концентрация сухого вещества, поверхностное натяжение. Установлена зависимость условной вязкости от концентрации сухих веществ в пленкообразующей основе (рисунок 2). Дисперсии SL-320В, S-320В, П 74, П 92, менее вязкие, по сравнению с дисперсией ДПМС 5035В при одинаковом содержании сухих веществ.

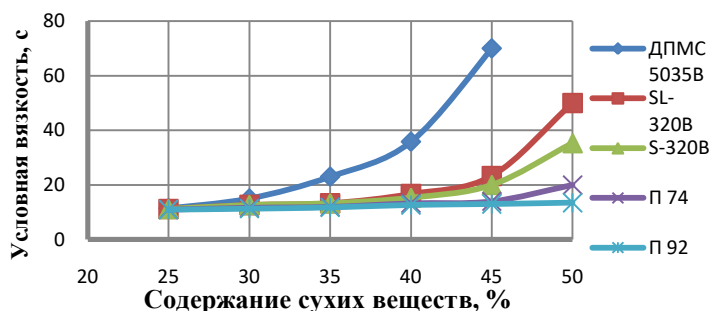


Рисунок 2 - Изменение вязкости в зависимости от содержания сухих веществ в полимерных дисперсиях

При этом дисперсии марок П 74 и П 92 при равных концентрациях с марками SL 320В и S 320В имеют более низкие показатели вязкости, что объясняется более широким распределением дисперсных частиц по размерам от 0,07 до 0,20 микрон и от 0,10 до 0,30 микрон соответственно.

Средний размер частиц для марки ДПМС 5035В составлял от 0,80 до 1,80 микрон, отличительная особенность вязкостных свойств марки объясняется технологией получения дисперсии и морфологией (структурой) полимерных глобул. На способность образовывать равномерные пленки на различных поверхностях может влиять не только вязкость, содержание сухих веществ и размер частиц дисперсной фазы, но и поверхностное натяжение дисперсий, характеризующее смачиваемость полимерной дисперсией поверхности. Определено, что поверхностное натяжение исследуемых дисперсий составляет для П 74 – 42 ± 1 мН/м, П 92 – 41 ± 1 мН/м, S-320В – 45 ± 1 мН/м, SL-320В – 45 ± 1 мН/м, ДПМС 5035В – 59 ± 1 мН/м.

Из исследуемых марок дисперсий полимеров с различным содержанием сухих веществ были получены пленки методом свободного полива на инертную подложку. Установлено, что целесообразно для получения пленок использовать исследуемые дисперсии, содержащие 35 – 40 % сухих веществ для марок ДПМС 5035В, 40-45 % - для SL 320В и S 320В, 45-50 % - для П 74 и П 92. При таком содержании образуется равномерная пленка, без видимых дефектов. При содержании в дисперсиях менее предложенных концентраций сухих веществ способность к пленкообразованию сохраняется до концентрации не менее 25 % для всех образцов, но при этом образуются тонкие и хрупкие пленки.

Исследования санитарно-химических показателей проводили с образцами пленок, полученных из дисперсий с рекомендуемым содержанием сухих веществ.

Таблица 1 – Органолептические показатели водных вытяжек из пленок

Марка дисперсии	запах, балл	цвет	мутность	осадок
ДПМС 5035В	1	прозрачный	отсутствует	отсутствует
SL-320В	1	прозрачный	отсутствует	отсутствует
S-320В	1	прозрачный	отсутствует	отсутствует
П 74	2	прозрачный	отсутствует	отсутствует
П 92	2	прозрачный	отсутствует	отсутствует

Примечание – время экспозиции 10 суток, при температуре 22±1 °С.

Установлено, что по органолептическим показателям (таблица 1) по критерию запах не соответствуют пленки, полученные из марок П 74 и П 92 (образцы пленок изъяты из исследований). В результате санитарно-химических исследований получено, что пленки из дисперсии ДПМС 5035В отличаются пониженной миграцией веществ, способных вступать в реакцию с бромом, в модельную среду (1,04±0,10 мг/л) по сравнению с пленками из SL-320В и S-320В (12,71±0,10 мг/л и 11,28±0,10 мг/л соответственно). Содержание винилацетата, формальдегида и ацетальдегида во всех водных вытяжках, полученных из исследуемых пленок, не превышало значений 0,20 мг/л, 0,10 мг/л и 0,20 мг/л соответственно, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к полимерным материалам, контактирующим с пищевыми продуктами по ТР ТС 005/2011.

При исследовании деформационно-прочностных характеристик образцов установлено, что пленки из дисперсии ДПМС 5035В являются более прочными, но менее эластичными по отношению к пленкам, полученным на основе дисперсий марок SL-320В и S-320В. При этом для пленок второго типа наблюдалась высокая способность

к водопоглощению, что является нежелательным при выборе покрытия на продукты, имеющие влажность свыше 15 % .

На основании полученных коллоидно-химических, санитарно-химических, деформационно-прочностных и сорбционных показателей в качестве пленкообразующей основы для разработки модифицированного покрытия выбрана дисперсия сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом марки ДПМС 5035В с рабочей концентрацией сухих веществ в дисперсии не менее 35 %.

В четвертой главе «Оценка антимикробных свойств коллоидных растворов наночастиц серебра» исследована антагонистическая активность коллоидных растворов наночастиц серебра (НЧС) по отношению к штаммам микроорганизмов, поражающих поверхность колбасных изделий (рисунок 3).

Активность НЧС зависит не только от концентрации наночастиц, но и от их дисперсности (Sintubin L., 2011). Установлено, что средний размер наночастиц в коллоидном растворе Agбион - 2 составлял от 7 до 10 нм, для AgG-1 – от 7 до 14 нм, AgG-2 – от 9 до 18 нм, при этом более агрегативно устойчивым является коллоидный раствор Agбион-2.

Антимикробные свойства НЧС объясняются выделением свободных ионов серебра, которые вступают в контакт со стенкой клетки, подавляя ее развитие. Источником свободных ионов серебра служил водный раствор азотнокислого серебра. Концентрация исследуемых растворов НЧС составляла 0,1 г/л.

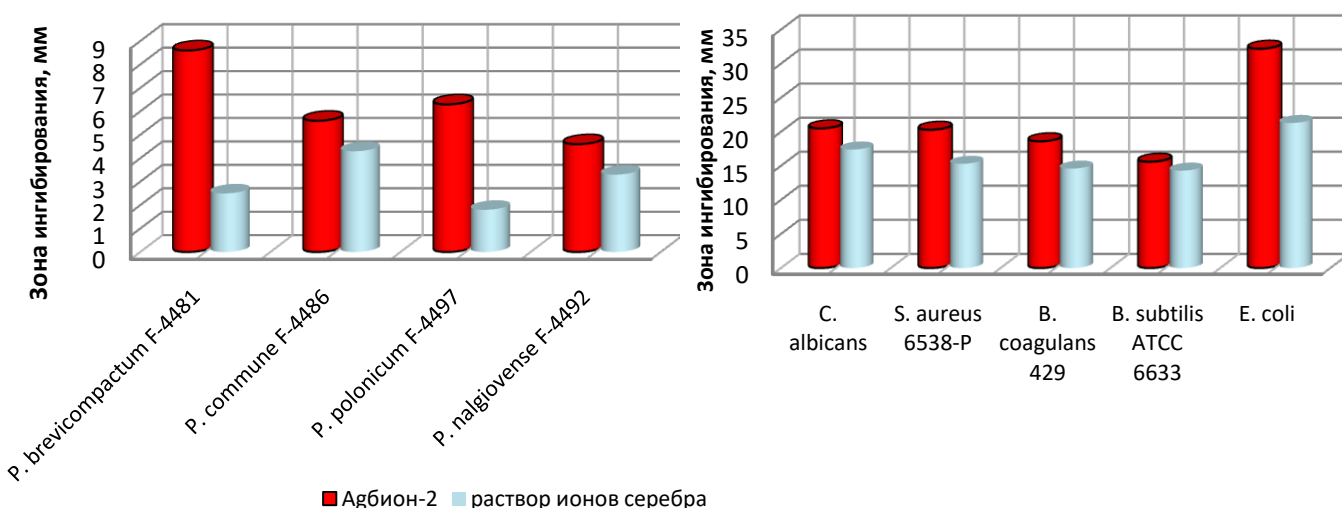


Рисунок 3 – Антимикробная активность растворов НЧС и ионов серебра в течение 48 ч

Установлено, что коллоидные растворы НЧС AgG-1 и AgG-2 обладают только бактериостатическим и фунгистатическим действием в отношении выбранных штам-

мов микроорганизмов. Раствор Агбион-2 обладает выраженными антимикробными свойствами в отношении штаммов, поражающих поверхность мясной продукции.

На основании полученных результатов исследований выбрана модифицирующая добавка Агбион-2, обладающая антимикробной активностью, предназначенная для введения в структуру пленкообразующей основы с целью получения покрытий для защиты пищевой продукции от микробиологической контаминации.

В пятой главе «Разработка модифицированной латексной композиции и изучение свойств полученного покрытия» предложена схема получения и состав модифицированной латексной композиции. Определены санитарно-химические, антимикробные, барьерные и деформационно-прочностные характеристики полученных покрытий.

На основании изученных свойств пленкообразователей и коллоидных растворов НЧС для составления модифицированной полимерной композиции с последующим получением из нее пленки были выбраны: в качестве пленкообразователя полимерная дисперсия ДПМС 5035В и модификатор коллоидный раствор НЧС Агбион-2. Модифицированную композицию получали непосредственным введением модификатора в полимерную дисперсию, при этом не нарушалась устойчивость исходных компонентов и не требовалось применение сложных технологических операций (рисунок 4).

Модификатор вводили в концентрациях 0,125; 0,250; 0,500; 0,750; 1,000 %.



Рисунок 4 – Схема получения модифицированной латексной композиции

Проведены исследования влияния введенного модификатора на коллоидно-химические показатели полимерных дисперсий (таблица 2).

Установлено, что с увеличением содержания модификатора в составе композиции до 1,0 %, уменьшается вязкость, снижается поверхностное натяжение и улучшается способность смачивать поверхности гидрофобной природы. Такие изменения связаны с содержанием в составе добавки поверхностно-активного вещества и благоприятно влияют на способность образовывать равномерные, гладкие покрытия на различных поверхностях.

Таблица 2 – Коллоидно-химические показатели модифицированных латексных композиций

Концентрация добавки, %	Условная вязкость, с	Краевой угол смачивания, град		Поверхностное натяжение, мН/м
		гидрофобная поверхность	гидрофильная поверхность	
контроль	23,5±0,5	60,2±1,8	21,2±1,0	59,0±1,0
0,125	20,5±0,5	49,8±1,7	20,8±1,1	54,0±1,0
0,250	17,0±0,5	46,0±1,6	20,0±1,2	52,0±1,0
0,500	15,5±0,5	43,5±1,9	19,3±1,1	46,0±1,0
0,750	15,5±0,5	37,8±1,6	15,6±1,2	44,0±1,0
1,000	15,0±0,5	37,1±1,8	13,0±1,1	43,0±1,0

Из модифицированных латексных композиций с различным содержанием наночастиц серебра методом свободного полива на инертную подложку были получены пленки.

Исследования поверхности модифицированных пленок проводили с помощью атомно-силовой микроскопии на микроскопе класса «Solver Next». Изображения (рисунок 5) размером 10×10 мкм получены в полуконтактном режиме.

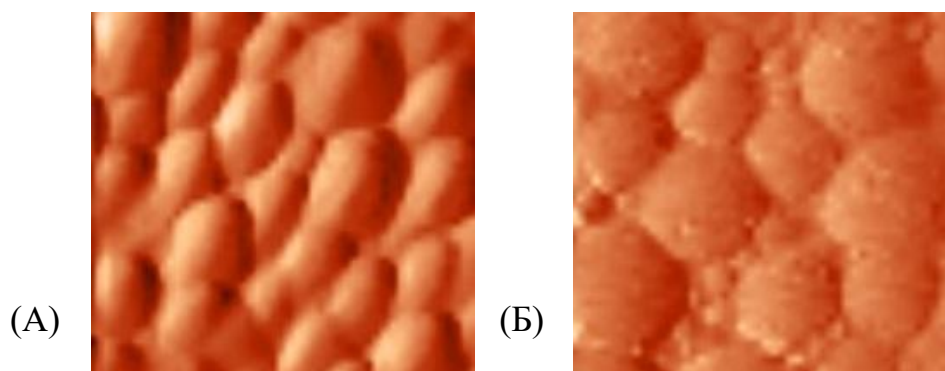


Рисунок 5 – АСМ-изображение латексной пленки (А) и латексной пленки, содержащей 1,0 % коллоидного раствора наночастиц серебра (Б)

Полученные изображения свидетельствуют о различии поверхностной структуры контрольных и модифицированных пленок. На поверхности модифицированных пленок наблюдается наличие включений в межглобулярном пространстве. Изменение свойств модифицированных покрытий смачиваться водой (наблюдалась гидрофобизация поверхности) также позволяет предположить о распределении добавки в поверхностных слоях пленки.

Санитарно-химические исследования пленок показали, что введение модификатора в состав композиции не изменяет органолептические показатели водных вытяжек. При экспозиции в течение 10 суток при температуре 22±1 °С интенсивность за-

пах водных вытяжек не превышала 1 балла, что соответствует требованиям, предъявляемым к материалам, контактирующим с пищевыми продуктами. Упаковочные материалы, содержащие в своем составе наночастицы, подвергаются дополнительным исследованиям на миграцию нанокompонента в модельную среду. Количественное определение содержания мигрировавшего наносеребра проводили методом атомно-абсорбционного анализа (ААС).

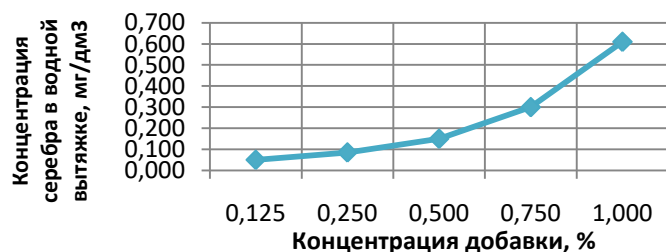


Рисунок 6 – Миграция наносеребра в модельную среду из модифицированных латексных пленок

На основании исследований проведенных по определению миграции наночастиц серебра, было установлено, что при увеличении содержания добавки в составе покрытия до 1,0 %, количество мигрирующего серебра

увеличивается (рисунок 6). При этом концентрация мигрировавшего наносеребра не превышает 0,05 мг/л допустимой суточной дозы регламентированной ГН 2.1.5.1315-03, МР 2.3.1.1915-04, ГН 1.2.2633-10.

В соответствии с МУ 1.2.2638-10 проведен расчет оценки риска, обусловленного экспозицией человека наноматериалами, используемыми при упаковке пищевых продуктов. Риск воздействия наноматериалов, применяемых в упаковке, характеризуется коэффициентом опасности (Н). В соответствии с алгоритмом управления рисками в зависимости от рассчитанной величины Н получили, что использование данного вида наночастиц в упаковке признается безопасным и дополнительных мер по регуляции содержания не требуется. Таким образом, разработанные материалы могут быть допущены до контакта с пищевыми продуктами.

В результате исследований антимикробных свойств модифицированных покрытий установлено, что при концентрации модификатора 0,5 % в пленке обеспечивается бактериостатический и фунгистатический эффекты.

В результате исследования деформационно-прочностных, сорбционных показателей модифицированных пленок, установлено, что введение модификатора в концентрации до 1,0 % не влияет на показатели.

Нанесение модифицированного латексного покрытия на поверхность колбасных оболочек снижает их показатель паропроницаемости для натуральных оболочек в 4,5 раза, фиброзных – в 2 раза, коллагеновых – в 2,5 раза, целлюлозных – в 4 раза, что

способствует уменьшению усушки готовых колбасных изделий в процессе хранения до 10 %.

Исследования визуальных изменений и деформационно-прочностных характеристик модифицированного латексного покрытия, подвергнутого воздействию тест-штамма *Trichoderma viride Gt-3*, показали, что материал полностью разрушается и способен к биоразложению.

В шестой главе «Разработка способа нанесения модифицированного латексного покрытия на поверхность полукопченых и варено-копченых колбас и обоснование сроков годности» рассмотрены технологические схемы производства полукопченых и варено-копченых колбас и предложены дополнительные стадии по нанесению и формированию модифицированного латексного покрытия на поверхности колбасной оболочки готовых изделий.

В качестве объектов исследования были выбраны колбасы полукопченые «Краковская» и колбасы варено-копченые «Московская».

В соответствии с технологической схемой (рисунок 9) были выработаны полукопченые и варено-копченые колбасные изделия (без защитного покрытия (контроль) и с нанесением покрытия на поверхность оболочки продукта (опыт)) и исследованы по показателям качества и безопасности.

Модифицированную латексную композицию перед применением тщательно перемешивали и наносили на поверхность сформованных в оболочках полукопченых и варено-копченых колбас в завершении процесса сушки продукта путем их однократного погружения в готовую модифицированную латексную композицию. Подвешенные в вертикальном положении колбасы проходили через ванну с жидкой композицией, перемещаясь вертикально для создания покрытия по всей длине продукта. После стекания излишков модифицированного состава с продукта в течение 5-8 мин. колбасы направляли в камеру сушки. Формирование покрытия на поверхности оболочки колбас проводили в сушильных камерах при 14 ± 2 °С, относительной влажности воздуха 75-78 % и скорости движения воздуха 0,05-0,10 м/с в течение 80-120 мин. Окончание процесса формирования покрытия определяли визуально по образованию на поверхности прозрачной, не липкой пленки.

Органолептическая оценка готовых контрольных и опытных образцов полукопченых и варено-копченых колбас показала, что вся выработанная продукция обладает требуемыми вкусовыми и визуальными показателями.

Исследования физико-химических и микробиологических показателей выработанных полукопченых и варено-копченых колбас с применением и без модифицированного латексного покрытия показали, что все образцы соответствуют предъявляемым нормам согласно ТР ТС 021/2011.



Рисунок 9 – Технологическая схема производства полукопченых и варено-копченых колбас в модифицированном латексном покрытии

Выработанные контрольные и опытные образцы полукопченых и варено-копченых колбасных изделий хранились при температуре от 0 до +6 °C и относительной влажности воздуха 75-78 %, с последующей оценкой изменения показателей качества на протяжении 30 и 50 сут. соответственно. Периодичность контроля показателей качества и безопасности контрольных и опытных образцов полукопченых и варено-копченых колбасных изделий в процессе хранения устанавливали согласно Приложению 1 МУК 4.2.1847-04.

Для изучения показателей окислительной порчи жирового компонента определяли перекисное и кислотное числа жира (рисунок 10-11).

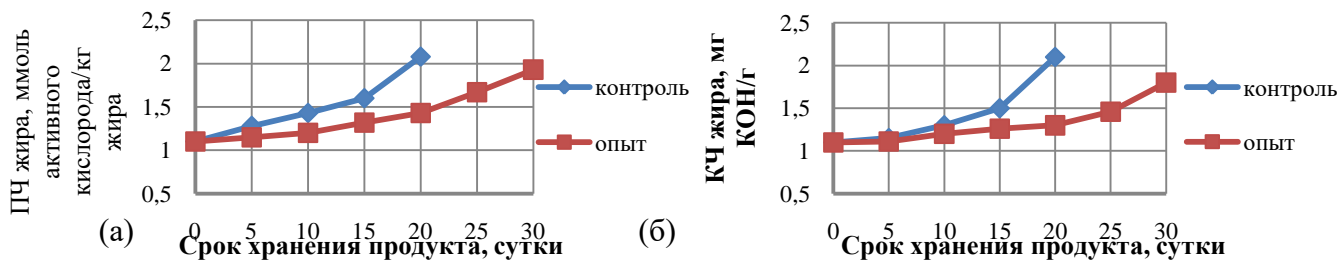


Рисунок 10 – Изменение ПЧ жира (а) и КЧ жира (б) полукопченых колбас в процессе

хранения

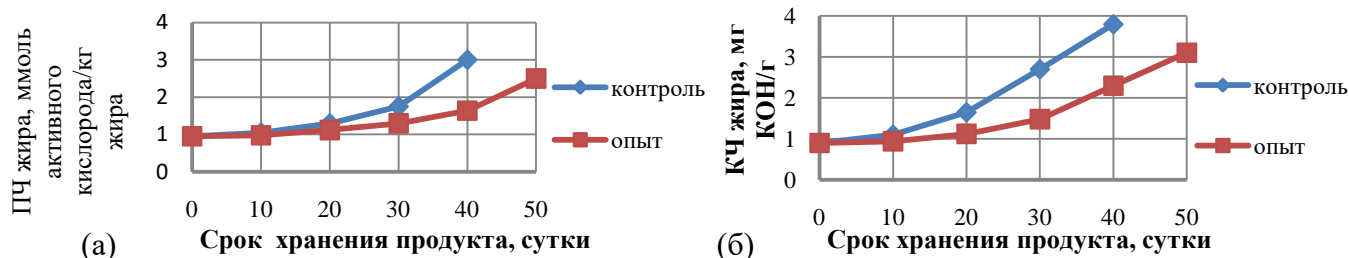


Рисунок 11 – Изменение ПЧ жира (а) и КЧ жира (б) варено-копченых колбас в процессе хранения

Установлено, что в течение всего периода хранения полукопченых и варено-копченых колбас, выработанных с применением модифицированного покрытия, уменьшается скорость накопления перекисей, по сравнению с контрольными образцами.

Применение покрытий снижает потери массы готовых колбасных изделий в процессе хранения, для полукопченых колбас усушка снижается на 6,0 % по сравнению с контролем, для варено-копченых колбас – на 3,5 % (рисунок 12).

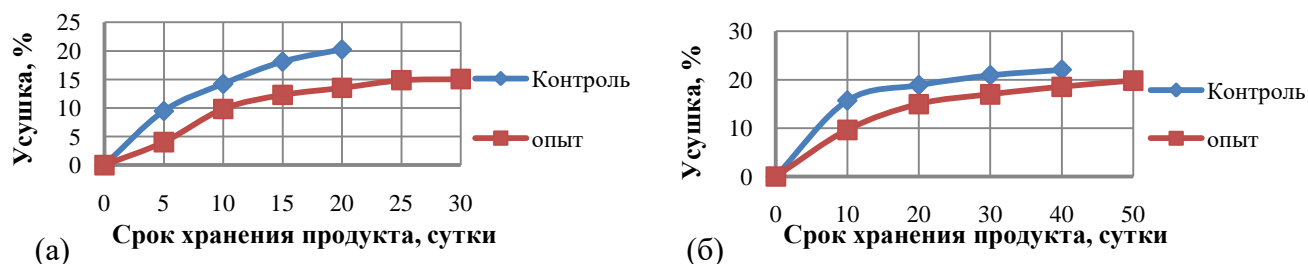


Рисунок 12 – Изменение массы образцов полукопченых (а) и варено-копченых колбас (б) в процессе хранения

Результаты исследования содержания КМАФАнМ в образцах полукопченых колбас показали, что на 15-е сутки хранения (конец срока годности по ГОСТ 31785) количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов в контрольных образцах составляло $5,2 \times 10^2$ КОЕ/г, что соответствует требованиям безопасности (содержание КМАФАнМ не более 1×10^3 КОЕ/г). На 20-е сутки хранения исследуемый показатель контрольных полукопченых колбас превышал предельно допустимое значение 1×10^3 КОЕ/г. При хранении опытных образцов в течение

30 сут. показатель КМАФАнМ составлял $3,0 \times 10^2$ КОЕ/г, что является допустимым для полукопченых колбас.

Микробиологические исследования варено-копченых колбас показали, что на 30-е сутки хранения (конец срока годности по ГОСТ Р 55455-2013) количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов в контрольных образцах варено-копченых колбас составляло $3,2 \times 10^2$ КОЕ/г, а в опытных - $1,2 \times 10^2$ КОЕ/г. При увеличении времени хранения образцов до 40 суток показатель КМАФАнМ для контрольных образцов составлял $7,4 \times 10^2$ КОЕ/г, для опытных - $2,1 \times 10^2$ КОЕ/г, что является допустимым для варено-копченых колбас.

Исследования наличия развития бактерий группы кишечных палочек, сульфит-редуцирующих клостридий, стафилококков, листерии и других патогенных микроорганизмов, в том числе сальмонелл, при превышении нормируемого периода хранения колбасных изделий, показали отсутствие их развития в образцах колбас.

Профилограммы контрольных и опытных образцов полукопченых и варено-копченых колбас представлены на рисунках 13 и 14 соответственно.

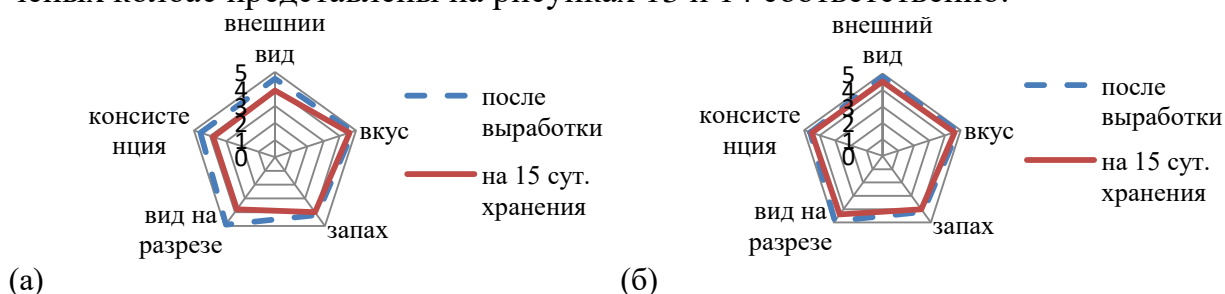


Рисунок 13 – Профилограммы полукопченых колбас, выработанных без применения модифицированного покрытия (а) и с применением (б), после выработки и на 15 сут. хранения

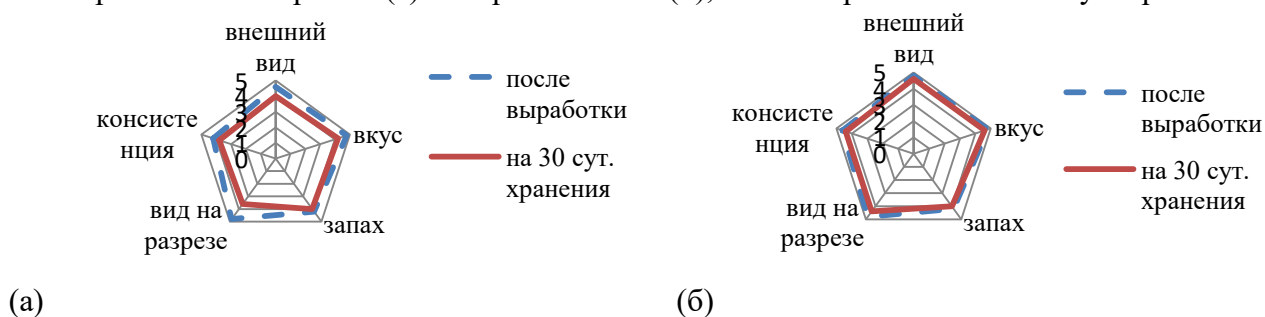


Рисунок 14 – Профилограммы варено-копченых колбас, выработанных без применения модифицированного покрытия (а) и с применением (б), после выработки и на 30 сут. хранения

Исследования показателей качества и безопасности контрольных образцов полукопченых и варено-копченых колбас в процессе хранения показали, что образцы теряли свои потребительские свойства на 20 сут. и 40 сут. хранения соответственно. Срок годности полукопченых колбас при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 % составляет 15 сут. (ГОСТ 31785) и варено-копченых кол-

бас при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 % составляет 30 сут. (ГОСТ Р 55455).

Исследования полукопченых и варено-копченых колбас, выработанных с применением модифицированного латексного покрытия, выявили, что ухудшение показателей качества колбас протекает медленнее, чем в контрольных. Срок годности полукопченых и варено-копченых колбас в модифицированном латексном покрытии составлял 30 сут. и 50 сут. соответственно. С учетом коэффициента резерва для полукопченых ($k = 1,3$) и варено-копченых ($k = 1,2$) колбас срок годности при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 % составляет 23 сут. и 41сут. соответственно.

Рассчитана экономическая эффективность использования в технологии производства полукопченых и варено-копченых колбас модифицированного латексного покрытия. Экономическая выгода при производстве 1 т полукопченых и варено-копченых колбас составляет 14,98 тыс. руб. и 7,76 тыс. руб. соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработано латексное покрытие, модифицированное наночастицами серебра, предназначенное для нанесения на поверхность готовых полукопченых и варено-копченых колбасных изделий. Покрытие обладает антимикробными свойствами и обеспечивает уменьшение потери массы готовых колбас в процессе хранения, обеспечивает защиту поверхности колбас от микробиологической контаминации для предотвращения микробиологической порчи и уменьшения потери массы готовых колбас в процессе хранения.

Результаты проведенного исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Научно обоснован и экспериментально доказан выбор пленкообразователя на основе синтетических полимеров и модифицирующей добавки, содержащей наночастицы серебра, предназначенной для введения в состав полимерной композиции. Предложен способ введения модифицирующей добавки коллоидного раствора наночастиц серебра Агбион-2 в пленкообразующую полимерную дисперсию на основе сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом ДПМС 5035В.
2. Установлено, что увеличение содержания модифицирующей добавки в составе полимерной композиции до 1,0 % приводит к уменьшению ее основных коллоидно-химических показателей на 25-35 %. На основании исследований санитарно-химических и антимикробных показателей модифицированных латексных пленок установ-

лено, что при содержании модифицирующей добавки в концентрации 0,5 % в составе покрытия оно является безопасным для использования в контакте с пищевыми продуктами и проявляет бактериостатическое и фунгистатическое действие в отношении штаммов микроорганизмов, поражающих поверхность колбасных изделий. Введение модифицирующей добавки в состав латексного покрытия не влияет на его деформационно-прочностные и барьерные показатели, при этом покрытие разлагается под воздействием тест-штамма гриба *Trichoderma viride* Gt-3.

3. Предложен способ нанесения и условия формирования модифицированного латексного покрытия на поверхности полукопченых и варено-копченых колбас. Нанесение покрытия на поверхность сформованных в оболочках колбас осуществляется в завершении процесса сушки путем их однократного погружения в модифицированную латексную композицию. Формирование покрытий происходит в камере сушки в течение 80-120 мин. при температуре 12-16 °С, относительной влажности воздуха 75-78 % и скорости движения воздуха 0,05-0,10 м/с. Проведена опытная выработка колбасных изделий в условиях промышленного производства.

4. Установлено, что использование модифицированного покрытия в производстве полукопченых и варено-копченых колбас обеспечивает защиту поверхности готового продукта в процессе хранения от микробиологической контаминации, уменьшает усушку и приводит к увеличению срока годности полукопченых колбас с 15 до 23 суток, варено-копченых колбас - с 30 до 41 суток при условии их хранения от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 %.

5. На основании полученных результатов исследований разработана техническая документация: «Латексное покрытие «*LatSilver*» для мясной продукции» ТУ 2241-001-02068634-2015 и Лабораторный регламент по применению покрытия «*LatSilver*» в технологии производства колбасных изделий.

6. Экономический эффект от использования разработанного модифицированного латексного покрытия в технологии производства полукопченых колбас «Краковская» и варено-копченых колбас «Московская» с каждой тонны готовой продукции составляет 14,98 тыс. руб. и 7,76 тыс. руб. соответственно, и обусловлен предотвращением излишних потерь влаги в процессе хранения.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России:

1. Федотова, А.В. Полимерные нанокомпозиции для поверхностной защиты мясных продуктов / А.В. Федотова, Ю.В. Фролова // Мясная индустрия. – 2012. – № 9. – С. 55-58.

2. Федотова, А.В. Наномодифицированное латексное покрытие для защиты колбасных изделий / А.В. Федотова, **Ю.В. Фролова**, О.А. Сдобникова // Мясная индустрия. – 2013. – № 10. – С. 24-26.
3. **Фролова, Ю.В.** Экологическая составляющая применения модифицированных латексных покрытий в пищевой промышленности / Ю.В. Фролова // Пищевая промышленность. – 2017. – №1. – С. 44-46.
4. Патент RU 2531005 A23B 4/10 Состав для защиты мясных продуктов от потерь и микробиологической порчи / Федотова А.В., **Фролова Ю.В.**, Сдобникова О.А. [и др.]; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО МГУПП. - № 2012126372/13; заявл. 25.06.2012; опубл. 20.10.2014. - Бюл. № 29. – 5 с.

Статьи в других изданиях и материалах конференций:

5. Федотова, А.В. Упаковочные материалы, модифицированные нанодобавками / А.В. Федотова, Т.Н. Данильчук, О.А. Сдобникова, Л.Г. Самойлова, **Ю.В. Фролова** // Мясные технологии. – 2011. – № 10. – С. 72-76.
6. **Фролова, Ю.В.** Полимерные покрытия для пищевых продуктов/Ю.В. Фролова, А.В. Федотова// Сб. статей МНПК «Инновационное развитие современной науки». – Уфа. – 2014. – Ч .4. – С. 310-311.
7. **Фролова, Ю.В.** Противоплесневая активность наночастиц серебра по отношению к штаммам грибов рода *Penicillium* поражающих поверхность колбасных изделий / Ю.В. Фролова, О.В. Бредихина // Сб. статей МНПК «Новые задачи технических наук и пути их решения». – Уфа. – 2014. – С. 82-83.
8. **Фролова, Ю.В.** Создание композиционных материалов с использованием наносистем для безопасности пищевых продуктов в процессе хранения / Ю.В. Фролова // Сб. аннотаций научных работ финалистов Всероссийский конкурс НИР студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах в рамках Всероссийского фестиваля науки. – Казань. - 2011. - Т.1. – С. 100-101.
9. **Фролова, Ю.В.** Изучение санитарно-гигиенических свойств латексов модифицированных наночастицами серебра / Ю.В. Фролова, А.В. Федотова // Материалы IX МНК студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения». – М. – 2011. – С. 139-140.
10. Федотова, А.В. Изучение санитарно-гигиенических свойств полимерных нанокомпозиций для поверхностной защиты продуктов питания / А.В. Федотова, **Ю.В. Фролова** // Сб. материалов Третьей НПК «Контроль содержания и безопасности наночастиц в продукции сельского хозяйства и пищевых продуктах». – М. – 2011. - С. 60-67.
11. Федотова, А.В. Наномодифицированные полимерные покрытия для пищевых продуктов / А.В. Федотова, **Ю.В. Фролова** // Материалы за VIII МНПК «Найновите научни постижения-2012». – София.– 2012. - Т. 28. - С. 63-66.
12. Федотова, А.В. Антимикробные наноструктурированные композиции / А.В. Федотова, **Ю.В. Фролова**, Н.А. Савченко // Материалы Московского международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития». – М. – 2012. – С. 269-270.
13. **Фролова, Ю.В.** Покрытия из растворов полимеров обеспечивающие сохранность сырья для производства здоровых продуктов питания / Ю.В. Фролова, А.В. Федотова, Л.Г. Самойлова // Мате-

риалы X МНК студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения». – М. – 2012. – С. 118-119.

14. **Фролова, Ю.В.** Санитарно-химические и токсикологические исследования наномодифицированных полимерных покрытий для пищевых продуктов / Ю.В. Фролова, А.В. Федотова // *Materiály IX MVPC «Vědaatechnologie: krokobudoucnosti-2013»*. – Praha. – 2013. – Т. 23. – С. 53-57.

15. **Фролова, Ю.В.** Возможность использования наносеребра в качестве модификатора для пищевых полимерных покрытий / Ю.В. Фролова // *Материалы XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Интеллектуальный потенциал вузов – на развитие Дальневосточного региона России и стран АТР»*. – Владивосток. – 2013. – Кн. 1. – С. 57-60.

16. **Фролова, Ю.В.** Оценка миграции наночастиц из модифицированных упаковочных материалов / Ю.В. Фролова, А.В. Федотова // *Сб. материалов конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Пищевые инновации и биотехнологии»*. – Кемерово. – 2013. – С. 595-598.

17. **Фролова, Ю.В.** Разработка наномодифицированных латексных покрытий обеспечивающих качество и безопасность пищевых продуктов / Ю.В. Фролова // *Материалы Международного конкурса научно-исследовательских проектов молодежи в рамках Евразийского экономического форума молодежи*. – Екатеринбург. – 2013. – С. 69-72.

18. Суворов, О.А. Исследование антимикробной активности коллоидных растворов наночастиц серебра для обеспечения микробиологической безопасности продуктов питания / О.А. Суворов, Г.В. Баландин, Д.О. Подкопаев, **Ю.В. Фролова**, А.В. Грекова, А.Ю. Подушкина // *Сб. научных трудов V МНТК «Инновационные технологии обеспечения безопасности и качества продуктов питания. Проблемы и перспективы»*. – М. – 2014. – С. 85-89.

19. **Фролова, Ю.В.** Способы обеспечения качества и безопасности мясной продукции в процессе хранения / Ю.В. Фролова, А.В. Федотова, О.А. Суворов, Г.В. Баландин // *Сб. материалов VI межведомственной НПК «Товароведение, общественное питание и технологии хранения продовольственных товаров»*. – М. - 2014. – С. 172-174.

20. **Фролова, Ю.В.** Микробиологические аспекты использования полимерных покрытий в технологии мясных колбас / Ю.В. Фролова, О.В. Бредихина, К.А. Собянин, О.А. Суворов и др. // *Сб. материалов VII межведомственной НПК «Инновации в товароведении, общественном питании и длительном сроке хранения продовольственных товаров»*. – М. – 2015. – С. 116-118.

21. Fedotova, A.V. Nano-modified packaging materials for food products safety / A.V. Fedotova, O.A. Sdobnikova, A.A. Revina, E.B. Haylova, L.G. Samoylova, **Y.V. Frolova** // *Nauka i studia*. – 2012. - № 7 (52). – P. 74-80.

22. Balandin G.V. The study of the antimicrobial activity of colloidal solutions of silver nanoparticles prepared using food stabilizers / G.V. Balandin, O.A. Suvorov, L.N. Shaburova, D.O. Podkopaev, **Y.V. Frolova**, G.A. Ermolaeva // *J. Food Sci Technol*. – 2015. – Т. 52. – № 6. – P. 3881-3886. (*Web of Science, Scopus*)

Благодарности. Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. Бредихиной О.В. за помощь, понимание и поддержку на всех этапах работы над диссертацией, к.т.н. Федотовой А.В. и д.т.н. Копыленко Л.Р. за ценные предложения, критические замечания и методическую помощь, оказанную в подготовке диссертации.

Подписано в печать _____ 2018 г. Заказ № _____, объем 1 п.л., Бумага 60×84(1/16). Тираж 100 экз.
Издательство «Реглет», 107031, Москва, ул. Рождественка, д.5/7, стр.1