

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

Московский государственный университет пищевых производств

На правах рукописи



**ФРОЛОВА ЮЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА**

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУКОПЧЕНЫХ И  
ВАРЕНО-КОПЧЕНЫХ КОЛБАСНЫХ ИЗДЕЛИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАТЕКСНЫХ ПОКРЫТИЙ**

05.18.04 Технология мясных, молочных и рыбных продуктов и  
холодильных производств

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени кандидата технических наук**

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент,

Бредихина Ольга Валентиновна

Калининград – 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>6</b>
<b>ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....</b>	<b>12</b>
1.1 Микробиологические контаминанты в производстве колбасных изделий.....	12
1.2 Методы предотвращения микробиологической порчи колбасных изделий.....	14
1.2.1 Химические способы предотвращения микробиологической порчи колбасных изделий. Применение антимикробных веществ.....	14
1.2.2 Физические методы обработки и защиты поверхности колбасных изделий.....	17
1.2.3 Биологические методы защиты поверхности колбасных изделий.....	19
1.2.4 Упаковка и упаковочные материалы в мясной промышленности.....	21
1.3 Защитные покрытия в пищевой промышленности.....	24
1.4 Перспективные направления использования нанотехнологий в пищевой промышленности.....	35
1.4.1 Методы получения нанокomпозиционных упаковочных материалов.....	36
1.4.2 Применение наночастиц в упаковке пищевой продукции.....	37
<b>ГЛАВА 2 ОРГАНИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>42</b>
2.1 Организация эксперимента.....	42
2.2 Объекты исследования.....	44
2.3 Методы исследования.....	45
2.3.1 Методы исследования полимерных дисперсий и модифицирующих добавок.....	45
2.3.2 Методы исследования полимерных покрытий.....	48

2.3.3 Методы исследования колбасных изделий.....	53
<b>ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ОСНОВ.....</b>	<b>56</b>
3.1 Исследование коллоидно-химических показателей водных дисперсий полимеров.....	57
3.2 Санитарно-химические исследования пленок.....	62
3.3 Исследование деформационно-прочностных и сорбционных характеристик пленок.....	65
<b>ГЛАВА 4 ОЦЕНКА АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА.....</b>	<b>68</b>
4.1 Изучение стабильности и дисперсности коллоидных растворов наночастиц серебра.....	69
4.2 Исследование фунгицидной активности коллоидных растворов наночастиц серебра.....	71
4.3 Исследование антибактериальной активности коллоидных растворов наночастиц серебра.....	75
<b>ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛАТЕКСНОЙ КОМПОЗИЦИИ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННОГО ПОКРЫТИЯ.....</b>	<b>78</b>
5.1 Разработка технологической схемы получения модифицированных латексных композиций.....	78
5.2 Исследование коллоидно-химических свойств модифицированных латексных композиций.....	80
5.3 Санитарно-химические исследования и оценка безопасности модифицированных латексных пленок, предназначенных для контакта с колбасными изделиями.....	86
5.4 Исследование антимикробных свойств модифицированных пленок.....	91
5.5 Исследование деформационно-прочностных и барьерных	

показателей модифицированных пленок.....	93
5.6 Деструктивные изменения разработанного покрытия под действием гриба <i>Trichoderma viride</i> .....	96
<b>ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАТЕКСНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛУКОПЧЕННЫХ И ВАРЕНО-КОПЧЕННЫХ КОЛБАС И ОБОСНОВАНИЕ СРОКОВ ГОДНОСТИ.....</b>	<b>101</b>
6.1 Разработка дополнительных стадий нанесения модифицированного латексного покрытия в технологических схемах производства полукопченых и варено-копченых колбас.....	101
6.2 Исследование показателей качества полукопченых и варено-копченых колбас, выработанных в модифицированном латексном покрытии.....	106
6.3 Научное обоснование сроков годности полукопченых и варено-копченых колбас в модифицированном латексном покрытии.....	109
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>128</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>130</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А Патент РФ № 2531005 «Состав для защиты мясных продуктов от потерь и микробиологической порчи».....</b>	<b>158</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б ТУ 2241-001-02068634-2015. Технические условия.....</b>	<b>159</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ В Лабораторный регламент по применению покрытия «LatSilver» в технологии производства колбасных изделий...</b>	<b>160</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г Акт производственных испытаний полукопченых колбас.....</b>	<b>192</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Д Акт дегустации полукопченых колбас.....</b>	<b>194</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Е Акт производственных испытаний варено-копченых колбас.....</b>	<b>196</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Ж Акт дегустации варено-копченых колбас.....</b>	<b>198</b>

<b>ПРИЛОЖЕНИЕ К</b> Грамоты, дипломы.....	200
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Л</b> Расчет экономической эффективности использования модифицированного латексного покрытия в производстве полукопченых и варено-копченых колбас.....	207

## ВВЕДЕНИЕ

**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 [118]. 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. [85, 134]. 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 [144].

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 [2, 80, 94, 117, 146, 258].

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 том числе разработка биоцидной упаковки.

Развивающимся направлением для сохранения качества продукции мясоперерабатывающей отрасли является использование полимерных покрытий, формируемых непосредственно на поверхности продукта [57, 127, 148, 207]. Придание покрытиям специальных свойств, в том числе 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 [183, 209, 260].

**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: Беляцкой О.Н., Булатниковой Л.И., Казаковой Е.В., Кузнецовой Л.С., Снежко А.Г., Федотовой А.В., Федотовой О.Б., Guilbert S., Tuburgu 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 технологических решений подтверждена Патентом РФ № 2531005 «Состав для защиты мясных продуктов от потерь и микробиологической порчи» (Приложение А).

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 41 сут. для варено-копченых колбас.

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

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 (Приложения Г, Д, Е, Ж).

**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).

**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.

## ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

### 1.1 Микробиологические контаминанты в производстве колбасных изделий

Безопасность пищевой продукции, как животного, так и растительного происхождения определяется, прежде всего, по микробиологическим показателям, учитывающим количественное и качественное содержание контаминантов химической, биологической или микробиологической природы. Из общего количества контаминантов до 70 % поступают в организм с пищей, остальные из воздуха и воды [118].

По данным ВОЗ более 200 заболеваний распространяются через пищевую продукцию. Процессы, приводящие к порче пищевых продуктов, классифицируются на физические, химические и микробиологические, при этом между ними существует корреляция [134, 144]. По статистике 80 % пищевых отравлений обусловлено наличием в продукции санитарно-показательных, патогенных микроорганизмов, дрожжей, плесневых грибов и их токсинов [118].

Микробиологическая контаминация мясной продукции может происходить на всех этапах трофологической цепи. Колбасные изделия представляют собой отличную среду для развития микроорганизмов, вызывающих микробиологическую порчу. Сырокопченые изделия из-за низкого содержания влаги (20-30 %) подвержены микробиологической порче в наименьшей степени. Варено-копченые и вареные колбасные изделия с влажностью более 50 %, портятся быстрее других особенно при нарушениях температурно-влажностного режима хранения [8, 77].

Развитие микробиологической порчи колбасных изделий может быть, как вследствие обсемененности используемого сырья при производстве, так и поверхности готовой продукции в процессе хранения и реализации [7, 123, 182, 189, 200, 238].

Согласно исследованиям Л.С. Кузнецовой, основными контаминантами поверхности колбасной продукции и производственных помещений являются плесневые грибы родов *Penicillium spp.*, *Aspergillus spp.*, *Mucor spp.*, *Cladosporium spp.*, *Thamnidium spp.*, *Rhizopus spp.* (66 %), дрожжи родов *Candida spp.*, *Saccharomyces spp.*, *Rhodotorula spp.*, *Torulopsis spp.* (18 %) и бактерии родов *Bacillus spp.*, *Lactobacillus spp.*, *Lactococcus spp.*, *Micrococcus spp.* (16 %).

Исследования свидетельствуют, что основной микрофлорой, поражающей поверхность колбасных изделий, являются плесневые грибы и дрожжи. При этом доминирование (более 80 %) рода *Penicillium*, видовой состав которого представлен преимущественно видом *P. commune*, так же *P. brevicompactum*, *P. nalgiovense*, *P. verrucosum*, *P. expansum*, *P. rugulosum* [83, 84, 85, 182, 238].

При попадании на поверхность пищевого продукта, за счет благоприятной среды, микроорганизмы развиваются, ухудшая внешний вид, снижая вкусовые качества, химически реагируя с его компонентами, вызывают изменение белков и липидов, продуцируют токсичные вещества, вызывающие пищевые отравления, дисбактериозы, аллергические реакции, а также создают благоприятные условия для жизнедеятельности бактерий [177, 224, 234].

В настоящее время известно около 300 видов грибов рода *Penicillium*. Большинство микромицетов данного рода являются продуцентами микотоксинов, которые характеризуются иммунодепрессивными, мутагенными, канцерогенными свойствами [177, 225].

По некоторым оценкам повреждающему действию мицелиальных грибов подвержено до 25 % произведенного продовольствия в мире [21].

Обеспечение надлежащего уровня защиты колбасных изделий от воздействия микробиологических, химических и физических факторов достигается применением правильно подобранных рецептур,

технологических приемов производства, упаковки, условий хранения и реализации [126, 134, 150, 194].

## **1.2 Методы предотвращения микробиологической порчи колбасных изделий**

Для контроля процессов, влияющих на срок годности мяса и мясопродуктов, вследствие контаминации микроорганизмами, применяются различные методы обработки и защиты поверхности продукции.

Микробиологическая чистота продукции напрямую зависит от санитарного состояния исходного сырья, современного технологического и холодильного оборудования, механизации технологических процессов производства, минимизации использования ручного труда, соблюдения принципа товарного соседства, правил транспортирования, профессиональной подготовки персонала и соблюдения ими правил личной гигиены и др. [115]. Нарушение вышеперечисленных условий приводит к контаминации продукции.

Однако в производственных условиях мясоперерабатывающих заводов даже при тщательном соблюдении санитарно-гигиенических правил не гарантируется полная сохранность продукции в указанные сроки годности [58].

Существующие способы предотвращения микробиологической порчи мясопродуктов подразделяют на три группы: физические, химические и биологические [78, 90].

### **1.2.1 Химические способы предотвращения микробиологической порчи колбасных изделий. Применение антимикробных веществ**

Для предотвращения микробиологической контаминации колбасных изделий применяют различные вещества. Регулирующим документом по применению пищевых добавок в пищевой промышленности, в частности в

мясной индустрии, является Технический регламент Таможенного союза 029/2012 «О безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» [141, 142].

Согласно ТР ТС 029/2012 в качестве консервантов для поверхностной обработки колбасных изделий разрешается использовать: бензойную кислоту (E210) и ее соли бензоаты: бензоат натрия (E211), бензоат калия (E212), бензоат кальция (E213), применяемые против бактерий кислотного брожения и гнилостной порчи; дегидрацетовую кислоту (E265), дегидрацетат натрия (E266) обеспечивающие эффективную защиту от плесневых и дрожжеподобных грибов; натамицин (E235); эфир пара-оксибензойной кислоты (E214, E218), сорбиновую кислоту (E200) и ее соли сорбаты: натрия (E201), калия (E202), кальция (E203) используемые против плесневых грибов и бактерий; а также комбинации сорбиновой кислоты и ее сорбатов (E200, E201, E202, E203) в комбинации с бензойной кислотой и бензоатами (E210, E211, E212, E213) и в комбинации с «парабенами» (E214, E215, E218, E219) [78, 107, 111, 132, 141, 174].

Таким образом, использование консервантов имеет ограниченное применение в технологии производства колбасных изделий, выступая в качестве вспомогательных средств для поверхностной обработки колбас или входящих в состав упаковочных пленок и покрытий [143].

Для обработки колбасных оболочек, пораженных плесенью, применяют различные растворы веществ, как природного происхождения, так и синтетические [6, 82, 133]. Будко М.П. и [др.] предлагают использовать состав «Перукацид» обеспечивающий 100 % обеззараживание колбасной оболочки в течение 1 ч обработки [131].

В рецептуре мясной продукции разрешается использовать уксусную кислоту (E260) и ее соли (E261, E262, E263), обладающие бактериостатическим и фунгистатическим действием [93], лимонную кислоту (E330) и цитраты (E331, E332, E333, E345) [78, 258].

На сегодняшний день в мясной промышленности применяют диацетат натрия в качестве консерванта. Максимальный уровень использования соли установлен в размере 0,25 % к массе готового продукта [214]. При проведении исследования по определению влияния диацетата натрия на рост *L. monocytogenes* и *Clostridium spp.* в мясных продуктах было отмечено, что 0,50 % концентрация диацетата натрия или комбинация, состоящая из 1,00 % лактата и 0,10 % диацетата, полностью ингибирует рост *L. monocytogenes*, а 0,25 % концентрация диацетата натрия достаточна для предотвращения порчи мясных продуктов спорами психотропного *Clostridium spp.* [214].

В последнее время в качестве пищевых добавок в производстве различных видов мясных и колбасных изделий активно используют соли молочной кислоты. Они не имеют запаха и ярко выраженного вкуса (умеренно соленый вкус), хорошо смешиваются с водой во всех соотношениях и удерживают влагу, вызывают набухание белков и являются натуральными ингредиентами. По мнению ФАО/ВОЗ, соли молочной кислоты совершенно безвредны для организма человека и в связи с этим не имеют ограничений по предельно допустимым концентрациям при их использовании [79, 89]. Соли молочной кислоты обладают как бактериостатическим, так и антиокислительным действием, а также улучшают функционально-технологические и органолептические характеристики мясных систем. Лактаты способны подавлять развитие микроорганизмов, вызывающих не только порчу продуктов питания (*Lacticacid bacteria, Brochothrix, Pseudomonas*), но и представляющих угрозу здоровью человека (*Yersinia, Staphylococcus, Listeria, Escherichia, Salmonella, Clostridium*). Обычно лактаты воздействуют в большей степени на грамположительные, чем на грамотрицательные бактерии [89]. В исследованиях по контролю *L. monocytogenes* в сосисках было установлено, что 2-3 % концентрация лактата эффективно предотвращает рост 5 штаммов *L. monocytogenes* на поверхности сосисок [214].



В литературе встречаются предложения использовать для консервирования мясных продуктов экстракт зеленого чая, содержащего катехин. Наиболее эффективно раствор с экстрактом проявляет свои консервирующие свойства в виде льда. Также предложено использовать в качестве антиоксидантов и консервантов флавоноиды: кверцетин, камемпферол, таксифолин [107].

В настоящее время в мясной промышленности используют различные эфирные масла пряноароматических растений в качестве ароматических добавок. Однако в литературе имеются данные не только об их высокой антибактериальной [80, 91, 107, 137], но и фунгицидной активности [91, 210].

Применение мясоперерабатывающими предприятиями «освежителей», включающих в свой состав регуляторы кислотности, антиокислители и их синергисты, могут также расцениваться как один из основных элементов «барьерных» технологий. Такие препараты обеспечивают высокие санитарно-микробиологические показатели мясных изделий, тормозят окислительные процессы и изменения их органолептических свойств, увеличивают срок годности и обеспечивают сохранность качества продукта [89]. К этой категории можно отнести многочисленные препараты, предназначенные для защиты поверхности мясных продуктов: «Дельвоцид», «Пималак», «Natanax», «Аллюцид», «Аллюзин», «Микосепт», «Деласепт» и т.д. [9, 174].

### **1.2.2 Физические методы обработки и защиты поверхности колбасных изделий**

В настоящее время уделяется внимание перспективным методам минимальной обработки мясных продуктов. К ним относятся: ИК-, УФ-обработка, омический нагрев, высокое гидростатическое давление, лазер высокой интенсивности, ультразвук, электрическое и магнитное поля, радиационное воздействие, микроволновой нагрев, а также их комбинации. В

отличие от традиционных способов обработки (сушка, соление, копчение, воздействие теплом, холодом) данные процессы осуществляют максимальное воздействие на микроорганизмы при минимальном на продукт [15, 94, 117].

Термическое воздействие на мясной продукт положительно влияет на срок годности, так, например, тепловая обработка при правильно подобранных режимах обеспечивает уничтожение вегетативных форм микроорганизмов [176, 258].

Метод высокого гидростатического давления оказывает действие практически на все виды вегетативных микроорганизмов, контаминирующих на мясной продукции. Гидростатическое давление обработки может варьироваться от 200 до 600 Мпа при временном интервале от 5 до 10 мин [117, 176].

Применение электрических импульсов высокого напряжения способствует инаktivации вегетативных форм микроорганизмов [94].

Обработка УФ – излучением способствует обеззараживанию поверхности мясной продукции. УФ-излучение применяется для обработки упаковочных материалов [94] и может обеспечивать обеззараживание до 99,9 % [12]. Однако при длительном воздействии на мясную продукцию могут возникать изменения свойств жира.

Под действием ультразвуковой обработки погибают грамположительные, грамотрицательные анаэробные и аэробные бактерии. Весьма чувствительны к ультразвуку палочковидные, кокковые, лучистые грибки и другие микроорганизмы [22].

В связи с этим на сегодняшний день используются всевозможные комбинации различных методов обработки. Так, например, тепловая обработка при всей недостаточности для инаktivации конкретных микроорганизмов может повысить их чувствительность к другим антимикробным агентам. А эффективность действия ультразвуком может усиливаться в сочетании с высокой температурой и давлением, что позволяет воздействовать как на вегетативные клетки бактерий, так и на их споры.

Такие комбинации, основанные на тепловой обработке, формируют основу успешно применяемых методов барьерной технологии [94].

В настоящее время находит применение такой способ обработки как ионизирующее излучение, оказывающее хорошее антимикробное действие в диапазоне излучения от 5 до 10 кГр [94, 180].

### **1.2.3 Биологические методы защиты поверхности колбасных изделий**

Биологические методы консервирования подразумевают воздействие на мясную продукцию защитных культур, безопасных для здоровья человека микроорганизмов или их метаболитов с целью предотвращения развития патогенной и другой микрофлоры, как на поверхности, так и в толще продукта [93, 120]. К такому роду культур можно отнести молочнокислые бактерии (МКБ), применяемые в мясной промышленности в роли стартовых культур, придающих мясному изделию различный вкус, аромат или цвет, ускоренное созревание. Среди таких бактерий используют *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus*, *Corinobacterium*, *Enterococcus* и др. [93, 97, 193]. Научные исследования антимикробных свойств МКБ показали, что их внесение в виде раствора с целью равномерного распределения в мясном сырье приводит к снижению в кислой среде контаминации микроорганизмов (энтеропатогенных кишечных палочек, *Salmonella*, *Staphylococcus*, *Listeria*, *Shigella* и др.) [94, 110, 190].

В мясной промышленности активно применяются бактериоцины, продуцируемые микроорганизмами молочного брожения. К ним относятся низин, лактозин, низаплин, промин и др. [108, 237]. Бактериоцины представляют собой белки и, в отличие от антибиотиков, имеют сравнительно узкий спектр действия, т.к. активны против бактерий того же или филогенетически родственных видов [93].

Наиболее изученным и разрешенным для применения в мясной промышленности является бактериоцин низин (Е 234) [93, 108], признанный

безопасным европейским парламентом, рекомендованный ФАО/ВОЗ в качестве пищевого консерванта. Продуцентами низина являются разные штаммы одного подвида *Lactococcus lactis subsp. lactis* [197]. Низин имеет относительно узкий спектр антимикробного действия, подавляя развитие стафилококков, стрептококков, сарцин, бацилл и клостридий. Грамотрицательные бактерии, дрожжи и грибы низином не угнетаются, а, наоборот, они его быстро разрушают. Особенно устойчивы к низину *Listeria monocytogenes* [93]. Для усиления действия низина в продукте используют синергисты в виде хелатов, пищевых солей органических кислот (цитратов лактанов, ацетатов и др.), нитритов и др. [107].

Выявлено, что низин в сочетании с раствором хитозана образует полиэлектrolитный комплекс, обеспечивающий не только стабильность антимикробных свойств низина, но обладает более широким бактерицидным и бактериостатическим действием [108]. При этом хитозан сам по себе обладает антибактериальной, антифаговой и противовирусной активностью [18, 95, 171, 214, 257].

Для биозащиты мясных продуктов может быть использован новый гриб «Аскоперон Р», действие которого направлено против грамотрицательных бактерий, особенно при пониженных температурах. Концентрация гриба в количестве 2000 мг/кг продукта предотвращает рост и развитие *Bacillus cereus*, *Pseudomonas fluorescens*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella* [107].

Широкое использование доброкачественной плесени для поверхностной защиты сырокопченых колбас применяется в Румынии, Венгрии, Италии, Испании. При созревании колбасных изделий плесневые грибы на поверхности не только придают колбасам особый внешний вид (бархатистый налет плотной белой или серой плесени на оболочке), но и регулируют выделение влаги при сушке сырокопченых колбас, снижают вероятность прогоркания липидов. Применение доброкачественной плесени позволяет компенсировать колебания влажности воздуха в камере созревания

и способствует образованию специфического аромата колбасы [97, 174, 200, 222].

В производстве венгерской салями применяется плесень, содержащая род актиномицетов *Sporichthya* вида *Asimetricae*. Применение данной плесени в технологии производства венгерской салями способствует быстрому высыханию колбасных изделий и обеспечивает равномерный ход сушки при большом диаметре батонов.

В Германии в Федеральном научно-исследовательском центре мясной промышленности (г. Кульмбах) выделен штамм *Penicillium nalgiovense*, названный "благородной плесенью Кульмбах" (EdelschimmellKulbach). *Penicillium nalgiovense* развиваясь на поверхности сырокопченых колбас при созревании придает поверхности белый цвет, характерный запах и аромат колбас [203, 222, 236].

#### **1.2.4 Упаковка и упаковочные материалы в мясной промышленности**

Упаковка является заключительной стадией технологического процесса. Она служит не только для транспортировки и увеличения срока хранения мясного продукта, но и отражает аспекты маркетинга [112]. Потери неупакованной пищевой продукции, связанные с порчей, могут достигать до 50 %, при этом правильно подобранная упаковка снижает потери продукции до 3 % [146].

Для мясных продуктов применяют следующие виды упаковочных материалов: однослойные газопроницаемые пленки для кратковременного хранения мясных продуктов, многослойные барьерные пленки, газоселективные упаковочные материалы для длительного хранения, «активные» полимерные пленки [146].

В качестве основных материалов для изготовления однослойных пленок и лотков используют полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и их сополимеры [2, 146]. Для свежего мяса часто используют комбинированные

пленки ПЭ/ПП/ПЭ [2]. Для улучшения свойств ПЭ пленок обычно применяют сополимеризацию этилена с винилацетатом (СЭВА). Также в последнее время в странах Западной Европы активно производят пленочные материалы из линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) и из полиэтилена ультранизкой плотности (ПЭУНП), обладающие более высокими эксплуатационными свойствами, чем обычный ПЭ [146]. ЛПЭНП служит одним из основных материалов для производства стрейч-пленки, а также применяют поливинилхлорид (ПВХ) и сополимеры (СЭВА). Наряду с СЭВА для упаковки мяса и готовой продукции используют сополимеры этилена с виниловым спиртом, торговой марки «EVON» [146]. Для мясной продукции с повышенным содержанием жира рекомендуется применение жиростойких пленок – саран, полиамид (ПА) [2].

При производстве колбасных изделий применяют в основном 4 вида колбасных оболочек: натуральные (кишечные), искусственные белковые (коллагеновые), вискозно-армированные (целлюлозные), синтетические (ПА, ПВХ) [2, 11, 13, 124, 146]. Также применяют и текстильные оболочки из хлопка и искусственного шелка (компания «Калле Нало») [56].

Распространенным способом упаковывания мяса и мясной продукции является упаковка под вакуумом. При вакуумной упаковке мяса используются одно- и многослойные материалы: саран, полиамид, облученный этиленвинилацетат (ЭВА), соэкструдат ЭВА/саран, ЭВА/ПА, нейлон и др. [2, 146]. Порционные колбасные изделия упаковывают в вакууме в многослойные пленки, например, ПЭ/ПА/ПЭ или ПЭ/ПВХ/ПЭ [2]. Для вакуумного упаковывания обычно применяют термоусадочные пленки, термоформованные материалы и skin-упаковки. Термоформованные упаковки в виде лотка изготавливают из термопласта (полиолефины, ПВХ, полистирол) или вспененного материала (пенополистирола). Разновидностью такой упаковки является упаковка «skin» фирмы Cryovac. Также для мяса, мясных продуктов применяют вакуумную упаковку «multivac» с высокой степенью усадки полимерных пленок. При использовании термоусадочной

пленки продукт упаковывают в вакууме в пленку с высокими барьерными свойствами – комбинированный материал, состоящий из слоев полиолефина и ПВХ [2, 146].

Наряду с упаковкой под вакуумом в пищевой промышленности применяется упаковка в газовой среде: в среде инертного газа; в регулируемой газовой среде; в модифицированной газовой среде и т.д. [94, 258]. Газовый состав среды оказывает непосредственное влияние на реакции, протекающие в продукте при хранении. Основными газами при упаковке являются кислород ( $O_2$ ), углекислый газ ( $CO_2$ ) и азот ( $N_2$ ). Использование газа  $O_2$  придает мясу «свежий» цвет, стимулирует рост аэробных микроорганизмов и ингибирует анаэробные, способствует окислительному процессу в жировом продукте;  $CO_2$  замедляет рост микроорганизмов порчи;  $N_2$  является инертным наполнителем, регулирующим содержание активных газов [8, 124]. Для достижения минимальной газо- и ароматопроницаемости в состав упаковочных материалов для вакуумной упаковки и упаковки в модифицированной газовой среде кроме ПА вводят ПЭТФ и ПВХ, сочетая 4-6 слоев [12]. Оптимальным барьерным слоем в этом случае является «EVON» в сочетании с ПА и ПЭ [8, 124]. В качестве газоселективных пленок используют материалы ПА/ПЭ, ПВХ/ПЭ, ПС/ПЭ [146].

В настоящее время появился новый вид упаковки – «активная» упаковка. Она обладает высокими защитными свойствами, способна регулировать химический и биологический состав среды внутри упаковочного пространства, а также оказывать активное воздействие на метаболизм пищевой продукции. Данный эффект достигается благодаря иммобилизации специальных добавок в объеме пленки, при этом их миграция в пищевую продукцию сведена к минимуму или регулируется [146, 156, 176, 262].

Современные полимерные материалы на основе пластиков, применяемые в мясной промышленности, отличаются высокой механической прочностью, легкостью, технологичностью, индифферентностью к составу

продукта и дешевой исходного сырья. В настоящее время в пищевой промышленности доля полимерных упаковочных материалов достигает 60 % [146]. Однако при всех перечисленных достоинствах они имеют существенные недостатки, связанные с длительным сроком их разложения в природных условиях, составляющим несколько десятком и даже сотен лет [81], а также с возможной миграцией опасных низкомолекулярных соединений из полимерной матрицы упаковочного материала в готовый продукт. Современная упаковка должна обеспечить эффективную защиту готового продукта от контаминации микроорганизмами, воздействия кислорода, предотвратить усушку продукта в период производства и хранения. В этой связи в мясной промышленности возрастает актуальность применения защитных покрытий.

### **1.3 Защитные покрытия в пищевой промышленности**

Современные защитные покрытия являются многокомпонентными системами, содержащими в своем составе высокомолекулярные соединения (пленкообразователи) и другие компоненты функционального назначения [5, 168].

На протяжении десятилетий развивалась отрасль по созданию и изучению свойств защитных полимерных покрытий, способных обеспечивать безопасность и сохранение качества сырья и готовой пищевой продукции [2, 5, 256].

Существует несколько классификаций полимерных покрытий: по назначению (материал, конструкция, технология формирования); по составу и природе основного компонента (лакокрасочные, восковые, латексные покрытия, на основе природных полимеров и т.д.); по свойству поверхности на которой происходит формирование покрытий (на металлических и неметаллических изделиях, бумаге, картоне, продуктах питания и т.д.); по назначению и стойкости к различным условиям эксплуатации (водостойкие,



маслобензостойкие, химические стойкие, термостойкие и т.д.); и покрытия специального назначения: антимикробные, термоиндикаторные, антипригарные, антиадгезионные, покрытия на продукты питания и т.д. [5, 209].

В отдельную группу выделяют полимерные покрытия специального назначения, предназначенные для использования в качестве защитных систем на продуктах питания.

Преимуществами полимерных покрытий являются:

- использование биологически безопасных водных растворов (на основе поливинилового спирта, синтетического каучука, природных полисахаридов и т.д.);
- сравнительная простота технического решения, связанная с нанесением на поверхность продукта покрытий без применения высокотемпературной обработки;
- формирование плотного и повсеместного облегания поверхности продукта, без образования воздушной прослойки, потенциальной области развития микроорганизмов, между продуктом и покрытием;
- возможность варьирования функций покрытий, за счет введения в пленкообразующий состав добавок различной природы;
- характерной особенностью покрытий является возможность нанесения пленкообразующего состава на поверхность любой формы и низкой температурой пленкообразования [154, 166].

Полимерные покрытия, контактирующие с пищевыми продуктами должны соответствовать следующим требованиям [2, 5, 55, 172]:

- безопасность всех компонентов покрытия;
- при эксплуатации из покрытия в пищевую продукцию не должны выделяться компоненты, входящие в ее состав;
- при наличии миграции количество выделившихся веществ не должно превышать допустимые нормы;

- мигрирующие вещества из покрытия должны быть нетоксичными и не оказывать вредного воздействия на организм при длительном контакте;
- покрытия не должны вступать в химические реакции с пищевыми продуктами, а также изменяться под действием пищевых сред;
- покрытия должны защищать пищевую продукцию от потери массы в процессе хранения;
- покрытия должны обладать достаточной прочностью и эластичностью для обеспечения защиты от механического воздействия на продукт;
- удовлетворять требованиям, связанным с особенностью упаковываемой продукции.

При всем многообразии и различии свойств формируемых из композиций (пленкообразующих составов) покрытий их связывает единство технического решения задачи изоляции поверхности продукта от внешнего воздействия без существенного изменения свойств и безопасности поверхности и продукта в целом.

Состав может быть многокомпонентным и содержать кроме основного компонента – полимерного пленкообразователя – ряд других летучих и нелетучих веществ общего и специального назначения. В качестве последних используются загустители, пигменты, антимикробные и другие биологически активные добавки, растворители, наполнители и т.д.

Для получения пленкообразующих составов и покрытий с разнообразными свойствами применяют модификацию составов на следующих стадиях:

- при получении составов путем смешения исходных компонентов;
- внесение модификаторов на стадии синтеза пленкообразователей;
- модификация режимов формирования покрытий на продуктах питания (различные физические и химические приемы воздействия на процессы массообмена и структуру формирующихся покрытий).

При разработке составов целесообразно использовать системный подход, включающий следующие этапы:

- выбор и количественное определение расчетным методом основных критериев количества покрытий на базе требований к ним;
- выявление факторов, статистически достоверно влияющих на эксплуатационные характеристики системы (составов, покрытий);
- ранжирование влияющих факторов и критериев качества по значимости;
- построение функции желательности и физической модели;
- оптимизация составов и условия формирования самих покрытий;
- получение математической модели;
- апробация оптимизированного состава и условий его формирования в реальных условиях.

Большинство пленкообразующих основ представляют собой высокомолекулярные соединения, не претерпевающие при пленкообразовании химических изменений. В некоторых случаях используют олигомеры, переходящие в высокомолекулярные продукты в процессе пленкообразования, например, высыхающие низкомолекулярные воски, масла.

Существуют различные виды классификации пленкообразователей – по химической природе, молекулярной массе, способности и химическим превращениям при формировании покрытий, происхождению, показателям безопасности и т.д. [5].

Пленкообразователи делятся на природные полимеры (целлюлозы, белки (коллаген), полисахариды (хитозан, камеди, крахмал и его производные альгинаты)), синтетические полимеры (полиизобутеллы, бутилкаучук, сополимеры и др.), композиции из смеси природных и синтетических полимеров [63, 64, 65, 128, 130, 161, 191].

Накопленные сведения о свойствах и функциях защитных покрытий из водных дисперсий полимеров, их использовании в качестве пленкообразующих систем на продуктах питания, бумаге, лекарствах,

картоне, тканях свидетельствуют о высокой эффективности и широкой промышленной реализации этого направления.

Достоинством водных дисперсий является отсутствие вредных и огнеопасных растворителей, следовательно, в процессе нанесения и формирования покрытия не происходит загрязнения окружающей среды. Высокая массовая доля сухих веществ в дисперсии (до 70 %) по сравнению с растворами полимеров (не более 20 %) при низкой вязкости, позволяет получать сплошные покрытия, которые плотно прилегают к поверхности продукта, препятствуя окислительной и микробиальной порче. При таком способе защиты продукт не деформируется, а повреждение покрытия легко устраняется, не требуя переупаковки продукции. Водные дисперсии полимеров (латексы) пищевых марок отличаются пониженным содержанием в их составе компонентов, способных мигрировать в пищевой продукт, выполняя требование санитарно-гигиенической безопасности.

Водные дисперсии полимеров могут быть легко модифицированы введением различных добавок, а водная фаза способствует их равномерному распределению.

В настоящее время нашей промышленностью выпускается ассортимент водных дисперсий полимеров (латексов) пищевых марок, специально разработанных для создания на их основе многокомпонентных латексных систем целевого назначения. Для создания покрытий используются водные дисперсии, получаемые методом эмульсионной полимеризации или сополимеризации. В качестве мономеров при этом используются винилхлорид, винилиденхлорид, винилацетат, винилпропионат, эфиры акриловой и метакриловой кислот, бутилкаучук, полиизобутилен и другие.

**Латексы** – водные коллоидные дисперсии полимеров. Латексы принято делить на натуральные, синтетические и искусственные [88].

**Натуральный латекс.** Представляет собой молочнообразную жидкость, состоящую из чрезвычайно малых частиц каучука размером от 0,25 до 5 мкм (дисперсной фазы), суспендированных или диспергированных в водной среде

(дисперсионной среде). Его можно получать из многих пород деревьев, кустарников или ползучих растений, но в настоящее время только одно из этих растений, *Hevea brasiliensis*, является промышленным источником получения латекса. Частицы каучука несут отрицательный электрический заряд и окружены слоем гидрофильного коллоида, состоящего из белковых веществ и природных ПАВ, что способствует образованию стабильной коллоидной системы, и поэтому латекс не коагулирует до тех пор, пока какой-нибудь из этих факторов не будет изменён в результате, например, нейтрализации заряда частиц или разрушения защитной оболочки под влиянием бактериологического или химического воздействия. Кроме углеводорода каучука в латексе содержится ещё значительное число разнообразных химических веществ. Эти вещества обычно относят к «некаучуковым» и разделены на группы. Наиболее важными группами являются протеины, «смолы» и водорастворимые компоненты, которые все вместе могут составлять 7-8 % от общего содержания твёрдых веществ в латексе [62, 88, 138].

Для предохранения латекса от коагуляции в течение длительного времени после подсочки к нему добавляют стабилизатор. Для этой цели можно применять различные вещества, но современная практика ограничивается использованием щелочей, причём промышленное применение имеет только аммиак [88, 138].

Устойчивость латекса по способности противостоять жёстким механическим воздействиям можно рассматривать, как физическое его свойство, однако оно в первую очередь определяется химическим составом латекса, главным образом, растворимыми в воде кислыми веществами и содержанием фосфора [138].

Главными факторами, определяющими устойчивость латекса, и вообще гидрофильных коллоидов, являются степень гидратирования частиц и электрический заряд, который они несут. В случае натурального латекса степень гидратирования определяется протеинами и мылами адсорбированного слоя. Заряд же частицы зависит как от величины рН (кислая или щелочная

среда), так и от присутствия металлических ионов [4]. Свежий латекс показывает реакцию, которая колеблется от нейтральной (рН 7) до слабокислой (рН до 5,8). Кислотность немного возрастает в течение первых нескольких часов и, в конце концов, латекс коагулирует, если к нему не будет добавлен аммиак. При нормальном количестве аммиака величина рН латекса 10-10,5 [62, 88].

Для лиофобных дисперсий является характерным то, что частицы их несут электрический заряд, который может быть положительным или отрицательным. Этот заряд обусловлен, по крайней мере, отчасти, адсорбцией ионов из дисперсионной среды. В случае натурального латекса, в жидкости, окружающей частицы каучука, имеется много водорастворимых веществ. Они способны диссоциировать с образованием как положительных, так и отрицательных ионов, а частицы каучука, подобно частицам других лиофобных коллоидов, обладают свойствами избирательного адсорбирования ионов; адсорбируя (в случае частиц каучука) в большей мере отрицательные ионы, частицы тем самым приобретают отрицательный электрический заряд [62, 88].

**Искусственные латексы** (искусственные дисперсии) - продукты, которые образуются при диспергировании «готовых» полимеров в воде. Как правило, такие латексы получают из каучуков, синтезируемых полимеризацией в растворе, например бутилкаучука, изопреновых каучуков. Образующийся в процессе синтеза раствор каучука в углеводороде эмульгируют в воде, а затем углеводород отгоняют.

**Синтетические латексы.** При рассмотрении синтетических латексов можно отметить, что каждый из них по свойствам имеет много общего с натуральным латексом. Синтетические латексы представляют собой системы, стабилизированные поверхностно-активными веществами, содержащие отрицательно заряженные частицы полимера настолько малых размеров, что им присуще броуновское движение. В отличие от натурального латекса, стабилизированного протеинами, синтетические латексы обычно

стабилизируются щелочными мылами или другими поверхностно-активными веществами [62].

Также как и натуральные, синтетические латексы обнаруживают структурную вязкость и подвергаются коагуляции под действием кислот, минеральных солей и некоторых органических растворителей.

Синтетические латексы более устойчивы к механическим воздействиям, чем натуральный латекс. Химическая стабильность синтетических латексов достаточно высока, благодаря чему обеспечивается возможность применения их для составления смесей [61, 88].

Поскольку частицы полимера в синтетических латексах очень малы, а суммарная их поверхность велика, для стабилизации этих латексов требуется значительно большее количество поверхностно-активных веществ (обычно мыла). По этой причине многим синтетическим латексам свойственна низкая скорость высыхания.

Для получения синтетического латекса сначала эмульгируют одно или несколько мономерных соединений с химически ненасыщенными молекулами. Две или несколько таких молекул могут соединяться в цепь, а затем, регулируя температуру и другие условия, можно заставить их полимеризоваться в эмульсии с образованием макромолекул. Обычно при производстве товарных синтетических латексов пользуются не одним мономером, а смесью двух мономеров в определённом соотношении. Такой процесс называется сополимеризацией [88].

Специфические особенности дисперсной фазы синтетических латексов сравнительно мало влияют на свойства латексов как коллоидной системы. Это объясняется, прежде всего, наличием у каждой латексной частицы достаточно плотного адсорбционного слоя. Особенности дисперсной фазы начинают влиять лишь при очень глубоких изменениях, ведущих к разрушению латекса как коллоидной системы, например при коагуляции, при плёнообразовании в результате высыхания и т. д. В этом случае свойства коагулята и прочность полученных плёнок определяются природой полимера [116].

Влияние на свойства синтетических латексов как коллоидных систем оказывают состав и свойства дисперсионной среды, и в первую очередь природа неперенного компонента латекса - эмульгатора или стабилизатора.

Концентрация и природа эмульгаторов, способ их введения в латекс, изменение рН латекса определяют такие важнейшие коллоидно-химические свойства латекса, как величина частиц, устойчивость к разведению, к тепловым и механическим воздействиям, вязкость, способность сгущаться, смачивающая способность, водостойкость и свойства получаемых из него плёнок [116].

Основной характеристикой всякой коллоидной или микрогетерогенной системы является степень дисперсности. С этой точки зрения все синтетические латексы принадлежат к полидисперсным системам, величина частиц которых колеблется от сотых долей микрона до нескольких микронов. Степень полидисперсности зависит от метода и условий приготовления латекса. Так, латексы, получаемые эмульсионной полимеризацией по периодической схеме, отличаются более узким распределением частиц по размерам, чем при непрерывной. Синтетические и натуральные латексы являются одновременно субмикроскопическими и микроскопическими системами. Однако если в натуральном латексе основная масса каучука находится в виде микроскопических частиц, то в синтетических латексах преобладают частицы субмикроскопических размеров [62].

Синтетические латексы характеризуются наличием в них очень большого количества ультрамикроскопических частиц и представляют собой более высокодисперсные системы, чем натуральный латекс [62, 88].

Высокая дисперсность синтетических латексов придаёт им ряд преимуществ в сравнении с натуральным латексом: при прочих равных условиях синтетические латексы обладают большей устойчивостью, лучшей диффузионной способностью и т.д.

Частицы синтетических латексов, также как и натурального, несут отрицательный заряд. Своим зарядом частицы латексов обязаны адсорбированному на их поверхности стабилизатору (эмульгатору).



Вязкость, или коэффициент внутреннего трения, является одним из наиболее важных свойств коллоидной системы, характеризующих её состояние [4, 61, 116].

Вязкость латексов имеет большое практическое значение, так как она предопределяет поведение латексов при получении из них плёнок. На вязкость синтетических латексов оказывают влияние такие факторы, как концентрация, температура и т.д.

Устойчивость синтетических латексов имеет важное практическое значение. Латекс может терять устойчивость от механических воздействий, тепла и холода, при разбавлении, при введении в него инертных наполнителей и т.д. [14].

Учитывая особенности свойств различных видов латексов необходимо рассмотреть условия составления на их основе композиций [62].

Почти во всех случаях применения латекса необходимо его смешение с различными веществами - стабилизаторами, красителями, фунгистатическими агентами, как по соображениям экономического характера, так и в целях улучшения эксплуатационных характеристик получаемых плёнок. Большой интерес представляют смеси различных видов латексов [1].

Порядок введения различных ингредиентов в латекс определяется характером поставленной задачи. Во всех случаях необходимо, чтобы латекс до введения всех ингредиентов или сам был устойчив, или содержал небольшое количество защитного средства. Если все ингредиенты предварительно смочены водой, то последовательность их введения в большинстве случаев не имеет значения; но бывают и исключения. Если возникают затруднения при введении некоторых веществ, то необходимо, во-первых, выяснить, хорошо ли латекс стабилизирован и, во-вторых, установить, не происходит ли реакции между вводимыми веществами или загущения.

После выбора типа латекса и в случае необходимости, его стабилизации вводятся различные ингредиенты смеси, которые добавляются в виде дисперсий или путём смешения с водой. Для некоторых смесей может

оказаться целесообразным добавить часть латекса к дисперсии ингредиентов, тщательно перемешать эту смесь и затем ввести её в основную массу латекса. На практике обычно не желательно добавлять основную массу латекса к наполнителям, так как при этом может произойти коагуляция. Наиболее надёжный способ заключается в добавлении к латексу сначала защитного средства (стабилизатора) и последующем введении при перемешивании остальных компонентов смеси [1].

Вода, применяемая при составлении смесей, должна быть мягкой. Если имеется только жёсткая вода, то её следует смягчить кипячением. Растворённые в жёсткой воде вещества могут вызвать коагуляцию латексных смесей, в частности смесей на основе синтетических латексов.

Наибольшее значение при смешении имеют вещества, находящиеся в форме тонкого порошка, как фунгистатик, пигменты и другие вещества. Все эти ингредиенты, благодаря тому, что они находятся в тонко измельчённом состоянии, обнаруживают известную склонность поглощать воду и вызывают коагуляцию латексных систем. Коагуляция под влиянием тонких порошков может быть предупреждена введением в латекс стабилизаторов, в качестве которых можно использовать протеины, едкие щёлочи, карбонат натрия и аммиак.

Вместо применения защитного средства можно тщательно увлажнять мелкие порошки водой, содержащей щёлочь, аммиак или какой-либо другой стабилизатор. Влажная паста затем при перемешивании вводится в латекс. При использовании этого метода почти все перечисленные выше вещества, отнесённые к числу коагулирующих средств для латекса, могут быть непосредственно введены в латекс с образованием однородной смеси [1].

В зависимости от того, какой продукт необходимо защищать, при выборе защитного покрытия следует учитывать комплекс требований к нему, выдвигаемый данным конкретным продуктом.

Поливинилацетатные дисперсии образуют термопластичные покрытия, обладающие хорошей адгезией, блеском, долговечностью и стойкостью к

действию моющих средств. Поскольку винилацетат недостаточно эластичен, то в его дисперсии обычно добавляют пластификатор (дибутилфталат, трикрезилфосфат). Недостатком покрытий на основе поливинилацетата является их высокая гидрофобность, а также легкость выпотевания пластификатора, что приводит к увеличению хрупкости покрытий. Указанных недостатков лишены покрытия на основе сополимеров винилацетата с дибутилмалеинатом, этиленом и акриловыми эфирами высших жирных спиртов. Покрытия на основе таких сополимеров достаточно эластичны без добавок пластификатора. Одни отличаются высокой адгезией, водо- и щелочестойкостью и стойкостью к УФ-излучению. Основное преимущество латексов на основе винилацетата – отсутствие токсичных компонентов и соединений с резким запахом.

#### **1.4 Перспективные направления использования нанотехнологий в пищевой промышленности**

Внедрение нанотехнологий в производственные процессы является необходимым шагом на пути к повышению эффективности производства [226]. В настоящее время нанотехнологии широко применяются в различных отраслях промышленности [10, 92, 113, 211], в том числе и в сфере производства пищевой продукции [3, 126, 179, 259]. Применение наноматериалов в упаковке пищевой продукции позволяет создавать материалы, обеспечивающие защиту продукции от окисления (барьерные материалы), защиту от ультрафиолетового воздействия, защиту от микробиологической порчи и информирующие о состоянии продукции (биочипы, наночипы, наносенсоры) [149, 192, 205, 220].

Получение упаковочных материалов с улучшенными свойствами для увеличения сроков годности пищевой продукции может достигаться за счет содержания в упаковке нанодобавок [149, 179]. Материалы, содержащие в своем составе нанодобавки, называют нанокomпозиционными.

### 1.4.1 Методы получения нанокomпозиционных упаковочных материалов

При разработке способов получения нанокomпозиционных материалов необходимо учитывать высокую поверхностную энергию и малый размер вносимых нанокomпонентов [16].

Композиционные материалы делятся (рисунок 1) на: материалы, содержащие нанокomпонент в основной массе; слоистые (ламинированные) материалы; материалы, содержащие нанокomпонент на промежуточных структурах; материалы, содержащие нанокomпонент на поверхности [181, 239].

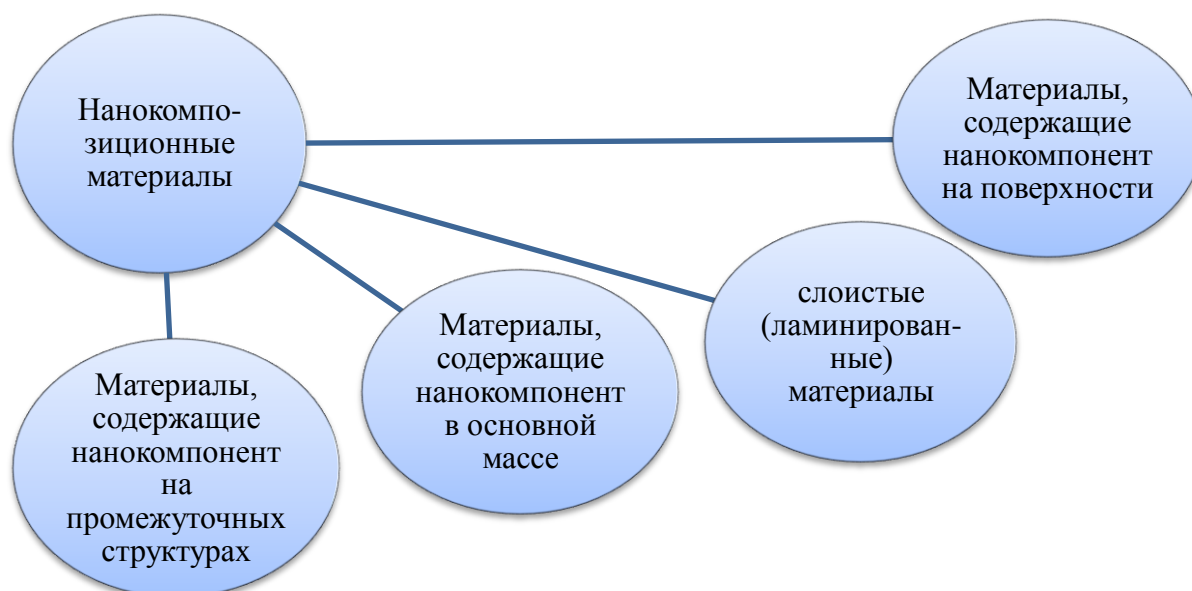


Рисунок 1 – Классификация нанокomпозиционных упаковочных материалов

Материалы, содержащие нанокomпонент в основной массе, можно получить смешением исходных компонентов в растворе (или расплаве) [16] или методом крейзинга [231] и пропитыванием пористых материалов растворами наночастиц. Нанокomпонент при этом находится в иммобилизованном виде в объеме полимерной матрицы или порах, пронизывающих весь материал.

Введение нанокomпонентов в полимерную структуру таким методом позволяет получить материалы со сниженными газо- и паропрооницаемостью, а также улучшенными механическими характеристиками.

Материалы, содержащие нанокomпонент на промежуточных структурах, представляют собой гибридные наноструктуры, в форме «щеток», на волосках которой закреплены целевые нанокomпоненты [215]. Существенным недостатком получения таких материалов является высокая сложность изготовления.

Слоистые (многослойные) материалы представляют собой материалы, верхний слой которых содержит нанокomпонент. Достоинством таких материалов, является возможность контролировать миграцию нанокomпонента из полимерного материала при контакте с пищевой продукцией.

Материалы, содержащие нанокomпонент на поверхности, получают методом нанесения нанокomпонента на поверхность полимерного материала (распылением, плазменным напылением) с последующим их закреплением.

#### **1.4.2 Применение наночастиц в упаковке пищевой продукции**

Одним из основных направлений развития пищевой nanoиндустрии является совершенствование упаковки пищевой продукции [114].

Преобразование традиционных упаковочных материалов за счет нанокomпонентов позволяет создавать инновационные материалы с принципиально новыми свойствами.

Введение нанокomпонентов в полимерную матрицу позволяет получать материалы с повышенной теплостойкостью, улучшенными барьерными и механическими свойствами [245, 248, 251, 254].

Применение в качестве наноуполннителей наноглины, углеродных нанотрубок приводит к снижению паро- и ароматопрооницаемости упаковки [184]. Упаковка на основе сополимера этилена и винилового спирта,

содержащая наноглину, обладает улучшенными газобарьерными свойствами и увеличивает срок годности упакованной пищевой продукции [221]. Использование наносиликатов придает не только высокие газобарьерные свойства материалу, но и увеличивают его прочность на разрыв и термическую стабильность [181, 245].

Одной из главных проблем отраслей пищевой промышленности является контаминация поверхности, как производственного оборудования, инструментов, так и готовой продукции [239]. В связи с этим актуальным направлением является модификация поверхности, в результате которой ограничивается способность микроорганизмов прикрепляться к поверхности, колонизироваться и формировать биопленки [206].

Модификация поверхности упаковки бактерицидными и фунгицидными нанодобавками позволяет получать материалы с антимикробными свойствами [183, 212, 242]. Такие упаковочные материалы по свойствам разделяются на материалы, имеющие на поверхности нанокompонент, способный мигрировать в контактирующую с упаковкой среду, и материалы с иммобилизованным нанокompонентом на поверхности упаковки.

В последнее время значительно расширилась область применения наночастиц серебра (НЧС) в различных отраслях промышленности, в качестве антимикробного агента. Благодаря уникальным физико-химическим и биологическим свойствам они широко применяются в медицине, парфюмерии, текстильной, химической и пищевой промышленности [208, 240, 243].

Способность серебра и его соединений проявлять бактерицидные и фунгицидные свойства известна с давних пор. На практике применяют как металлическое серебро, так и в ионном виде. Наиболее известная форма применения ионного серебра – нитрат серебра [175]. В настоящее время ведутся исследования свойств наноразмерных (или ультрадисперсных) частиц серебра, размер которых варьируется от 1 до 50 нм. Выделяют два

вида наноразмерных частиц: кластеры, то есть частицы упорядоченного строения с размером частиц от 1 до 10 нм, и наночастицы (ультрадисперсные) частицы, имеющие неупорядоченное строение с размером частиц от 10 до 50 нм.

Возможность регулирования жизнедеятельности микроорганизмов с применением наночастиц представляет перспективное научное направление. В связи с этим возникает необходимость подробного изучения действия наночастиц на микроорганизмы пищевых продуктов и оценки внешних факторов на характеристики наночастиц.

Многочисленные исследования бактерицидных свойств НЧС показывают резко выраженный их антибактериальный эффект [216, 219, 227, 228, 240, 264, 265], при этом отмечается, что активность НЧС в отношении грамотрицательных бактерий выше, чем к грамположительным бактериям [230, 255].

По мнению многих исследователей, активность НЧС зависит от формы и их дисперсности [17, 135, 229, 235]. Закономерность, чем меньше частицы, тем более выражена антибактериальная активность НЧС, прослеживается в работах как отечественных, так и зарубежных исследователей [187, 188, 196, 241]. При этом большинство работ посвящено исследованиям бактерицидных свойств НЧС, в меньшей мере рассматриваются фунгицидные свойства. Полученные результаты фунгицидной активности НЧС в ряде статей, показывают отсутствие достоверной закономерности [217, 241].

Для оценки свойств НЧС, в том числе антимикробной активности, необходимо знать механизм их антимикробного действия на живой организм. Продолжительное время велись дискуссии по вопросу механизма действия НЧС на микроорганизмы. Исследователи из университета Райса провели исследования влияния НЧС на микроорганизмы в аэробных и анаэробных условиях и установили, что НЧС, лишенные возможности образовывать ионы, образующиеся в результате окисления НЧС, являются безвредными для бактерий. На основании полученных данных было показано, что сами

НЧС в 7,5 тысяч раз менее токсичны для бактерий, чем ионы серебра, при этом в небольших концентрациях ионы серебра могут оказывать обратный эффект на бактерии, стимулировать их развитие. Таким образом, ионы серебра, образующиеся при окислении НЧС, проникают в клетки бактерий и приводят к их гибели [264].

Наночастицы серебра, как и любые содержащиеся в упаковке добавки, модификаторы, красители, наполнители и т.д. должны быть оценены с точки зрения безопасности [202, 213, 261]. В результате исследований проведенных многими учеными миграция НЧС, например, с поверхности полиэтиленовых контейнеров и пленок в среды, имитирующие пищевую продукцию, зависит от модельной среды (вода, спирт, кислота, жир), продолжительности контакта и температуры [250, 262].

Также на антимикробные свойства упаковочных материалов и миграционную способность составных компонентов влияет способ получения нанокompозитного материала. S. Sanches-Valdes и др. (2008) исследовали нанокompозитные многослойные материалы на основе полиэтилена, содержащие слой НЧС. Для получения нанокompозитных материалов использовали ламинирование, литье и распыление НЧС на поверхность полиэтилена, с последующей оценкой антимикробных свойств полученных пленок. Наилучшими антимикробными свойствами обладали материалы, с нанесенными НЧС на поверхность полиэтилена распылением, худшими – материалы, полученные методом ламинирования [246].

Помимо НЧС в качестве антимикробных агентов в упаковке применяют: диоксид титана, оксид цинка [199], оксид магния [253], оксид меди [195, 266], двуокись кремния [247] и их сочетание. Например, антимикробные свойства НЧС в отношении *E. coli* и *Bacillus cereus* значительно возрастают в сочетании с диоксидом титана [218].

Нанокompозитные полимерные пленки на основе полиэтилена низкой плотности, содержащие слой наноксидов цинка, характеризуются снижением деформационно-прочностных характеристик с увеличением содержания



нанокомпонента, при этом антимикробная активность материала возрастает [198].

Анализ литературных данных показывает, что одной из основных проблем порчи колбасных изделий является контаминация микроорганизмами. Основными инициаторами порчи колбасных изделий на всех стадиях процесса производства, хранения и реализации являются мицелиальные грибы, способные не только снижать качество готового продукта, но и продуцировать высокотоксичные вещества, опасные для здоровья человека.

Для обеспечения качества и безопасности колбасных изделий применяются различные технологические приемы и методы по обработке рабочих поверхностей производственного оборудования и помещений, вспомогательного инвентаря, сырья и т.д. Применяемые приемы и методы подразделяются на: физические, химические и биологические. Однако имеются ряд недостатков, связанных с использованием дорогостоящего оборудования, применением специальных методов контроля содержания химических добавок в составе продукта, адаптация микроорганизмов к воздействию фактору и т.д.

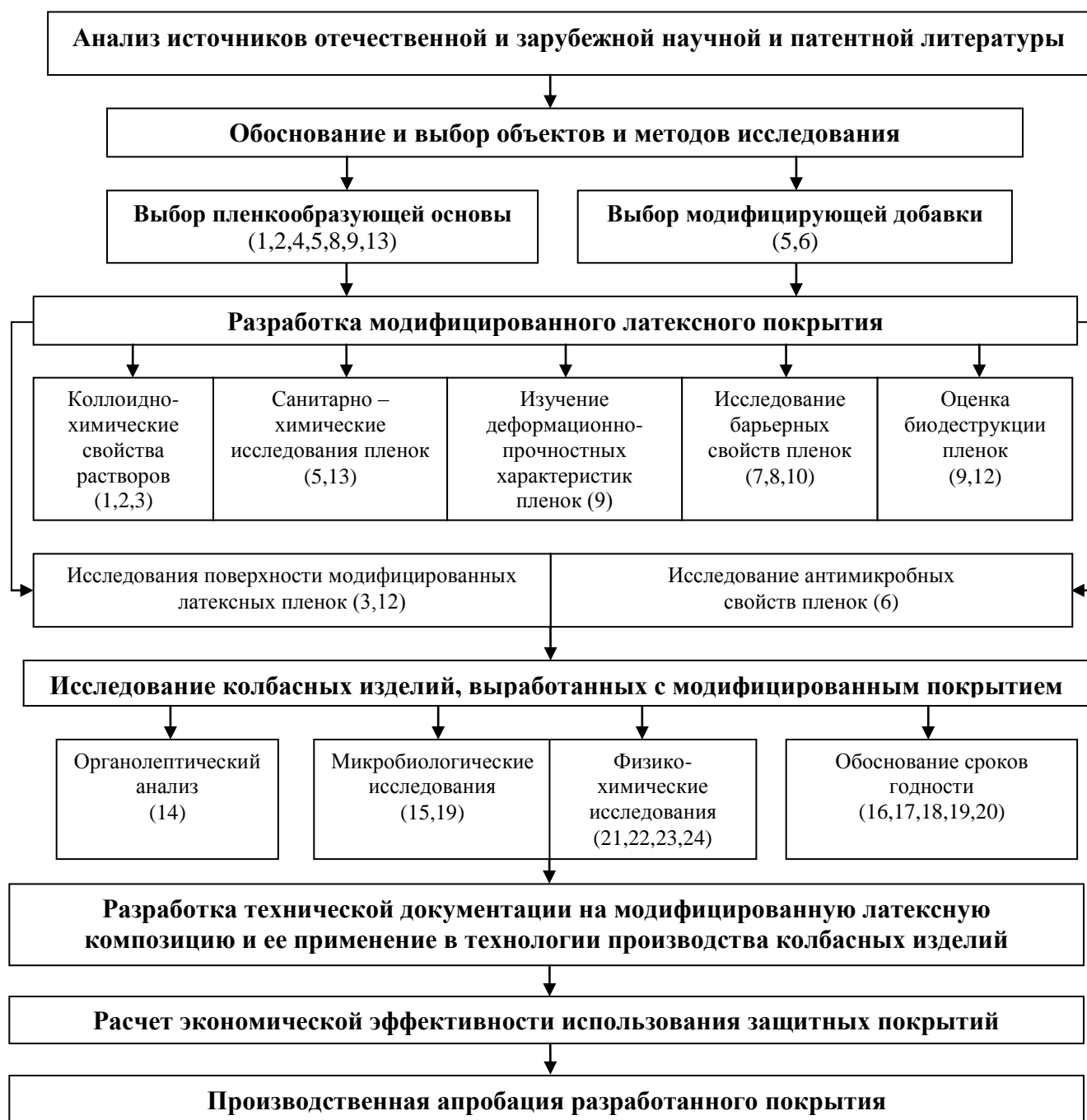
Одним из эффективных средств защиты, предупреждающих контаминацию микроорганизмами поверхности колбасных изделий, является упаковка. В настоящее время в пищевой промышленности особое внимание уделяется разработке пленок и покрытий, формируемых непосредственно на пищевых продуктах. Для придания покрытиям необходимых свойств, в частности антимикробных, в состав пленкообразующих композиций вводят специальные добавки различной природы. В качестве антимикробной добавки актуальным является использование различных форм серебра (ионная, металлическая). Широкое применение наносеребра связано с большим спектром антимикробного действия по отношению к различным микроорганизмам, в том числе поражающим пищевую продукцию.

## ГЛАВА 2 ОРГАНИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Организация эксперимента

Работа выполнена в ПНИЛ переработки, модификации и применения полимеров для отраслей промышленности, производящих продукты питания и на кафедре «Технологии и биотехнологии продуктов питания животного происхождения» ФГБОУ ВО МГУПП при поддержке 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".

Проведение исследований осуществлялось в соответствии со схемой, представленной на рисунке 2.



Определяемые показатели: 1 - условная вязкость; 2 – поверхностное натяжение; 3 – краевой угол смачивания; 4 – содержание сухого вещества; 5 – дисперсность, стабильность и распределение по размеру коллоидных частиц; 6 – антимикробные свойства; 7 – паропроницаемость; 8 – изменение массы образцов при контакте с водой; 9 – разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве; 10 – жиростойкость; 11 – микроструктура пленок; 12 – стойкость материала к воздействию плесневых грибов; 13 – санитарно-химические показатели пленок; 14 – органолептическая оценка; 15 – микробная обсемененность продукта; 16 – кислотное число жира; 17 - перекисное число жира; 18 – величина pH; 19 – микробиологические показатели (КМАФАнМ, БГКП, дрожжи, плесени, сульфитредуцирующие кластридии, сальмонеллы, *St. aureus*, *E. coli*, *L. monocytogenes*); 20 – обоснование сроков годности; 21 – массовая доля влаги; 22 – массовая доля белка; 23 – массовая доля жира; 24 – массовая доля хлористого натрия.

Рисунок 2 - Схема проведения исследований

## 2.2 Объекты исследования

Объектами исследования служили:

*Пленкообразующие дисперсные системы* (характеристики приведены в таблице 1):

- латексы на основе сополимера винилацетата и винилверсатата Terracol SL-320B, Terracol S-320B (далее по тексту SL-320B и S-320B соответственно) по ТУ 2294-013-51275167-2003 (производство «Кубань Полимер»);
- дисперсия сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом ПВАМД ДПМС 5035B (далее по тексту ДПМС 5035B) по ТУ 2241-011-47923137-2009 (производство «Nord-sintez», Санкт-Петербург);
- латексы на основе сополимера винилацетата и винилверсатата П 74 и П 92, выработанные по специальной технологии (производство «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 31785-2012;
- колбасы варено-копченые «Московская», выработанные по ГОСТ Р 55455-2013;
- 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.

Таблица 1 - Технические характеристики исследуемых дисперсных систем

п/п	Свойства	Значение				
		ДПМС 5035В	S- 320В	SL- 320В	П 74	П 92
1	Средний размер частиц, микрон	1,20 – 2,00	0,18	0,16	0,11	0,13
2	Вязкость по Брукфилду, мПа·с	6000- 25000	4200- 5500	4000- 5200	800- 4000	800- 4000
3	Содержание сухого вещества, не менее %	52±1	50±1	50±1	49±1	49±1
4	Массовая доля остаточного мономера, %	0,20	0,10	0,10	0,19	0,20
5	Значение рН*	4,0-6,0	4,5-6,0	4,5-6,0	4,5-6,0	4,5-6,0
6	Минимальная температура пленкообразования, °С	7	7-8	7-8	7	7
7	Стойкость к УФ излучению	формируемые покрытия стойки к УФ излучению				

Примечание - \* При хранении значение рН может изменяться в сторону уменьшения

## 2.3 Методы исследования

### 2.3.1 Методы исследования полимерных дисперсий и модифицирующих добавок

✓ Определение условной вязкости полимерных дисперсий и модифицированных латексных композиций проводили по ГОСТ 8420-74 [25].

✓ Определение поверхностного натяжения полимерных дисперсий и модифицированных композиций проводили методом отрыва кольца на тензиометре типа дю Нуи по ГОСТ 20216-74 [33].

✓ Определение содержания сухого вещества полимерных дисперсий проводили по ГОСТ 25709-83 [38].

✓ Определение краевого угла смачивания проводили на специальном приборе (рисунок 3), представляющем собой систему, состоящую из микроскопа, кюветы, в которую помещается образец испытываемого раствора или пленки, и источника света.

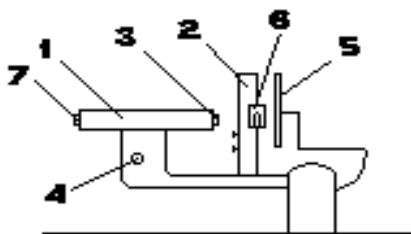


Рисунок 3 - Прибор по определению краевого угла смачивания: 1-микроскоп; 2-кювета; 3-объектив; 4-винт; 5-лимб; 6-столик; 7-окуляр.

На модельную поверхность (или пленку), помещенную на столик 6, внутри кюветы 2 наносили каплю исследуемого раствора (или воды). С помощью винта 4 тубус микроскопа 1 передвигали в горизонтальной плоскости для получения четкого изображения капли. На окуляре 7 проведены две взаимно перпендикулярные линии. Горизонталь перпендикуляра на окуляре 7 совмещали с основанием капли горизонтальным и вертикальным перемещением кюветы 2. С помощью этого перпендикуляра вращением окуляра 7 проводили касательную к основанию капли. Вращением лимба 5 добивались совмещения перпендикуляра окуляра с перпендикуляром лимба. Краевой угол смачивания определяем по показаниям лимба 5.

✓ Методом динамического лазерного светорассеяния (ДЛРС) исследовали стабильность, дисперсность и распределение по размерам частиц в исследуемых образцах полимерных дисперсий и модифицирующих коллоидных растворах. Предварительно проводили серию разбавлений, взятых для анализа образцов растворов, с последующим определением значений рН и отбором проб объемом от 0,7 до 3,0 мл. Пробы образцов

помещали в кювету прибора и проводили измерения при температуре  $24 \pm 1$  °С на анализаторе размеров частиц лазерный Nanotrac, модификации Zetatrac (фирмы «Microtrac Inc.», США), с помощью программного обеспечения Microtrac FLEX [233].

✓ Определение фунгицидной активности коллоидных растворов НЧС проводили методом дисков [59, 107] в отношении плесневых грибов рода *Penicillium*, выделенных с поверхности колбасных изделий и воздуха камер производственных помещений. В качестве тест – организмов использовали *P. brevicompactum* (ВКМ F – 4481), *P. commune* (ВКМ F – 4486), *P. polonicum* (ВКМ F – 4497), *P. nalgiovense* (ВКМ F – 4492).

Для исследований брали предварительно выращенную в пробирках со скошенным агаром культуру и готовили спорую суспензию грибов в концентрации  $1 \div 3 \times 10^6$  КОЕ/мл. Готовую спорую суспензию наносили шпателем на твердую питательную среду МПА или Maltax в чашках Петри. Стерильные диски диаметром 20 мм, пропитанные коллоидными растворами наночастиц серебра, выкладывали на газоны тестируемых грибов. Чашки инкубировали в термостате ТС-80М-2 при температуре  $28 \pm 1$  °С с фиксацией зоны подавления развития тест - организма миллиметровой линейкой на протяжении времени экспозиции. Повторность опыта составляла не менее 5.

✓ Определение антибактериальной активности коллоидных растворов НЧС проводили с помощью метода дисков в отношении условно-патогенных микроорганизмов, способствующих порче пищевых продуктов.

В качестве тест - организмов использовали штаммы коллекции Научно-исследовательского центра «Биотест»: *Staphylococcus aureus* 6538-P, *Bacillus coagulans* 429, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* M 17, а также дрожжеподобный гриб *Candida albicans*.

Тест - организмы выращивали в пробирках со скошенным питательным агаром в течение суток. Далее, культуру микроорганизмов суспендировали в физиологическом растворе до мутности 0,5 по стандарту McFarland ( $1,5 \times 10^8$  КОЕ/мл) и использовали в течение 15 минут. Питательные среды,

индивидуальные для каждого тест - организма, разливали в чашки Петри по 25 мл и после застывания проводили инокуляцию культуры на чашки в 3-х направлениях под углом 60°, каждый раз поворачивая чашку вокруг своей оси. В заключение делали несколько вращательных движений тампоном по краям агаровой пластинки. После чего раскладывали на поверхность агара с тест – организмом диски диаметром 20 мм, предварительно пропитанные коллоидными растворами НЧС. Посевы инкубировали в термостате ТС-80М-2 при температуре  $37\pm 1$  °С в течение суток.

Учет результатов проводили путем измерения диаметра зон подавления роста тест - культуры микроорганизмов миллиметровой линейкой.

✓ Получение опытных образцов пленок методом полива [232]. Приготовленный раствор полимерной дисперсии отфильтровывали и обезвоздушивали. Готовый раствор дисперсии полимера наносили на обезжиренную инертную поверхность с помощью фильеры. Сушку пленок проводили при температуре  $22\pm 2$  °С в течение суток до постоянной массы. Толщину готовых пленок определяли в соответствии с ГОСТ 17035-86 [32].

### ***2.3.2 Методы исследования полимерных покрытий***

✓ Определение паропроницаемости проводили гравиметрическим методом по ГОСТ 21472-81 [34].

✓ Определение стойкости к действию химических сред проводили по ГОСТ 12020-72 [30].

✓ Определение разрушающего напряжения и относительного удлинения плёнок проводили по ГОСТ 14236-81 [31].

✓ Исследования морфологии поверхности пленок проводили методом атомно – силовой микроскопии. Образцы вырезали диаметром не более 10 мм, закрепляли с помощью двухстороннего скотча на шестигранном магнитном держателе. Микроскопию проводили на сканирующем зондовом микроскопе «Solver Next» (NT-MDT, г. Зеленоград) в полуконтактном



режиме с использованием кантилевера CSG01/10, управление производили с помощью программы Nova Pх [98].

✓ Жиростойкость пленок оценивали в соответствии с методическими указаниями [76].

Сущность метода заключается в определении промежутка времени, прошедшего от начала нанесения жира или масла на поверхность исследуемого материала до его проникновения в поверхностные слои.

На поверхность образцов пленок наносили предварительно окрашенные (в качестве красителей использовали азокраситель Судан IV) модельные среды жира или масла. Через 0.5, 1, 3, 5, 10, 20 и 30 минут с помощью фильтровальной бумаги удаляли модельную среду с поверхности материалов. Визуально проводили оценку отсутствия окрашенного пятна на поверхности образцов пленок или его наличия, с фиксацией времени появления (через менее 30 с – нежиростойкие, от 30 до 120 с – слабожиростойкие, от 120 до 1800 с – среднежиростойкие, более 1800 с – жиростойкие).

✓ Определение антимикробных свойств пленок проводили методом дисков, с использованием тест - культур микроорганизмов, поражающих колбасные изделия. Ход и условия проведения исследований рассмотрены ранее.

✓ Стойкость материалов к воздействию плесневого гриба *Trichoderma viride Gt-3* исследовали в соответствии с ГОСТ 9.048-89, ГОСТ 9.049-91 [23, 24].

✓ Санитарно – химические исследования покрытий проводили в соответствии с Инструкцией №880, ГОСТ 22648-77, методическими указаниями и рекомендациями [35, 70, 72, 99, 102, 103].

*Органолептические исследования* водных вытяжек из покрытий проводили в соответствии с Инструкцией №880 [72].

*Определение бромлирующих веществ.* Для определения бромлирующих веществ в вытяжках из пленок предварительно получали

водные вытяжки из них. Время контакта пленки с модельной средой (дистиллированная вода) составляло 10 суток. Определение бромлирующих веществ проводили следующим образом. К 50 мл вытяжки приливали по 10 мл серной кислоты и добавляли бромид – броматной смеси. Оставляли в темном месте на 30 мин. По окончании времени вносили 1 г иодида калия и выдерживали еще 5 мин. По истечении времени пробы титровали раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания.

Результаты определения выражают в количестве прореагировавшего брома (X), в мг/л по следующей формуле:

$$X = ((V_1 - V_2)0.0799K \times 1000) \setminus V_3, \text{ где} \quad (1)$$

$V_1$  и  $V_2$  - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование контрольной пробы, и анализируемой вытяжки, мл;

$V_3$  – объем вытяжки, взятой для определения, мл;

K – поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора тиосульфата натрия точно 0,001н.

*Определение содержания формальдегида* в водных вытяжках из полимерных пленок проводили колориметрическим методом в соответствии с ГОСТ 22648-77 [35].

*Определение содержания винилацетата* в водных вытяжках из полимерных пленок проводили меркуриметрическим методом в соответствии с ГОСТ 22648-77 [35].

*Определение содержания ацетальдегида* в водных вытяжках из полимерных пленок проводили методом капиллярной газовой хроматографии в соответствии с МУК 4.1.3171-14 на газовом хроматографе «Хроматэк – Кристалл 5000» [104].

*Миграцию наночастиц серебра* в модельную среду оценивали следующими методами:

✓ Порядок и отбор проб для исследований полимерных материалов, содержащих наночастицы в своем составе, проводили в соответствии с методическими указаниями МР 1.2.2640-10 [100].

✓ Методом атомно-абсорбционной спектрометрии определяли концентрацию мигрировавших наночастиц серебра в модельную среду. Исследования проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «Спектр-5» [75].

✓ Методом динамического лазерного светорассеивания (ДЛРС) исследовали дисперсность и распределение по размерам мигрировавших из материала в модельную среду наночастиц серебра. Принцип исследований описан ранее.

✓ Методом атомно-силовой микроскопией проводили идентификацию мигрировавших наночастиц и распределение их по размерам [100]. Принцип исследований описан ранее.

✓ Экспертизу безопасности модифицированного покрытия оценивали по методическим указаниям [103].

Оценку миграции проводили с использованием модельных сред, характеризующих свойства упаковываемого продукта. Объем модельных сред составлял 1 см<sup>3</sup> раствора на 2 см<sup>2</sup> поверхности исследуемого образца. Время экспонирования составляло 10 суток (для материалов, контактирующих с продуктом более 2 суток) при комнатной температуре.

Расчет величины миграции наночастиц проводили по соотношению:

$$m = \frac{c}{V}, \text{ где} \quad (2)$$

$m$  – миграция (мг/дм<sup>3</sup>);

$c$  – количество наноматериала, обнаруженное в аликвоте объемом  $V$ .

Оценку риска, в результате воздействия на человека наноматериалами, контактирующими с пищевыми продуктами, производили расчетным методом [103].

Для расчета использовали следующую информацию:

- данные о величине миграции наноматериалов в модельные среды, соответствующие различным типам потребляемых продуктов;

- величины безразмерных коэффициентов  $f$ , представляющих собой доли продуктов данного типа, фасуемые в соответствующие виды упаковочных материалов (для полимерных покрытий, применяемых в производстве колбасных изделий  $f = 0,34$ );
- статистическая информация о среднелюдовом потреблении продуктов различных типов населения Российской Федерации.

Расчет оценочной экспозиции, дающей максимально возможную нагрузку наноматериалом на 1 человека в день, проводили по формуле:

$$\hat{E} = (1/365) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M c_i m_{ij} f_{ij}, \text{ где} \quad (3)$$

$\hat{E}$  - экспозиция наноматериалом в мг/день;

$c_i$  – годовое среднелюдовое потребление продукта  $i$ -го типа в ряду из  $N$  типов продуктов, выраженное в кг;

$m_{ij}$  – миграция наноматериала из  $j$ -го упаковочного материала в модельную среду, соответствующую продукту  $i$ -го типа, выраженная в мг/кг;

$f_{ij}$  – безразмерный коэффициент, показывающий долю продуктов  $i$ -го типа, заключаемый в  $j$ -ый упаковочный материал;

$N$  – общее число типов продуктов;

$M$  – общее число доступных упаковочных материалов.

Расчитанную величину суточной экспозиции сопоставляли с величиной допустимой суточной дозы (ДСД) наноматериала, выраженной в мг/день.

Оценка риска воздействия материалов, содержащих наночастицы и применяемые в упаковке, характеризуется коэффициентом опасности  $H$ , рассчитываемым по отношению уровня суточной экспозиции наноматериалом к допустимой суточной дозе:

$$H_{10} = \frac{0,1 \times \hat{E}}{\text{ДСД}} \quad H_{90} = \frac{0,9 \times \hat{E}}{\text{ДСД}}, \text{ где} \quad (4)$$

$H_{10}$  – коэффициент опасности, рассчитываемый из предположений, что при 10 % всей упаковки применяется обработка наноматериалами;

$H_{90}$  - коэффициент опасности, рассчитываемый из предположений, что при 90 % всей упаковки применяется обработка наноматериалами;

$\hat{E}$  - экспозиция наноматериалом в мг/день.

Если  $N_{90} < 1$ , использование данного вида наночастиц в упаковке признается безопасным и дополнительных мер по ее регуляции не требуется; если  $N_{10} < 1$ , а  $N_{90} > 1$  необходима разработка мер по ограничению использования наноматериала; если  $N_{10} > 1$ , упаковка данного типа должна быть признана опасной для использования в пищевой промышленности.

### ***2.3.3 Методы исследования колбасных изделий***

- ✓ Отбор проб для определения органолептических и химических показателей проводили по ГОСТ 9792-73 [26];
- ✓ Определение перекисного числа жира проводили в соответствии с ГОСТ Р 54346-2011 [51];
- ✓ Кислотное число жира определяли титриметрическим методом по ГОСТ Р 50457-92 [48];
- ✓ Определение концентрации водородных ионов (рН) – ГОСТ Р 51478-99 [50];
- ✓ Определение массовой доли влаги проводили в соответствии с ГОСТ 9793-74 [27];
- ✓ Органолептическую оценку колбас проводили в соответствии с ГОСТ 9959-91 [29];
- ✓ Определение массовой доли белка проводили фотометрическим методом по ГОСТ 25011-81 [37];
- ✓ Определение массовой доли жира определяли в соответствии с ГОСТ 23042-86 [36];
- ✓ Определение содержания хлористого натрия проводили аргентометрическим титрованием по методу Мора в соответствии с ГОСТ 9957-73 [28];

✓ Определение потерь массы готового продукта в процессе хранения проводили весовым методом, с точностью взвешивания до 0,01 г.

Расчет убыли массы проводили по формуле (5):

$$P = \frac{(m - m_i)}{m} \times 100 \%, \text{ где} \quad (5)$$

$m$  – масса продукта до начала хранения, г;

$m_i$  – масса продукта в течение  $i$ -ых суток, г.

✓ Определение микробной обсемененности поверхности колбас проводили методом «смывов» [59, 71]. С поверхности контрольных и опытных образцов колбас, с помощью предварительно смоченных, стерильных тампонов, проводили смывы. Полученные пробы высевали на селективную питательную среду МПА, культивирование проводили в термостате ТС-80М-2 при температуре  $37 \pm 1$  °С с последующей регистрацией выросших колоний микроорганизмов через 24 часа.

✓ Исследование микробиологических показателей безопасности проводили с использованием соответствующих методов анализа по ГОСТ Р 54354-2011 и методических указаний [52, 122]:

✓ Отбор и подготовку проб для микробиологических исследований проводили по ГОСТ Р 51448-99 [49];

✓ Выявление бактерий рода *Salmonella* в продукте проводили по ГОСТ 31659-2012 [40];

✓ Выявление бактерий и определение количества бактерий группы кишечных палочек проводили в соответствии с ГОСТ 31747-2012 [43];

✓ Определение количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов проводили в соответствии с ГОСТ Р 10444.15-94 [47];

- ✓ Определение дрожжей и плесневых грибов проводили в соответствии с ГОСТ 10444.12-2013 [46];
- ✓ Определение и выявление количества сульфитредуцирующих клостридий проводили по ГОСТ 29185-91 [39];
- ✓ Выявление и определение количества презумптивных бактерий *Escherichia coli* проводили по ГОСТ 31708-2012 [41];
- ✓ Выявление и определение количества коагулазоположительных стафилококков и *Staphylococcus aureus* проводили в соответствии с ГОСТ 31746-2012 [42];
- ✓ Выявление и определение бактерий *Listeria monocytogenes* проводили по ГОСТ 32031-2012 [45].

### ГЛАВА 3

## ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ОСНОВ

В соответствии с поставленными задачами и целью, первым этапом представленной работы являлся выбор пленкообразующей основы из водных дисперсий полимеров. Водные дисперсии полимеров имеют широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве покрытий, пленкообразователей и связующих [5, 68, 136, 148, 157, 158]. Широкое применение связано с разнообразным составом производимых дисперсий полимеров. Применение их в той или иной области обусловлено составом дисперсий.

В настоящее время водных дисперсий, допущенных к контакту с пищевыми продуктами, существует небольшое количество, в частности, дисперсии на основе сополимеров винилацетата [5]. Существующая технология производства сополимера винилацетата с другими мономерами (дибутилмалеинатом, винилверсататом) позволяет получать водные дисперсии полимеров, образующих пленки с пониженной миграцией остаточного мономера [173], что расширяет область их применения, в том числе и в пищевой промышленности в качестве покрытий.

В связи с этим в качестве объектов исследования были выбраны: латексы на основе сополимера винилацетата и винилверсатата марок П 74, П 92, SL-320В, S-320В и дисперсия сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом марки ДПМС 5035В.

Для получения покрытий со стабильными показателями необходимо, чтобы полимерная дисперсия обладала определенными коллоидно-химическими свойствами.



### **3.1 Исследование коллоидно-химических показателей водных дисперсий полимеров**

При исследовании коллоидно-химических свойств полимерных дисперсий большое внимание уделяется изучению концентрации сухого вещества, вязкости, показателю рН, поверхностного натяжения, размеру частиц дисперсной фазы и т.д.

Способность водных дисперсий формировать равномерные покрытия на различных поверхностях зависит от значений концентрации сухого вещества, вязкости и показателя поверхностного натяжения, характеризующих смачиваемость покрываемой поверхности. Особенностью полимерных дисперсий является сравнительно низкая вязкость при высоком содержании сухих веществ в системе. Исходное содержание сухого остатка в исследуемых образцах полимерных дисперсий представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание сухого вещества в исходных образцах дисперсий

сухой остаток, %	марки полимерных дисперсий				
	ДПМС 5035В	S-320В	SL-320В	П 74	П 92
	53,0±0,5	50,0±0,5	50,0±0,5	49,0±0,5	49,0±0,5

Исследования зависимости вязкости от содержания сухих веществ в полимерных дисперсиях (рисунок 4) показали, что дисперсии сополимера винилацетата с винилверсататом (SL-320В, S-320В, П 74, П 92) менее вязкие, по сравнению с дисперсией сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом (ДПМС 5035В), при одинаковом содержании сухих веществ.

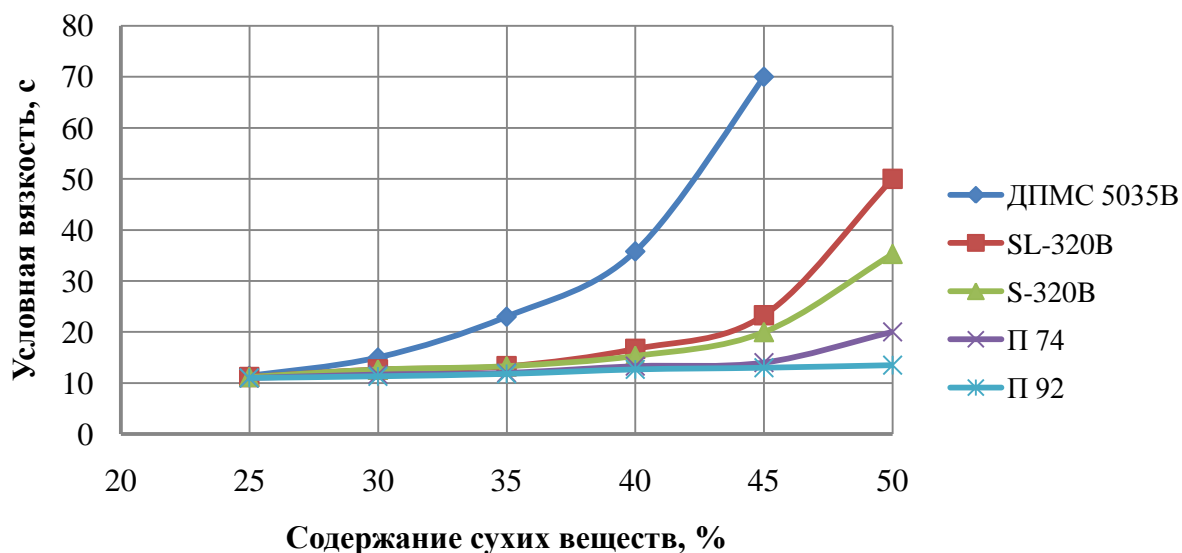


Рисунок 4 - Изменение вязкости в зависимости от содержания сухих веществ в полимерных дисперсиях

Для дисперсий ДПМС 5035В характерно резкое изменение вязкости при разведении, от 50 % до 25 %, для дисперсий марок SL-320В и S-320В характерно изменение вязкости в области от 50 % до 35 % содержания сухих веществ в системе, от 35 % до 25 % изменение вязкости происходит незначительно, для дисперсий марок П 74 и П 92 наблюдалось незначительное изменение вязкости при разбавлении от 50 % до 25 %.

Одним из характерных признаков, определяющих реологические, оптические и другие свойства дисперсий полимеров, является размер частиц дисперсной фазы. Синтетические латексы (дисперсии полимеров) относятся к полидисперсным системам с размером частиц дисперсной фазы от сотых долей до нескольких микрометров. Для частиц синтетических латексов свойственна однородность по размерам и сравнительно небольшой размер частиц, по сравнению с натуральным [7].

Методом динамического лазерного светорассеивания (ДЛРС) определяли степень дисперсности частиц и распределение их по размерам. Метод заключается в измерении фотоэлектрическим методом интенсивностей прямого и рассеянного пучков света, проходящего через

кювету с дисперсией полимеров [145]. На рисунках 5-7 представлены гистограммы усредненного распределения частиц по размерам исследуемых марок водных дисперсий полимеров.

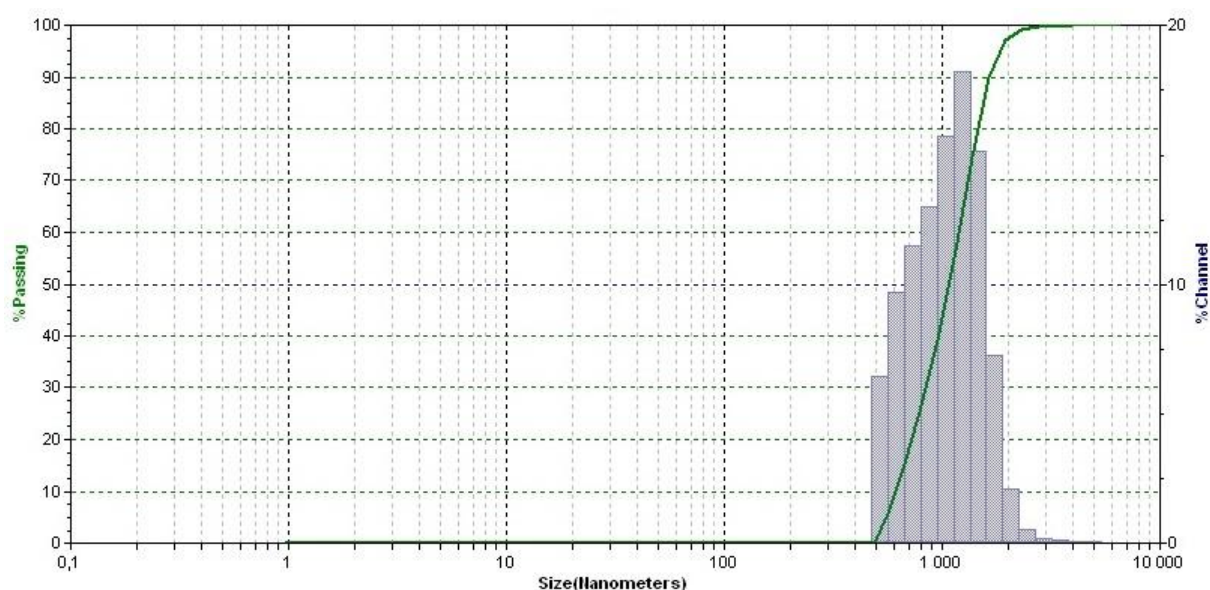


Рисунок 5 – Гистограмма усредненного распределения частиц по размерам в дисперсии марки ДПМС 5035В

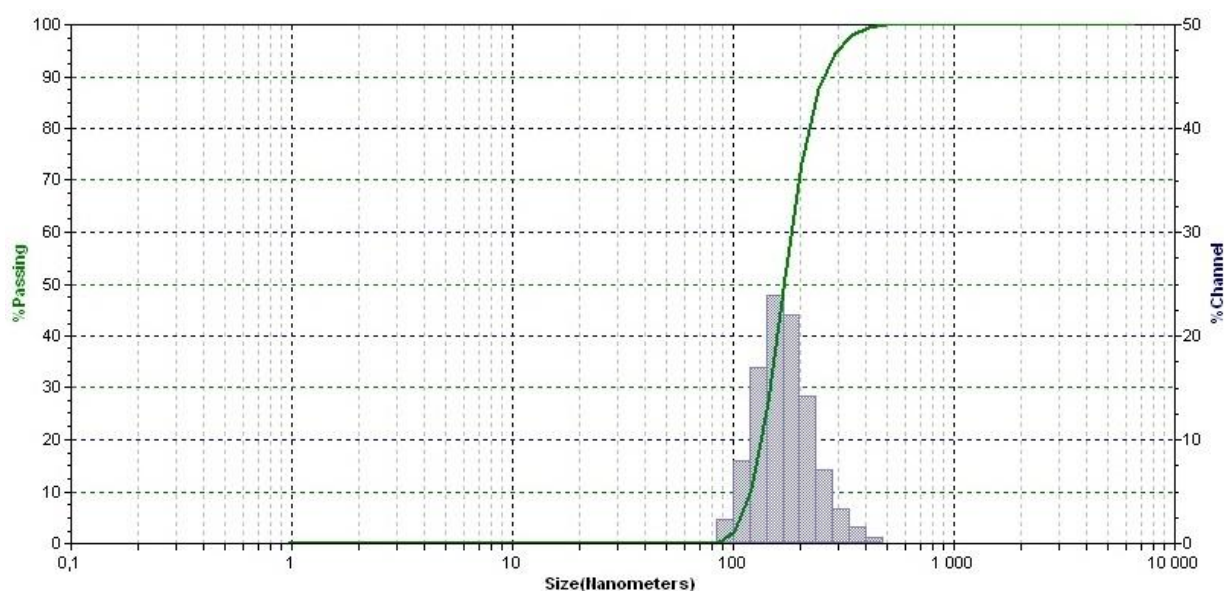


Рисунок 6 – Гистограмма усредненного распределения частиц по размерам в дисперсиях марок SL-320В и S-320В

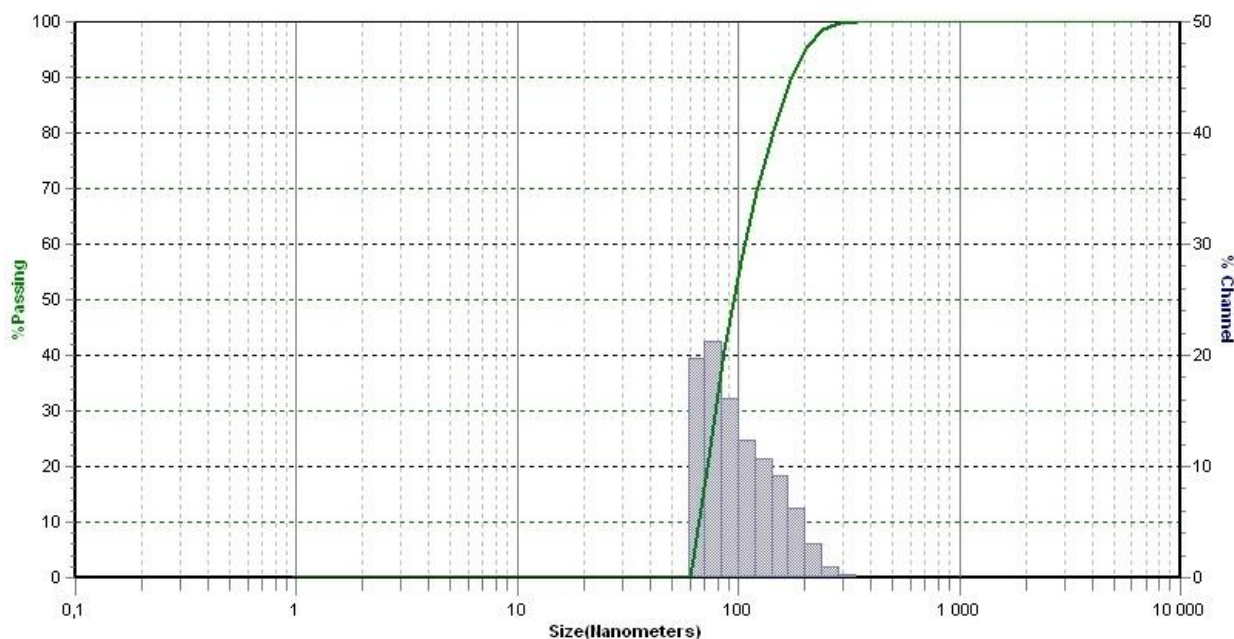


Рисунок 7 – Гистограмма усредненного распределения частиц по размерам в дисперсиях марок П 74 и П 92

В результате исследований получили, что дисперсия марки ДПМС 5035В имеет среднее значение размера частиц от 0,80 до 1,80 микрон (800-1800 нм), а дисперсии марок SL-320В и S-320В – от 0,10 до 0,30 микрон (100-300 нм), марок П 74 и П 92 – от 0,07 до 0,20 микрон (70-200 нм).

Согласно литературным данным при равных объемных долях полимера вязкость полимерных дисперсий тем ниже, чем крупнее и шире их распределение по размерам [88], что подтверждается полученными данными. Дисперсии марок П 74 и П 92 при равных концентрациях с марками SL-320В и S-320В имеют более низкие показатели вязкости (рисунок 4) при более широком распределении частиц по размерам. Отличительная особенность поведения дисперсии марки ДПМС 5035В может быть связана с технологией получения дисперсии и морфологией (структурой) полимерных глобул.

Показатель поверхностного натяжения позволяет оценить способность полимерных дисперсий формировать покрытия на поверхности различной природы, результаты исследования представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Поверхностное натяжение полимерных дисперсий

Поверхностное натяжение при 25 °С, мН/м	марки полимерных дисперсий				
	ДПМС 5035В	S-320В	SL-320В	П 74	П 92
	58-60	44-46	44-46	41-43	40-42

Показатель поверхностного натяжения характеризует смачиваемость полимерной дисперсией поверхности. Согласно уравнению Юнга следует, что чем меньше поверхностное натяжение на границе жидкость-газовая среда (при условии, что при контакте пленкообразователя с твердым телом (продукт) система «газовая среда-жидкость-твердое тело» находится в равновесии), тем смачиваемость лучше. Согласно полученным данным дисперсии на основе сополимера винилацетата с винилверсататом (SL-320В, S-320В, П 74, П 92) имеют поверхностное натяжение ниже, чем дисперсия на основе сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом (ДПМС 5035В), а, следовательно, и лучше будут смачивать и распределяться на поверхности, способствуя получению более равномерных покрытий.

Из исследуемых марок дисперсий полимеров с различным содержанием сухих веществ были получены пленки методом свободного полива на инертную подложку. В процессе пленкообразования проводили визуальную оценку формируемых покрытий и скорости (время) формирования. В результате исследований 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. Для дальнейших

исследований были взяты пленки, полученные из дисперсий с рекомендуемым содержанием сухих веществ.

### ***3.2 Санитарно-химические исследования пленок***

Полимерные материалы, вступающие в контакт с пищевыми продуктами, не должны оказывать негативное влияние на их качество и безопасность [5, 54, 173]. Установление возможности использования полимерных покрытий при производстве и хранении пищевых продуктов определяется на основании санитарно-химических исследований. Они устанавливают соответствие требованиям и включают следующие исследования: оценка исследуемых образцов (цвет, состояние наружной и внутренней поверхности, запах образца); органолептические и химические исследования вытяжек из образцов пленок. Данные исследования позволяют получить информацию о возможной миграции веществ в контактирующие с полимерными пленками модельные среды (продукт), об их количестве и безопасности [167].

Первостепенно проводили визуальную оценку цвета, состояния поверхности исследуемых пленок и их запаха. Полученные результаты удовлетворяют предъявляемым требованиям Инструкции № 880: поверхность образцов гладкая, без посторонних включений, шероховатостей. Пленки, полученные из дисперсии марки ДПМС 5035В были более прозрачными и блестящими, по сравнению с образцами пленок, полученных из дисперсий марок SL-320В, S-320В, П 74 и П 92.

В связи с тем, что материал, контактирующий с пищевым продуктом, не должен изменять его свойства, проводили органолептические исследования вытяжек (модельной среды, имитирующей пищевой продукт), полученных из исследуемых материалов.

Исследования проводили в соответствии с установленными методиками (Инструкция № 880, ГОСТ 22648-77), с учетом свойств

пищевого продукта, предназначенного для контакта с покрытием [35, 72]. Продолжительность контакта покрытия с модельной средой устанавливали, исходя из предполагаемого времени контакта пищевого продукта с покрытием (10 суток при температуре  $22\pm 1$  °С) [72]. Полученные данные (таблица 4) показали, что вытяжки из пленок марок П 74 и П 92 обладают запахом интенсивностью свыше одного балла, что не допустимо для материалов, вступающих в контакт с пищевыми продуктами, следовательно, дальнейшее исследование этих пленок является нецелесообразным.

Таблица 4 – 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

Образцы пленок остальных марок имели удовлетворительные органолептические показатели.

Следующим этапом исследований было определение в водных вытяжках бромлирующихся веществ (таблица 5), которые характеризуют миграцию из полимерного материала в модельную среду веществ, способных присоединять бром.

Таблица 5 – Содержание бромлирующихся веществ в водных вытяжках из полимерных пленок

Марки дисперсий	ДПМС 5035В	SL-320В	S-320В
Бромлирующиеся вещества, мг/л	1,04±0,10	12,71±0,10	11,28±0,10

Полученные данные свидетельствуют о том, что общее количество бромлирующихся веществ, выделившихся из пленок, полученных из

дисперсии марки ДПМС 5035В, составляет  $1,04 \pm 0,10$  мг/л, а из пленок, полученных из дисперсий марок SL-320В и S-320В – свыше 10,00 мг/л, что является нежелательным согласно методическим рекомендациям по санитарно-химическому анализу. Полученная низкая миграция низкомолекулярных веществ из пленок на основе сополимерной дисперсии винилацетата с дибутилмалеинатом подтверждается литературными данными, а перешедшие вещества не представляют токсической опасности [173].

ТР ТС 005/2011 устанавливает показатели безопасности и нормативы веществ, выделяющихся из упаковки, контактирующей с пищевой продукцией [139]. Для материалов и покрытий на основе винилацетата нормируемыми показателями являются: винилацетат, формальдегид, ацетальдегид, гексан, гептан. В связи с этим проводили исследования по определению наличия нормируемых веществ в полученных водных вытяжках.

В результате исследований установлено, что миграция химических веществ из исследуемых материалов не превышает предельно допустимых концентраций (таблица 6).

Таблица 6 – Показатели безопасности и нормативы веществ, выделившиеся из исследуемых полимерных пленок

Нормируемый показатель	Норма по ТР ТС 005/2011		Результаты исследований		
	ДКМ, мг/л	ПДК, мг/л	ДПМС 5035В	SL-320В	S-320В
винилацетат	–	0,200	<0,050	<0,050	<0,050
формальдегид	0,100	–	н/о	н/о	н/о
ацетальдегид	–	0,200	<0,005	<0,005	<0,005

Примечание – «н/о» - не обнаружено



### 3.3 Исследование деформационно-прочностных и сорбционных характеристик пленок

Использование покрытий из дисперсий полимеров определяется не только соответствием санитарно-химическим показателям, но способностью покрытия обеспечивать защитную функцию от воздействия окружающей среды.

Для практического применения упаковки (полимерного покрытия) важным свойством является устойчивость к действию различного рода растворителей, в частности к воде. При продолжительном взаимодействии полимерной пленки с водой может происходить набухание или растворение материала в воде (рисунок 8).

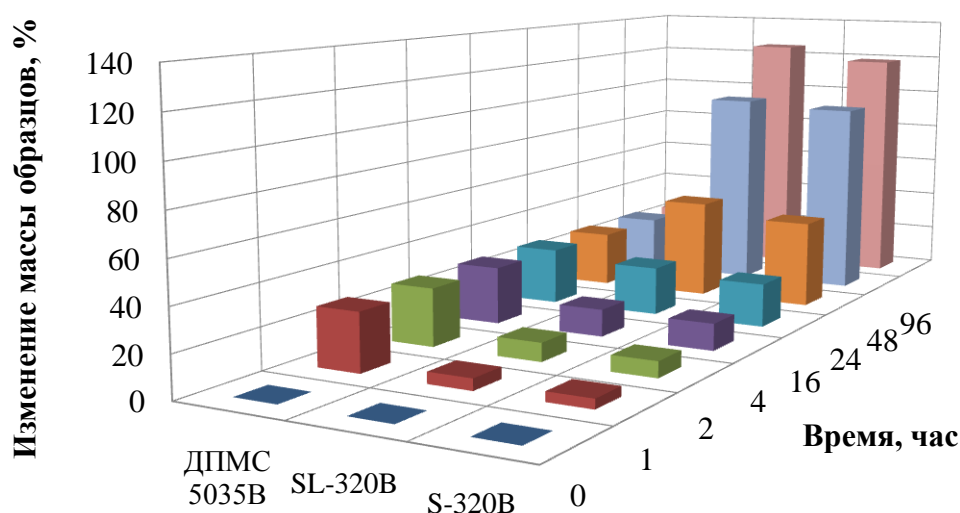


Рисунок 8 - Кинетика набухания исследуемых пленок в воде

Кинетика набухания характеризуется зависимостью степени набухания от времени при данной активности растворителя (воды). Из полученных данных видно, что для пленок из дисперсий марки ДПМС 5035В характерно быстрое набухание в течение первых 30 минут, далее увеличение времени контакта растворителя с пленкой до 4-х суток (96 часов) не приводило к увеличению его массы. Для пленок, полученных из дисперсий марок SL-

320В и S-320В, наблюдали постепенное увеличение массы полимера на протяжении 4-х суток. Среднее значение степени набухания для первого типа дисперсии составлял  $27\pm 1$  %, для второго –  $120\pm 2$  %. В связи с тем, что при набухании пленок увеличивается их проницаемость, использование покрытий с высоким показателем водопоглощения является нежелательным, для продуктов с влажностью свыше 15 %.

При эксплуатации покрытий важными показателями являются деформационно-прочностные характеристики. Полимерные покрытия, предназначенные для нанесения на пищевые продукты, должны быть не только достаточно прочными, но и эластичными, это связано с тем, что многим продуктам свойственно в процессе хранения изменять форму за счет потери влаги. Графическая зависимость деформационно-прочностных свойств исследуемых пленок представлена на рисунке 9.

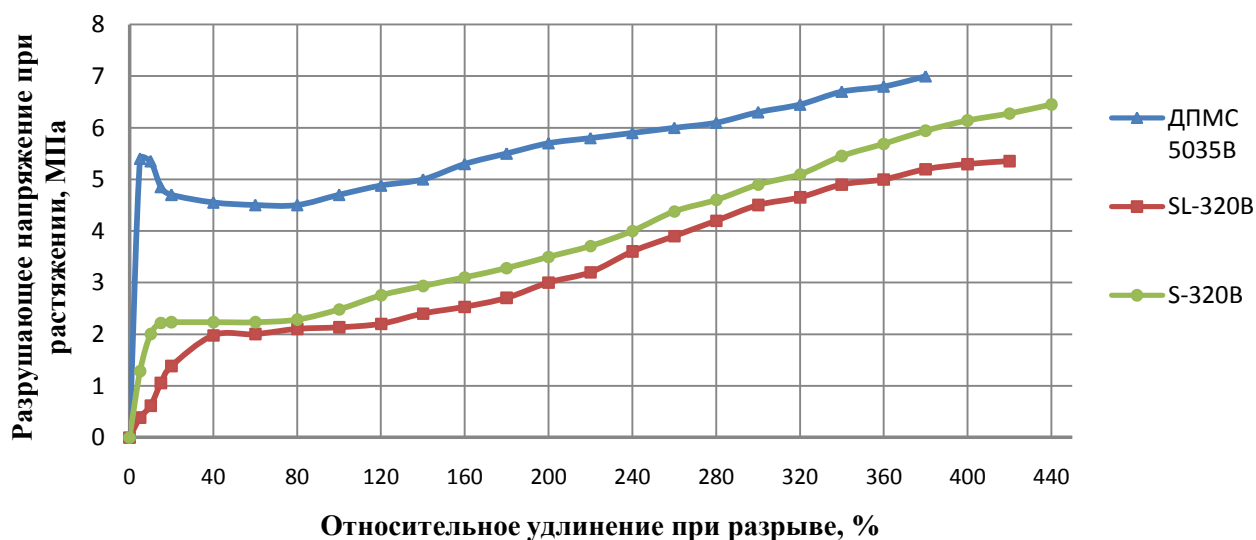


Рисунок 9 - Кривые растяжения исследуемых пленок

Полученные данные свидетельствуют, что пленки на основе винилацетата с дибутилмалеинатом (ДПМС 5035В) проявляют лучшие прочностные характеристики, чем пленки на основе винилацетата с винилверсататом (SL-320В, S-320В), при сравнительно одинаковом относительном удлинении при разрыве.

Таким образом, исследованы водные дисперсии сополимеров винилацетата с винилверсататом марок SL-320B и S-320B, П 74 и П 92, и винилацетата с дибутилмалеинатом марки ДПМС 5035B и:

- изучены их коллоидно-химические свойства и установлены оптимальные концентрации сухих веществ в полимерных дисперсиях для обеспечения образования равномерного покрытия на продукте, для ДПМС 5035B – 35-40 % , 40-45 % - для SL-320B и S-320B, 45-50 % - для П 74 и П 92;

- исследованы санитарно-химические показатели пленок и установлено, что пленки на основе сополимера винилацетата с винилверсататом марок П 74 и П 92 не соответствуют санитарно-химическим нормам, предъявляемым к материалам, контактирующим с пищевыми продуктами; пленки, полученные из марок SL-320B и S-320B и ДПМС 5035B имеют показатели, удовлетворяющие предъявляемым нормам;

- установлено, что пленки, полученные из дисперсий винилацетата с винилверсататом марок SL-320B и S-320B, обладают более низкими прочностными показателями, чем пленки, полученные из дисперсий винилацетата с дибутилмалеинатом марки ДПМС 5035B. При этом сорбционные свойства проявляются лучше у пленок, полученных из первого типа дисперсий;

- на основании 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 5035B, с рабочей концентрацией сухих веществ в полимерной дисперсии не менее 35 %.

## ГЛАВА 4

### ОЦЕНКА АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Актуальной задачей современной пищевой промышленности является разработка безопасных и эффективных способов защиты поверхности продуктов питания от контаминантов в процессе хранения [152]. По статистике самыми распространенными возбудителями порчи пищевых продуктов, в частности мясной продукции, являются мицелиальные грибы [73, 83, 85, 118, 134, 147, 186], они ухудшают вкусовые качества продукта, вызывают изменение белков и жиров, а также способствуют развитию болезнетворных бактерий [177, 178].

Для защиты поверхности колбас применяют различные химические вещества [73, 83, 86, 109], обладающие избирательным действием по отношению к микроорганизмам, или смеси этих веществ, обеспечивающие комплексное воздействие на микрофлору порчи. Однако в ряде случаев они теряют свои защитные свойства, что объясняется адаптацией микроорганизмов к этим веществам.

В этой связи важнейшей практической задачей при выборе антимикробной добавки является оценка ее антибактериальной и фунгицидной активности в отношении основных контаминантов колбасных изделий. Одним из многообещающих направлений при разработке антимикробных препаратов является использование достижений нанотехнологии.

Целью данного этапа работы явилось оценка *in vitro* фунгицидной и антибактериальной активности модифицирующих добавок, на основе наночастиц серебра (НЧС).

Из литературных данных известно, что НЧС обладают широким спектром антимикробного действия [60, 175, 201, 252]. В данной работе использовали 3 типа НЧС: коллоидные растворы наночастиц серебра AgG-1

и AgG-2, полученные различными синтезами, с применением в качестве стабилизатора гуммиарабика, и коммерчески выпускаемый препарат концентрат коллоидных наночастиц серебра Agбион - 2.

#### ***4.1 Изучение стабильности и дисперсности коллоидных растворов наночастиц серебра***

По мнению исследователей активность НЧС зависит не только от концентрации наночастиц, но и от их дисперсности. Чем меньше размер частиц, тем больше удельная поверхность раздела фаз и, следовательно, сравнительная концентрация активного серебра [135, 244, 249]. В связи с этим, методом динамического лазерного света рассеяния определяли исходный размер НЧС в коллоидных растворах. Распределения по размерам НЧС в исследуемых растворах представлены на рисунках 10 и 11.

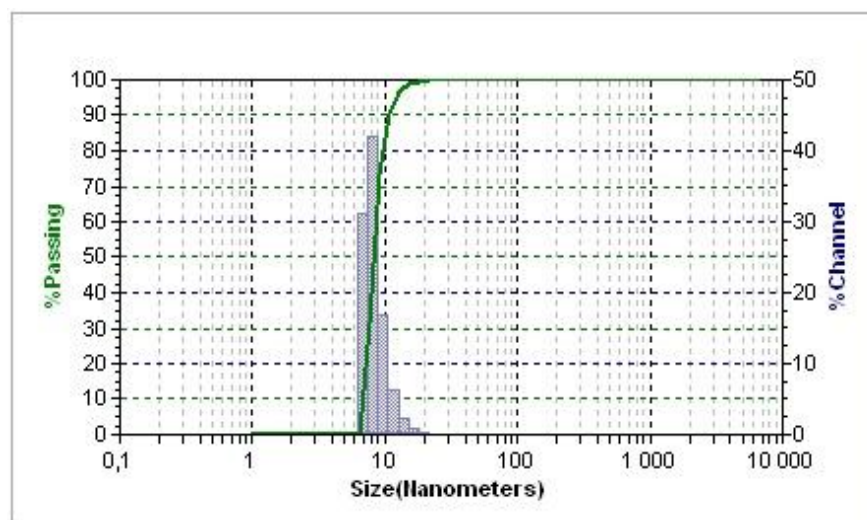


Рисунок 10 – Гистограмма распределения наночастиц серебра в коллоидном растворе Agбион-2

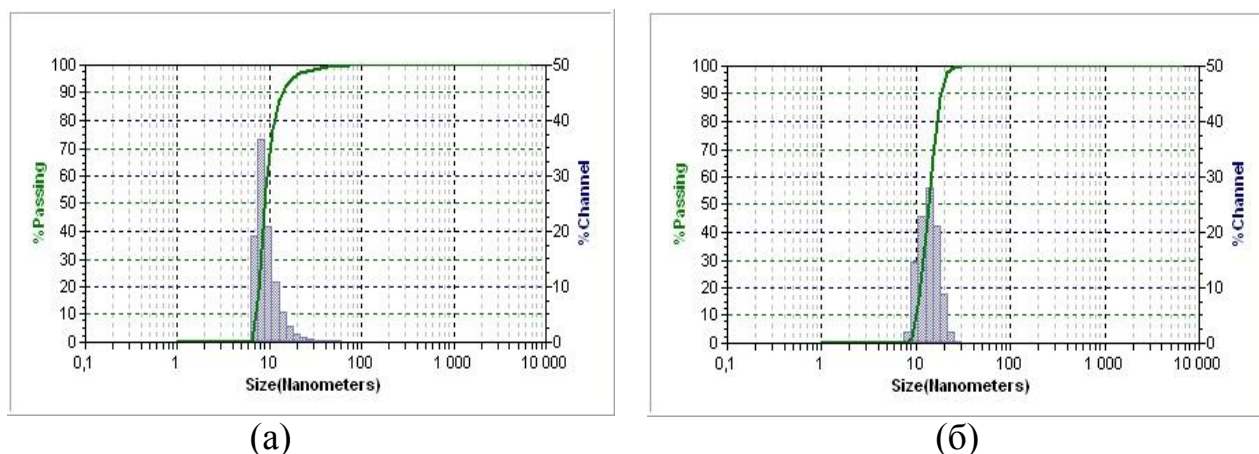


Рисунок 11 - Гистограммы распределения наночастиц серебра в коллоидных растворах AgG-1(а) и AgG-2(б)

Установлено, что средний размер НЧС в коллоидном растворе Agбион-2 составляет от 7 до 10 нм, в растворе AgG-1 – от 7 до 14 нм, AgG-2 – от 9 до 18 нм [166].

Способность наночастиц длительное время сохранять свою дисперсность обеспечивается стабилизаторами. Агрегативную устойчивость коллоидных растворов оценивали по величине электрокинетического потенциала ( $\zeta$  - потенциала). Полученные данные представлены в таблице 7. Таблица 7 – Значения  $\zeta$  - потенциала коллоидных растворов наночастиц серебра

	Коллоидные растворы наночастиц серебра		
	Agбион - 2	AgG - 1	AgG - 2
$\zeta$ – потенциал, мВ	- 76,67±4,38	- 27,58±3,64	- 25,90±4,41

Как правило, устойчивость систем тем выше, чем больше абсолютное значение  $\zeta$  – потенциала [223]. Коллоидные растворы являются агрегативно неустойчивыми, если значение  $\zeta$  – потенциала  $0 \pm 30$  мВ, и устойчивыми при величине  $\zeta$  – потенциала более  $\pm 30$  мВ [223]. Из полученных данных видно, что более устойчивым является коллоидный раствор Agбион-2, а коллоидные растворы AgG-1 и AgG-2 имеют показатели в 2,5 раза ниже. Данный фактор необходимо учитывать при введении коллоидного раствора наночастиц в

пленкообразующую основу. При составлении композиций состоящих из двух и более коллоидных систем (полимерной дисперсии и коллоидного раствора НЧС), необходимо учитывать их агрегативную устойчивость, так как смешение компонентов может привести к астабилизации как полимерной основы (как следствие – коагуляция дисперсной фазы, утрата способности к пленкообразованию), так и модификатора (как следствие – агрегация НЧС и изменение их специфических свойств).

#### ***4.2 Исследование фунгицидной активности коллоидных растворов наночастиц серебра***

Анализ литературных данных показал, что основными контаминантами колбасной продукции преимущественно являются мицелиальные грибы рода *Penicillium* [73, 85].

В этой связи для проведения дальнейших исследований в качестве тест - организмов были использованы штаммы плесневых грибов *P. brevicompactum* F – 4481, *P. commune* F – 4486, *P. polonicum* F – 4497, *P. nalgiovense* F – 4492, выделенные с поверхности мясной продукции.

Антимикробный эффект НЧС связан с выделением ионов серебра, образующихся в результате окисления наночастиц, которые проникают в клетки бактерий и приводят к их гибели [263]. В связи с этим проводили параллельные исследования влияния ионов и НЧС на выбранные штаммы плесневых грибов. Источником ионов служил раствор азотнокислого серебра. При проведении исследований концентрация всех коллоидных растворов составляла 0,1 г/л.

Исследования проводили методом дисков. Фунгицидную активность оценивали визуально по степени развития тест – организмов на поверхности дисков с исследуемым коллоидным раствором НЧС, по отношению к контролю (в качестве контроля использовали стерильные диски, смоченные в

дистиллированной воде), а также путем определения зоны подавления роста тест – организма [166].

Результаты исследований фунгицидной активности растворов НЧС в отношении штаммов плесневых грибов *P. commune* F – 4486, *P. brevicompactum* F – 4481, *P. polonicum* F – 4497, *P. nalgiovense* F – 4492 представлены на рисунках 12-15 при экспозиции в течение 48 ч.



(А) (Б) (В) (Г) (Д)

Рисунок 12 – Фунгицидная активность растворов Агбион-2 (Б), ионов серебра (В), АгG-1 (Г), АгG-2 (Д) и контроля (А) в отношении штамма

*P. commune* F – 4486

Полученные результаты показывают, что при визуальной оценке роста тест – организма в течение первых суток наблюдалась видимая зона ингибирования при исследовании коллоидного раствора Агбион-2 и раствора ионов серебра. Увеличение времени экспозиции до 5 суток приводило к сохранению зоны ингибирования при исследовании раствора Агбион-2 и ее уменьшению в случае использования раствора ионов серебра. При исследовании коллоидных растворов АгG-1 и АгG-2 на протяжении всего времени исследования наблюдали отсутствие зоны ингибирования, при этом развитие гриба не происходило на поверхности дисков, по сравнению с контролем.



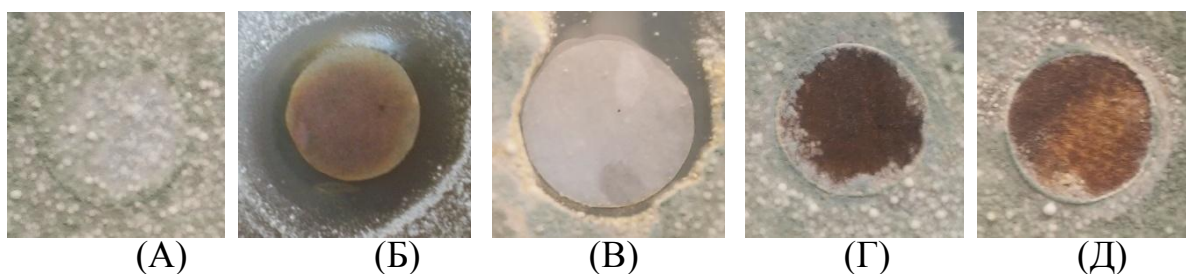


Рисунок 13 – Фунгицидная активность растворов Агбион-2 (Б), ионов серебра (В), AgG-1 (Г), AgG-2 (Д) и контроля (А) в отношении штамма *P. brevicompactum F – 4481*

Выявлено, что коллоидный раствор Агбион-2 обладает фунгицидным действием в отношении данного тест - организма. При визуальной оценке наблюдали не только выраженную зону ингибирования, но и задержку развития гриба. При оценке активности растворов ионов серебра наблюдали аналогичный эффект, как и в предыдущем исследовании, зона ингибирования уменьшалась с увеличением времени экспозиции. При исследовании коллоидных растворов AgG-1 и AgG-2 в течение первых 36 часов наблюдалось отсутствие роста тест – организма на поверхности дисков с исследуемыми растворами, при дальнейшем исследовании происходил сплошной рост культуры на поверхности дисков.

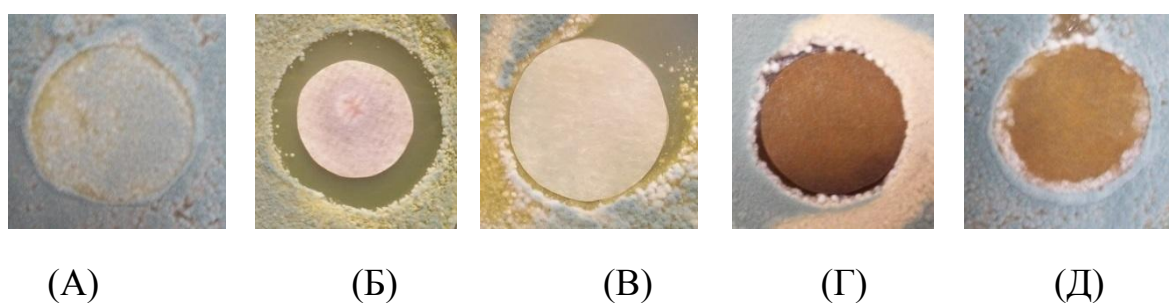


Рисунок 14 – Фунгицидная активность растворов Агбион-2 (Б), ионов серебра (В), AgG-1 (Г), AgG-2 (Д) и контроля (А) в отношении штамма *P. polonicum F – 4497*

На основании визуальной оценки установили, что фунгицидной активностью обладает раствор Агбион-2. При исследовании наблюдалась выраженная зона ингибирования на протяжении всего исследования. Растворы ионов серебра и AgG-1 оказывают статическое действие на данный

тест - организм. Коллоидный раствор наночастиц AgG-2 проявляет фунгистатический эффект только в первые 24 часа. При исследовании всех растворов НЧС наблюдалось изменение окраски штамма в местах контакта диска с культурой.



(А)

(Б)

(В)

(Г)

(Д)

Рисунок 15 – Фунгицидная активность растворов Agбион-2 (Б), ионов серебра (В), AgG-1 (Г), AgG-2 (Д) и контроля (А) в отношении штамма

*P. nalgiovense F – 4492*

Установлено, что выраженной фунгицидной активностью обладают растворы Agбион-2 и ионы серебра. При исследовании раствора AgG-1 наблюдалось отсутствие развития колоний на поверхности дисков, раствор AgG-2 не обладает фунгицидной активностью по отношению к данному штамму.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что выраженной фунгицидной активностью к выбранным тест - организмам обладает коллоидный раствор НЧС Agбион-2 и раствор ионов серебра (рисунок 16). Коллоидные растворы AgG-1 и AgG-2 оказывают избирательное статическое действие по отношению к выбранным тест-штаммам.

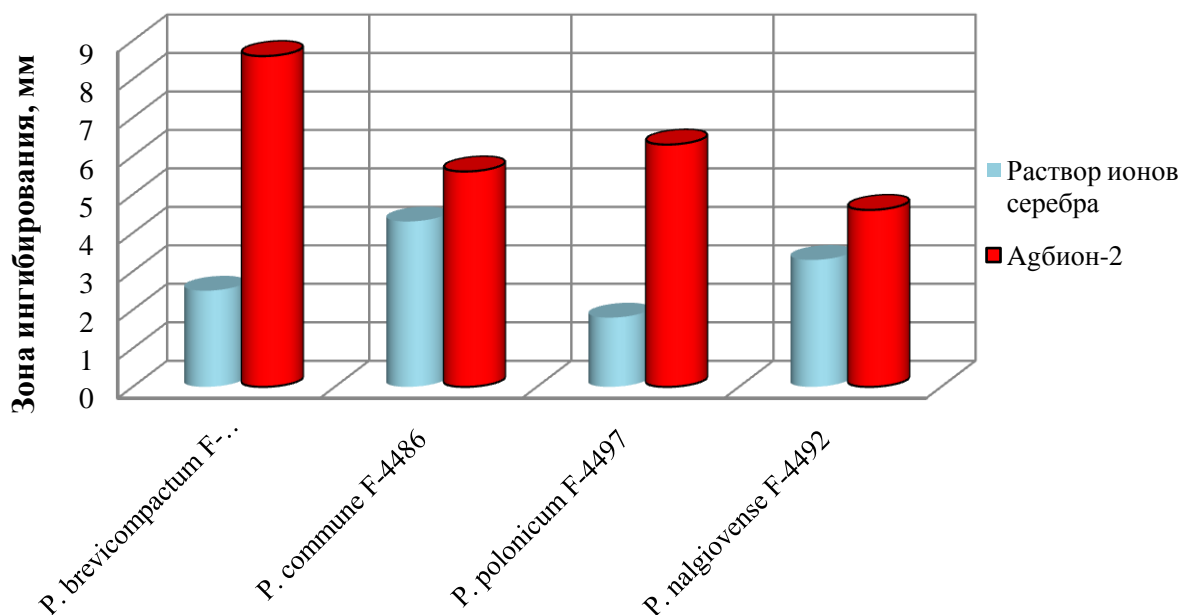


Рисунок 16 – Фунгицидная активность растворов ионов серебра и коллоидного раствора Агбион-2

#### ***4.3 Исследование антибактериальной активности коллоидных растворов наночастиц серебра***

На поверхности мясной продукции помимо плесневых грибов развиваются представители рода *Candida*, *Saccharomyces*, *Thamnidium*, а также бактерии рода *Bacillus*, *Staphylococcus*, *Sarcina* и т.д. [73, 85, 134].

Следующим этапом было исследование активности коллоидных растворов НЧС в отношении дрожжеподобного гриба *Candida albicans*, и бактерий *Staphylococcus aureus* 6538-P, *Bacillus coagulans* 429, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* M 17.

Исследования проводили методом дисков. Антибактериальную активность оценивали визуально по степени развития тест – организмов на поверхности дисков с исследуемым коллоидным раствором, по сравнению с контролем, а также путем определения зоны подавления роста тест – культуры. Полученные данные представлены на рисунке 17.

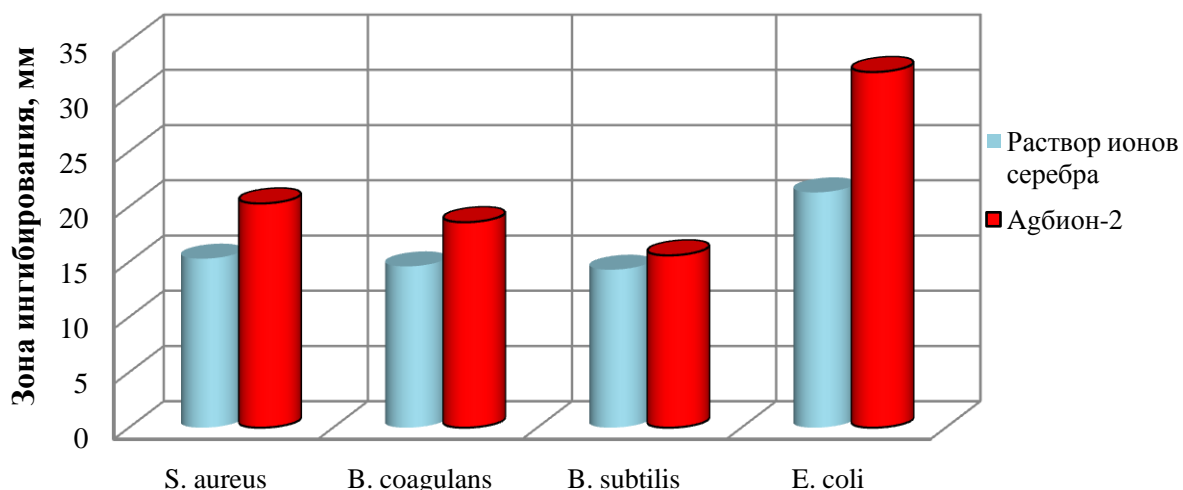


Рисунок 17 – Антибактериальная активность растворов ионов серебра и коллоидного раствора Агбион-2

На основании проведенной визуальной оценки было выявлено, что антибактериальные свойства для всех выбранных штаммов проявляют коллоидный раствор НЧС Агбион-2 и раствор ионов серебра. Наблюдали ярко выраженную зону ингибирования, которая сохранялась на протяжении всего времени экспозиции. При исследовании активности растворов НЧС в отношении дрожжеподобного гриба *C. albicans* наблюдали ярко выраженные зоны ингибирования  $20,5 \pm 0,1$  мм и  $17,4 \pm 0,1$  мм в опытах с растворами Агбион-2 и ионов серебра соответственно. Для коллоидных растворов НЧС AgG-1 и AgG-2 в отношении всех штаммов отмечали отсутствие зон подавления роста, при этом развитие колоний бактерий и дрожжеподобного гриба не происходило на поверхности дисков с исследуемыми растворами.

Таким образом, исследованы коллоидные растворы наночастиц серебра AgG-1, AgG-2, Агбион-2 и:

- оценена агрегативная устойчивость коллоидных растворов и определена степень дисперсности наночастиц в исследуемых системах;
- проведены исследования фунгицидной активности коллоидных растворов НЧС в отношении штаммов рода *Penicillium*: *P. brevicompactum* F – 4481, *P. commune* F – 4486, *P. polonicum* F – 4497, *P. nalgiovense* F – 4492 и

установлено, что раствор Агбион-2, обладает выраженной фунгицидной активностью к выбранным тест – организмам;

- проведены исследования антибактериальной активности коллоидных растворов НЧС в отношении дрожжеподобного гриба *C. albicans*, и бактерий *S. aureus 6538-P*, *B. coagulans 429*, *B. subtilis ATCC 6633*, *E. coli M 17* и выявлено, что антибактериальной активностью обладает раствор Агбион-2, а растворы AgG-1 и AgG-2 оказывают только статическое действие на данные штаммы.

На основании полученных результатов исследований выбран коллоидный раствор НЧС Агбион-2, обладающий фунгицидной и антибактериальной активностью, предназначенный для введения в структуру полимерной пленкообразующей основы с целью получения покрытия с антимикробными свойствами.

## ГЛАВА 5

### РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЛАТЕКСНОЙ КОМПОЗИЦИИ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННОГО ПОКРЫТИЯ

Следующим этапом представленной работы являлась разработка состава модифицированной латексной композиции на основе дисперсии сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом марки ДПМС 5035В и коллоидного раствора наночастиц серебра Агбион – 2, предназначенного для поверхностной защиты полукопченых и варено-копченых колбас.

#### *5.1 Разработка технологической схемы получения модифицированных латексных композиций*

Принимая во внимания особенности свойств различных видов латексов (водных дисперсий полимеров), необходимо учитывать условия составления на их основе многокомпонентных пленкообразующих композиций [7, 62, 88]. Химическая стабильность синтетических латексов достаточно высока, благодаря чему обеспечивается возможность применения их для составления пленкообразующих композиций [7, 61, 62]. Помимо свойств пленкообразующей основы, необходимо учитывать свойства вносимого модификатора, результаты исследований агрегативной устойчивости которого приведены в главе 4. Устойчивость исходных коллоидных систем (полимерной дисперсии ДПМС 5035В и коллоидного раствора НЧС) и наличие в них водной фазы позволяет получить модифицированную латексную композицию непосредственным введением модификатора в базовый состав пленкообразователя, без нарушения стабильности коллоидных систем и применения сложных технологических операций.

Процесс получения модифицированной латексной композиции заключался в следующих этапах (рисунок 18):

- смешение основного пленкообразующего сырья дисперсии сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом с расчетным количеством воды для достижения содержания сухих веществ в полимерной дисперсии 35 %;
- добавление коллоидного раствора НЧС в соответствии с рецептурой и перемешивание до равномерного распределения модификатора по всему объему системы;
- настаивание модифицированной латексной композиции в течение 40-50 мин для удаления образовавшейся на поверхности пены, избегая при этом образования возможной тонкой пленки на поверхности;
- расфасовка, упаковка и хранение модифицированной композиции в соответствии с ТУ 2241-001-02068634-2015 (Приложение Б).

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

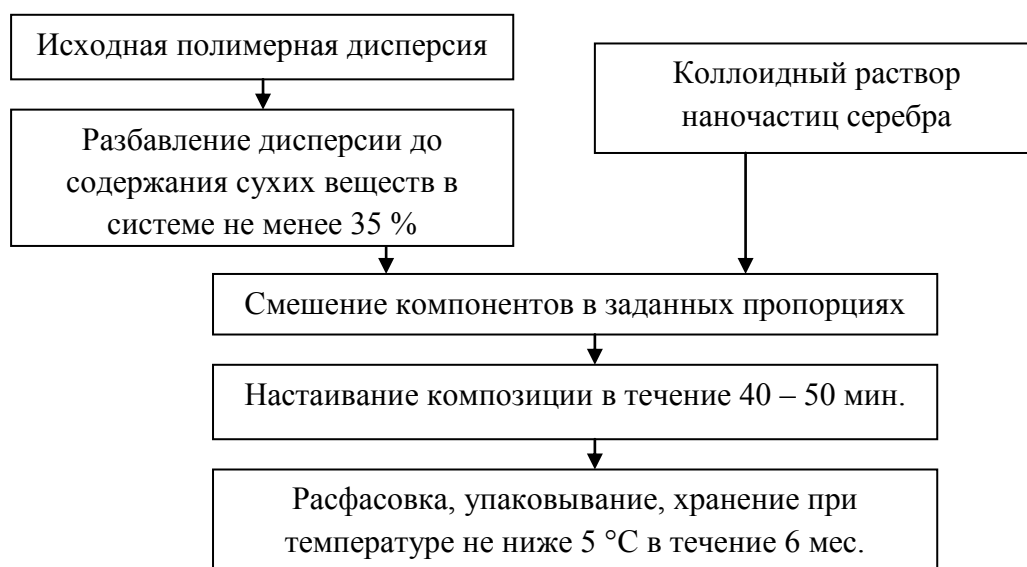


Рисунок 18 – Технологическая схема получения модифицированной латексной композиции

Оценку показателей качества полученных модифицированных латексных композиций проводили по коллоидно-химическим свойствам, с последующим формированием опытных образцов пленок, для оценки их санитарно-химических, антимикробных, барьерных и деформационно-прочностных свойств [159].

## 5.2 Исследование коллоидно-химических свойств модифицированных латексных композиций

Оценку коллоидно-химических свойств модифицированных латексных композиций оценивали по изменениям показателей вязкости, поверхностного натяжения, краевого угла смачивания, в зависимости от концентрации вводимого коллоидного раствора наночастиц, так как данные параметры позволяют охарактеризовать способность латексных композиций формировать равномерные покрытия на покрываемой поверхности.

Способность композиций формировать сплошное покрытие на поверхности во многом зависит от их вязкости. На вязкость латекса существенное влияние может оказывать введение эмульгаторов, которые могут, как повышать, так и снижать показатель вязкости в зависимости от своей природы происхождения [88].

Графическая зависимость изменения условной вязкости модифицированной композиции от концентрации вводимого коллоидного раствора НЧС представлена на рисунке 19.

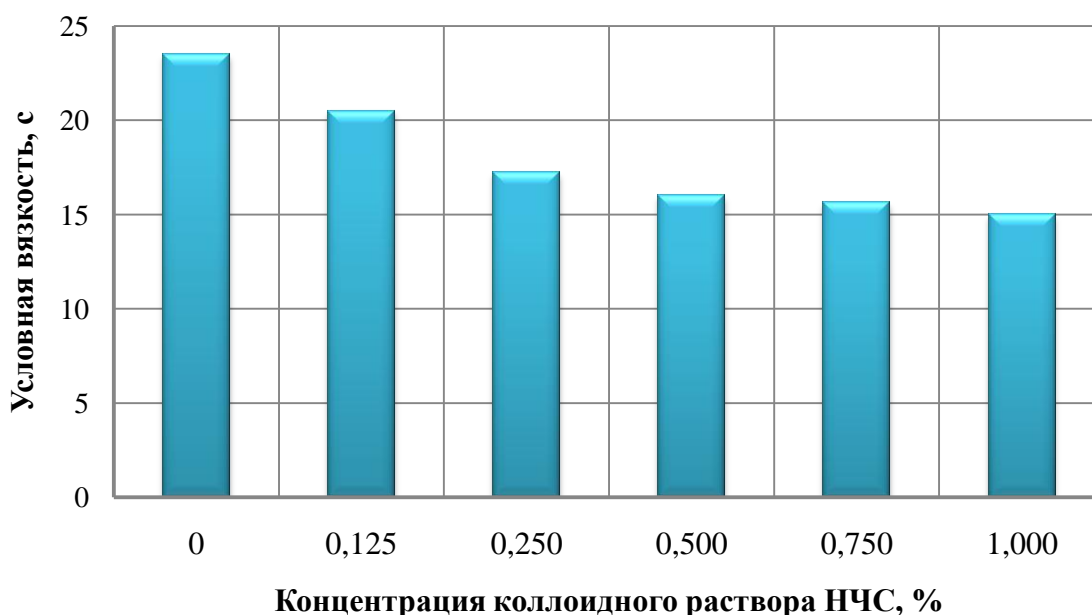


Рисунок 19 – Изменение условной вязкости модифицированной латексной композиции от концентрации коллоидного раствора наночастиц по ВЗ-4



Полученные данные свидетельствуют, что введение коллоидного раствора НЧС в полимерную дисперсию уменьшает её вязкость, по сравнению с контролем, что связано с наличием поверхностно-активного вещества анионного типа, входящего в состав коллоидного раствора НЧС. Уменьшение вязкости полимерной дисперсии может способствовать образованию более равномерной пленки на покрываемой поверхности.

Наличие поверхностно-активного вещества в коллоидном растворе НЧС вызывает изменение поверхностного натяжения модифицированной латексной композиций (рисунок 20).

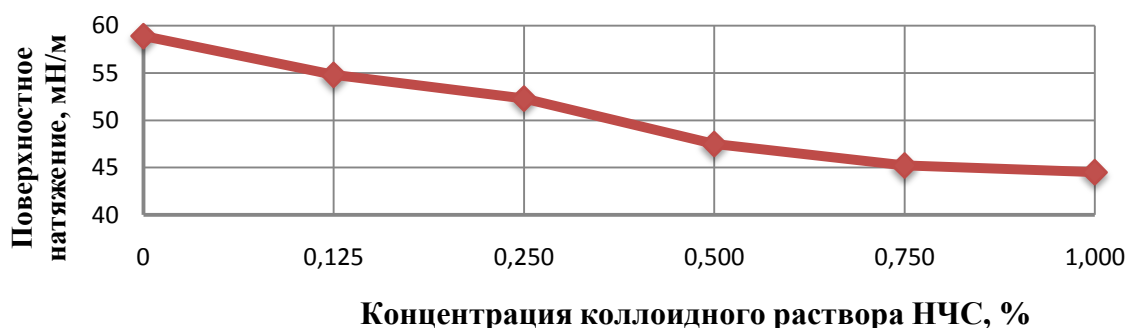


Рисунок 20 – Изменение поверхностного натяжения модифицированной композиции в зависимости от концентрации коллоидного раствора наночастиц

Характер кривой объясняется адсорбцией молекул поверхностно-активного вещества на границе раздела фаз. С увеличением концентрации модификатора в полимерной композиции число адсорбированных молекул возрастает, что приводит к снижению поверхностного натяжения и способствует распределению модифицированной композиции по поверхности.

Только при условии смачивания пленкообразующая композиция связывается с поверхностью продукта, заполняя при этом впадины и покрывая выступы, без образования воздушных полостей между покрытием и поверхностью продукта. Степень смачивания характеризуется краевым углом смачивания (углом смачивания), полученным при контакте капли состава с твердой поверхностью (рисунок 21).

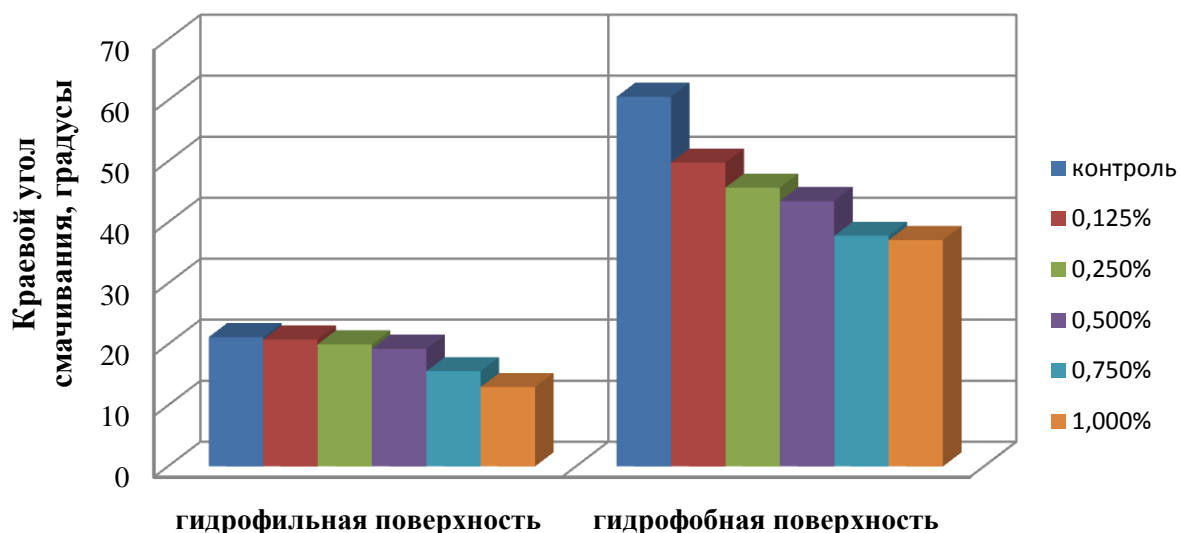


Рисунок 21 – Краевой угол смачивания инертных подложек различной природы модифицированными полимерными композициями

Установлено, что введение коллоидного раствора НЧС в состав полимерной дисперсии приводит к уменьшению значений краевого угла смачивания. В большей степени с увеличением концентрации модификатора в составе полимерной композиции изменяется способность к смачиванию инертных тефлоновых подложек, которые характеризуют гидрофобные поверхности. На смачиваемость гидрофильных поверхностей (стекло) введение модификатора практически не влияет, при этом полученные значения характеризуют модифицированную композицию, как способную смачивать данный тип поверхности.

Из исследуемых модифицированных латексных композиций были получены пленки методом полива на инертную подложку. Сушку пленок проводили при температуре  $22 \pm 2$  °С в течение суток до постоянной массы.

Процесс формирования полимерных покрытий имеет специфические особенности, обусловленные влиянием адсорбционного взаимодействия пленкообразователя с поверхностью твердого тела на структурные превращения и свойства при формировании [67].

Механизм пленкообразования из водных дисперсий полимеров описывается протеканием ряда стадий, которые, в общем, характеризуются

сближением глобул с последующей деформацией и контактом друг с другом. За счет удаления влаги из пленкообразующей композиции происходит сближение латексных глобул с последующим их соприкосновением, в результате нарушения защитного барьера. Остаточной влаги, сохраняющейся в промежутках между глобулами, недостаточно для гидратации защитных слоев, обеспечивающей их прочность, и система дестабилизируется. С увеличением контакта глобул между собой усиливается их деформация [1, 185, 204].

Визуальная оценка полученных модифицированных пленок заключалась в анализе цвета и поверхности (гладкая, неровная и т.д.), а также интенсивности запаха (таблица 8) [103].

Таблица 8 – Внешний вид модифицированных латексных пленок

<b>Концентрация модификатора в образцах, %</b>	<b>Внешний вид</b>
<b>контроль</b>	Поверхность гладкая, однородная, пленка прозрачная, гибкая, эластичная, с характерным ацетатный запахом интенсивностью 1 балл
<b>0,125</b>	Поверхность гладкая, однородная, пленка прозрачная, гибкая, эластичная, с характерным ацетатный запахом интенсивностью 1 балл
<b>0,250</b>	Поверхность гладкая, однородная, пленка прозрачная, гибкая, эластичная, с характерным ацетатный запахом интенсивностью 1 балл
<b>0,500</b>	Поверхность гладкая, однородная, пленка прозрачная, гибкая, эластичная, с характерным ацетатный запахом интенсивностью 1 балл
<b>0,750</b>	Поверхность гладкая, однородная, пленка прозрачная, гибкая, эластичная, с характерным ацетатный запахом интенсивностью 1 балл
<b>1,000</b>	Поверхность гладкая, однородная, пленка прозрачная со слегка желтоватым оттенком, гибкая, эластичная, с характерным ацетатным запахом интенсивностью 1 балл.

Исследования поверхности контрольных латексных и модифицированных пленок проводили с помощью атомно-силовой

микроскопии (АСМ) на микроскопе класса «Solver Next». Полученные изображения (рисунок 22-23) свидетельствуют о частичном расположении НЧС на поверхности пленок. Согласно полученным данным в результате определения коллоидно-химических показателей модифицированных композиций (рисунок 19-21) введение коллоидного раствора НЧС в состав полимерной дисперсии способствует снижению поверхностного натяжения, вязкости и способности смачивать гидрофобные поверхности, благодаря входящему в состав добавки поверхностно-активному веществу (ПАВ). За счет ПАВ НЧС адсорбируются в поверхностном слое модифицированной латексной композиции. В процессе пленкообразования при испарении растворителя (воды) происходит сближение латексных глобул при этом НЧС располагаются в межглобулярном пространстве как на поверхности, так и в глубине фазы.

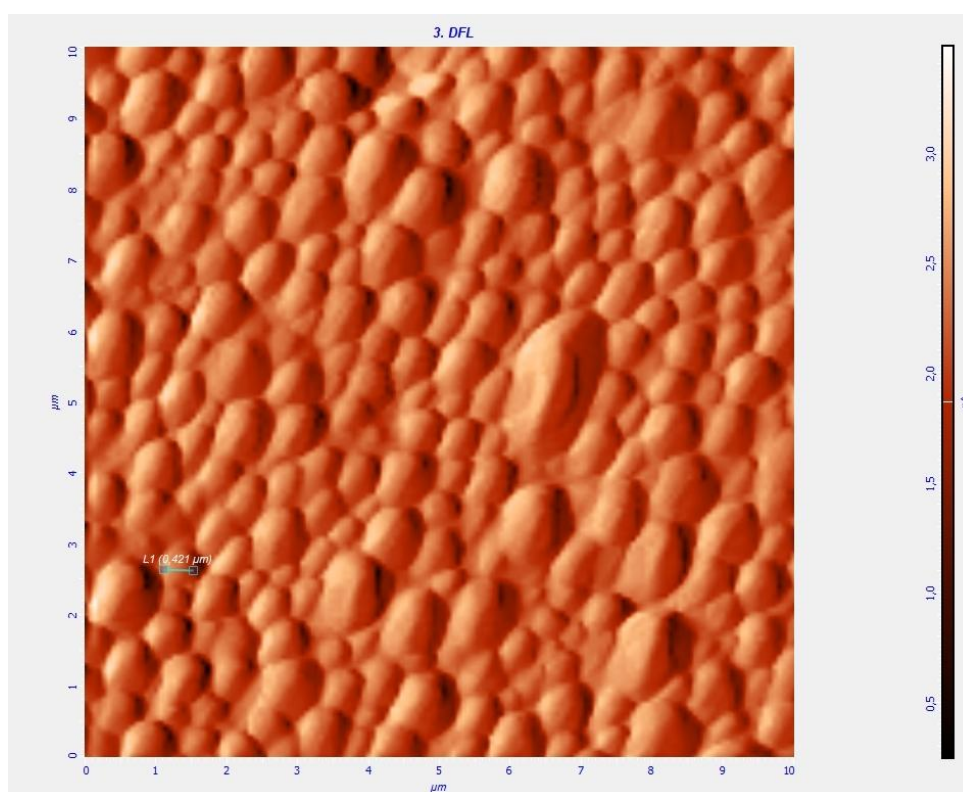


Рисунок 22 – АСМ - изображение поверхности латексной пленки

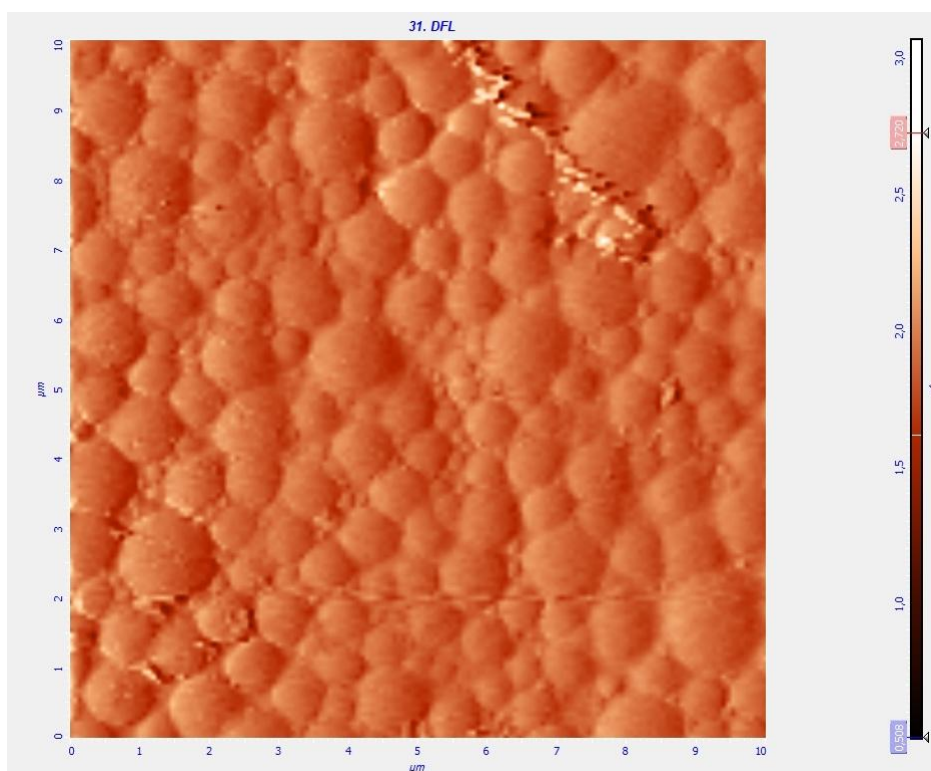


Рисунок 23 – АСМ - изображение поверхности модифицированной латексной пленки, содержащей 1,0 % модификатора

Расположение НЧС на поверхности упаковочных материалов способствует максимальному антимикробному эффекту. Изменения поверхностных свойств пленок могут также подтверждать о распределении добавки в поверхностных слоях модифицированного покрытия. Изменение свойств поверхности оценивали по способности воды смачивать полученные пленки (рисунок 24).

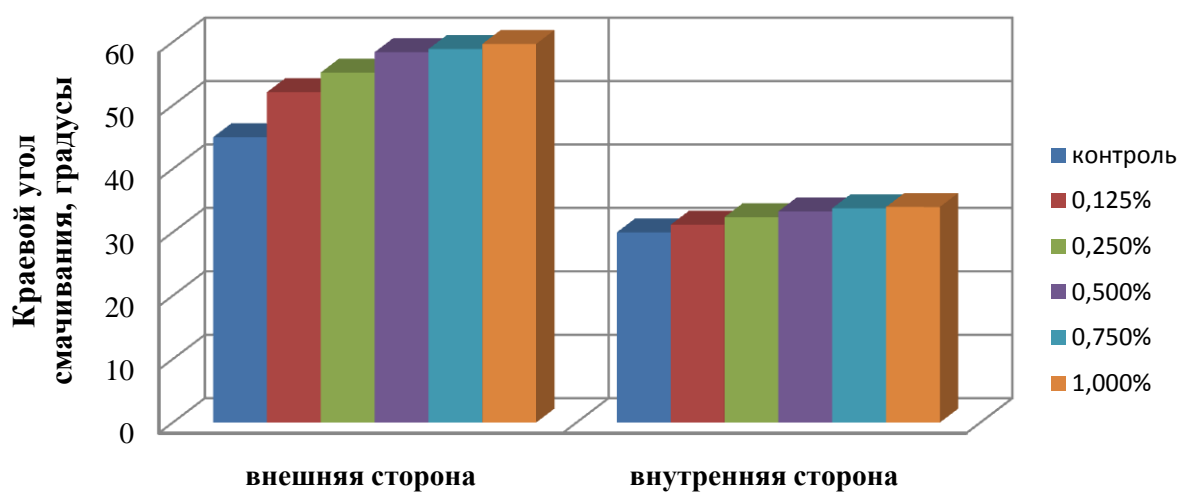


Рисунок 24 – Смачиваемость поверхности модифицированных пленок водой

Из полученных данных видно, что введение модификатора способствует уменьшению смачиваемости поверхности водой. Наблюдается гидрофобизация поверхности за счет влияния ПАВ, входящего в состав модификатора и адсорбирующегося в поверхностных слоях. Изменение смачиваемости поверхности наблюдается как с внутренней стороны, формируемой при контакте с подложкой, так и внешней стороны пленки, формируемой при контакте с воздухом. При этом смачиваемость внутренней стороны лучше, за счет того, что глобулярная структура более однородная вследствие адсорбционного взаимодействия пленкообразующей композиции с поверхностью подложки и меньшей подвижности структурных элементов. При формировании поверхностных слоев на границе с воздухом наблюдается большее распределение по размерам глобул, что снижает смачиваемость поверхности и способствует неоднородности покрытия. Так же в поверхностных слоях, граничащих с воздухом, в отличие от внутренних, между частицами дисперсии сохраняются границы раздела. Полученные результаты исследований поверхности пленки позволяют предположить о неравномерном распределении модификатора в поверхностных слоях пленки.

### ***5.3 Санитарно-химические исследования и оценка безопасности модифицированных латексных пленок, предназначенных для контакта с колбасными изделиями***

Согласно МР 1.2.0039-11 [99] упаковочные материалы, контактирующие с пищевыми продуктами и содержащие в своем составе наночастицы, подвергаются санитарно-химическим испытаниям для оценки величины миграции веществ из них в пищевую продукцию. Общий порядок санитарно-химических испытаний упаковки, содержащих наночастицы, устанавливается МУ 1.2.2638-10 [103].

Исследуемые модифицированные латексные покрытия предназначены для узкой области применения в технологии производства колбасных изделий. В настоящее время определение содержания мигрировавших компонентов упаковки

непосредственно в продукте затруднено, в связи со сложным составом пищевой продукции, поэтому для анализа миграции используются модельные среды. Состав и режим обработки модельной средой исследуемых модифицированных пленок устанавливали в соответствии с «Инструкцией по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами» [72] и МУ 1.2.2637-10 [102].

Продолжительность контакта модифицированной латексной пленки с модельной средой составляла 10 суток при температуре  $22 \pm 1$  °С. Полученные данные органолептического анализа водных вытяжек из модифицированных латексных покрытий представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Органолептические показатели водных вытяжек из пленок

<b>Концентрация модификатора в образцах пленок, %</b>	<b>запах, балл</b>	<b>цвет</b>	<b>мутность</b>	<b>осадок</b>
<b>контроль</b>	1	прозрачный	отсутствует	отсутствует
<b>0,125</b>	1	прозрачный	отсутствует	отсутствует
<b>0,250</b>	1	прозрачный	отсутствует	отсутствует
<b>0,500</b>	1	прозрачный	отсутствует	отсутствует
<b>0,750</b>	1	прозрачный	отсутствует	отсутствует
<b>1,000</b>	1	прозрачный	отсутствует	отсутствует

В результате органолептических исследований водных вытяжек, полученных из модифицированных латексных покрытий, установлено, что при содержании модификатора от 0,125 % до 1,0 % в составе покрытий органолептические показатели водных вытяжек не изменяются [151, 160, 162], что соответствует требованиям, предъявляемым к материалам, контактирующим с пищевыми продуктами [72].

При контакте покрытие – модельная среда, покрытие – продукт из пленок могут мигрировать компоненты, входящие в их состав. Материалы, применяемые в упаковке пищевой продукции и содержащие в своем составе

наночастицы, подвергаются исследованиям миграции веществ из упаковки, как традиционной дисперсности, так и наночастиц. Миграцию веществ традиционной дисперсности из модифицированных латексных покрытий в модельную среду оценивали по общему количеству бромлирующихся веществ, выделившихся из исследуемых пленок.

Таблица 10 – Содержание бромлирующихся веществ в водных вытяжках из модифицированных латексных пленок

	Концентрация модификатора в образцах пленок, %					
	контроль	0,125	0,250	0,500	0,750	1,000
<b>Бромлирующиеся вещества, мг/л</b>	1,04±0,10	1,02±0,10	1,03±0,10	1,03±0,10	1,04±0,10	1,02±0,10

Полученные данные, представленные в таблице 10, свидетельствуют о незначительном наличии в вытяжках веществ способных присоединять бром, при этом показатель бромлируемости не превышает предела допустимых значений и не изменяется после модификации НЧС.

Оценку миграции наносеребра в модельную среду из исследуемых пленок проводили методом атомно-абсорбционной спектрометрии. В результате проведенных исследований, установлена зависимость количества мигрировавшего наносеребра в модельную среду от концентрации коллоидного раствора НЧС в пленке (рисунок 25).

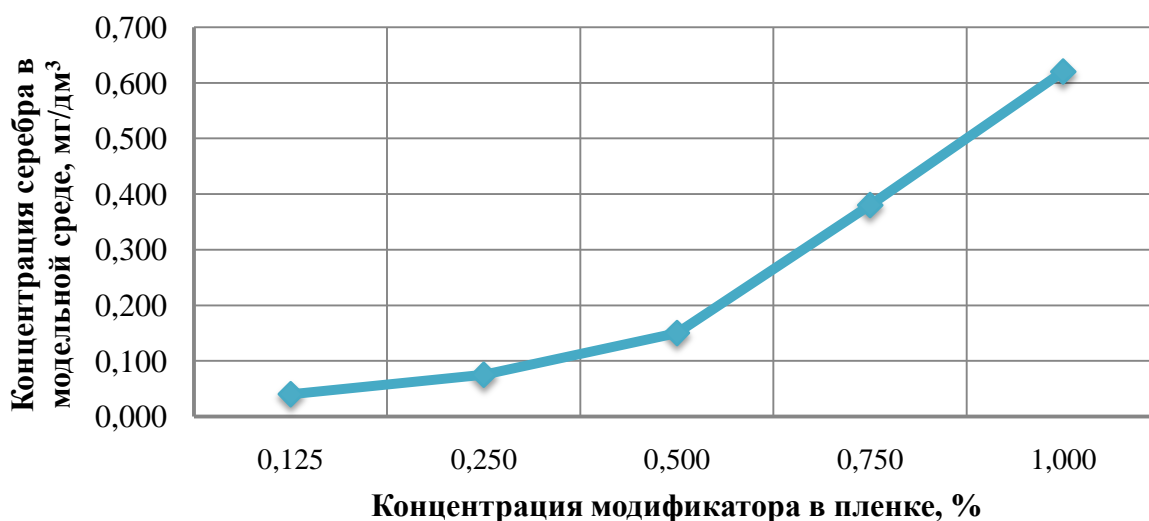


Рисунок 25 – Миграция наносеребра в модельную среду из модифицированных латексных пленок



С увеличением содержания модификатора в латексной пленке количество мигрировавших НЧС в модельную среду увеличивается.

Дисперсность и распределение по размеру мигрировавших НЧС из модифицированных пленок в модельную среду определяли методами атомно-силовой микроскопии и динамическим лазерным светорассеянием. В результате полученных данных (пример представлен на рисунках 26 - 27) установлено, что средний размер мигрировавших НЧС в модельную среду составляет от 7 до 20 нм [153, 163, 164].

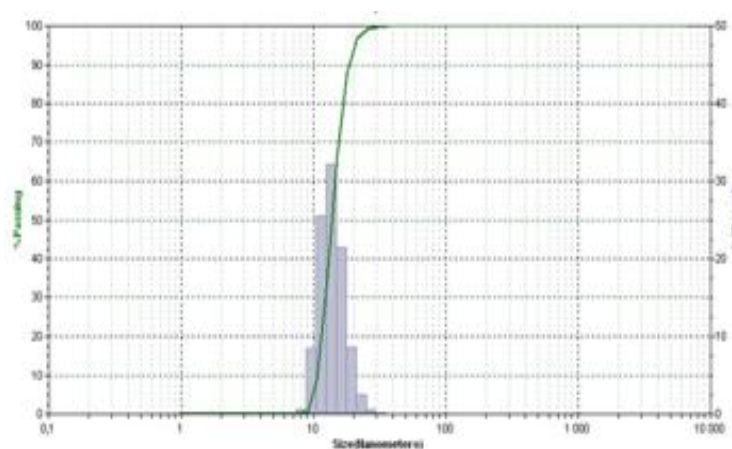


Рисунок 26 - Гистограмма распределения мигрировавших наночастиц серебра из пленки, содержащей 1,000 % модификатора

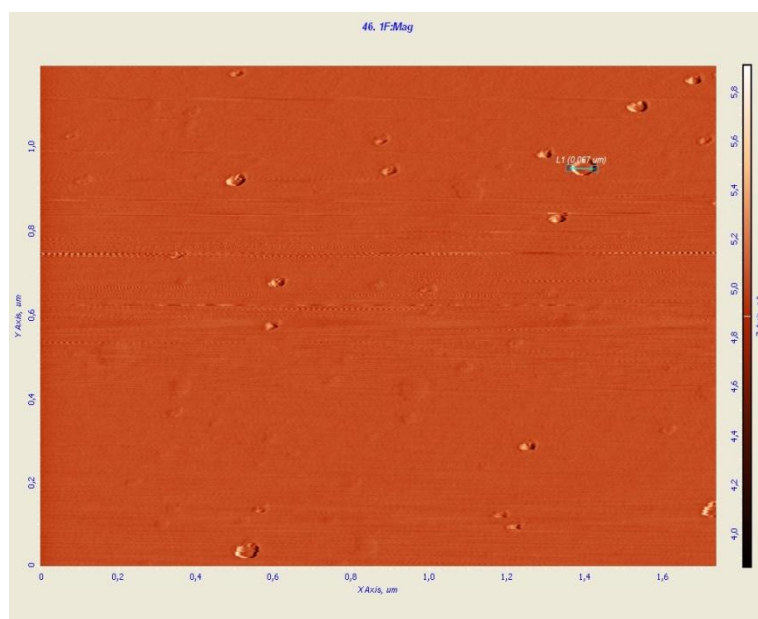


Рисунок 27 – АСМ – изображение мигрировавших наночастиц серебра из пленки, содержащей 1,000 % модификатора

Исследуемые модифицированные латексные покрытия предполагается использовать в технологии производства колбасных изделий. Согласно МУ 1.2.2638-10 [103] для установления безопасности употребления продукции, изготовленной и хранимой в упаковке (покрытии), содержащей НЧС, проводили расчет оценочной экспозиции. Оценочная экспозиция ( $\hat{E}$ ) характеризует возможную нагрузку наноматериалом на 1 человека в день. Расчет проводили по формуле (3) с учетом годового среднелюдиного потребления колбасных изделий, миграции НЧС из упаковочного материала в модельную среду и безразмерного коэффициента, показывающего долю продукта, заключенного в упаковочный материал (таблица 3, МУ 1.2.2638-10). Согласно статистическим данным годовое среднелюдиное потребление колбасных изделий на 2014 год составляло 20 кг.

Результаты проведенного расчета, оценочной экспозиции ( $\hat{E}$ ) для модифицированных латексных пленок, с разным содержанием модификатора, представлены на рисунке 28.

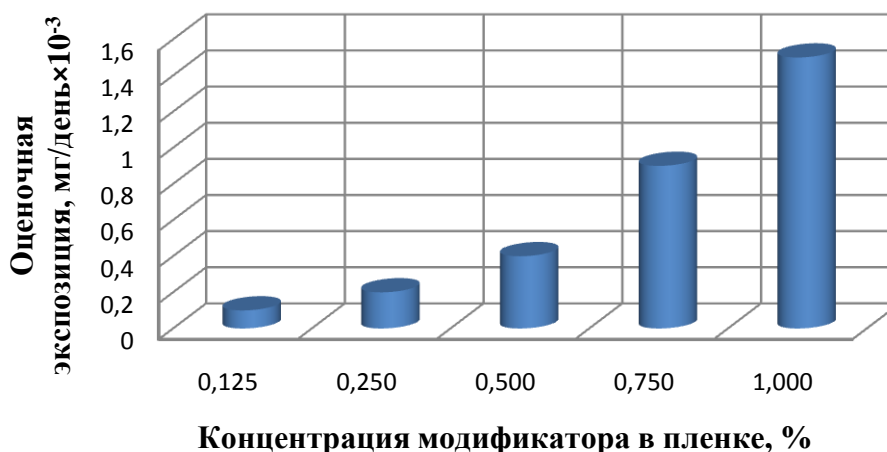


Рисунок 28 – Оценочная экспозиция человека наночастицами серебра

Оценку показателя экспозиции человека НЧС проводили в сравнении с допустимой суточной дозой серебра (наносеребра) составляющей 0,05 мг/сутки в соответствии с ГН 2.1.5.1315-03, ГН 1.2.2633-10, МР 2.3.1.1915-04 [19, 20, 101]. Расчет риска от воздействия НЧС, применяемых в

покрытии, характеризующегося коэффициентом опасности (Н), проводили по формуле (4). Коэффициенты опасности  $H_{10}$  (характеризует, что 10 % всей упаковки содержит НЧС) и  $H_{90}$  (характеризует, что 90 % всей упаковки содержит НЧС) представляют отношение уровня суточной экспозиции НЧС к допустимой суточной дозе [19, 20, 101]. Результаты проведенного расчета представлены на рисунке 29.

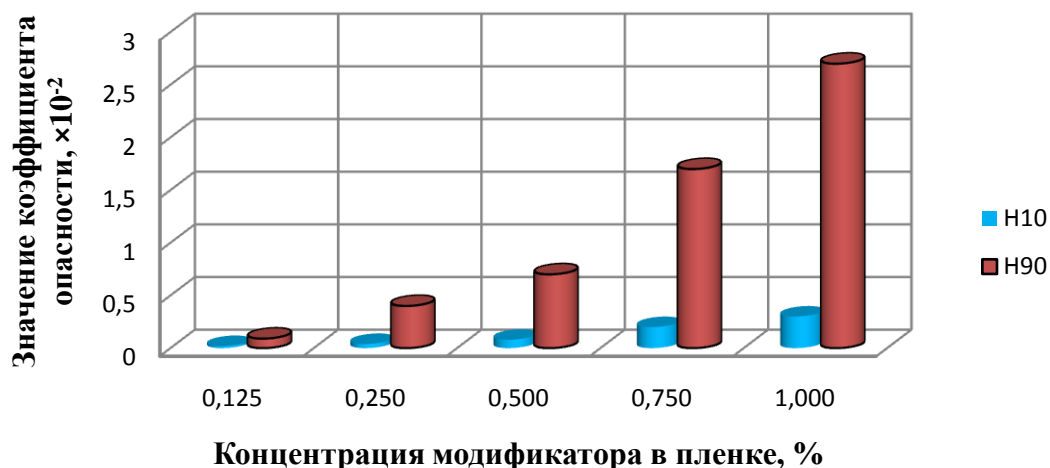


Рисунок 29 – Показатели риска от воздействия НЧС, применяемых в модифицированном покрытии

В результате анализа полученных данных получили, что при максимальном содержании модификатора (1,0 %) коэффициенты риска  $H_{10}$  и  $H_{90}$  равны  $0,3 \times 10^{-2}$  и  $2,7 \times 10^{-2}$ . В соответствии с алгоритмом управления рисками по МУ 1.2.2638-10 [103] при условии значений показателя  $H_{90} < 1$  наночастицы, используемые в упаковке, признаются безопасными, и не требуется дополнительных мер по их регуляции. Полученные данные свидетельствуют о том, что показатель  $H_{90} < 1$ , следовательно, исследуемые пленки безопасны, с точки зрения миграции НЧС и могут быть допущены к контакту с колбасными изделиями.

#### 5.4 Исследование антимикробных свойств модифицированных пленок

Антимикробную активность модифицированных пленок оценивали по отношению к штаммам плесневых грибов *P. brevicompactum* F – 4481, *P.*

*commune* F – 4486, *P. polonicum* F – 4497, *P. nalgiovense* F – 4492; дрожжеподобному грибу *C. albicans*, и бактериям *S. aureus* 6538-P, *B. coagulans* 429, *B. subtilis* ATCC 6633, *L. monocytogenes*, *E. coli* M 17.

Фунгицидную активность оценивали визуально по степени развития тест – организмов на поверхности контрольных и модифицированных пленок. На рисунках 30 – 33 представлен пример развития тест – организмов на поверхности контрольных образцов и модифицированных пленок, содержащих 0,5 % модификатора.

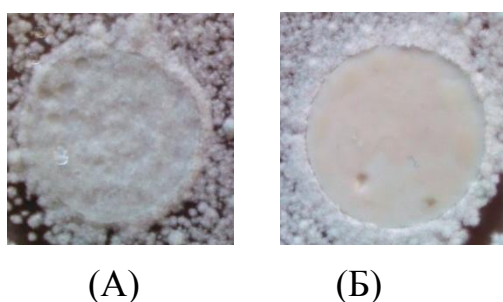


Рисунок 30 – Развитие плесневого гриба *P. brevicompactum* F – 4481 на поверхности контрольной (А) и модифицированной пленок (Б)

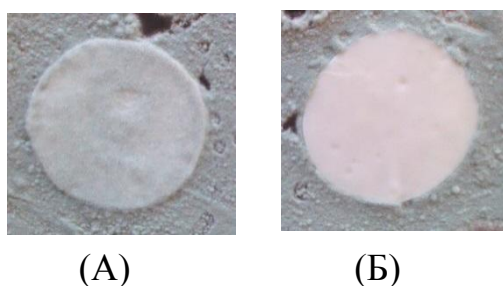


Рисунок 31 – Развитие плесневого гриба *P. commune* F – 4486 на поверхности контрольной (А) и модифицированной пленок (Б)

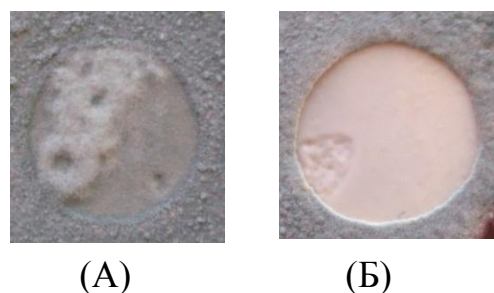


Рисунок 32 – Развитие плесневого гриба *P. polonicum* F – 4497 на поверхности контрольной (А) и модифицированной пленок (Б)

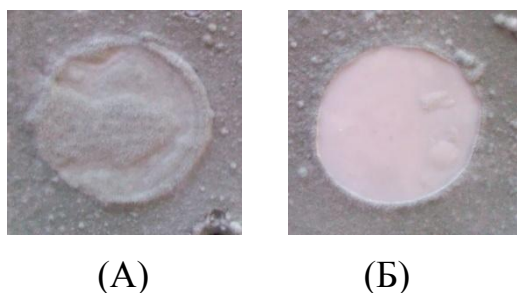


Рисунок 33 – Развитие плесневого гриба *P. nalgiovense* F – 4492 на поверхности контрольной (А) и модифицированной пленок (Б)

При визуальной оценке поверхности исследуемых пленок с содержанием модификатора 0,5 %, было выявлено, что модифицированный

материал оказывает статическое действие на плесневые грибы. Развитие грибов не происходило на поверхности и под модифицированной пленкой, в отличие от контрольного образца.

При исследовании поверхности пленки, содержащей 0,125 % модификатора, наблюдали задержку развития тест - организмов на поверхности, по сравнению с контрольным образцом, а на пленке, содержащей 0,25 % модификатора, задержку роста тест – штаммов наблюдали в течение первых 36 ч. При содержании в пленке модификатора – 0,75 % и 1,0 % развитие плесневых грибов на поверхности пленки не происходит [165].

Исследования активности модифицированных латексных пленок по отношению к дрожжеподобному грибу *C. albicans* и бактериям *S. aureus*, *B. coagulans*, *B. subtilis*, *E. coli* показали, что развитие тест – организмов не происходило на поверхности модифицированных пленок, содержащих 0,5 %, 0,75 % и 1,0 % модификатора, в отличие от контрольных, при этом, как и в предыдущем опыте, отсутствовала зона ингибирования.

Таким образом, на основании проведенных исследований санитарно-химических и антимикробных свойств модифицированных пленок для контакта с пищевой продукцией целесообразно использовать модифицированное латексное покрытие, содержащее 0,5 % модификатора. Данное покрытие соответствует санитарно-химическим нормам и обладает антимикробными свойствами.

### ***5.5 Исследование деформационно-прочностных и барьерных показателей модифицированных пленок***

Полимерные покрытия, применяемые в пищевой промышленности, должны соответствовать не только санитарным нормам, но и обладать достаточной прочностью и эластичностью для обеспечения защиты от

механических повреждений, быть стойкими к воздействию химических сред (воде, жиру, масел и т.д.).

Первостепенно проводили исследования влияния модификации на способность к водопоглощению. По исследованиям изменения массы образцов при контакте с водой, можно судить о структурных изменениях в пленки после модификации. Кинетика взаимодействия контрольной и модифицированной пленок с водой представлена на рисунке 34.

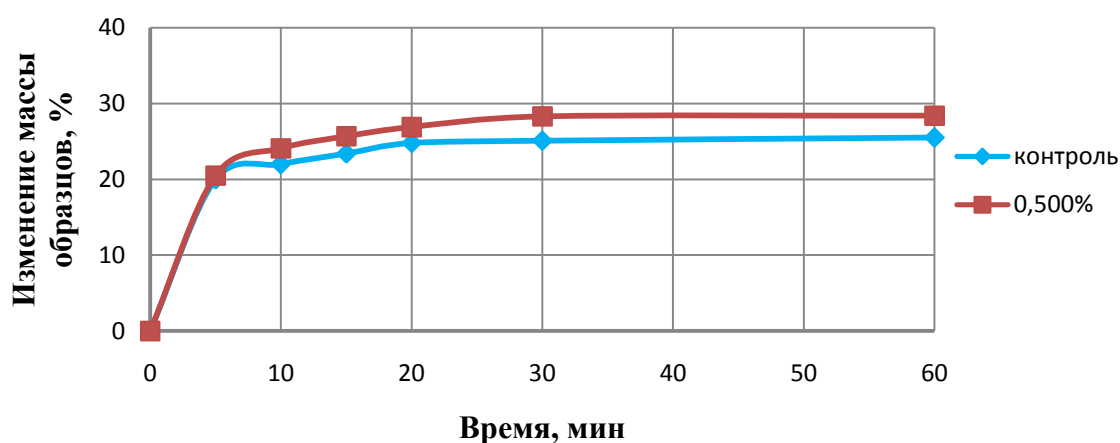


Рисунок 34 – Кинетика набухания исследуемых латексных пленок

Полученные данные свидетельствуют, что введение модификатора не влияет на кинетику и степень набухания модифицированной пленки [165].

Одним из критериев оценки свойств покрытий для пищевой продукции, содержащей жиры, является жиростойкость. При исследовании опытных и контрольных образцов пленок к воздействию масла и жира, установлено, что исследуемые материалы являются жиростойкими.

Исследования изменения предельных деформационно-прочностных характеристик пленок показали, что введение модификатора приводит к незначительному снижению разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве. Для модифицированного покрытия, содержащего 0,5 % модификатора, показатели составляли  $5,0 \pm 0,5$  МПа и  $360 \pm 10$  % соответственно, а для контрольных образцов пленок –  $6,0 \pm 0,5$  МПа и  $390 \pm 10$  % соответственно.

В период хранения готовых колбасных изделий происходят естественные потери за счет процесса испарения влаги. Характеристикой, определяющей способность полимерных материалов обеспечивать барьер, предотвращающий потери влаги, является паропроницаемость. В результате проведенных сравнительных исследований контрольных и модифицированных образцов пленок выявлено, что модификация латексной пленки не влияет на показатель паропроницаемости. Паропроницаемость составляла  $110 \text{ г/м}^2$  за 24 ч.

При производстве колбасных изделий используются различные виды колбасных оболочек, отличающиеся в первую очередь проницаемостью. Технология производства полукопченых и варено-копченых колбас предполагает использование паро- и дымопроницаемых оболочек, что позволяет получать продукт с заданными свойствами. Однако при хранении излишняя проницаемость способствует усушке продукта и образованию неравномерности распределения влаги между поверхностными и внутренними слоями, вызывая ухудшение органолептических показателей.

Разработанное модифицированное латексное покрытие предлагается использовать в качестве защитного покрытия для колбасных изделий, наносимого на поверхность колбасной оболочки.

В связи с этим проводили исследования изменения паропроницаемости различных типов колбасных оболочек, покрытых модифицированным латексным покрытием, по отношению к исходным. Для исследования были выбраны колбасные оболочки, применяемые в технологии производства полукопченых и варено-копченых колбасных изделий: натуральная (свиная черева), фиброузная, коллагеновая (белковая) и целлюлозная [69]. Полученные показатели паропроницаемости колбасных оболочек с защитным покрытием и без защитного покрытия представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Паропроницаемость колбасных оболочек без модифицированного латексного покрытия и с нанесением покрытия

Наименование оболочки		Толщина оболочки, мм	Паропроницаемость, г/м <sup>2</sup> за 24 ч
Натуральная (свиная черева)	контроль	0,025±0,010	520
	опыт	0,075±0,010	115
Фиброузная	контроль	0,045±0,005	270
	опыт	0,140±0,010	126
Коллагеновая (белковая)	контроль	0,045±0,005	320
	опыт	0,155±0,010	120
Целлюлозная	контроль	0,045±0,005	500
	опыт	0,120±0,010	118

В результате проведенных исследований установлено, что паропроницаемость натуральных оболочек снижается в 4,5 раза, фиброузных в 2 раза, коллагеновых в 2,5 раза, а целлюлозных в 4 раза. Снижение паропроницаемости колбасных оболочек, за счет нанесения защитного модифицированного покрытия, может положительно сказаться на уменьшении усушки готовых колбасных изделий в процессе хранения.

### ***5.6 Деструктивные изменения разработанного покрытия под действием гриба *Trichoderma viride****

В настоящее время остро стоит вопрос экологической безопасности при утилизации полимерных материалов, используемых в разных областях промышленности. Полимерные материалы при попадании в окружающую среду подвергаются деструктивным изменениям, вследствие чего способны ассимилироваться различными микроорганизмами, находящимися в ней [2]. Характерными микроорганизмами, способствующими ассимиляции полимерных материалов, являются: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Alternaria*, *Chaetomium*, *Cladosporium*, *Scopulariopsis*, *Trichoderma*, *Paecilomyces* [74]. Из них чаще всего встречаются виды: *A. Fumigates* – 7 %, *A. Niger* – 15 %, *Trichoderma reesei* – 10 %, *Aspergillus* – 20 %, *Penicillium* – 10 %, *Chaetomium* – 10 %, *Cladosporium* – 10 %, *Scopulariopsis* – 10 %, *Paecilomyces* – 10 %.



*A. niger* – 70 %, *A. versicolor* – 15 %, *P. aurantiogriseum* – 31 %, *P. melinii* – 16 %, *P. chrysogenum* – 24 % [87].

Однако искусственные и синтетические полимерные материалы имеют низкую скорость процесса деструкции под воздействием факторов окружающей среды (света, кислорода, механического и термического воздействия, микроорганизмов) [2]. Полимерные материалы, полученные на основе сополимеров винилацетата, при попадании в почву подвержены воздействию плесневых грибов, что благоприятствует экологической безопасности. Деструкция материалов под воздействием микроорганизмов почвы происходит поэтапно: первоначально происходит развитие плесневых грибов на поверхности пленок (ухудшается внешний вид, при этом эксплуатационные характеристики могут сохраняться), далее могут протекать как химические (окисление, гидролиз и т.д. макромолекул и наполнителей, модификаторов и т.д.), так и механические (снижение прочности, эластичности, изменение цвета и т.д.) повреждения материала [2]. Но стоит отметить, что, несмотря на свою безопасность, материалы на основе сополимеров винилацетата могут оказывать негативное действие на окружающую среду за счет содержащихся в них модифицирующих добавок. Поэтому на следующем этапе работы проводили исследования процесса деструкции разработанного модифицированного латексного покрытия под действием гриба *Trichoderma viride* Gt-3. Грибы этого рода встречаются в природе на различных субстратах, но чаще всего в почве и на мертвой древесине [66]. Они способны разрушать хлорорганические вещества, пестициды, гербициды, некоторые полимерные материалы, что позволяет их использовать в переработке отходов [96].

Исследования проводили тремя методами при выдержке модифицированных и контрольных пленок, зараженных спорами грибов, при температуре  $29 \pm 2$  °C и относительной влажности более 90 %, с последующей оценкой по степени развития плесневых грибов и по изменению прочностных характеристик исследуемых материалов.

*Метод 1.* Отличительной особенностью метода является экспозиция зараженного спорами гриба образца в условиях, исключающих любое его загрязнение, при этом развитие гриба происходит только за счет питательных веществ, содержащихся в материале. Результаты степени развития гриба представлены на рисунке 35.

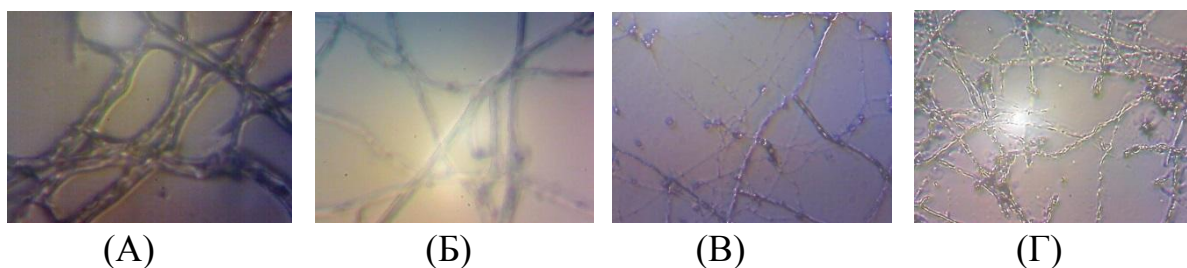


Рисунок 35 – Развитие мицелия на поверхности контрольных (А, В) и опытных образцов (Б, Г) через 14 и 28 суток экспозиции соответственно

В ходе исследования было установлено, что развитие мицелия происходит вокруг и на поверхности контрольных и опытных образцов в течение первых 14 суток экспозиции, при увеличении времени экспозиции происходит остановка развития и частичное разрушение структуры мицелия гриба. Влияние повышенной влажности и развития мицелия гриба на первоначальных стадиях исследования привели к незначительным изменениям прочности контрольных и опытных образцов пленок [170].

*Метод 2.* Отличительной особенностью метода является экспозиция зараженного спорами гриба образца в условиях, имитирующих минеральное загрязнение, при этом развитие гриба происходит за счет питательных веществ, содержащихся в материале, и минеральных солей среды. Результаты степени развития гриба представлены на рисунке 36.

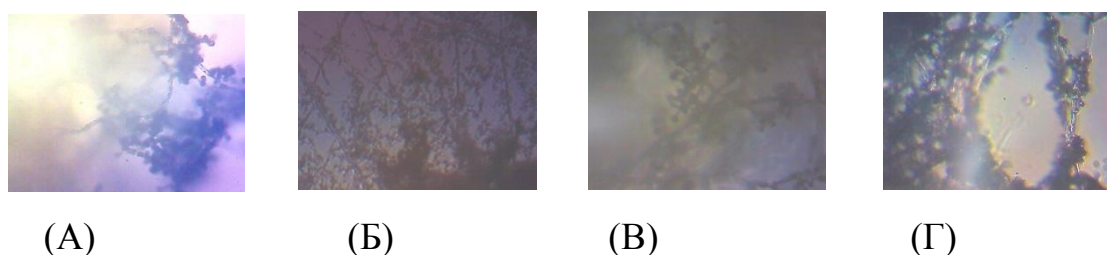


Рисунок 36– Развитие мицелия на поверхности контрольных (А, В) и опытных образцов (Б, Г) через 14 и 28 суток экспозиции соответственно

При визуальной оценке степени развития гриба на поверхности опытных и контрольных образцов было установлено, что при наличии минеральных загрязнений в среде происходит развитие мицелия с конидиями на протяжении всего времени экспозиции, с последующим образованием спор на 28-е сутки. В результате исследования изменения деформационно-прочностных характеристик контрольных и опытных образцов, было установлено, что показатель относительного удлинения при разрыве снижается в 10 раз, при этом разрушающее напряжение при разрыве повышается. Это свидетельствует об изменении структуры материала под воздействием гриба *T. viride*, материал становится менее эластичным и более прочным. Идентичные изменения происходят как в образцах материала, не содержащего модификатора, так и в опытных образцах [170].

*Метод 3.* Отличительной особенностью метода является экспозиция зараженного спорами гриба образца в условиях имитирующих, как минеральное, так и органическое загрязнение. Результаты степени развития гриба представлены на рисунке 37.

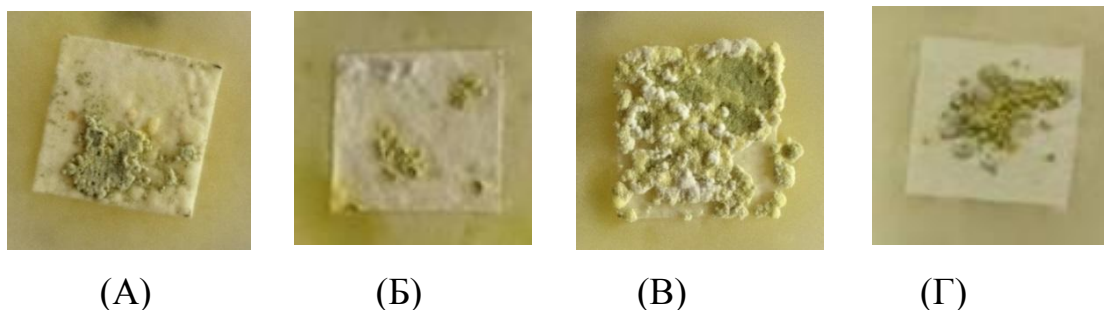


Рисунок 37 – Развитие мицелия на поверхности контрольных (А, В) и опытных образцов (Б, Г) через 14 и 28 суток экспозиции соответственно

В результате исследований было установлено, что наличие в окружающей среде органических и минеральных веществ приводит к благоприятному развитию плесневого гриба *Trichoderma*. При экспозиции через 14 суток наблюдали обрастание грибом поверхности как контрольных, так и опытных образцов. Стоит отметить, что развитие культуры плесневого гриба на опытных образцах происходит с некоторой задержкой. Исследования изменения прочностных характеристик выявило, что по

истечении 28 суток экспозиции образцы становятся очень хрупкими и разрушаются от любого механического воздействия. При дальнейших исследованиях на 84-е сутки наблюдалось прорастание гриба сквозь контрольные и опытные образцы с образованием видимых нарушений целостности пленки.

Таким образом, предложена технологическая схема получения и состав модифицированной латексной композиции для нанесения на поверхность колбасных изделий;

- изучено влияние концентрации модификатора на коллоидно-химические свойства модифицированных композиций и установлено, что введение коллоидного раствора НЧС в полимерную дисперсию приводит к снижению ее вязкости, поверхностного натяжения и улучшает способность дисперсий смачивать поверхности гидрофобной природы;

- проведены исследования санитарно-химических и антимикробных свойств модифицированных латексных покрытий и выявлено, что при содержании модификатора 0,5 % в составе покрытия, оно является безопасным для использования в контакте с пищевыми продуктами и обладает антимикробными свойствами по отношению к штаммам микроорганизмов, вызывающих порчу колбасных изделий;

- показано, что введение модификатора незначительно влияет на деформационно-прочностные и барьерные характеристики модифицированных пленок, не изменяет показатели паропроницаемости и стойкости по отношению к маслам и жирам. Рассмотрено изменение показателя паропроницаемости различных колбасных оболочек, покрытых модифицированной латексной композицией, по отношению к исходным.

Оценены деструктивные изменения материала под воздействием гриба *Trichoderma viride* Gt-3, в зависимости от характера загрязнений, и выявлена способность материала разрушаться под его воздействием.

## **ГЛАВА 6**

### **РАЗРАБОТКА СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАТЕКСНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛУКОПЧЕННЫХ И ВАРЕНО-КОПЧЕННЫХ КОЛБАС И ОБОСНОВАНИЕ СРОКОВ ГОДНОСТИ**

Разработанное модифицированное латексное покрытие [129, 155] предлагается использовать в технологии производства полукопченых и варено-копченых колбас с целью обеспечения необходимого качества и безопасности готового продукта в процессе хранения, за счет подавления развития микроорганизмов порчи на поверхности готовых изделий.

В качестве объектов исследования были выбраны колбасы полукопченые «Краковская» выработанные по ГОСТ 31785-2012 [44] и варено-копченые «Московская» - по ГОСТ Р 55455-2013 [53].

#### **6.1 Разработка дополнительных стадий нанесения модифицированного латексного покрытия в технологических схемах производства полукопченых и варено-копченых колбас**

Технологическая схема получения полукопченых колбас, выработанных по традиционной технологии (контрольные образцы), и колбас в модифицированном латексном покрытии (опытные образцы) представлена на рисунке 38. На схеме цветом обозначены дополнительные стадии нанесения и формирования защитного модифицированного латексного покрытия на поверхности полукопченых колбас.

Технологический процесс включал в себя следующие основные стадии: подготовка сырья, посол сырья, подготовка шпика и грудинки, подготовка пряностей и чеснока, приготовление фарша, наполнение колбасных оболочек и формование батонов, осадка, термическая обработка (обжарка, варка, охлаждение, копчение, сушка), формирование защитного покрытия

(подготовка латексной композиции, нанесение латексной композиции на поверхность сформованных в оболочках батонов, формирование покрытия)  
контроль качества, упаковка, маркировка, транспортировка и хранение.

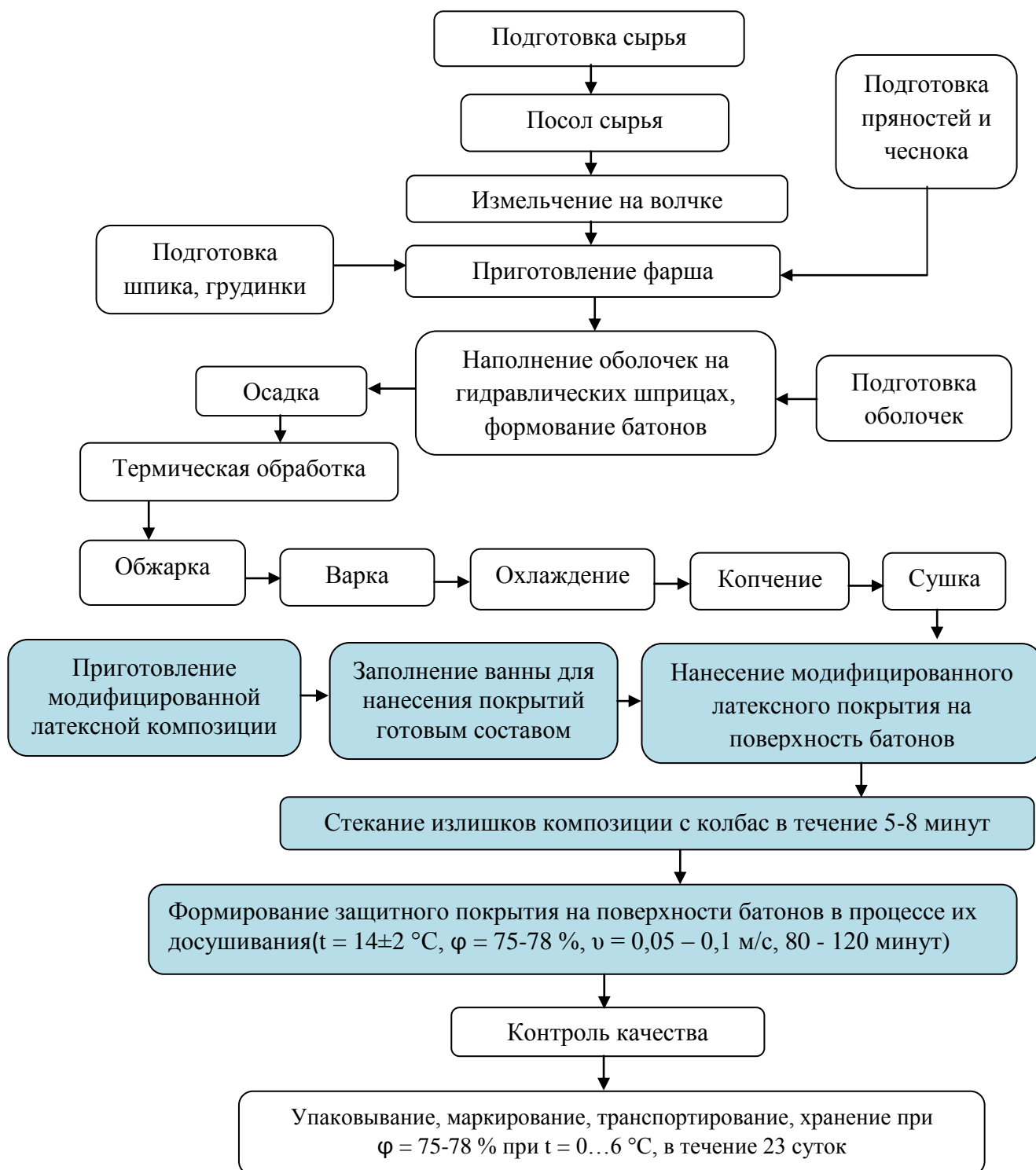


Рисунок 38 – Технологическая схема производства полукопченых колбас в модифицированном латексном покрытии

Состав и технология получения модифицированной латексной композиции представлены в главе 5.

Перед использованием модифицированную латексную композицию перемешивали и заполняли ею ванну, предназначенную для нанесения покрытия. Подготовленную композицию наносили на поверхность сформованных в оболочках полукопченых колбас в завершении процесса сушки путем их однократного погружения в модифицированную латексную композицию. Подвешенные в вертикальном положении полукопченые колбасы проходили через ванну с жидкой композицией, перемещаясь вертикально для создания покрытия по всей длине продукта. После стекания излишков модифицированной латексной композиции с продукта в течение 5-8 минут полукопченые колбасы направляли в камеру сушки. Формирование покрытия на поверхности полукопченых колбас проводили в сушильных камерах при температуре 12-16 °С, относительной влажности воздуха 75 - 78 % и скорости движения воздуха 0,05 - 0,1 м/с в течение 80-120 минут. Модифицированное покрытие распределялось по поверхности колбасной оболочки образовывало пленку толщиной 0,08-0,10 мм.

Окончание процесса формирования покрытия определяется визуально по образованию на поверхности колбасной оболочки прозрачной, нелипкой пленки (рисунок 39).

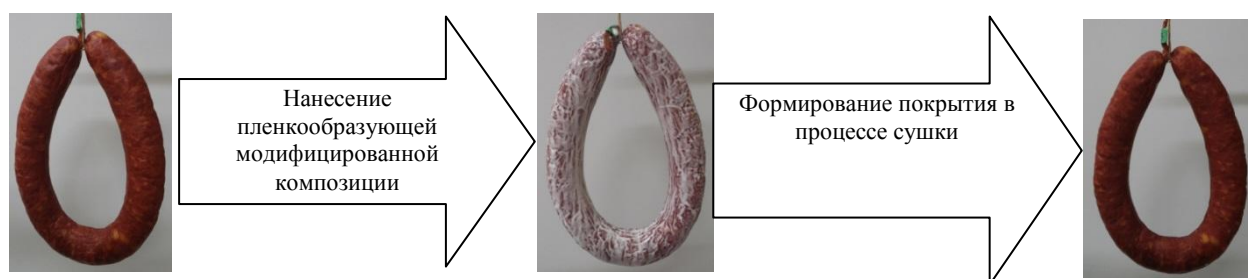


Рисунок 39 – Формирование модифицированного покрытия на поверхности оболочки полукопченых колбас «Краковская»

Процесс получения варено-копченых колбас, выработанных по традиционной технологии (контрольные образцы), и колбас в модифицированном латексном покрытии (опытные образцы) представлен на рисунке 40.

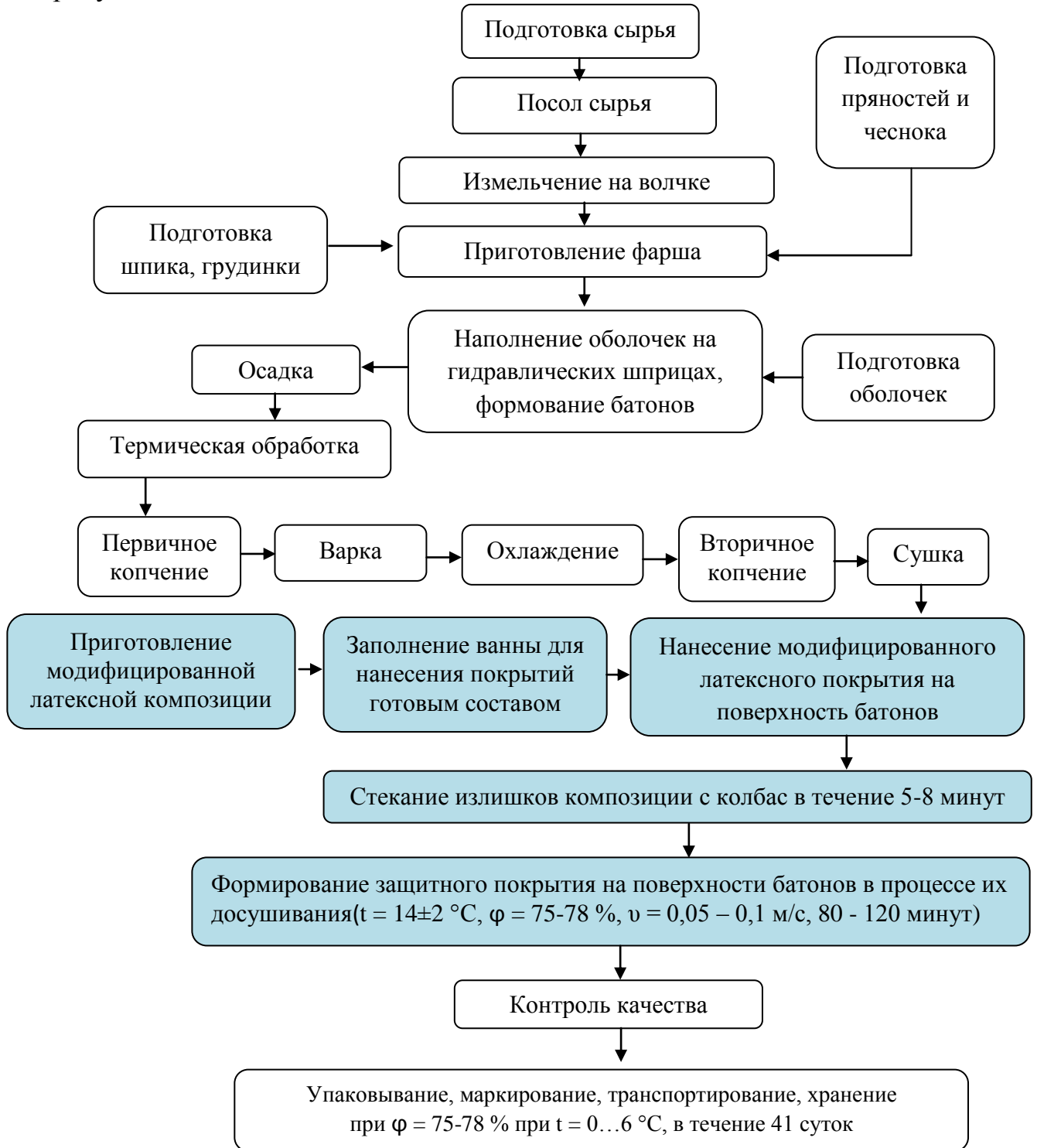


Рисунок 40 – Технологическая схема производства варено-копченых колбас в модифицированном латексном покрытии



Традиционный технологический процесс производства варено-копченых колбас состоит из следующих стадий: подготовка сырья, посол сырья, подготовка шпика, пряностей и чеснока, приготовление фарша, формирование батонов, осадка, термическая обработка (первичное копчение, варка, охлаждение, вторичное копчение, сушка), контроль качества, упаковывание, маркирование, транспортирование и хранение. Технология производства варено-копченых колбас в модифицированном латексном покрытии заключается в дополнении схемы операциями, связанными с нанесением модифицированного состава на поверхность сформованного в оболочке колбасного изделия в завершении процесса сушки, с последующим формированием защитного покрытия.

Модифицированную латексную композицию перемешивали и заполняли ей ванну, предназначенную для нанесения покрытия. Модифицированную композицию наносили на поверхность сформованных в оболочках варено-копченых колбас в завершении процесса сушки продукта путем его однократного погружения в готовую композицию. Подвешенные в вертикальном положении варено-копченые колбасы проходили через ванну с жидкой композицией, перемещаясь вертикально для создания покрытия по всей длине продукта. После стекания излишков модифицированной латексной композиции с продукта в течение 5-8 минут варено-копченые колбасы направляли в камеру сушки. Формирование покрытия на поверхности варено-копченых колбас проводили в сушильных камерах при температуре 12-16 °С, относительной влажности воздуха 75-78 % и скорости движения воздуха 0,05-0,1 м/с в течение 80-120 минут. Модифицированное покрытие распределялось по поверхности колбасной оболочки и образовывало пленку толщиной 0,07 – 0,09 мм.

Окончание процесса формирования покрытия определяли визуально по образованию на поверхности колбасной оболочки прозрачной, нелипкой пленки (рисунок 41).

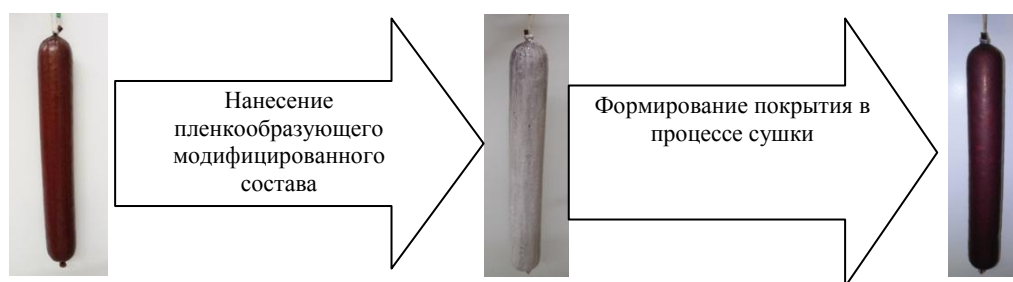


Рисунок 41 – Формирование модифицированного покрытия на поверхности оболочки варено-копченых колбас «Московская»

## 6.2 Исследование показателей качества полукопченых и варено-копченых колбас, выработанных в модифицированном латексном покрытии

В соответствии с предложенными технологическими схемами (рисунок 36, 38) были выработаны полукопченые и варено-копченые колбасные изделия (без защитного покрытия – контроль и с нанесением покрытия на поверхность колбасной оболочки – опыт) и исследованы на соответствие показателям качества и безопасности.

Визуальная оценка готовой колбасной продукции показала, что контрольные образцы имели традиционный вид для данного вида продукции, с чистой сухой поверхностью, без повреждений оболочки, поверхность опытных образцов отличалась гладкостью и матово-блестящим оттенком. При органолептической оценке контрольных и опытных образцов полукопченых и варено-копченых колбас не было выявлено отличительных особенностей и установлено соответствие нормам ГОСТ 31785-2012 (для полукопченых колбас) и ГОСТ Р 55455-2013 (для варено-копченых колбас) [44, 53].

Физико-химические показатели готовых полукопченых и варено-копченых колбасных изделий, представленные в таблицах 12-13, исследовали на соответствие нормам ГОСТ 31785-2012 и ГОСТ Р 5545-2013 соответственно [44, 53].

Таблица 12 – Физико-химические показатели опытных и контрольных образцов полукопченых колбас

Показатели	Характеристика и значение показателя		
	Нормируемые значения	Фактический результат	
		контроль	опыт
Массовая доля влаги, % не более	43,0	42,8±0,5	42,8±0,5
Массовая доля жира, % не более	45,0	42,3±0,7	42,3±0,7
Массовая доля белка, % не менее	14,0	16,8±0,1	16,8±0,1
Массовая доля поваренной соли, % не более	3,2	2,8±0,1	2,8±0,1

Таблица 13 – Физико-химические показатели опытных и контрольных образцов варено-копченых колбас

Показатели	Характеристика и значение показателя		
	Нормируемые значения	Фактический результат	
		контроль	опыт
Массовая доля влаги, % не более	49,0	47,8±0,6	47,8±0,6
Массовая доля жира, % не более	39,0	35,6±0,8	35,6±0,8
Массовая доля белка, % не менее	17,0	19,7±0,2	19,7±0,2
Массовая доля поваренной соли, % не более	4,0	3,6±0,1	3,6±0,1

Полученные данные свидетельствуют о том, что выработанные контрольные и опытные образцы полукопченых и варено-копченых колбасных изделий соответствуют нормам.

В соответствии с ТР ТС 021/2011 [140] и СанПиН 2.3.2.1078-01 [119] нормируемыми показателями микробиологической безопасности полукопченых и варено-копченых колбас являются: бактерий группы кишечных палочек (колиформы) (БГКП), *S. aureus*, *L. monocytogenes*,

сульфитредуцирующие клостридии и патогенные микроорганизмы, в т.ч. сальмонеллы.

Оценка микробиологических показателей готовых контрольных и опытных образцов полукопченых и варено-копченых колбасных изделий представлена в таблице 14 и 15 соответственно.

Таблица 14 – Микробиологические показатели опытных и контрольных образцов полукопченых колбас

Показатели	Характеристика и значение показателя		
	Нормируемые показатели	контроль	опыт
Бактерии группы кишечных палочек (БГКП) (колиформы)	не допускается в 1,0 г	не обнаружено	не обнаружено
Патогенные микроорганизмы, в т.ч. сальмонеллы	не допускается в 25,0 г	не обнаружено	не обнаружено
Сульфитредуцирующие клостридии	не допускается в 0,1 г	не обнаружено	не обнаружено
<i>S. aureus</i>	не допускается в 1,0 г	не обнаружено	не обнаружено
<i>L. monocytogenes</i>	не допускается в 25,0 г	не обнаружено	не обнаружено

Таблица 15 – Микробиологические показатели опытных и контрольных образцов варено-копченых колбас

Показатель	Характеристика и значение показателя		
	Нормируемые показатели	контроль	опыт
Бактерии группы кишечных палочек (БГКП) (колиформы)	не допускается в 1,0 г	не обнаружено	не обнаружено
Патогенные микроорганизмы, в т.ч. сальмонеллы	не допускается в 25,0 г	не обнаружено	не обнаружено
Сульфитредуцирующие клостридии	не допускается в 0,1 г	не обнаружено	не обнаружено
<i>S. aureus</i>	не допускается в 1,0 г	не обнаружено	не обнаружено
<i>L. monocytogenes</i>	не допускается в 25,0 г	не обнаружено	не обнаружено

Результаты микробиологических исследований контрольных и опытных образцов полукопченых и варено-копченых колбас свидетельствуют о соответствии колбасных изделий установленным нормам.

Таким образом, в результате проведенных органолептических, физико-химических, микробиологических исследований полукопченых и варено-копченых колбас, выработанных с защитным модифицированным покрытием и без него, установлено, что колбасные изделия соответствуют требованиям ТР ТС 021/2011 и СанПиН 2.3.2.1078-01 [119, 140].

Готовые полукопченые и варено-копченые колбасные изделия, выработанные с применением и без модифицированного латексного покрытия, были отправлены на хранение при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 % (условия хранения по ГОСТ 31785-2012 [44] и ГОСТ Р 55455-2013 [53] полукопченых и варено-копченых колбасных изделий соответственно).

### **6.3 Научное обоснование сроков годности полукопченых и варено-копченых колбас в модифицированном латексном покрытии**

В процессе хранения вся пищевая продукция подвержена порче. Выделяют три основных процесса, приводящие к несоответствию продукции потребительским качествам: физические, микробиологические, химические.

При обосновании сроков хранения пищевой продукции, необходимо учитывать изменение микробиологических, физико-химических, органолептических показателей готовых изделий [105].

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 [105].

По ГОСТ 31785-2012 [44] срок годности полукопченых колбас при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 %

составляет 15 суток. С учетом срока годности контрольными точками проведения исследований для полукопченых колбас являлись: начало хранения (фон), конец резервного срока годности и промежуточные точки с периодичностью 5 суток.

По ГОСТ Р 55455-2013 [53] срок годности варено-копченых колбас при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 % составляет 30 суток. С учетом срока годности контрольными точками проведения исследований для варено-копченых колбас являлись: начало хранения (фон), конец резервного срока годности и промежуточные точки с периодичностью 10 суток.

В соответствии с п. 8 п. п. 8.3 МУК 4.2.1847-04 [105] при проведении физико-химической оценки пищевой продукции для изучения показателей окислительной порчи жирового компонента определяются перекисное число и кислотное число.

Кислотное число жира (КЧ), дает характеристику содержания в жире свободных жирных кислот, образовавшихся при его гидролизе. Накопление свободных жирных кислот в жире свидетельствует об ухудшение его качества. Динамика изменения КЧ жира в процессе хранения контрольных и опытных образцов полукопченых и варено-копченых колбас представлены на рисунках 42 и 43 соответственно.

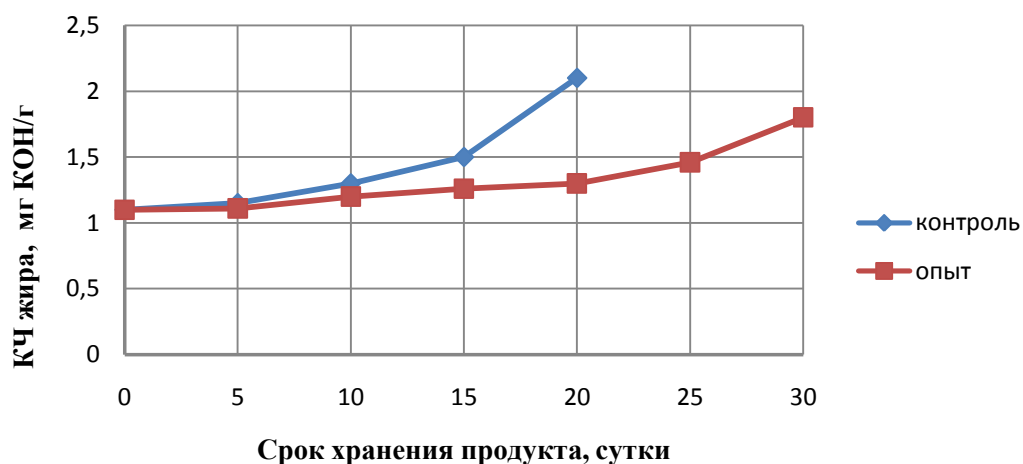


Рисунок 42 – Значения кислотного числа жира образцов полукопченых колбас в процессе хранения

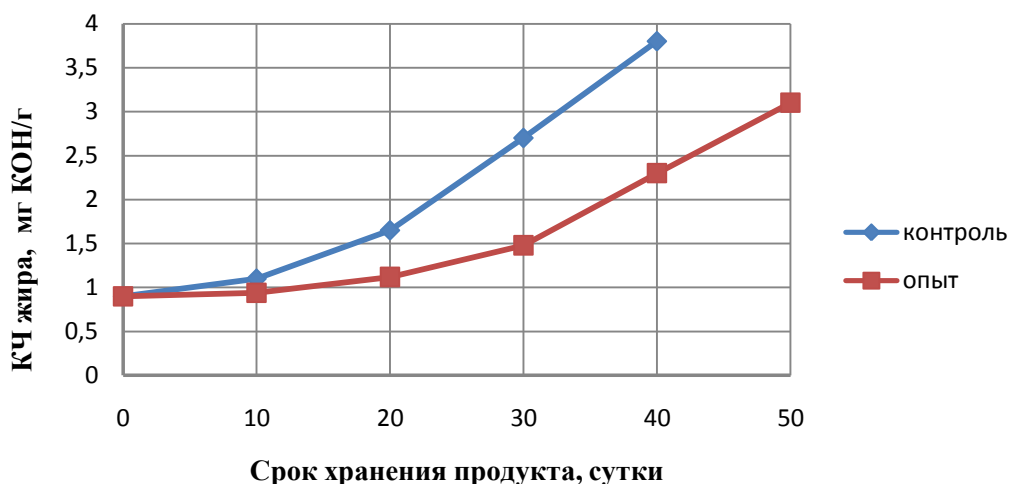


Рисунок 43 – Значения кислотного числа жира образцов варено-копченых колбас в процессе хранения

На 20-е сутки КЧ жира контрольных и опытных образцов полукопченых колбас не превышали нормы (не более 4 мг КОН/г) [121]. Контрольные образцы полукопченых колбас после 20-и суток хранения были сняты с хранения из-за превышения содержания КМАФАнМ в продукте и ухудшения органолептических показателей. При исследовании варено-копченых колбас КЧ жира контрольных и опытных образцов не превышали нормы безопасности [121]. Контрольные образцы варено-копченых колбас после 40 суток хранения были сняты с хранения из-за ухудшения органолептических показателей.

Окисление жиров происходит под воздействием кислорода воздуха с образованием перекисей, которые являются первичными продуктами процесса окисления. Количество образовавшихся перекисей характеризует перекисное число жира. Изменение перекисного числа жира в процессе хранения полукопченых и варено-копченых колбас представлены на рисунках 44 и 45 соответственно.

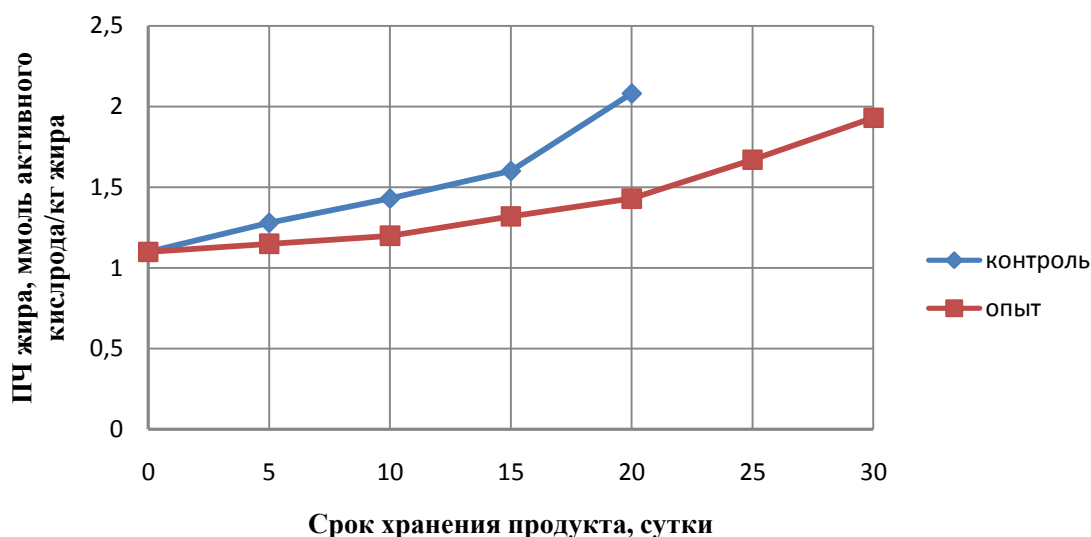


Рисунок 44 – Изменение перекисного числа жира полукопченых колбас в процессе хранения

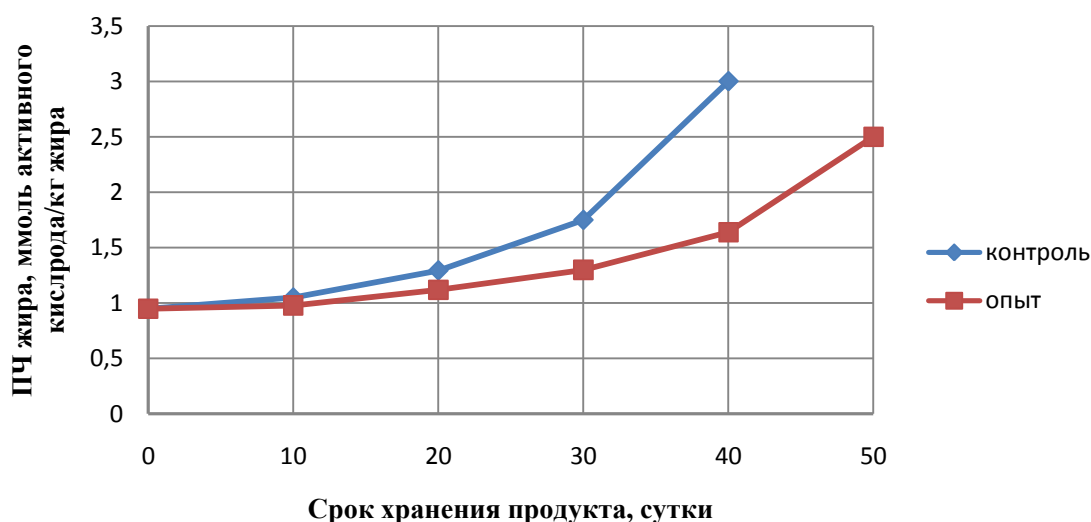


Рисунок 45 – Изменение перекисного числа жира варено-копченых колбас в процессе хранения

Из полученных результатов следует, что в процессе хранения опытные образцы полукопченых и варено-копченых колбас характеризовались более медленным протеканием процессов окислительной порчи, чем контрольные. При этом исследуемые контрольные и опытные образцы полукопченых и варено-копченых колбас не превышали нормы для показателей кислотного (не более 4 мг КОН/г) и перекисного чисел (не более 10 ммоль  $O_2$ /кг) [121].

Величина рН является одним из важных показателей качества мясных продуктов в процессе хранения. Показатель рН продукта влияет на



способность к развитию микроорганизмов, приводящих к ухудшению качества готовых изделий. Исследования изменения значения рН контрольных и опытных образцов полукопченых и варено-копченых колбас представлены в таблицах 16 и 17 соответственно.

Таблица 16 – Изменение величины рН исследуемых образцов полукопченых колбас в процессе хранения

Срок хранения, сутки	Величина рН	
	контроль	опыт
0	6,19±0,01	6,18±0,01
5	6,19±0,01	6,18±0,01
10	6,22±0,02	6,19±0,01
15	6,25±0,02	6,19±0,02
20	6,29±0,01	6,20±0,02
25	образец изъят	6,22±0,01
30		6,26±0,02

Анализ полученных данных свидетельствует, что продолжительность хранения колбас приводит к увеличению значений величины рН как в контрольных, так и опытных образцах, что связано с накоплением веществ в результате расщепления белка при хранении.

В процессе хранения полукопченых колбас на протяжении первых 10-и суток происходит незначительное изменение в контрольных образцах, величины рН опытных образцов на протяжении 20-и суток изменяется в пределах ошибки. Значительные изменения рН контрольных образцов происходят на 20-е сутки хранения, что свидетельствует о процессах, приводящих к ухудшению показателей качества. Смещение рН в сторону нейтральной среды благоприятно влияет на развитие микроорганизмов порчи. Согласно полученным данным по микробиологическим исследованиям на 20-е сутки показатель КМАФАнМ превышал допустимую безопасную норму [121].

Увеличение величины рН опытных образцов полукопченых колбас наблюдали в период хранения от 20 до 30 суток. Изменение микробиологический показателей колбас наблюдали на 20-е сутки хранения. Однако увеличение рН и показателя КМАФАнМ в период от 20 до 30 суток являются незначительными и позволяют предполагать об увеличении срока хранения полукопченых колбас.

Таблица 17 – Изменение величины рН исследуемых образцов варено-копченых колбас в процессе хранения

Срок хранения, сутки	Величина рН	
	контроль	опыт
<b>0</b>	6,22±0,01	6,22±0,01
<b>10</b>	6,23±0,01	6,22±0,01
<b>20</b>	6,25±0,02	6,23±0,01
<b>30</b>	6,28±0,02	6,24±0,01
<b>40</b>	6,32±0,01	6,25±0,01
<b>50</b>	образец изъят	6,29±0,02

Исследования изменения величины рН в процессе хранения варено-копченых колбас, показали, что в контрольных образцах возрастание величины рН наблюдалось, начиная с 20 суток, в опытных образцах начиная с 40 суток. Однако, несмотря на возрастание величины рН развитие микроорганизмов происходило с незначительной скоростью (таблица 19) как в контрольных, так и в опытных образцах варено-копченых колбас.

В процессе хранения готовых колбасных изделий происходят потери массы, обусловленные удалением влаги через поверхностный слой. Полученные данные представлены на графиках 46 и 47.

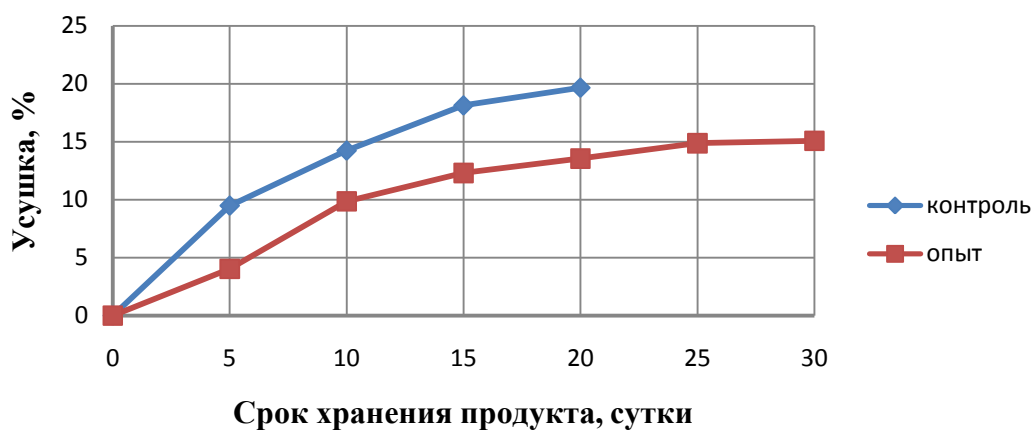


Рисунок 46 – Изменение массы образцов полукопченых колбас в процессе хранения

В процессе хранения в течение 30 суток потери массы контрольных образцов составляли 21,7 %, а опытных – 15,07 %. Таким образом, применение в технологии производства полукопченых колбас модифицированного латексного покрытия уменьшает потери массы продукта примерно 0,6 раз.

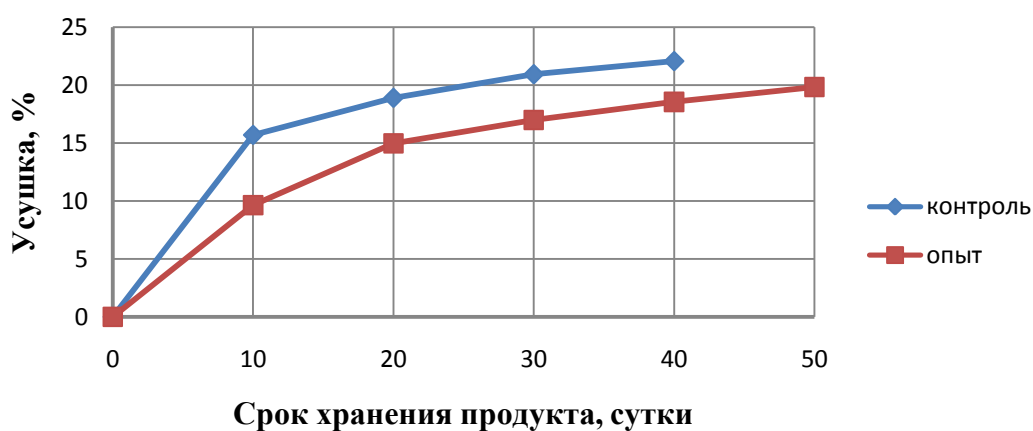


Рисунок 47 – Изменение массы образцов варено-копченых колбас в процессе хранения

В процессе хранения в течение 50 суток потери массы контрольных образцов составляли 23,45 %, а опытных – 19,82 %. Таким образом, применение в технологии производства варено-копченых колбас модифицированного латексного покрытия уменьшает потери массы продукта примерно 0,8 раз.

Изменение массовой доли влаги в процессе хранения полукопченых и варено-копченых колбас представлены на рисунке 48 и 49.

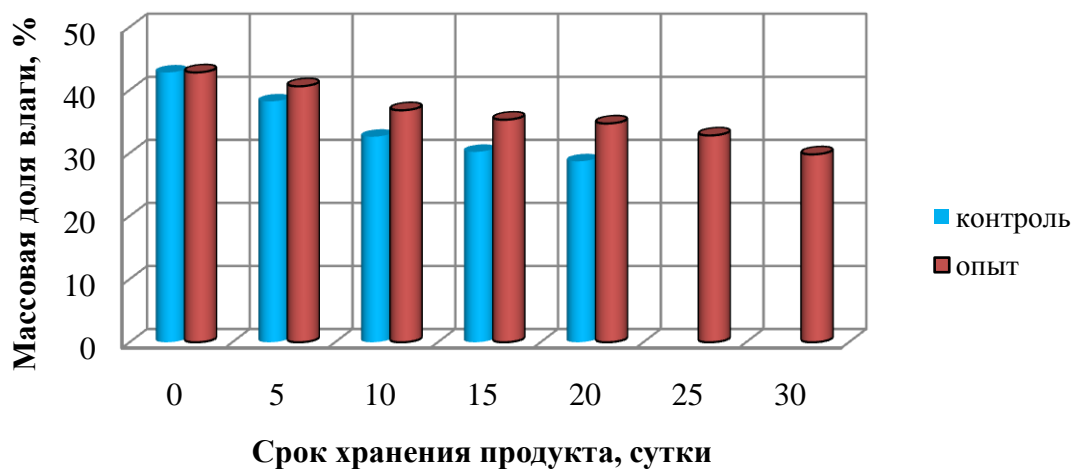


Рисунок 48 – Изменение массовой доли влаги полукопченых колбас в процессе хранения

Из полученных данных видно, что в процессе хранения полукопченых колбас содержание влаги в контрольных образцах уменьшается интенсивнее, чем в опытных.

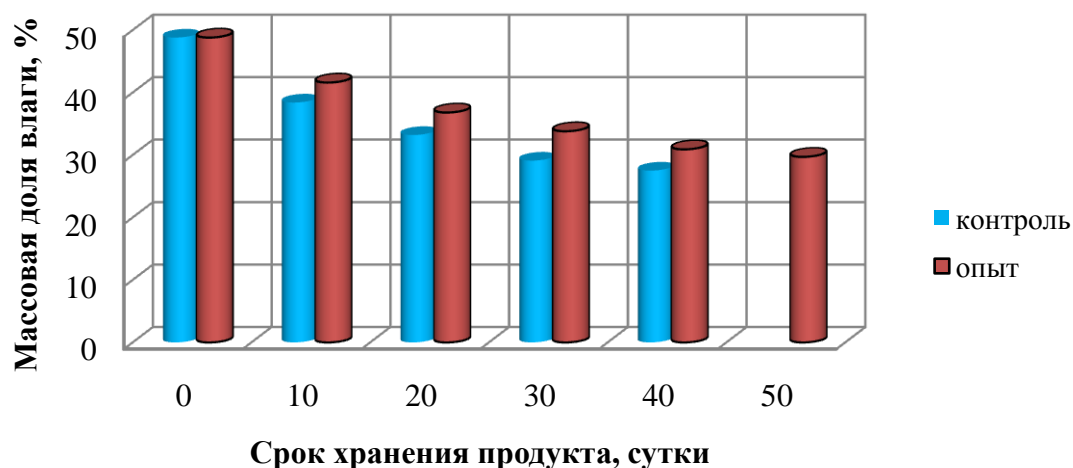


Рисунок 49 – Изменение массовой доли влаги в процессе хранения варено-копченых колбас

В результате проведенных исследований получили, что в процессе хранения варено-копченых колбас в течение 50 суток содержание влаги уменьшается в контрольных образцах интенсивнее, чем в опытных.

При хранении ухудшения показателей качества и безопасности пищевой продукции в наибольшей степени вызваны протекающими микробиологическими процессами.

Исследования микробиологических показателей пищевой продукции в соответствии с МУК 4.2.1847-04 [105] включают в себя определение как обязательных показателей безопасности, регламентированных для колбасных изделий по ТР ТС 021/2011 [140] и СанПин 2.3.2.1078-01 [119], так и дополнительных – для получения подробной санитарно-химической характеристики продукта.

Полученные микробиологические показатели контрольных и опытных образцов полукопченых колбас в процессе хранения (таблица 18) свидетельствуют об отсутствии развития внутри образцов колбас бактерий группы кишечных палочек, патогенных микроорганизмов, в т.ч. сальмонелл, сульфитредуцирующих клостридий, *E. coli*, *S. aureus*, *L. monocytogenes* [169].

Результаты исследования содержания КМАФАнМ показали, что на 15-е сутки хранения (конец срока годности по ГОСТ 31785-2012 [44]) 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  $1 \times 10^3$  КОЕ/г). На 20-е сутки хранения исследуемый показатель контрольных полукопченых колбас превышал предельно допустимое значение  $1 \times 10^3$  КОЕ/г [121].

В опытных образцах полукопченых колбас наблюдали постепенное увеличение содержания КМАФАнМ в процессе хранения. На 15-е сутки хранения количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов в опытных образцах составляло  $1,1 \times 10^2$  КОЕ/г, что соответствует требованиям безопасности [121]. На 30-е сутки хранения количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов составляло  $3,0 \times 10^2$  КОЕ/г [169], что соответствует требованиям безопасности.



Микробиологические показатели контрольных и опытных образцов варено-копченых колбас в процессе хранения представлены в таблице 19.

Полученные данные свидетельствуют об отсутствии развития внутри опытных и контрольных образцов варено-копченых колбас бактерий группы кишечных палочек (колиформы), патогенных микроорганизмов, в т.ч. сальмонелл, сульфитредуцирующих клостридий, *S. aureus*, *E. coli.*, *L. monocytogenes* [169].

На основании полученных данных на 30-е сутки хранения (конец срока годности по ГОСТ Р 55455-2013 [53]) количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов в контрольных образцах составляло  $3,2 \times 10^2$  КОЕ/г, что соответствует требованиям безопасности (содержание КМАФАнМ не более  $1 \times 10^3$  КОЕ/г). [121].

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.

При соблюдении технологии производства колбасных изделий процесс микробиологической порчи может индуцироваться развитием микроорганизмов, на поверхности готовых изделий [125, 127].

Исследования микробиологической обсемененности поверхности контрольных и опытных образцов полукопченых и варено-копченых колбасных изделий хранимых на протяжении 30-и и 50-и суток соответственно при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 %, проводили методом «смывов». Полученные результаты свидетельствовали о том, что в процессе хранения контаминация поверхности контрольных образцов микроорганизмами происходит интенсивнее, чем опытных.





В период хранения полукопченых колбас на поверхности контрольных образцов отмечалось развитие микроорганизмов на 5 сутки, а на опытных образцах на 15 сутки. При этом на 20-е сутки на поверхности контрольных образцов отмечено появление плесени и дрожжей. На 30-е сутки хранения поверхность опытных образцов оставалась гладкой и сухой [169].

При хранении варено-копченых колбасных изделий контаминацию поверхности микроорганизмами контрольных образцов колбас наблюдали на 10 сутки, а опытных на 20 сутки. Увеличение продолжительности хранения до 30 суток, приводило к росту показателя обсемененности поверхности исследуемых колбас. На 50-е сутки хранения поверхность опытных образцов оставалась гладкой и сухой [169].

В процессе хранения контрольных и опытных образцов полукопченых и варено-копченых колбасных изделий проводили органолептические исследования. Образцы полукопченых и варено-копченых колбас хранили при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 % в течение 30 суток (полукопченые колбасы) и 50 суток (варено-копченые колбасы). Профилограммы полукопченых колбас, выработанных без и с защитным модифицированным покрытием, после выработки и на 15 сутки хранения, представлены на рисунке 50 и 51 соответственно.

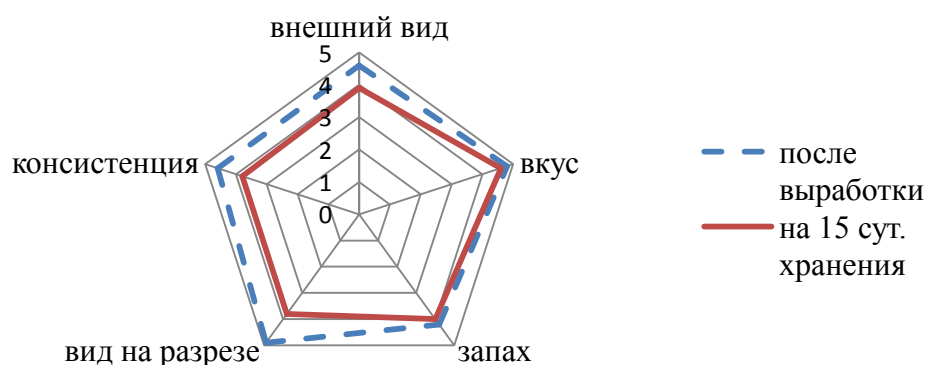


Рисунок 50 – Профилограмма полукопченых колбас, выработанных без применения модифицированного латексного покрытия, после выработки и на 15 сутки хранения

В процессе хранения контрольных образцов полукопченых колбас наблюдали изменение органолептических показателей. В большей степени ухудшался внешний вид, вид на разрезе и консистенция, это связано с тем, что колбасы, подвержены излишней потере влаги в процессе хранения, за счет высокой проницаемости оболочки. На разрезе наблюдали неоднородность окраски по слоям, поверхностные слои имели более темный оттенок, чем внутренние, это связано с неоднородностью процесса потери влаги по всему объему батона, и как следствие в колбасах ухудшалась их консистенция.

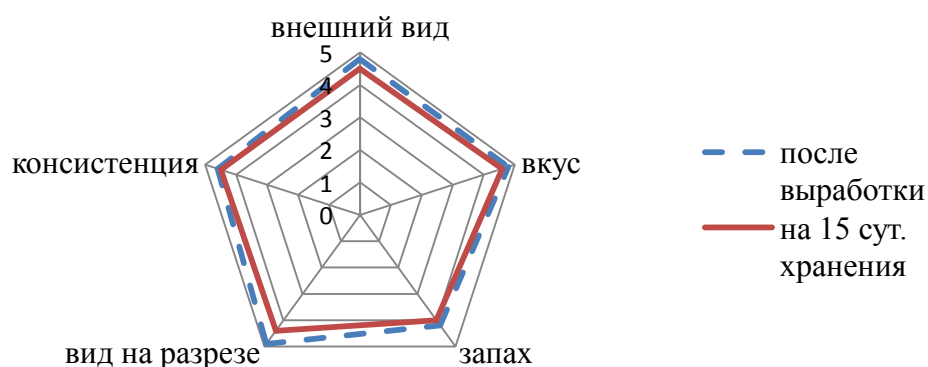


Рисунок 51 – Профилограмма полукопченых колбас, выработанных с применением модифицированного латексного покрытия, после выработки и на 15 сутки хранения

Из полученных данных видно, что на 15 сутки хранения опытных образцов полукопченых колбас, происходили незначительные изменения органолептических показателей. Как видно из рисунка 52 органолептические показатели опытных образцов выше контрольных. Внешний вид опытных образцов оставался более привлекательным, за счет наличия на поверхности защитного модифицированного латексного покрытия.

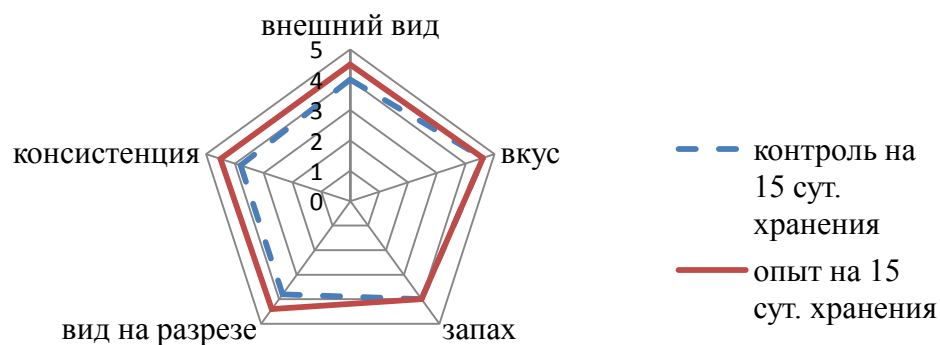


Рисунок 52 – Сравнительная профилограмма контрольных и опытных образцов полукопченых колбас 15 сутки хранения

На разрезе опытные образцы имели равномерную окраску по всему объему батона, в отличие от контроля. Это связано, с тем, что применение дополнительного модифицированного латексного покрытия на поверхности колбасной оболочки предотвращает излишнюю усушку колбасной продукции за счет снижения проницаемости оболочки (таблица 11).

Увеличение срока хранения колбас до 20 суток приводит к появлению постороннего привкуса в контрольных образцах, в отличие от опытных.

Профилограммы варено-копченых колбас, выработанные без и с применением модифицированного покрытия, после выработки и на 30 сутки хранения, представлены на рисунке 53 и 54 соответственно.

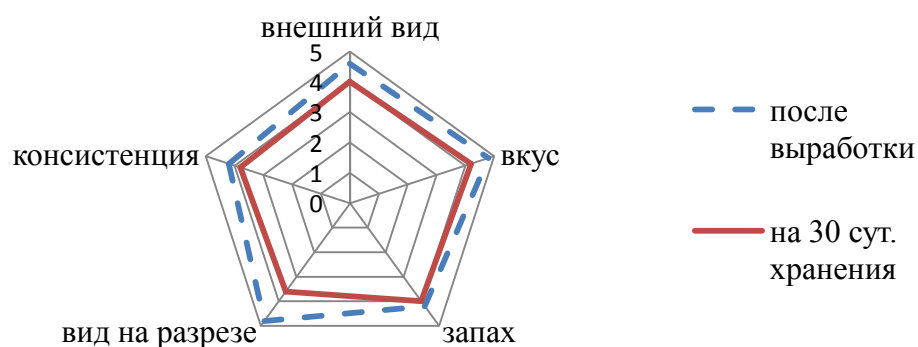


Рисунок 53 – Профилограмма варено-копченых колбас, выработанных без применения модифицированного латексного покрытия, после выработки и на 30 сутки хранения

Из полученных данных видно, что происходит снижение органолептических показателей. Изменение показателей связано в первую очередь с процессами потери влаги продукта.

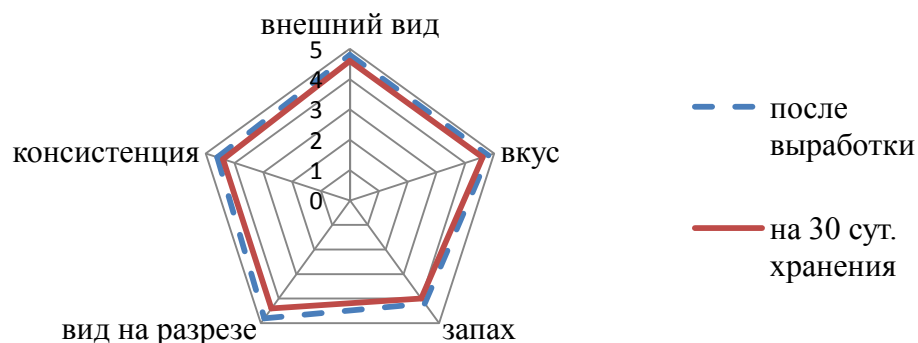


Рисунок 54 – Профилограмма варено-копченых колбас, выработанных с применением модифицированного латексного покрытия, после выработки и на 30 сутки хранения

Полученные результаты показывают, что по истечении 30 суток хранения органолептические показатели варено-копченых колбас изменяются незначительно, по отношению к показателям после выработки. Сравнительная оценка органолептических показателей контрольных и опытных образцов варено-копченых колбас по истечении 30 суток хранения представлены на рисунке 55.

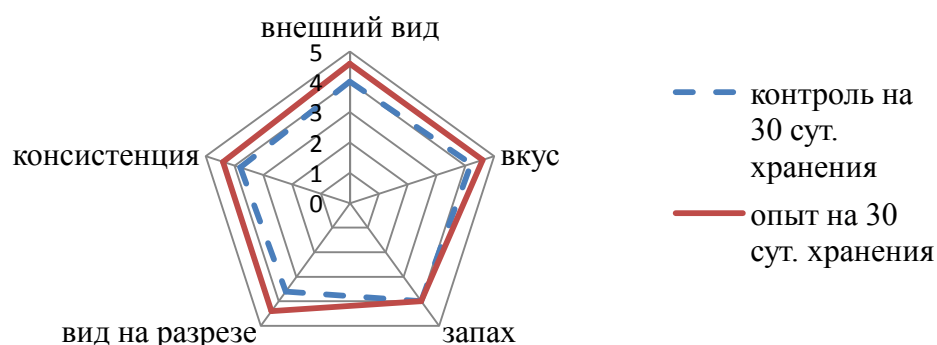


Рисунок 55 – Сравнительная профилограмма контрольных и опытных образцов варено-копченых колбас на 30 сутки хранения

Из полученных данных видно, что внешний вид, консистенция и вид на разрезе опытных образцов имеют более высокие значения, чем контроль. Привлекательный внешний вид опытных образцов достигается за счет использования защитного модифицированного покрытия, обеспечивающего сниженные массообменные процессы между продуктом и окружающей средой.

Увеличение хранения варено-копченых колбас до 40 суток приводит к появлению постороннего привкуса в контрольных образцах, тогда как в опытных образцах отмечается незначительные изменения вкуса на 50 сутки хранения.

На основании проведенных физико-химических, микробиологических и органолептических исследований полукопченых колбас в процессе хранения в течение 30 суток, было установлено, что контрольные образцы теряли свои потребительские свойства на 20 сутки хранения. Согласно ГОСТ 31785-2012 [44] срок годности полукопченых колбас при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 % составляет 15 суток, с учетом коэффициента резерва [105]. Исследования колбас, выработанных с нанесением на поверхность колбасных оболочек защитного модифицированного латексного покрытия, выявили, что ухудшение показателей качества колбас протекает медленнее, чем в контрольных. На 30 сутки хранения полукопченые колбасы имели удовлетворительные показатели качества, при увеличении срока хранения колбасы не соответствовали предъявляемым требованиям. Таким образом, срок годности полукопченых колбас в модифицированном латексном покрытии составляет 30 суток, с учетом коэффициента резерва ( $k = 1,3$ ) срок годности составляет 23 суток при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 %. Использование покрытия в технологии производства полукопченых колбас позволяет увеличить срок годности готовой продукции с 15 до 23 суток (то есть в 1,5 раза).

Исследования микробиологических, физико-химических и органолептических показателей варено-копченых колбас позволяют судить о том, что ухудшение потребительских свойств контрольных образцов наблюдалось на 40 сутки хранения. В соответствии ГОСТ Р 55455-2013[53] срок годности варено-копченых колбас при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 % составляет 30 суток, с учетом коэффициента резерва [105]. Варено-копченые колбасы, хранимые в модифицированном латексном покрытии, удовлетворяли требованиям качества и безопасности готовой продукции в течение 50 суток хранения, превышение времени хранения приводило к ухудшению потребительских показателей. Таким образом, срок годности варено-копченых колбас в модифицированном латексном покрытии составляет 50 суток, с учетом коэффициента резерва ( $k = 1,2$ ) срок годности составляет 41 сутки при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 %. Использование покрытия в технологии производства варено-копченых колбас, позволяет увеличить срок годности готовой продукции с 30 до 41 суток (то есть в 1,3 раза).

Таким образом, предложен способ нанесения модифицированного латексного покрытия на поверхность полукопченых и варено-копченых колбас. Нанесение покрытия на поверхность сформированных 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 0,05-0,1 м/с.

Исследованы органолептические, микробиологические, физико-химические свойства готовых полукопченых и варено-копченых колбас, выработанных с применением модифицированного латексного покрытия, и установлено, что готовые изделия соответствуют предъявляемым требованиям качества и безопасности.

В процессе хранения полукопченых колбас потери массы контрольных образцов составляли 21,7 %, а опытных - 15,07 %, следовательно, применение в технологии производства полукопченых колбас модифицированного латексного покрытия уменьшает потери массы продукта примерно в 0,6 раз; а потери массы варено-копченых колбас в процессе хранения составляли для контрольных образцов - 23,45 %, а опытных - 19,82 %. Таким образом, применение в технологии производства варено-копченых колбас модифицированного латексного покрытия уменьшает потери массы продукта примерно в 0,8 раз.

Использование модифицированного покрытия в производстве полукопченых и варено-копченых колбас приводит к увеличению срока годности полукопченых колбас с 15 до 23 суток, варено-копченых с 30 до 41 суток при условии их хранения от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 %.

## 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 Agбион-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 установлено, 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.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверко-Антонович, И.Ю. Синтетические латексы / И.Ю. Аверко-Антонович. – М., 2005. – 502 с.
2. Аксёнова, Т.И. Тара и упаковка: учебное пособие / Т.И. Аксёнова, В.В. Ананьев, Дворецкая Н.М. [и др.]. – М.: МГУПБ, 1999. – 180 с.
3. Алешков, А.В. Нанотехнологии в пищевой промышленности: возможности и риски / А.В. Алешков // Вестник Хабаровской государственной академии экономики и права. – 2011. – №. 3. – С. 135-148.
4. Амбрамзон, А.А. Поверхностно активные вещества / А.А. Амбрамзон, Л.П. Зайченко, С.И. Измайлова [и др.]. – Л., 1988. – 120 с.
5. Ананьев, В.В. Защитные полимерные покрытия: учебное пособие / В.В. Ананьев, Т.И. Аксёнова, М.И. Губанова, И.А. Кириш [и др.]. – М.: МГУПБ, 2010. – 223 с.
6. Антимикробный состав для покрытий мяса, мясопродуктов, птицы, рыбы и рыбопродуктов для длительного хранения: пат. 2217919 Рос. Федерация. № 2001128003/13 : А23В4/10, заяв. 16.10.2001; опубл. 10.12.2003.
7. Башкатов, Т.В. Технология синтетических каучуков: учебник для техникумов / Т.В. Башкатов, Я.Л. Жигалин. – 2-е изд. перераб. – Л.: Химия, 1987. – 360 с.
8. Башкирова, А.К. Упаковывание мяса и мясных продуктов. Современные технологии и оборудование / А.К. Башкирова // Мясной бизнес. – 2009. – №8. – С.68-70.
9. Белова, В.И. Основные направления исследований в разработке дезинфицирующих средств: сборник научных трудов / В.И. Белова, Ю.П. Волков // Научные основы дезинфекции и стерилизации. – М.: ВНИИ профилактич. токсикологии и дезинфекции, 1991. – С. 13-18.
10. Бенда, А.Ф. Материалы нанотехнологий в полиграфии. Ч. 2 Наноматериалы. Проблемы безопасности, экологии и этики в применении

наноматериалов : учебное пособие / А.Ф. Бенда.– М.: МГУП имени Ивана Федорова, 2014. – 130 с.

11. Бородаев, С.В. Тенденции развития пластиковых оболочек / С.В. Бородаев, Н.И. Казанский // Мясная индустрия. – 2001. – №12. – С. 36-37.

12. Вассерман, А.Л. Использование ультрафиолетового излучения для обеззараживания воздушной среды помещений / А.Л. Вассерман, Н.А. Зубрилова, А.П. Семаков // Мясная индустрия. – 2002. – №8. – С. 52.

13. Васюнин, В.В. Тенденции развития мирового производства колбасных оболочек и упаковочных материалов / В.В. Васюнин, А.П. Корж // Мясная индустрия. – 2004. – №8. – С. 42-45.

14. Вережников, В.Н. Синтез латексов: учебное пособие / В.Н. Вережников, Е.А. Гринфельд. – Воронеж, 2005. – 48 с.

15. Винникова, Л.Г. Технология мяса и мясных продуктов / Л.Г. Винникова. – Киев: Фирма ИНКОС, 2006. – 600 с.

16. Галыгин, В.Е. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов: учебное пособие / В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО ТГТУ, 2012. – 180 с.

17. Гарасько, Е.В. Биоцидные свойства наноразмерных частиц серебра / Е.В. Гарасько, С.А. Чуловская, В.И. Парфенюк // Вестник Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова. – 2011. – Т. 17. – №3. – С. 22-25.

18. Герасименко, Д.В. Антимикробная активность водорастворимых низкомолекулярных хитозанов в отношении различных микроорганизмов / Д.В. Герасименко, И.А. Авдиенко, Г.Е. Банникова [и др.] // Прикладная биохимия и микроорганизмов. – 2004. – Т. 40. – №3. – С. 301-306.

19. ГН 1.2. 2633 – 2010 Гигиенические нормативы содержания приоритетных наноматериалов в объектах окружающей среды: [утверждены Главным государственным санитарным врачом РФ, Постановление № 60 от 25.05.2010]. – 2010. – 1 с.

20. ГН 2.1.5.1315 – 2003 Гигиенические нормативы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: [утверждены Главным государственным санитарным врачом РФ, Постановление № 78 от 30 апреля 2003 г]. – 2003. – 84 с.

21. Голубев, В.Н. Пищевые и биологически активные добавки / В.Н. Голубев, Л.В. Чичева-Филатова, Т.В. Шленская.– М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 208 с.

22. Горбатов, А.В. Физические методы обработки пищевых продуктов / А.В. Горбатов, И.А. Рогов. – М.: Пищевая промышленность, 1974. – 571с.

23. ГОСТ 9.048-89 Единая система защит от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 22 с.

24. ГОСТ 9.049-91 Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 14 с.

25. ГОСТ 8420-74 Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 10 с.

26. ГОСТ 9792-73 Колбасные изделия и продукты из свинины, баранины, говядины и мяса других видов убойных животных и птиц. Правила приемки и методы отбора проб. – М.: Стандартиформ, 2009. – 4 с.

27. ГОСТ 9793-74 Продукты мясные. Методы определения влаги. – М.: Стандартиформ, 2010. – 4 с.

28. ГОСТ 9957-73 Колбасные изделия и продукты из свинины, баранины и говядины. Метод определения содержания хлористого натрия. – М.: Стандартиформ, 2009. – 4 с.

29. ГОСТ 9959-91 Продукты мясные. Общие условия проведения органолептической оценки. – М.: Стандартиформ, 2010. – 10 с.

30. ГОСТ 12020-72 Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред. – М.: Издательство стандартов, 1980. – 14 с.
31. ГОСТ 14236-81 Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 9 с.
32. ГОСТ 17035-86 Пластмассы. Методы определения толщины пленок и листов. – М.: Издательство стандартов, 1987. – 6 с.
33. ГОСТ 20216-74 Латексы. Метод определения поверхностного натяжения. – М.: Издательство стандартов, 1974. – 7 с.
34. ГОСТ 21472-81 Материалы листовые. Гравиметрический метод определения паропроницаемости. – М.: Издательство стандартов, 1981. – 7 с.
35. ГОСТ 22648-77 Пластмассы. Методы определения гигиенических показателей. – М.: Издательство стандартов, 1978. – 34 с.
36. ГОСТ 23042-86 Мясо и мясные продукты. Методы определения жира. – М.: Стандартинформ, 2010. – 6 с.
37. ГОСТ 25011-81 Мясо и мясные продукты. Методы определения белка. – М.: Стандартинформ, 2010. – 7 с.
38. ГОСТ 25709-83 Латексы синтетические. Метод определения содержания сухого вещества. – М.: Издательство стандартов, 1984. – 4 с.
39. ГОСТ 29185-91 Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества сульфитредуцирующих клостридий. – М.: Стандартинформ, 2010. – 5 с.
40. ГОСТ 31659-2012 Продукты пищевые. Метод выявления бактерий рода *Salmonella*. – М.: Стандартинформ, 2014. – 20 с.
41. ГОСТ 31708-2012 Микробиология пищевых продуктов и кормов. Метод обнаружения и определения количества презумптивных бактерий *Escherichia coli*. Метод наиболее вероятного числа. – М.: Стандартинформ, 2014. – 12 с.
42. ГОСТ 31746-2012 Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества коагулазоположительных стафилококков и *Staphylococcus aureus*. – М.: Стандартинформ, 2013. – 23 с.

43. ГОСТ 31747-2012 Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества бактерий группы кишечных палочек (колиформных бактерий). – М.: Стандартинформ, 2013. – 16 с.
44. ГОСТ 31785 – 2012 Колбасы полукопченые. – М.: Стандартинформ, 2014. – 25 с.
45. ГОСТ 32031-2012 Продукты пищевые. Методы выявления бактерий *Listeria monocytogenes*. – М.: Стандартинформ, 2014. – 26 с.
46. ГОСТ Р 10444.12-88 Продукты пищевые. Метод определения дрожжей и плесневых грибов. – М.: Стандартинформ, 2010. – 6с.
47. ГОСТ Р 10444.15-94 Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов. – М.: Стандартинформ, 2010. – 5 с.
48. ГОСТ Р 50457-92 Жиры и масла животные и растительные. Определение кислотного числа и кислотности. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 7 с.
49. ГОСТ Р 51448-99 Мясо и мясные продукты. Методы подготовки проб для микробиологических исследований. – М.: Стандартинформ, 2010. – 6 с.
50. ГОСТ Р 51478-99 Мясо и мясные продукты. Контрольный метод определения концентрации водородных ионов (рН). – М.: Стандартинформ, 2010. – 4 с.
51. ГОСТ Р 54346-2011 Мясо и мясные продукты. Метод определения перекисного числа. – М.: Стандартинформ, 2012. – 8 с.
52. ГОСТ Р 54354-2011 Мясо и мясные продукты. Общие требования и методы микробиологического анализа. – М.: Стандартинформ, 2013. – 38 с.
53. ГОСТ Р 55455 – 2013 Колбасы варено-копченые. – М.: Стандартинформ, 2014. – 13 с.
54. Гуль, В.Е. Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов / В.Е. Гуль, О.Н. Беляцкая. – М.: Изд-во Пищевая промышленность, 1968. – 280 с.

55. Гуль, В.Е. Упаковка продуктов питания / В.Е. Гуль, Е.Г. Любешкина, Т.И. Аксенова, Н.М. Дворецкая, В.В. Ананьев [и др].– М.: МГУПБ, 1996. – 82 с.
56. Гушанский, А. Текстильная оболочка «Калле Нало» / А. Гушанский // Мясной ряд. – 2004. – №4. – С. 20.
57. Динзбург, Л.И. Защитные пищевые покрытия / Л.И. Динзбург // Мясные технологии. – 2008. – №1. – С. 44-47.
58. Донченко, Л.В. Безопасность пищевой продукции / Л.В. Донченко, В.Д. Надыкта. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 539с.
59. Егоров, Н.С. Основы учения об антибиотиках / Н.С. Егоров. – М.: Наука, 2004. – 528 с.
60. Егорова, Е.М. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах / Е.М. Егорова, А.А. Ревина, Т.Н. Ростовщикова, О.И. Киселева // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2 Химия. – 2001. – Т.2. – №5. – С. 332-338.
61. Елисеева, В.И. Полимерные дисперсии / В.И. Елисеева. – М.: Химия, 1980. – 243с.
62. Еркова, Л.Н. Латексы / Л.Н. Еркова, О.С. Чечик. – Л., 1983. – 224с.
63. Защитный состав для пищевых продуктов: пат. 2091030 Рос. Федерация. №5005740/13 : А23В4/10, А23С19/16, А22С13/00, заяв. 09.07.1991; опубл. 27.09.1997.
64. Защитный состав для покрытий сыра: пат. 2007924 Рос. Федерация. №4939230/13 : А23С19/16, заяв. 24.05.1991; опубл. 28.02.1994.
65. Защитный состав для покрытий тушек птицы или мяса, или мясных продуктов для длительного хранения: пат. 2165148 Рос. Федерация. № 99118038/13: А3В4/10, А23В4/20, заявл. 18.08.1999; опубл. 20.04.2001.
66. Звягинцев, Д.Г. Почва и микроорганизмы / Д.Г. Звягинцев.– М.: Издательство Моск. ун-та, 1987. – 256 с.
67. Зубов, П.И. Структура и свойства полимерных покрытий / П.И. Зубов, Л.А. Сухарева.– М.: Химия, 1982. – 256 с.

68. Иванова, Т.В. «Активная» упаковка: реальность и перспектива XXI века / Т.В. Иванова, Э.Г. Розанцев // Пакет. – 2000. - №1. – С 49-54.
69. Иванова, Т.В. Основные виды колбасных оболочек / Т.В. Иванова, А.Г. Снежко, В.М. Новиков // Мясные технологии. – 2004. - №4. – С. 50.
70. Игнатъев, А.Д. Методические указания к проведению биологической и санитарно-гигиенической оценки полимерных материалов и химических веществ: методические указания / А.Д. Игнатъев, А.С. Мягков, Н.А. Корнеева, В.П. Нелюбин. – М., 1985. – 45 с.
71. Инешина, Е.Г. Санитарная микробиология. Санитарно-микробиологический контроль на производстве: методические указания / Инешина Е.Г., Гомбоева С.В. – Улан-Удэ: Издательство ВСГТУ, 2006. – 88 с.
72. Инструкция по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами №880-71: [утверждена Заместителем главного санитарного врача СССР Д.Н. Лоранским 2 февраля 1971]. – М. – 1972. – 230 с.
73. Казакова, Е.В. Разработка белоксодержащей пленкообразующей композиции для защиты мясной продукции : автореферат дис. ... канд. техн. наук. 05.18.07 // Казакова Елена Валерьевна. – М., 2010. – 25 с.
74. Карпов, Д.И. Исследование технико-эксплуатационных свойств колбасных оболочек / Д.И. Карпов, Л.Г. Коляда. – Магнитогорск: МГТУ им. Г.И. Носова. – 2003. – 12 с.
75. Кельнер, Р. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2-х томах. пер. с англ. / Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г.М.– М.: Мир, 2004. – 608 с.
76. Кирш, И.А. Материаловедение. Технология конструкционных материалов. Композиционные материалы: методические указания к лабораторным работам / И.А. Кирш, М.И. Губанова, Ю.А. Филинская, О.А. Банникова. – М.: МГУПБ, 2010. – 25 с.



77. Клив де В. Блекберн. Микробиологическая порча пищевых продуктов / Клив де В. Блекберн. – СПб.: Профессия, 2008. – 784 с.
78. Козеева, О.В. Повышение микробиологической устойчивости мясных продуктов / О.В. Козеева // Мясная индустрия. – 2007. – №2. – С. 29-31.
79. Красуля, О.Н. Соли молочной кислоты – надежный барьер для безопасности мясных продуктов / О.Н. Красуля // Мясная индустрия. – 2002. – №5. – С. 19-21.
80. Криштафович, В.И. Увеличение сроков хранения вареных колбасных изделий / В.И. Криштафович, И.Н. Толкунова // Мясная индустрия. – 2001. – №1. – С. 15-17.
81. Кудрякова, Г.Х. Биоразлагаемая упаковка в пищевой промышленности / Г.Х. Кудрякова, Л.С. Кузнецова, Е.Г. Шевченко, Т.В. Иванова // Пищевая промышленность. – 2006. – №7. – С. 52-53.
82. Кузнецова, Л.С. «Полисепт» - полимерный биоцид пролонгированного действия / Л.С. Кузнецова. – М.: МГУПБ, 2001. – 170 с.
83. Кузнецова, Л.С. Научное обоснование и практические основы защиты поверхности пищевых продуктов от поражения мицелиальными грибами: автореферат дис. ... док. техн. наук. 05.18.07 // Кузнецова Людмила Станиславовна. – М., 2003. – 56 с.
84. Кузнецова, Л.С. Избавьте колбасу от плесени! / Л.С. Кузнецова // Мясной ряд. – 2012. – №3. – С. 64 – 65.
85. Кузнецова, Л.С. Состав плесневых грибов, поражающих поверхность мясной продукции / Л.С. Кузнецова, Н.В. Михеева, Е.В. Казакова [и др.] // Мясная индустрия. – 2009. – № 3. – С. 28 – 30.
86. Кузнецова, Л.С. Защита сырокопченых колбас от плесени / Л.С. Кузнецова, Н.В. Михеева, Н.В. Кузнецова, Г.П. Чижов // Мясная индустрия. – 2009. – № 5. – С. 38 – 41.
87. Кураков, А.В. Разнообразие и особенности микроскопических грибов на синтетических полимерных материалах / А.В. Кураков, С.А. Геворкян,

В.Б. Гогинян, С.М. Озерская // Прикладная биотехнология и микробиология. – 2008. – Т. 44. – №2. – С. 232-235.

88. Лебедев, А.В. Коллоидная химия синтетических латексов / А.В. Лебедев. – Л.: Химия, 1976. – 100 с.

89. Лисицын, А.Б. Комплексные пищевые добавки бактериостатического действия / А.Б. Лисицын, А.А. Семенова, Т.Г. Кузнецова и др. // Мясная индустрия. – 2002. – №1. – С. 25-29.

90. Лисицын, А.Б. Основные факторы повышения стойкости мясных продуктов к микробиологической порче/ А.Б. Лисицын, А.А. Семенова, М.А. Цинпаев //Все о мясе. – 2007. – №. 3. – С. 16-23.

91. Лызова, В.Ю. Бактерицидное действие эфирных масел пряноароматических растений / В.Ю. Лызова // Мясной бизнес. – 2009. – №9. – С. 34-36.

92. Лысцов, В.Н. Проблемы безопасности нанотехнологий / В.Н. Лысцов, Н.В. Мурзин. – М.: МИФИ, 2007. – 70 с.

93. Люк, Э. Консерванты в пищевой промышленности / Э. Люк, М. Ягер. – 3-е изд. – СПб.: ГИОРД, 1998. – 256 с.

94. Ляйтнер, Л. Барьерные технологии: комбинированные методы обработки, обеспечивающие стабильность, безопасность и качество продуктов питания / Л. Ляйтнер, Г. Гоулд; пер. с англ. – М.: ВНИИМП. – 2006. – 236 с.

95. Максимова, С.Н. Барьерные свойства хитозана: материалы международной конференции / С.Н. Максимова, Т.М. Трифонова, Е.В. Суворцева // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана. – М.: ВНИРО, 2008. – С. 218-220.

96. Марфенина, О.Е. Антропогенная экология почвенных грибов / О.Е. Марфенина. – М.: Медицина для всех, 2005. – 196с.

97. Машенцева, Н.Г. Функциональные стартовые культуры в мясной промышленности / Н.Г. Машенцева, В.В. Хорольский. – М.: Дели принт, – 2008. – 336 с.

98. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2005. – 144 с.

99. МР 1.2.0039-11 Контроль наноматериалов в упаковочных материалах: Методические рекомендации. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012. – 19 с.

100. МР 1.2.2640 – 10 Методы отбора проб, выявления и определения содержания наночастиц и наноматериалов в составе сельскохозяйственной, пищевой продукции и упаковочных материалов. Методические рекомендации – М.: Федеральный Центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. – 49 с.

101. МР 2.3.1.1915 – 04 рекомендуемые уровни потребления пищевых и биологически активных веществ. Методические рекомендации. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 28 с.

102. МУ 1.2.2637 – 10 Порядок и методы проведения контроля и миграции наночастиц из упаковочных материалов. Методические указания – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. – 35с.

103. МУ 1.2.2638 – 10 Оценка безопасности контактирующих с пищевыми продуктами упаковочных материалов, полученных с использованием нанотехнологий. Методические указания – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. – 38 с.

104. МУК 4.1.3171-14 Газохроматографическое определение ацетальдегида, ацетона, метилацетата, метанола, этанола, метилакрилата, метилметакрилата, этилакрилата, изобутилакрилата, бутилакрилата, бутилметакрилата, толуола, стирола,  $\alpha$ -метилстирола в воде и водных вытяжках из материалов различного состава. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015. – 27с.

105. МУК 4.2.1847-04 Санитарно-эпидемиологическая оценка обоснования сроков годности и условий хранения пищевых продуктов: Методические указания. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 31 с.

106. МУК 4.2.1890-04 Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 91 с.
107. Неклюдов, А.Д. Консервирование мяса и мясных продуктов / А.Д. Неклюдов, А.Н. Иванчик // Мясная индустрия. – 2008. – №3. – С. 70-73.
108. Нефедова, Н.В. Предотвращение порчи мясных продуктов / Н.В. Нефедова, А.В. Козлов, Р.И. Болдин, С.В. Козлов // Мясная промышленность. – 2008. – № 12. – С. 18-20.
109. Новиков, В.М. Разработка и использование состава «Аллюзин - Нео» в технологии изготовления сырокопченых колбас / В.М. Новиков, А.Г. Снежко, З.С. Борисова, Э.Г. Розанцев // Мясная индустрия. – 2006. – №11. – С. 49 – 52.
110. Нич, П. Свойства продукта определяются многими факторами / П. Нич // FleischwirtschaftInternational Россия. – 2009. – №2. – С. 29-34.
111. Ошанина, Н.П. Сорбиновая кислота – ингибитор гриба, вызывающего вилт хлопчатника / Н.П. Ошанина, К.Е. Овчарова // Физиология растений. – 1967. – Т. 14. – № 2. – С. 276-280.
112. Пешехонова, А.Л. Полисахариды в мясной промышленности / А.Л. Пешехонова, Н.К. Журавская, М.М. Данилова, Ю.М. Бухтеева, Н.А. Журавская. – М.: АгроНИИТЭИММП, - 1992. – 28 с.
113. Попов, К.И. Пищевые нанотехнологии: перспективы и проблемы: монография / К.И. Попов, И.В. Гмошинский, А.Н. Филиппов, А.В. Жердев, С.А. Хотимченко, В.А. Тутельян. – М.: Издательский комплекс МГУПП, 2010. – 164 с.
114. Попов, К.И. Пищевые нанотехнологии: перспективы и проблемы / К.И. Попов, А.Н. Филиппов // Переработка молока. – 2010. – №. 3. – С. 6-10.
115. Пруссова, В.Н. Ретроспективный анализ качества пищевых продуктов и продовольственного сырья по микробиологическим показателям /В.Н. Пруссова, М.С. Кива, В.В. Клименко// Здоровье. Медицинская экология. Наука. – 2016. - №3 (66). – С. 120-126.

116. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 507 с.

117. Рогов, И.А. Микробиология мяса, обработанного высоким гидростатическим давлением / И.А. Рогов, Н.В. Нефедова, Л.Ф. Митасева, И.В. Глазкова // Мясная индустрия. – 1996. – № 4. – С. 13-14.

118. Рогов, И.А. Химия пищи. Принципы формирования качества мясопродуктов / И.А. Рогов, А.И. Жаринов, М.П. Воякин. – СПб.: Издательство РАПП, 2008. – 340 с.

119. СанПиН 2.3.2. 1078 – 01 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. – М.: Бюллетень нормативных и методических документов Госсанэпиднадзора, 2002. - №4(10). – 144 с.

120. Сарафанова, Л.А. Применение пищевых добавок. Технические рекомендации / Л.А. Сарафанова. – 3-е. изд. – СПб.: ГИОРД, 1999. – 80 с.

121. Семенова, А.А. Технология увеличения сроков годности варено-копченых колбасок при высоких положительных температурах хранения / А.А. Семенова, А.А. Мотовилина, Л.И. Лебедева, Л.А. Веретов // Все о мясе. – 2011. – № 3. – С. 16-17.

122. Сидоров, М.А. Лабораторный практикум по микробиологии мяса / М.А. Сидоров, С.В. Нецепляев, Р.П. Корнелаева. – М.: Колос, 1996. – 127 с.

123. Смирнов, А.М. Контроль качества и безопасности мясопродуктов / А.М. Смирнов // Ветеринария. – 2006. – № 8. – С. 3-5.

124. Смурыгин, В.Ю. Новые проницаемые полиамидные оболочки GSN и GSD / В.Ю. Смурыгин, Д.Г. Шегердюков // Мясные технологии. – 2010. – №3. – С. 14.

125. Снежко, А.Г. Антимикробная защита мясной и молочной продукции / А.Г. Снежко, Л.С. Кузнецова, З.С. Борисова, Э.Г. Розанцев // Пищевая промышленность. – 1995. – №1. – С. 23.

126. Снежко, А.Г. Использование нанотехнологий для упаковки мясных продуктов / А.Г. Снежко, А.В. Федотова // Мясная индустрия. – 2008. – №2. – С. 22-24.

127. Снежко, А.Г. Современная упаковка мяса и мясных продуктов / А.Г. Снежко, А.В. Федотова, Е.А. Евстафьева // Мясная индустрия. – 2008. – №5. – С. 40 – 43.

128. Состав для защиты пищевых продуктов и способ его применения для защиты пищевых продуктов от потерь и микробиологической порчи: пат. 2240006 Рос. Федерация. № 2002131396 : А23В4/10, А22С13/00, заявл. 25.11.2002; опубл. 20.11.2004.

129. Состав для защиты мясных продуктов от потерь и микробиологической порчи: пат. 2531005 Рос. Федерация. № 2012126372/13 : А23В4/10, заявл. 25.06.2012; опубл. 20.10.2014.

130. Состав для покрытия мяса и мясных продуктов: пат. 2289931 Рос. Федерация. № 2005114956/13 : А23В4/10, заявл. 18.05.2005; опубл. 27.12.2006.

131. Состав «Перукацид» для обработки колбасной оболочки: пат. 2083119 Рос. Федерация. №94037132/13: А22С13/00, заявл. 30.09.1994; опубл. 10.07.1997.

132. Способ защиты колбасных изделий длительного хранения от плесени: пат. 2086136 Рос. Федерация. №95110476/13 : А23В4/20, заявл. 22.06.1995; опубл. 10.08.1997.

133. Способ защиты колбасных изделий длительного хранения от плесени: пат. 2183067 Рос. Федерация. №2001101253/13 : А23В4/10, А23В4/24, А22С13/00, заявл. 12.01.2001; опубл. 10.06.2002.

134. Стеле, Р. Срок годности пищевых продуктов: Расчет и испытания / Р. Стеле; пер. с англ. В. Широкова под общ. ред. Ю.Г. Базарновой. – СПб.: Профессия, 2008. – 480 с.

135. Суворов, О.А. Исследование антимикробной активности коллоидных растворов наночастиц серебра для обеспечения микробиологической

безопасности продуктов питания: сборник научных трудов V Международной научно-технической конференции / О.А. Суворов, Г.В. Баландин, Д.О. Подкопаев, Ю.В. Фролова, А.В. Грекова, А.Ю. Подушкина // «Инновационные технологии обеспечения безопасности и качества продуктов питания. Проблемы и перспективы». – М. – 2014. – С. 85-89.

136. Ткаченко, В.В. Защитные покрытия для сыров на основе водных дисперсий полимеров / В.В. Ткаченко // Сыроделие и маслоделие. – 2004. – №1. – С. 42 – 43.

137. Толкунова, Н.Н. Влияние растительных экстрактов на развитие микроорганизмов / Н.Н. Толкунова, Ю.А. Седов, А.Я. Бидюк // Мясная индустрия. – 2002. – №10. – С. 31-32.

138. Трофимович, Д.П. Технология переработки латексов / Д.П. Трофимович, В.А. Берестнева. – М., 2003. –360 с.

139. ТР ТС 005/2011 О безопасности упаковки: [принят Решением Таможенного союза от 16 августа 2011 г. № 769]. – 35 с.

140. ТР ТС 021/2011 О безопасности пищевой продукции:[принят Решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 г. № 880]. – 242с.

141. ТР ТС 029/2012 Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств:[принят Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 20 июля 2012 г. №58]. – 308 с.

142. Туниева, Е.К. Новые требования по применению пищевых добавок в рамках технического регламента Таможенного союза 029/2012 / Е.К. Туниева // Журнал Все о мясе. – 2014. – №1. – С. 8-10.

143. Туниева, Е.К. К вопросу безопасности пищевых добавок /Е.К. Туниева // Журнал Все о мясе. – 2015. - №4. – С. 10-13.

144. Тутельян, В.А. За безопасность пищи все мы в ответе? / В.А. Тутельян // Пищевая промышленность. – 2008. – №5. – С. 8-10.

145. Уитби, Г.С. Синтетический каучук / Г.С. Уитби, К.К. Дэвис, Р.Ф. Данбрук, перевод с англ. под редак. И.В. Гарманова. – Л.: ГОСХИМИЗДАТ, 1957. – 998 с.
146. Ухарцева, И.Ю. Упаковочные материалы в мясной промышленности / И.Ю. Ухарцева // Мясная индустрия. – 2009. – №11. – С. 59-63.
147. Феофилова, Е.П. Видовой состав мицелиальных грибов, поражающих пищевые продукты / Е.П. Феофилова, Л.С. Кузнецова, Я.Э. Сергеева, Л.А. Галанина // Микробиология. – 2009. – Т.78. – №1. – С. 128-133.
148. Федотова, А.В. Разработка покрытия для защиты сырокопченых колбас / А.В. Федотова, Н.В. Куртвапова, А.Г. Снежко // Мясная индустрия. – 2008. – №5. – С. 53 – 55.
149. Федотова, А.В. Нанотехнологии и их использование в упаковочной отрасли: учебное пособие / А.В. Федотова, А.Г. Снежко, О.А. Сдобникова, Л.Г. Самойлова, В.В. Ананьев, Г.В. Семенов. – М.: МГУПБ, 2008. – 98 с.
150. 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.
151. Федотова, А.В. Изучение санитарно-гигиенических свойств полимерных нанокомпозиций для поверхностной защиты продуктов питания: сборник материалов Третьей научно-практической конференции / А.В. Федотова, Ю.В. Фролова // Контроль содержания и безопасности наночастиц в продукции сельского хозяйства и пищевых продуктах. – М. – 2011. - С. 60-67.
152. Федотова, А.В. Полимерные нанокомпозиции для поверхностной защиты мясных продуктов / А.В. Федотова, Ю.В. Фролова // Мясная индустрия. – 2012. – № 9. – С. 55-58.
153. 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.



154. Федотова, А.В. Наномодифицированные полимерные покрытия для пищевых продуктов: материалы за VIII международна научна практична конференция / А.В. Федотова, Ю.В. Фролова // Найновите научни постижения – 2012.– София: Бял ГРАД-БГ ООД. – 2012. – Т.28. – С. 63-66.

155. Федотова, А.В. Антимикробные наноструктурированные композиции: материалы Московского международного конгресса / А.В. Федотова, Ю.В. Фролова, Н.А. Савченко // Биотехнология: состояние и перспективы развития. – М. – 2012. – С. 269-270.

156. Федотова, О.Б. «Активная упаковка» из полимерных материалов / О.Б. Федотова, Д.М. Мяленко, А.В. Шалаева // Пищевая промышленность. – 2010. – №1. – С. 22-23.

157. Филинская, Ю.А. Биологически активное покрытие для твердых сыров / Ю.А. Филинская, А.В. Федотова, А.Г. Снежко, [и др.] // Сыроделие. – 1998. – №1. – С. 27-28.

158. Филинская, Ю.А. Разработка латексных покрытий, модифицированных бактериальными культурами, для сыроделия: автореферат дисс. ... канд. техн. наук. 05.18.04 // Филинская Юлия Александровна. – М., 2000. – 19 с.

159. Фролова, Ю.В. Создание композиционных материалов с использованием наносистем для безопасности пищевых продуктов в процессе хранения: сборник аннотаций научных работ финалистов / Ю.В. Фролова // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах в рамках Всероссийского фестиваля науки. – Казань. - 2011. - Т.1. – С. 100-101.

160. Фролова, Ю.В. Изучение санитарно-гигиенических свойств латексов модифицированных наночастицами серебра: материалы IX МНК студентов и молодых ученых. / Ю.В. Фролова, А.В. Федотова // Живые системы и биологическая безопасность населения. – М. – 2011. – С. 139-140.

161. Фролова, Ю.В. Покрытия из растворов полимеров обеспечивающие сохранность сырья для производства здоровых продуктов питания:

материалы X Международной научной конференции студентов и молодых ученых / Ю.В. Фролова, А.В. Федотова, Л.Г. Самойлова // Живые системы и биологическая безопасность населения. – М.: МГУПП. – 2012. – С. 118-119.

162. Фролова, Ю.В. Санитарно-химические и токсикологические исследования наномодифицированных полимерных покрытий для пищевых продуктов: materiály IX MVPC / Ю.В. Фролова, А.В. Федотова // Vědaatechnologie: krokdobudoucnosti-2013. – Praha. - 2013. - Т. 23. – С. 53-57.

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

164. Фролова, Ю.В. Оценка миграции наночастиц из модифицированных упаковочных материалов: сборник материалов конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / Ю.В. Фролова, А.В. Федотова // Пищевые инновации и биотехнологии. – Кемерово. – 2013. – С. 595-598.

165. Фролова, Ю.В. Разработка наномодифицированных латексных покрытий обеспечивающих качество и безопасность пищевых продуктов: материалы Международного конкурса научно-исследовательских проектов молодежи / Ю.В. Фролова // Евразийский экономический форум молодежи. – Екатеринбург. – 2013. – С. 69-72.

166. Фролова, Ю.В. Противоплесневая активность наночастиц серебра по отношению к штаммам грибов рода *Penicillium* поражающих поверхность колбасных изделий: сборник статей Международной научно-практической конференции / Ю.В. Фролова, О.В. Бредихина // Новые задачи технических наук и пути их решения. – Уфа.: Аэтерна. – 2014. – С. 82-83.

167. Фролова, Ю.В. Полимерные покрытия для пищевых продуктов: сборник статей международной научно-практической конференции / Ю.В.

Фролова, А.В. Федотова // Инновационное развитие современной науки. – Уфа. – 2014. – Ч .4. – С. 310-311.

168. Фролова, Ю.В. Способы обеспечения качества и безопасности мясной продукции в процессе хранения: сборник материалов VI межведомственной научно-практической конференции / Ю.В. Фролова, А.В. Федотова, О.А. Суворов, Г.В. Баландин // Товароведение, общественное питание и технологии хранения продовольственных товаров. – М. - 2014. – С. 172-174.

169. Фролова, Ю.В. Микробиологические аспекты использования полимерных покрытий в технологии мясных колбас: сборник материалов VII межведомственной научно-практической конференции / Ю.В. Фролова, О.В. Бредихина, К.А. Собянин, О.А. Суворов и др. // Инновации в товароведении, общественном питании и длительном сроке хранении продовольственных товаров. – М. – 2015. – С. 116-118.

170. Фролова, Ю.В. Экологическая составляющая применения модифицированных латексных покрытий в пищевой промышленности / Ю.В. Фролова // Пищевая промышленность. – 2017. – №1. – С. 44-46.

171. Чирков, С.Н. Противовирусная активность хитозана / С.Н. Чирков // Прикладная биохимия и микробиология . – 2002. – Т. 38. – №1. – С. 5-13.

172. Шевченко, М.Г. Гигиенические требования к полимерным материалам, применяемым в пищевой промышленности / М.Г. Шевченко, С.В. Генель, С.Л. Данишевский, З.Г. Гуричева. – М.: Медицина, 1972. – 194с.

173. Шефтель, В.О. Миграция вредных химических веществ из полимерных материалов / В.О. Шефтель, С.Е. Катаева. - М.: Химия, 1978. – 168 с.

174. Шипулина, В.И. Антимикробные препараты в производстве колбас / В.И. Шипулина, А.В. Серов, И.М. Шевченко // Мясная индустрия. – 2009. - №4. – С. 63-65.

175. Щербаков, А.Б. Препараты серебра: вчера, сегодня и завтра / А.Б. Щербаков и др. // Фармацевтический журнал. – 2006. - №5. – С. 45-57.

176. Яремчук, Н.В. Свежесть продукции. Возможность и перспективы / Н.В. Яремчук // Мясные технологии. – 2009. – № 4. – С. 22-27.
177. Abrunhosa, L. A review of mycotoxins in food and feed products in Portugal and estimation of probable daily intakes / L. Abrunhosa, H. Morales, C. Soares, T. Calado, A.S. Vila-Chã, M. Pereira, A. Venâncio // Critical reviews in food science and nutrition. – 2016. – V. 56. – №. 2. – P. 249-265.
178. Abunyewa, A.O. The population change of yeasts in commercial salami / A.O. Abunyewa, E. Laing, A. Hugo, B.C. Viljoen // Food microbiology. – 2000. – V. 17. – №. 4. – P. 429-438.
179. Akhilesh, K. Verma Application of nanotechnology as a tool in animal products processing and marketing: an overview / K. Verma Akhilesh, V.P. Singh, Pathak Vikas // American Journal of Food Technology. – 2012. – №7(8). – P. 445-451.
180. Al-Bachir, M. Irradiation of spices, packaging materials and meat for breakfast to increase the shelf of the final product / M. Al-Bachir // Int. J. Food Sci. and Technol. – 2005. – V. 40. - № 2. – P. 197-204.
181. Alexandre, M Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials / M. Alexandre, P. Dubois // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2000. – V. 28. – №. 1. – P. 1-63.
182. Altunatmaz, D.K. Detection of airborne psychrotrophic bacteria and fungi in food storage refrigerators / D.K. Altunatmaz, G. Issa, A. Aydin // Braz. J. Microbiol. - 2012. – V. 43, № 4. – P. 1436-1443.
183. Appendinia, P. Review of antimicrobial food packaging / Paola Appendinia, Joseph H. Hotchkiss // Innovative Food Science & Emerging Technologies. – 2002. V 3. - № 2. – P 113-126.
184. Arora, A. Nanocomposites in food packaging / A. Arora, G.W. Padua // Journal of Food science. – 2010. – V. 75. – №. 1. – P. 43-49.

185. Atmuri, A.K. Autostratification in Drying Colloidal Dispersions: Effect of Particle Interactions/ A.K. Atmuri, S.R. Bhatia, A.F. Routh // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – №. 5. – P. 2652-2658.
186. Bacer, R.C. Framework for managing mycotoxin risks in the food industry / R.C. Bacer, R.M. Ford, M.E. Helander // *J. Food Prot.* – 2014. – V. 77, № 12. – P. 2181-2188.
187. Baker, C. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles / C. Baker, A. Pradhan, L. Pakstis et al. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2004. – № 5. – P. 244-249.
188. 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. – V. 52. – № 6. – P. 3881-3886. DOI: 10.1007/s13197-014-1455-y.
189. Bell, R.G. Distribution and sources of microbial contamination on beef carcasses / R.G. Bell // *Journal of Applied Microbiology*. – 1997. - № 82. – P. 292-300.
190. Brauit, D. Formation of free-standing sterilized edible films from irradiated caseinates / D. Brauit, G.D Aprano, M. Lacroix // *J. Agr. And Food Chem.* – 1997. – V.45. - №8. – P. 2964-2969.
191. Bourtoom, T. Edible films and coatings: characteristics and properties / T. Bourtoom // *International Food Research Journal*. – 2008. – V. 15. – №. 3. – P. 237-248.
192. Bouwmeester, H. State of the safety assessment and current use of nanomaterials in food and food production / H. Bouwmeester, P. Brandhoff, H.J. Marvin, S. Weigel, R.J. Peters // *Trends in food science & technology*. – 2014. – V. 40. – №. 2. – C. 200-210.
193. Carr, F.J. The lactic acid bacteria: a literature survey / F.J. Carr, D.Chill, N. Maida // *Critical Reviews in Microbiol.* – 2002. – V. 28. - № 4. – P. 281-370.

194. Cha, D. S. Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review / D. S. Cha, M. S. Chinnan // *Critical reviews in food science and nutrition*. – 2004. – V. 44. – №. 4. – P. 223-237.
195. Cioffi, N. Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties / Cioffi, N., Torsi, L., Ditaranto, N., Tantillo, G. [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17. – №. 21. – P. 5255-5262.
196. Choi, O. Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria / O. Choi, Z. Hu // *Environ Sci. Technol.* – 2008. – №. 42. – P. 4583-4588.
197. Drider, D. The continuing story of class all bacteriocins / D. Drider, G. Fimland, Y. Hechard, L.M. McMullen [et all] // *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* – 2006. – V. 70. – №. 2. – P. 564-582.
198. Emanifar, A. Preparation and evaluation of nanocomposite LDPE films containing Ag and ZnO for food-packaging applications / Emanifar Aryou, Kadivar Mahdi, Shahedi Mohammad, Soleimanian-Zad Sabihe // *J. Advanced Materials Research*. – 2010. – V. 129. – P. 1228 – 1232.
199. Emamifar, A. Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of *Lactobacillus plantarum* in orange juice / A. Emamifar, M. Kadivar, M. Shahedi, S. Soleimanian-Zad // *Food Control*. – 2011. – V. 22. – №. 3. – P. 408-413.
200. Evans, J.A. Microbial contamination of food refrigeration equipment / J.A. Evans, S.L. Russell, C. James, J.E. Corry // *Journal of Food Engineering*. – 2004. – V. 62. – №. 3. – P. 225-232.
201. Faunce, T. Nanosilver and global public health: international regulatory issues / T. Faunce, A. Watal // *J. Nanomedicine*. – 2010. - № 5 (4). – P. 617 – 632.
202. 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.

203. Galvalisi, U. *Penicillium* species present in Uruguayan salami / U. Galvalisi, S. Lupo, J. Piccini, L. Bettucci // *Rev. Argent. Microbiol.* - 2012. - V. 44. - № 1. - P. 36-42.
204. Gong, X. Role of van der Waals force in latex film formation / X. Gong, H.T. Davis, L.E. Scriven // *Journal of Coatings Technology and Research.* - 2008. - V. 5. - №. 3. - P. 271-283.
205. Goyal, S. Nanotechnology in food packaging a critical review / S. Goyal, G.K. Goyal // *Russian Journal of Agricultural and Socio-Economic Sciences.* - 2012. - V. 10. - №. 10. - P. 14-24.
206. Graham, M. V. Nano and microscale topographies for the prevention of bacterial surface fouling / M.V. Graham, N.C. Cady // *Coatings.* - 2014. - V. 4. - №. 1. - P. 37-59.
207. Guilbert, S. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings / S. Guilbert, N. Gontard, L.G.M. Gorris // *LWT-food science and technology.* - 1996. - V. 29. - №. 1. - P. 10-17.
208. Guod Liya Polymer/nanosilver composite coatings for antibacterial applications / Liya Guod, Weiyong Yuanc, Zhisong Lua, Chang Ming Lia // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* - 2013. - V. 439. - P. 69-83.
209. Goyal, S. Nanotechnology in food packaging a critical review / Sumit Goyal, Gyanendra Kumar Goyal // *Russian Journal of Agricultural and Socio-Economic Sciences.* - 2012. - V. 10. - №. 10. - P. 14-24.
210. Habig, T. Milk-Protein-Based Edible Films / T. Habig, McHugh, M. Krochja John // *Food technology.* - 1994. - №1. - P. 97-103.
211. Han Wei Application and safety assessment for nano-composite materials in food packaging / Han Wei, Yu YanJun, Li NingTao [et al]. // *Chinese Science Bulletin.* - 2011. - V. 56. - № 12. - P. 1216-1225.
212. Henriette, M.C. de Azeredo Antimicrobial nanostructures in food packaging / Henriette M.C. de Azeredo // *Trends in Food Science & Technology.* - 2013. V. 30. - № 1. - P. 56-69.

213. Huang Yanmin Nanosilver migrated into Food – Simulating solutions from commercially available food fresh containers / Huang Yanmin, Chen Shuxiang, Bing Xin [et al] // *Packaging Technology & Science*. – 2011. - № 24(5). – P. 291 – 297.

214. Jamieson, D.J. Oxidative stress responses of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* / D.J. Jamieson// *Yeast*. – 1998. – V. 14. - №7. – P. 1511-1527.

215. Jung, J.H. Preparation of airborne Ag/CNT hybrid nanoparticles using an aerosol process and their application to antimicrobial air filtration / Jung J.H, Hwang G.B, Lee J.E, Bae G.N. // *Langmuir*. – 2011. – № 27(16). – P. 10256-10264.

216. Jung, W. K. Antibacterial activity and mechanism of action of the silver ion in *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* / W. K. Jung, H. C. Koo, K. W. Kim, S. Shin, S. H. Kim, Y. H. Park // *Applied and environmental microbiology*. – 2008. – V. 74. – №. 7. – P. 2171-2178.

217. Kim, S.W. An in vitro study of the antifungal effect of silver nanoparticles on oak wilt pathogen, *Raffaelea sp* / S.W. Kim // *J. Microbiol. Biotechnol.* – 2009. – №19. – P. 760-764.

218. Krishna, V. Photocatalytic disinfection with titanium dioxide coated multi-wall carbon nanotubes / V. Krishna, S. Pumprueg, S.H. Lee, J. Zhao, W. Sigmund, B. Koopman, B.M. Moudgil // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2005. – T. 83. – №. 4. – P. 393-397.

219. Laban, G. The effects of silver nanoparticles on fathead minnow (*Pimephales promelas*) embryos / G. Laban, L. F. Nies, R. F. Turco, J. W. Bickham, M. S. Sepúlveda // *Ecotoxicology*. – 2010. – T. 19. – №. 1. – P. 185-195.

220. LaCoste, A. Advancing controlled release packaging through smart blending / A. LaCoste, K.M. Schaich, D. Zumbrennen, K.L. Yam // *Packaging Technology and Science*. – 2005. – V. 18. – №. 2. – P. 77-87.

221. Lagaron, J. M. Improving packaged food quality and safety. Part 2: Nanocomposites / J.M. Lagaron, L. Cabedo, D. Cava [et al.] // *Food Additives and Contaminants*. – 2005. – V. 22. – №. 10. – P. 994-998.



222. Laich, F. Organization of the gene cluster for biosynthesis of penicillin in *Penicillium nalgiovense* and antibiotic production in cured dry sausages / F. Laich, F. Fierro, R.E. Cardoza, J.F. Martin // Applied and environmental microbiology. – 1999. – V. 65. – №. 3. – P. 1236-1240.

223. Larsson, M. Suspension stability: Why particle size, zeta potential and rheology are important / M. Larsson, A. Hill, J. Duffy // Annual transactions of the nordic rheology society. – 2012. – V. 20. – P. 209-214.

224. Lee, K. *Penicillium camemberti* and *Penicillium roqueforti* enhance the growth and survival of Shiga toxin producing *Escherichia coli* O157 under mild acidic conditions / K. Lee, M. Watanabe, Y. Sugita-Konishi et. al // J. Food Sci. - 2012. – V. 77. – № 2. – P. 102-107.

225. Logrieco, A. DNA arrays, electronic noses and tongues, biosensors and receptors for rapid detection of toxigenic fungi and mycotoxins: a review / A. Logrieco, D.W. Arrigan, K. Brengel-Pesce // Food Addit. Contam. – 2005. - V. 22. – № 4. – P. 335-344.

226. Meeto, D.D. Nanotechnology and the food sector: From the farm to the table / D.D. Meeto // Emirates Journal of Food and Agriculture. – 2011. – V. 23. – №. 5. – P. 387.

227. Meyer, J.N. Intracellular uptake and associated toxicity of silver nanoparticles in *Caenorhabditis elegans* / J. N. Meyer, Christopher A. Lorda, Xinyu Y. Yanga, Elena A. Tumera [et al] // Aquatic Toxicology. – 2010. – V 100. – №2. – P. 140-150.

228. Miao, A.J. Intracellular uptake: A possible mechanism for silver engineered nanoparticle toxicity to a freshwater alga *Ochromonas danica* / A.J. Miao, Zhiping Luo, Chi-Shuo Chen [et al] // J. Plose ONE. – 2010. – V 5. – №12. – P. 1-8. DOI: 10.1371/journal.pone.0015196.

229. Montes-Burgos, I. Characterisation of nanoparticle size and state prior to nanotoxicological studies / I. Montes-Burgos, D. Walczyk, P. Hole et al. // J. Nanopart. Res. – 2010. – № 12. – P. 47–53.

230. Morones, J. R. The bactericidal effect of silver nanoparticles / J.R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho et al. // *Nanotechnology*. – 2005. – № 16(10). – P. 2346–2353.

231. Mudunkotuwa, A. Dissolution of ZnO Nanoparticles at Circumneutral pH: A Study of Size Effects in the Presence and Absence of Citric Acid. /A.Mudunkotuwa, T.Rupasinghe, Chia-MingWu, V. H.Grassian.// *Langmuir*. – 2012. – V.28. – № 1. – P. 396–403.

232. Nicu, R. Alkyl–chitosan as paper coating material to improve water barrier properties / R. Nicu, M. Lupei, T. Balan and E. Bobu // *Cellulose Chem.Technol.* – 2013. – № 47 (7-8). – P. 623-630.

233. Operation and maintenance manual. Particle size and ZetaPotential analyzer Microtrac, Zetatrac. – USA.: Microtrac Inc, 2008. – 47 p.

234. Osei, A.A.A. The population change of yeasts in commercial salami / A.A.A. Osei, E. Laing, A. Hugo, B.C. Vijoer / *Food Microbiol.* — 2000. — V. 17. – № 4. – P. 429-438.

235. Pal, S. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli* / S. Pal, Y.K. Tak, J.M. Song // *Appl. Environ. Microb.* – 2007. – № 73. – P. 1712–1720.

236. Papagianni, M. Purification and biochemical characterization of a novel alkaline protease produced by *Penicillium nalgiovense* / M. Papagianni, D. Sergelidis // *Appl. Biochem. Biotechnol.* - 2014. – V. 172. – № 8. – P. 3926-3938.

237. Pérez-Pérez C. Incorporation of antimicrobial agents in food packaging films and coatings / Pérez-Pérez C., Regalado-González C., Rodríguez-Rodríguez C. A. [et al] // *Advances in Agricultural and Food Biotechnology*. – 2006. №.37/661 (2) – P. 193-216.

238. Perrone, G. *Penicillium salami*, a new species occurring during seasoning of dry cured meat / G. Perrone, R.A. Samson, J.C. Frisvad et. al // *Food microbial.* - 2015. – V. 193. – P. 91-98.

239. Piozzi A. Editorial of the special issue antimicrobial polymers / A. Piozzi, I. Francolini // *Int. J. Mol. Sci.* – 2013. - №14. – P. 18002 – 18008.
240. Potera, C. Understanding the germicidal effects of silver nanoparticles /C. Potera // *Environmental health perspectives.* – 2012. – V. 120. – №. 10. – P. 386.
241. Pucek, R. The targeted antibacterial and antifungal properties of magnetic nanocomposite of iron oxide and silver nanoparticles / R. Pucek, J. Tuček, M. Kilianová et al. // *Biomaterials.* – 2011. – V. 32. – P. 4704–4713.
242. Quintavalla, S. Antimicrobial food packaging in meat industry / S. Quintavalla, L. Vicini // *Meat Science.* – 2002. – V. 62. – № 3. – P. 373-380.
243. Rai, M. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials / M. Rai, A. Yadav, A. Gade // *Biotechnology advances.* – 2009. – V. 27. – №. 1. – P. 76-83.
244. Ratte, H.T. Bioaccumulation and toxicity of silver compounds: A review / H. T. Ratte // *Environmental Toxicology and Chemistry.* – 1999. – V. 18. – № 1. – P. 89-108. DOI: 10.1002 / etc.5620180112.
245. Ray, S.S. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing / S.S. Ray, M. Okamoto // *Progress in polymer science.* – 2003. – V. 28. – №. 11. – P. 1539-1641.
246. Sánchez – Valdes, S. Mechanical and Antimicrobial properties of Multilayer Films with a Polyethylene/Silver Nanocomposite Layer / S. Sánchez – Valdes, H. Ortega – Ortiz, L.F. Ramos – de Valle [et al] // *J. of Applied Polymer Science.* – 2009. – V.111. – P. 953 – 962.
247. Sekhon, B. S. Food nanotechnology–an overview / B.S. Sekhon // *Nanotechnology science and applications.* – 2010. – V. 3. – P. 1 – 15.
248. Silvestre, C. Food packaging based on polymer nanomaterials / C. Silvestre, Donatella Duraccio, Sossio Cimmino // *Progress in Polymer Science.* – 2011. – V. 36. – № 12. –P. 1766-1782.
249. Sintubin, L. The antibacterial activity of biogenic silver and its mode of action / L. Sintubin, B. De Gusseme, B.F.G. Pycke // *Applied microbiology and biotechnology.* – 2011 - № 1. - P. 153-162.

250. Song, H. Migration of silver from nanosilver-polyethylene composite packaging into food simulants / Song H., Li B., Q.-B., Wu H. – J., Chen Y. // *J. Food Additives & Contaminants, Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*. – 2011. - № 28(12). – P. 1758 – 1762.
251. Sorrentino, A. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications / A. Sorrentino, G. Gorrasi, V. Vittoria // *Trends in Food Science & Technology*. – 2007. – V. 18. – №. 2. – P. 84-95.
252. Sotiriou, G.F. Antibacterial activity of nanosilver ions and particles / G.F. Sotiriou, S.E. Pratsinis // *Environ. Sci. Technol.* – 2010. – № 44. – P. 5649-5654.
253. Stoimenov, P. K. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents / P. K. Stoimenov, R.L. Klinger, G.L. Marchin, K.J. Klabunde // *Langmuir*. – 2002. – V. 18. – №. 17. – P. 6679-6686.
254. Timothy, V. Duncan Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors / Timothy V. Duncan // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 363. – № 1. – P. 1-24.
255. Tiwari, D. K. Biocidal nature of combined treatment of Ag nanoparticle and ultrasonic irradiation in *Escherichia coli* dh5 / D. K. Tiwari, J. Behari // *Advances in Biological Research*. – 2009. – № 3. – P. 89–95.
256. Tyburcy, A. Application of composite protective coatings on the surface of sausages with different water content / A. Tyburcy, P. Wasiak, A. Cegińska // *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*. – 2010. – V. 9. – №. 2. – P. 151-159.
257. Vara, M. Agents that increase the permeability of the outer membrane // *Microbiol Rev.* – 1992. – V. 56. – P. 395-411.
258. Wang, X Signaling functions of phosphatidic acids / X. Wang, S.P. Devaiah, W. Zhang, R. Welti // *Progr. Lipid Res.* – 2006. – V. 45. – P. 250-278.
259. Weiss, J. Functional materials in food nanotechnology / J. Weiss, P. Takhistov, D.J. McClements // *Journal of food science*. – 2006. – V. 71. – №. 9. – P. 107-116.

260. Weng, Y.M. Antimicrobial food packaging materials from poly (ethylene-co-methacrylic acid) / Y.M. Weng, M.J. Chen, W. Chen // LWT-Food Science and Technology. – 1999. – V. 32. – №. 4. – P. 191-195.

261. Wijnhoven, Susan W.P. Nano-silver – a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment / Susan W.P. Wijnhoven, Willie J.G.M. Peijnenburg, Carla A. Herberts, Werner I. Hagens [et al] // Nanotoxicology. – 2009. – V 3. – №2. – P. 109-138.

262. Wong Dominic, W.S. Calcium alginate films: thermal properties and permeability to sorbate and ascorbate / W.S. Wong Dominic, S. Gregorski Kay, S. Hudson Joyce, E. Pavlath Attila // J. Food Sci. – 1996. – V. 61. – №2. – P. 337-341.

263. Xiu, Z.M. Differential Effect of Common Ligands and Molecular Oxygen on Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles versus Silver ions / Zong-Ming Xiu, Jie Ma, Pedro J.J. Alvarez // Environmental Science Technology. – 2011. – № 45(20). – P. 9003-9008.

264. Xiu, Z. M. Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles / Z. M. Xiu, Q. B. Zhang, H. L. Puppala, V. L. Colvin, P. J. Alvarez, // Nano letters. – 2012. – V. 12. – №. 8. – P. 4271 - 4275.

265. Yin, L. More than ions: the effects of silver nanoparticles on *Lolium Multiflorum* / Liyan Yin, Yingwen Cheng, Benjamin Espinasse [et al] // Environmental Science Technology. – 2011. – №45(6). – P. 2360-2367. DOI: 10.1021 / es103995x.

266. Yoon, K. Y. Susceptibility constants of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* to silver and copper nanoparticles / K. Y. Yoon, J.H. Byeon, J.H. Park, J. Hwang // Science of the Total Environment. – 2007. – V. 373. – №. 2. – P. 572-575.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Патент РФ № 2531005 «Состав для защиты мясных продуктов от потерь  
и микробиологической порчи»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2531005

СОСТАВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЯСНЫХ ПРОДУКТОВ ОТ  
ПОТЕРЬ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ПОРЧИ

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет пищевых производств" (RU)*

Автор(ы): *с.м. на обороте*

Заявка № 2012126372

Приоритет изобретения 25 июня 2012 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 20 августа 2014 г.

Срок действия патента истекает 25 июня 2032 г.

*Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности*

*Л.Л. Кирий*





## **ПРИЛОЖЕНИЕ В**

**Лабораторный регламент по применению покрытия «*LatSilver*» в  
технологии производства колбасных изделий**

### **ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ**

**по применению покрытия «*LatSilver*» в технологии производства  
колбасных изделий**



## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

### 1 Характеристика готовой продукции

Настоящий лабораторный регламент распространяется на полукопченые колбасы «Краковская» и варено-копченые колбасы «Московская» в модифицированном латексном покрытии «*LatSilver*», выпускаемые в охлажденном виде.

Полукопченые и варено-копченые колбасы должны вырабатываться по технической инструкции с соблюдением правил ветеринарного осмотра убойных животных и ветеринарно-санитарной экспертизы мяса и мясных продуктов, санитарных правил для предприятий мясной промышленности, утвержденных в установленном порядке.

**Показатели качества и безопасности.** По органолептическим, физико-химическим, микробиологическим показателям, а также по показателям безопасности полукопченые и варено-копченые колбасы в модифицированном латексном покрытии «*LatSilver*» должны соответствовать требованиям, указанным в таблицах В.1 – В.4.

Таблица В.1 – Органолептические показатели полукопченых и варено-копченых колбасных изделий

Наименование показателя	Характеристика и значение показателя для колбас	
	«Краковская»	«Московская»
Внешний вид	Батоны с чистой, сухой поверхностью, без пятен, слипов, повреждений оболочки, наплывов фарша	
Консистенция	Плотная	Плотная
Цвет и вид на разрезе	От розового до темно-красного Фарш равномерно перемешан, без серых пятен, пустот и содержит кусочки полужирной свинины размером от 8 до 12 мм и грудинки от 6 до 8 мм	
Запах и вкус	Свойственный данному виду продукта, без посторонних привкуса и запаха, вкус слегка острый, в меру соленый с выраженным ароматом пряностей, копчения и чеснока	Свойственный данному виду продукта, с выраженным ароматом пряностей, копчения, без посторонних привкуса и запаха; вкус слегка острый, в меру соленый

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

Окончание таблицы В.1

Форма, размер и вязка батонов	Батоны в череве в виде колец с внутренним диаметром от 10 до 20 см	Прямые батоны длиной до 50 см с одной перевязкой на каждом конце батона
<p>Примечание</p> <p>1. Допускаются на разрезе батонов колбас отклонения отдельных кусочков компонентов фарша не более чем в 1,5 раза.</p> <p>2. Допускается наличие на разрезе колбас единичных кусочков шпика, бараньего подкожного или курдючного жира-сырца желтоватого оттенка без признаков осаливания.</p> <p>3. Не допускаются до реализации колбасы: имеющие загрязнения на оболочке и с наплывами фарша над оболочкой; с лопнувшими или поломанными батонами; с наличием жировых отеков, серых пятен и крупных пустот на разрезе, с рыхлым фаршем.</p>		

Таблица В.2 – Физико-химические показатели полукопченых и варено-копченых колбасных изделий

Наименование показателя	Значение показателя для колбас	
	«Краковская»	«Московская»
Массовая доля влаги, %, не более	43,0	49,0
Массовая доля жира, %, не более	45,0	39,0
Массовая доля белка, %, не менее	14,0	17,0
Массовая доля хлористого натрия, %, не более	3,2	4,0
Массовая доля нитрита натрия, %, не более	0,005	0,005

Таблица В.3 – Показатели безопасности полукопченых и варено-копченых колбасных изделий

Наименование показателя	Допустимый уровень содержания мг/кг, не более
<b>Токсичные элементы</b>	
свинец	0,5
мышьяк	0,1
кадмий	0,05
ртуть	0,03
Бенз(а)пирен	0,001
<b>Антибиотики</b>	
левомицетин (хлорамфеникол)	0,0003
тетрациклиновая группа	0,01
бацитрацин	0,02

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

Окончание таблицы В.3

<b>Пестициды</b> ГХЦГ ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -изомеры) ДДТ и его метаболиты	0,1 0,1
<b>Нитрозамины</b> сумма НДМА и НДЭА	0,004
<b>Диоксины</b> в говядине, баранине (в пересчете на жир) в свинине (в пересчете на жир)	0,000003 0,000001

Таблица В.4 – Микробиологические показатели полукопченых и варено-копченых колбасных изделий

КМАФАнМ, КОЕ/г, не более	Масса продукта (г), в которой не допускается				Примечание
	БГКП (колиформы)	Патогенные, в т.ч. сальмонеллы	Сульфит- редуцирующие кlostридии	<i>S. aureus</i>	
-	1,0	25	0,1	1,0	<i>L. monocytogenes</i> в 25 г не допускаются

**Транспортирование.** Колбасы выпускаются в реализацию и транспортируются с температурой в толще батона не ниже 0 °С и не выше 6 °С.

Полукопченые и варено-копченые колбасы транспортируются в авторефрижераторах и автомобилях-фургонах с изотермическим кузовом, имеющих оформленные в установленном порядке санитарные паспорта, в соответствии с действующими правилами перевозок скоропортящихся грузов.

**Упаковка.** Все таро-упаковочные материалы, контактирующие с пищевыми продуктами, должны соответствовать требованиям гигиенических нормативов ГН 2.3.3.972, ГН 1.2.2633 и сопровождаться документацией, удостоверяющей их безопасность и качество.

Колбасы в модифицированном латексном покрытии укладывают в транспортную тару: ящики из гофрированного картона по ГОСТ Р 54463, полимерные многооборотные ящики по ГОСТ 51289; полимерные

### Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

многооборотные ящики, алюминиевые контейнеры или тару-оборудование и другие упаковочные материалы и виды тары, разрешенные для контакта с пищевой продукцией, обеспечивающие сохранность и качество продукции при транспортировании и хранении.

Тара должна быть чистой, сухой, без плесени, постороннего запаха.

Многооборотная тара должна иметь крышку. При отсутствии крышки допускается для местной реализации тару накрывать подпергаментом по ГОСТ 1760, пергаментом по ГОСТ 1341, оберточной бумагой по ГОСТ 8273.

Тара, бывшая в употреблении, должна быть обработана моющими и дезинфицирующими средствами в соответствии с ветеринарно-санитарными правилами, утвержденными в установленном порядке.

В каждую единицу транспортной тары упаковывают колбасы одного наименования, одной даты выработки и одного срока годности. Допускается упаковка двух или нескольких наименований продукции в один ящик, контейнер или тару-оборудование по согласованию с заказчиком.

Масса нетто колбас в ящиках из гофрированного картона должна иметь не более 20 кг, в контейнерах и таре-оборудовании – не более 250 кг; масса брутто продукции в многооборотной таре – не более 30 кг.

Отклонение массы нетто упаковочной единицы колбас от номинальной массы должны соответствовать ГОСТ 8.579.

**Маркировка.** Каждая единица фасованной продукции должна иметь маркировку, характеризующую продукцию и отвечающую требованиям ГОСТ Р 51074.

Способ и место нанесения даты изготовления на каждую единицу продукции выбирает изготовитель.

Маркировка должна содержать следующую информацию:

– наименование продукта с указанием группы, вида, подвида, категории и термического состояния;

### Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

- наименование и местонахождение изготовителя (юридический адрес, включая страну);
- товарный знак производителя (при наличии);
- состав продукта;
- пищевые добавки;
- пищевую ценность;
- срок годности;
- дату изготовления и дату упаковывания;
- условия хранения;
- массу нетто (для фасованной продукции);
- обозначение настоящих технических условий, в соответствии с которыми изготовлен и может быть идентифицирован продукт;
- информацию о сертификации.

Транспортная маркировка – по ГОСТ 14192 с нанесением манипуляционных знаков «Скоропортящийся груз» и «Ограничение температуры».

На каждую единицу транспортной тары наносят маркировку при помощи штампа, трафарета или наклеиванием этикетки, или другим способом с указанием:

- наименования продукта с указанием группы, вида, подвида, категории и термического состояния;
- наименования и местонахождения (юридический адрес, включая страну) изготовителя, упаковщика (при необходимости экспортера);
- товарного знака производителя (при наличии);
- даты изготовления и даты упаковывания;
- условий хранения;
- срока годности;

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

- обозначения настоящих технических условий, в соответствии с которыми изготовлен и может быть идентифицирован продукт;
- массы брутто, нетто, тары;
- информация о сертификации.

Аналогичный ярлык вкладывается в каждую единицу тары.

Допускается не наносить транспортную маркировку на многооборотную тару.

**Хранение.** Срок годности полукопченых колбас в модифицированном латексном покрытии «*LatSilver*» при температуре от 0 °С до 6 °С и относительной влажностью воздуха 75-78 % составляет 23 сут.

Срок годности варено-копченых колбас в модифицированном латексном покрытии «*LatSilver*» при температуре от 0 °С до 6 °С и относительной влажностью воздуха 75-78 % составляет 41 сут.

## 2 Технологическая схема производства

Технологический процесс предусматривает приемку и разделку мясного сырья, подготовку пищевых добавок, ингредиентов и материалов, посол мясного сырья, подготовку его к термической обработке и термическую обработку колбас, с последующим нанесением и формированием модифицированного латексного покрытия на поверхности полукопченых и варено-копченых колбасных изделий.

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

### 2.1 Общая схема технологического процесса

Общая схема технологического процесса производства полукопченых и варено-копченых колбас представлена на рисунке В.1.

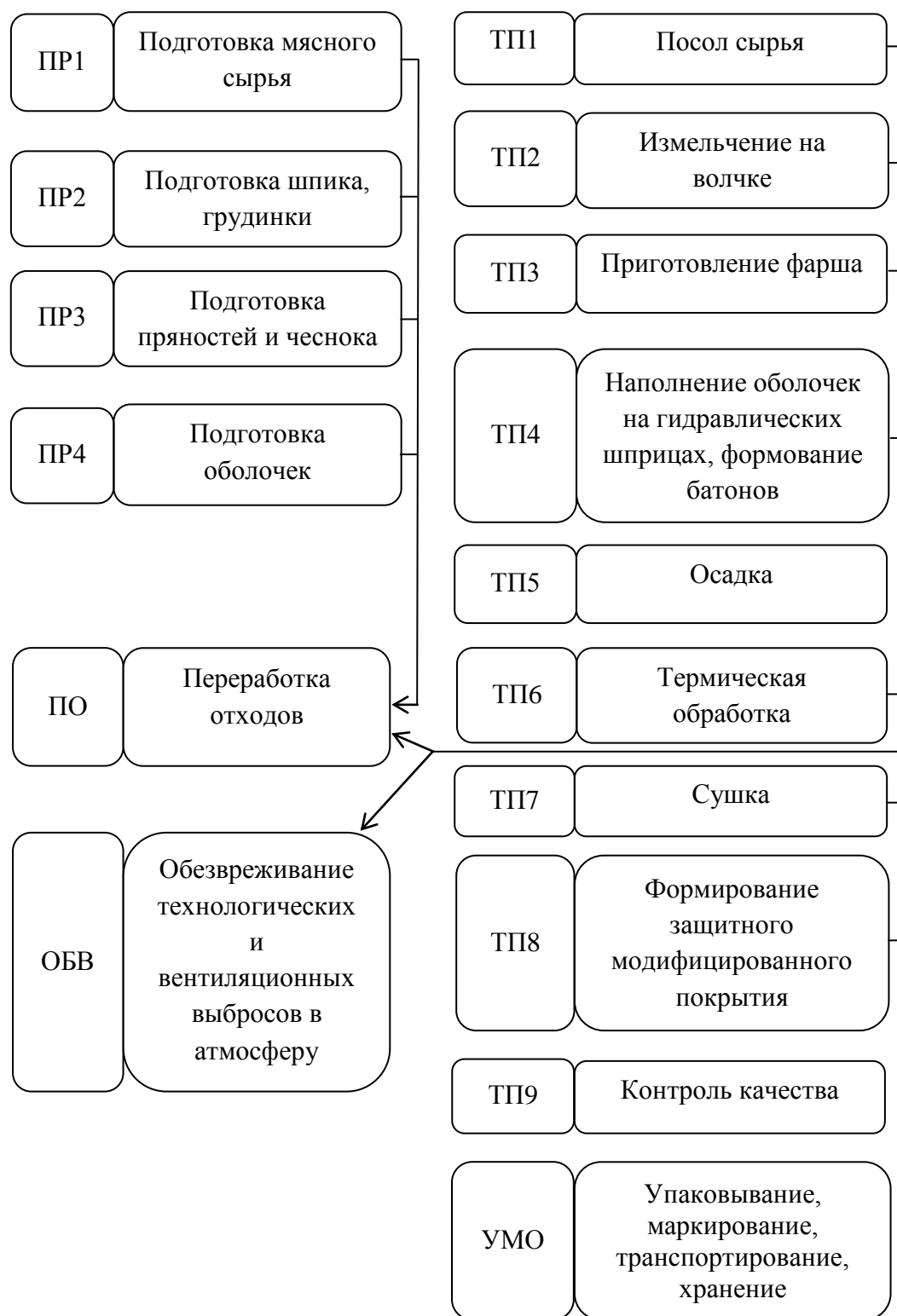


Рисунок В.1 – Технологическая схема производства полукопченых и варено-копченых колбас в модифицированном латексном покрытии

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

### 2.2 Схема стадий и операций

Схема стадии технологического процесса (позиция ТП8 на рисунке В.1) нанесения модифицированного латексного покрытия представлена на рисунке В.2.

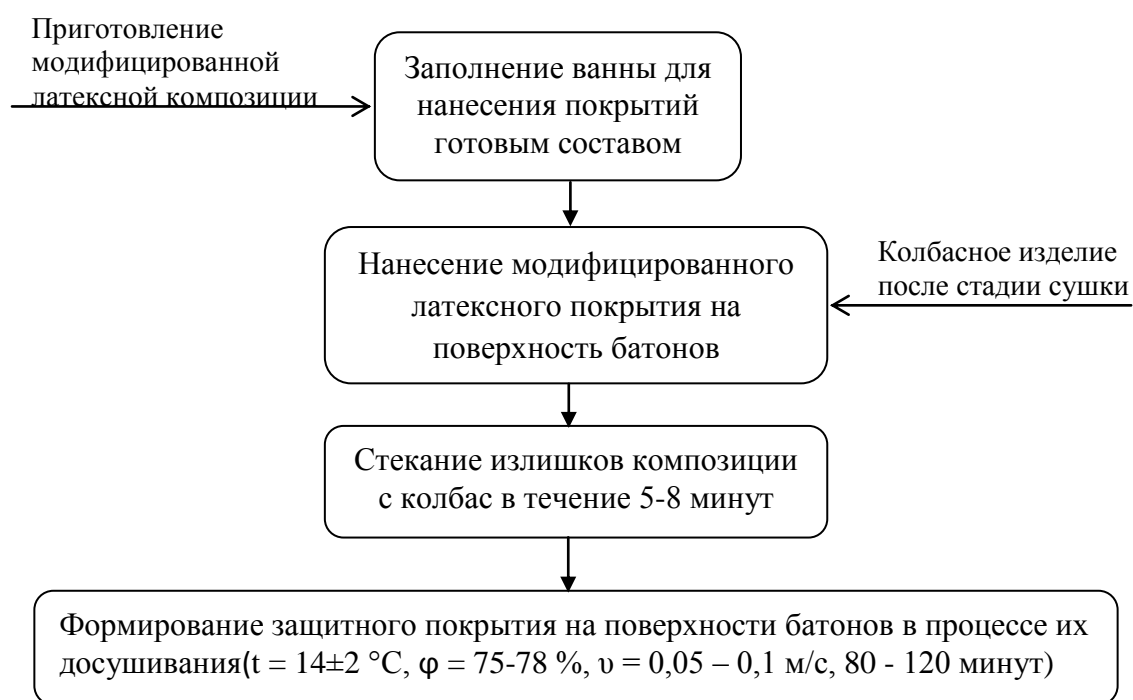


Рисунок В.2 – Схема стадии технологического процесса нанесения модифицированного латексного покрытия

### 3 Аппаратурная схема производства

Применение модифицированного латексного покрытия в технологии производства колбасных изделий не изменяет принципиальной технологической схемы. В технологическом процессе производства колбасных изделий применяется оборудование, закрепленное за производством. Оборудование, предназначенное для нанесения модифицированного латексного покрытия, относится к вспомогательному типу. Участок аппаратно-технологической схемы производства полукопченых и варено-копченых колбас в модифицированном латексном



## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

покрытии представлен на рисунке В.3.

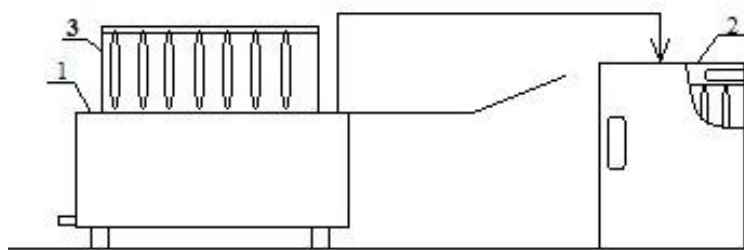


Рисунок В.3 – Участок аппаратурно-технологической схемы производства полукопченых и варено-копченых колбас в модифицированном латексном покрытии

На чертеже (рисунок В.3) представлен участок нанесения модифицированного латексного покрытия на поверхность колбасных изделий. После термической обработки колбасные изделия поступают на стадию сушки. В завершении процесса, колбасные изделия, подвешенные в вертикальном положении на раме 3, перемещаются к ванне 1, предварительно заполненной жидкой модифицированной латексной композицией. Состав наносится однократным погружением колбасных изделий в жидкий состав, после стекания излишков, колбасные изделия на раме перемещаются в сушильную камеру для окончательного формирования защитного покрытия на поверхности колбас.

### 4 Характеристика сырья, вспомогательных материалов

Для выработки полукопченых и варено-копченых колбас в модифицированном латексном покрытии применяют следующие сырье и материалы:

— говядину по ГОСТ Р 54315, ГОСТ 31797 и полученные при ее разделке:

### Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

говядину жилованную высшего, первого, второго сортов с массовой долей соединительной и жировой ткани не более 3 %, не более 6 %, не более 20 % соответственно.

— свинину по ГОСТ 31476, ГОСТ 31778 и полученные при ее разделке:

свинину жилованную нежирную, полужирную, жирную с массовой долей жировой ткани не более 10 %, от 30 % до 50 % и от 55 % до 60 % соответственно.

шпик (хребтовый, боковой, грудинку свиную).

— молоко сухое обезжиренное по ГОСТ Р 52791;

— соль поваренную пищевую выварочную или каменную, садочную, самосадочную, помолов № 0, 1 и 2, не ниже первого сорта;

— воду питьевую ГОСТ Р 51232, СанПиН 2.1.4.1074;

— сахар-песок по ГОСТ 21;

— глюкозу кристаллическую гидратную по ГОСТ 975;

— чеснок свежий по ГОСТ 7977, ГОСТ Р 55909;

— чеснок сушеный ГОСТ 32065;

— пряности и экстракты пряностей (перец черный или белый; перец душистый; кориандр; тмин; кардамон или мускатный орех);

— кишки обработанные: говяжьи черевы, круга, синюги, проходники, пузыри мочевые, пищеводы, свиные черевы и пузыри мочевые; бараньи черевы и синюги;

— оболочки искусственные для полукопченых колбас;

— оболочки искусственные для варено-копченых колбас;

— шпагат из лубяных волокон (0,84; 1,00 ктекс) и шпагат вискозный (0,84; 1,00 ктекс) по ГОСТ 17308;

— нитки льняные по ГОСТ 14961;

— нитки хлопчатобумажные швейные по ГОСТ 6309, торговый номер 10, марок «экстра» и «прима», в три сложения;

### Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

- древесное сырье для копчения продуктов, кроме опилок хвойных пород;
- латексное покрытие «*LatSilver*» по ТУ 2241-001-02068634-2015;
- этикетка согласно ТР ТС 022/2011.

Для изготовления полукопченых и варено-копченых колбас не допускается применять: мясо, заметно изменившее цвет на поверхности; мясо, замороженное более одного раза; мясо хряков; мясо, хранившееся свыше установленного срока годности; замороженную свинину, хранившуюся более 6 мес; генетически модифицированное сырье; шпик, грудинку свиную, свинину жирную с признаками осаливания.

Используемые при производстве колбас:

— сырье животного происхождения должно пройти ветеринарно-санитарную экспертизу и сопровождаться ветеринарными документами и соответствовать требованиям, действующим Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю), СанПиН 2.3.2.078 и СанПин 2.3.2.1293;

— прочее сырье (ингредиенты и пищевые добавки) должно сопровождаться документацией, удостоверяющей его качество и безопасность, и соответствовать требованиям, установленным нормативными правовыми актами.

Допускается использование аналогичного сырья, по качеству и безопасности не уступающего требованиям и разрешенного к применению в пищевой промышленности.

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

### 5 Изложение технологического процесса

При изготовлении, хранении, транспортировании и применении полукопченых и варено-копченых колбас в модифицированном латексном покрытии не требуется проведение специальных мероприятий по предупреждению нанесения вреда окружающей природной среде и здоровью человека.

Условия труда, рабочее место и трудовой процесс должны быть безопасными для человека и отвечать требованиям санитарных правил СП 3238 и иных нормативных актов РФ.

Требования безопасности технологического процесса должны соответствовать ГОСТ 12.3.002.

Санитарную подготовку персонала, помещений и оборудования, осмотр и подготовку оборудования к работе должны осуществляться в соответствии с распорядком и нормативной документацией принятой на фирме-изготовителе.

Технологический процесс производства полукопченых и варено-копченых колбас должен осуществляться в соответствии с соблюдением правил ветеринарного осмотра убойных животных и ветеринарно-санитарной экспертизы мяса и мясных продуктов и санитарных правил для предприятий мясной промышленности, утвержденных в установленном порядке.

#### *Подготовка мясного сырья*

Сырье, направляемое для переработки должно отвечать ветеринарным требованиям и сопровождаться разрешением ветсанслужбы.

Подготовка сырья включает размораживание (при использовании замороженного мяса), разделку, обвалку и жиловку.

## **Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В**

Охлажденное и размороженное мясо зачищают, промывают водой и направляют на разделку.

### *Разделка сырья*

Мясные туши (полутуши) разделяют на отруба в соответствии со стандартными схемами.

Обваливание и жилование мяса производят на конвейерах или на столах с помощью ножа, дисковой пилы или с помощью специальных машин.

### *Подготовка пищевых добавок, ингредиентов и материалов*

Используемые пищевые добавки, ингредиенты и материалы в обязательном порядке должны пройти входной контроль на предприятии на соответствие органолептических и, при необходимости, физико-химических и (или) микробиологических показателей.

Применение и хранение нитрита натрия производят в соответствии с инструкцией, утвержденной в установленном порядке.

Посолочная смесь подготавливается и используется в соответствии с технологической инструкцией по ее применению для производства мясопродуктов, утвержденной в установленном порядке.

Подготовка и использование пищевых добавок и ингредиентов для полукопченых колбас производят в соответствии с инструкциями по их применению, утвержденными в установленном порядке или по рекомендациям фирмы-поставщика.

### *Изготовление полукопченых колбас*

#### *Посол*

Мясо для полукопченых колбас нарезают кусками массой до 1 кг, или измельчают на мясорубке, или на волчках с диаметром отверстий решетки 16-25 мм (шрот).

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

Нормы расхода посолочных ингредиентов устанавливаются в соответствии с нормативной документацией принятой на предприятии-изготовителе, для каждой колбас индивидуально.

При посоле мяса в кусках продолжительность процесса составляет 2-4 сут, в виде шрота – 1-2 сут, при тонком измельчении – 12-24 ч при температуре  $3\pm 1$  °С.

### *Приготовление фарша*

Выдержанное в посоле в виде шрота или кусках говядину, свинину нежирную измельчают на волчке (диаметр решетки 2-3 мм).

Полужирную свинину, шпик, посоленные в кусках, измельчают в мясорубке на кусочки размером, предусмотренным для каждого вида колбасы.

После повторного измельчения сырья готовят фарш в соответствии с рецептурой колбас в мешалках.

Измельченное нежирное сырье перемешивают в фаршемешалке в течение 2-3 минут с добавлением пряностей, чеснока. Затем небольшими порциями вносят измельченную на кусочки полужирную свинину и перемешивают еще 2-3 минуты. В последнюю очередь добавляют шпик, постепенно рассыпая его по поверхности фарша, и перемешивают еще 2 минуты.

Перемешивание проводят до получения однородного фарша и равномерного распределения в нем кусочков шпика и полужирной свинины. Общая продолжительность перемешивания составляет 8-10 мин. Температура фарша не должна быть выше 8-10 °С.

### *Формование колбасных изделий*

Процесс формования колбасных изделий включает подготовку колбасной оболочки, шприцовку оболочки фаршем, вязку и штриковку колбасных батонов, навешивание на палки и рамы.

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

Для производства полукопченых колбас используют натуральные колбасные оболочки (говяжьих черевы, круга, синюги, проходники, пузыри мочевые, пищеводы, свиные черевы и пузыри мочевые; бараньи черевы и синюги), а также искусственные оболочки для полукопченых колбас.

Готовый фарш подают к механическим или гидравлическим шприцам. Полукопченые колбасы шприцуют под давлением 0,6-0,8 МПа.

После формования батоны вручную вяжут шпагатом по специальным утвержденным схемам вязки для каждого наименования колбасы согласно ГОСТ 31785 (пункт 5.2.1) и делают петлю для навешивания на палку.

После вязки батонов для удаления воздуха, попавшего в фарш при его обработке, оболочки прокалывают в нескольких местах (штрикуют) на концах и вдоль батона специальной штриковкой.

Батоны навешивают за петли шпагата на рамы и палки на расстояние обеспечивающие равномерную термическую обработку и предотвращающие соприкосновение колбас между собой.

### *Осадка*

Перевязанные, навешанные на рамы батоны подвергают осадке в течение 2-4 часов при температуре в помещении  $6\pm 2$  °С.

### *Термическая обработка*

Термическая обработка включает в себя обжарку, варку, копчение, охлаждение и сушку.

Обжарка. Обжарку батонов проводят при температуре  $90\pm 10$  °С. В зависимости от вида используемой колбасной оболочки, ее газопроницаемости, размеров и диаметра батонов продолжительность процесса может составлять от 30 до 120 мин.

Варка. Обжаренные батоны варят паром в универсальных и паровых камерах при температуре 75-85 °С в течение 40-80 минут до достижения в центре батона температуры  $71\pm 1$  °С.

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

Охлаждение. После варки колбасу охлаждают в течение 2-3 ч при температуре не выше 20 °С.

Копчение. Копчение проводят в стационарных камерах и автокоптилках при  $43 \pm 7$  °С. В зависимости от вида и толщины колбасных изделий длительность процесса составляет от 12 до 24 часов, при относительной влажности среды 60-65 % и скорости движения воздуха 1 м/с.

Сушка. Сушка проводится в сушильных камерах при температуре  $11 \pm 1$  °С и относительной влажности воздуха  $76,5 \pm 1,5$  % в течение 1-2 суток.

### *Приготовление модифицированного латексного состава*

Приготовление модифицированного латексного покрытия производится в соответствии с ТУ 2241-001-02068634-2015 на предприятии-изготовителе.

Перед нанесением состава на поверхность колбас, необходимо тщательно перемешать раствор.

### *Нанесение модифицированного латексного состава*

Состав наносят на поверхность полукопченых колбас в завершении процесса сушки продукта путем его однократного погружения в модифицированную латексную композицию. Подвешенные в вертикальном положении полукопченые колбасы проходят через ванну с жидкой композицией, перемещаясь вертикально для создания покрытия по всей длине продукта. После стекания излишков модифицированного латексного состава с продукта в течение 5-8 минут, полукопченые колбасы направляют в камеру сушки.

Для нанесения модифицированного латексного покрытия рекомендуется использовать оборудование различной конструкции, позволяющее получить готовый продукт, отвечающий требованиям технических условий.



## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

### *Формирование покрытия*

Формирование покрытия на поверхности полукопченых колбас проводят в сушильных камерах при температуре  $14 \pm 2$  °С, относительной влажности воздуха 75-78 % и скорости движения воздуха 0,05-0,1 м/с в течение 80-120 мин. в зависимости от толщины покрытия. Окончание процесса формирования покрытия определяется визуально по образованию на поверхности прозрачной, не липкой, блестящей пленки.

Окончание технологического процесса производства полукопченых колбас определяется по соответствию готовой продукции регламентируемым показателям качества и безопасности.

### *Изготовление варено-копченых колбас*

#### *Посол*

Жилованные говядину, свинину и баранину солят в кусках или в виде шрота.

Нормы расхода посолочных ингредиентов устанавливаются в соответствии с нормативной документацией принятой на предприятии-изготовителе, для каждой колбас индивидуально.

При посоле мяса в кусках продолжительность процесса составляет 2-4 сут., в виде шрота – 1-2 сут., при температуре  $3 \pm 1$  °С.

#### *Приготовление фарша*

Выдержанное в посоле в виде шрота или кусках говядину, баранину, свинину нежирную измельчают на волчке (диаметр решетки 2-3 мм).

Полужирную свинину измельчают на волчке с диаметром отверстий не более 9 мм, жирную свинину и бараний жир-сырец на волчке или куттере на кусочки размером не более 4 мм.

Грудинку и шпик измельчают на шпигорезке различных конструкций или куттере на кусочки определенного размера, предусмотренного для каждого наименования колбасы.

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

Измельченное нежирное сырье перемешивают в фаршемешалке в течение 3-5 минут с добавлением пряностей, чеснока. Затем небольшими порциями вносят измельченную на кусочки полужирную свинину и перемешивают еще 2 минуты. В последнюю очередь добавляют грудинку, шпик и жир-сырец бараний, постепенно рассыпая его по поверхности фарша, и перемешивают еще 3 минуты.

Перемешивание проводят до получения вязкого фарша и равномерного распределения в нем кусочков шпика и полужирной свинины. Общая продолжительность перемешивания составляет 8-10 мин.

### *Формование колбасных изделий*

Процесс формования колбасных изделий включает подготовку колбасной оболочки, шприцовку оболочки фаршем, вязку и штриковку колбасных батонов.

Для производства варено-копченых колбас используют натуральные колбасные оболочки (говяжьи, свиные, бараньи), а также искусственные оболочки для варено-копченых колбас.

Готовый фарш подают к механическим или гидравлическим шприцам.

После формования батоны вручную вяжут шпагатом по специальным утвержденным схемам вязки для каждого наименования колбасы согласно нормативной документацией принятой на предприятии-изготовителе.

После вязки батонов для удаления воздуха, попавшего в фарш при его обработке, оболочки прокалывают в нескольких местах (штрикуют) на концах и вдоль батона специальной штриковкой.

Батоны навешивают за петли шпагата на рамы и палки на расстояние обеспечивающие равномерную термическую обработку и предотвращающие соприкосновение колбас между собой.

### *Осадка*

Перевязанные, навешанные на рамы батоны подвергают осадке в течение 1-2 сут при температуре в помещении  $6\pm 2$  °С.

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

### *Термическая обработка*

Термическая обработка включает в себя стадии первичного копчения, варки, охлаждения, вторичного копчения, сушки.

Первичное копчение. Колбасу коптят дымом при температуре  $75\pm 5$  °С в течение 1-2 ч, в зависимости от диаметра оболочки.

Варка. После копчения батоны варят паром в универсальных и паровых камерах при температуре  $74\pm 1$  °С в течение 45-90 минут до достижения в центре батона температуры  $71\pm 2$  °С.

Охлаждение. После варки колбасу охлаждают в течение 5-7 ч при температуре не выше 20 °С.

Вторичное копчение. Копчение производят в стационарных камерах и автокоптилках при  $42\pm 3$  °С в течении 24 ч или 48 ч при температуре  $33\pm 2$  °С.

Сушка. Сушка производится в сушильных камерах при температуре  $11\pm 1$  °С и относительной влажности воздуха  $76\pm 2$  % в течение 3-7 суток до приобретения плотной консистенции и стандартной массовой доли влаги.

### *Приготовление модифицированного латексного состава*

Приготовление модифицированного латексного покрытия производится в соответствии с ТУ 2241-001-02068634-2015 на предприятии-изготовителе.

Перед нанесением состава на поверхность колбас, необходимо тщательно перемешать раствор.

### *Нанесение модифицированного латексного состава*

Состав наносят на поверхность варено-копченых колбас в завершении процесса сушки продукта путем его однократного погружения в модифицированную латексную композицию. Подвешенные в вертикальном положении варено-копченые колбасы проходят через ванну с жидкой композицией, перемещаясь вертикально для создания покрытия по всей длине продукта. После стекания излишков модифицированного латексного

### Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

состава с продукта в течение 5-8 минут, варено-копченые колбасы направляют в камеру сушки.

Для нанесения модифицированного латексного покрытия рекомендуется использовать оборудование различной конструкции, позволяющее получить готовый продукт, отвечающий требованиям технических условий.

#### *Формирование покрытия*

Формирование покрытия на поверхности варено-копченых колбас проводят в сушильных камерах при температуре  $14 \pm 2$  °С, относительной влажности воздуха 75-78 % и скорости движения воздуха 0,05-0,1 м/с в течение 80-120 мин. в зависимости от толщины покрытия. Окончание процесса формирования покрытия определяется визуально по образованию на поверхности прозрачной, не липкой, блестящей пленки.

Окончание технологического процесса производства варено-копченых колбас определяется по соответствию готовой продукции регламентируемым показателям качества и безопасности.

При выявлении отклонений показателей качества от нормируемых значений хотя бы по одному из показателей по нему проводят повторные анализы удвоенного объема выработки, взятой из той же партии продуктов.

Результаты повторных анализов являются окончательными и распространяются на всю партию.

Колбасы выпускаются в реализацию и транспортируются с температурой в толще батона не ниже 0 °С и не выше 6 °С.

Полукопченые и варено-копченые колбасы транспортируются в авторефрижераторах и автомобилях-фургонах с изотермическим кузовом, имеющих оформленные в установленном порядке санитарные паспорта, в соответствии с действующими правилами перевозок скоропортящихся грузов.

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

**Упаковка.** Все таро-упаковочные материалы, контактирующие с пищевыми продуктами, должны соответствовать требованиям гигиенических нормативов ГН 2.3.3.972, ГН 1.2.2633 и сопровождаться документацией, удостоверяющей их безопасность и качество.

Колбасы в модифицированном латексном покрытии укладывают в транспортную тару: ящики из гофрированного картона по ГОСТ Р 54463, полимерные многооборотные ящики по ГОСТ 51289; полимерные многооборотные ящики, алюминиевые контейнеры или тару-оборудование и другие упаковочные материалы и виды тары, разрешенные для контакта с пищевой продукцией, обеспечивающие сохранность и качество продукции при транспортировании и хранении. Тара должна быть чистой, сухой, без плесени, постороннего запаха.

Многооборотная тара должна иметь крышку. При отсутствии крышки допускается для местной реализации тару накрывать подпергаментом по ГОСТ 1760, пергаментом по ГОСТ 1341, оберточной бумагой по ГОСТ 8273.

Тара, бывшая в употреблении, должна быть обработана моющими и дезинфицирующими средствами в соответствии с ветеринарно-санитарными правилами, утвержденными в установленном порядке.

В каждую единицу транспортной тары упаковывают колбасы одного наименования, одной даты выработки и одного срока годности. Допускается упаковка двух или нескольких наименований продукции в один ящик, контейнер или тару-оборудование по согласованию с заказчиком.

Масса нетто колбас в ящиках из гофрированного картона должна иметь не более 20 кг, в контейнерах и таре-оборудовании – не более 250 кг; масса брутто продукции в многооборотной таре – не более 30 кг.

Отклонение массы нетто упаковочной единицы колбас от номинальной массы должны соответствовать ГОСТ 8.579.

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

### 6 Переработка и обезвреживание отходов производства

Отходы производства, образующиеся в результате производственного процесса изготовления колбасных изделий, перерабатываются и обезвреживаются в соответствии с методами принятыми на предприятиях мясоперерабатывающей промышленности.

Пленка (коагулум) «*LatSilver*» после чистки технологической аппаратуры и трубопроводов должна удаляться из производственных помещений и направляться на утилизацию в соответствии с действующей на предприятии технической документацией или в соответствии с СанПиН 2.1.7.1322.

### 7 Контроль производства

На всех стадиях производства полукопченых и варено-копченых колбас осуществляют контроль за соблюдением технологических процессов.

Контроль температуры и относительной влажности в производственных помещениях, камерах охлаждения осуществляют стеклянными жидкостными термометрами типа СП-2П с диапазоном измерения температур от 0 до 100 °С по ГОСТ 28498 и гигрометрами ВИТ-1 по ТУ 25-11.1645.

В автоматических термокамерах контроль температуры осуществляется термопреобразователями медными, платиновыми или термопарой ХК по ТУ 311-00226253.037, ТУ 311-00226253.035 или аналогичными, выпускаемыми другими предприятиями.

Взвешивание компонентов при составлении рецептов производят на весах общего назначения с нормативами точности по ГОСТ 14004.

### Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

Перед реализацией полукопченые и варено-копченые колбасы проверяют органолептически и отбраковывают не соответствующие по качеству требованиям технических условий.

Органолептические показатели определяются в каждой партии. Результаты контроля вносят в качественное удостоверение на партию, номер качественного удостоверения указывают в товарно-транспортной накладной.

Порядок проведения контроля сырья и продукции необходимо осуществлять в соответствии с «Инструкцией по порядку и периодичности контроля за содержанием микробиологических и химических загрязнителей, в мясе, птице, яйцах и продуктах их переработки» (2000 г).

Для контроля за соблюдением качества полукопченых и варено-копченых колбас периодически, не реже одного раза в 10 дней, производят анализы по определению в продукте массовой доли поваренной соли, нитрита натрия, микробиологических показателей; массовой доли белка, жира – не реже одного раза в 30 дней или по требованию контролирующей организации или потребителя.

Допускается на малых предприятиях, не располагающих возможностью осуществлять контроль в полном объеме по нормируемым показателям, измерять его периодичность по согласованию с местными учреждениями Госсанэпидслужбы РФ и Госветслужбы.

Проведение микробиологических исследований должно осуществляться с соблюдением требований ГОСТ ISO 7218.

Контроль продукции за содержанием токсичных элементов, нитрозаминов, бенз(а)пирена, пестицидов и диоксинов осуществляется в соответствии с порядком, устанавливаемым производителем продукции по согласованию с территориальными учреждениями Госсанэпидслужбы РФ и гарантирующим безопасность продукции, но не реже 1 раза в квартал.

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

**Санитарно-гигиенические требования.** С целью контроля санитарного состояния производства изготовитель разрабатывает программу производственного контроля, отвечающую требованиям СП 1.1.1058.

Мойку и профилактическую дезинфекцию инвентаря, тары, технологического оборудования и помещений осуществляют в соответствии с инструкцией по мойке и профилактической дезинфекции на предприятиях мясной промышленности, утвержденной в установленном порядке, а также в соответствии с рекомендациями по механизированной санитарной обработке и дезинфекции оборудования.

Все мероприятия по мойке и дезинфекции направлены на то, чтобы удалить или уничтожить нежелательные вещества и микроорганизмы в целях достижения заданной стойкости полукопченых колбас при хранении.

Работы по мойке осуществляются моечным оборудованием под высоким давлением, в качестве моющего средства применяется горячая вода, моющие и дезинфицирующие растворы.

С целью контроля санитарного состояния производства и предотвращения выпуска недоброкачественной продукции проводят: микробиологические исследования смывов с технологического оборудования, инвентаря, тары, рук и одежды работающего персонала; контроль воздуха. Исследования помещений по переработке мяса проводят в соответствии с «Порядком санитарно-микробиологического контроля при производстве мяса и мясных продуктов» (1995).

Каждую партию колбас сопровождают удостоверением о качестве и безопасности, в котором указывают:

- номер удостоверения и дату его выдачи;
- наименование изготовителя и его адрес;
- наименование продукта (с указанием группы, категории, вида и термического состояния продукта).
- дату изготовления и дату упаковывания;



## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

- номер партии;
- срок годности продукта;
- условия хранения продукта;
- число единиц транспортной тары и массу нетто;
- обозначение настоящих технических условий;
- информацию о подтверждении соответствия.

Контроль за отсутствием патогенных микроорганизмов, в том числе сальмонелл, проводят в производственных или других аккредитованных для выполнения этих анализов лабораториях, а также при инспекционном контроле в порядке государственного надзора за производством этих продуктов.

В случае необходимости проводят идентификацию сырьевого состава колбас по ГОСТ 31479, ГОСТ 31796 и контроль на наличие генетически модифицированных источников.

**Методы контроля.** Отбор проб и подготовка их для органолептической оценки, физико-химического и микробиологического контроля – по ГОСТ Р 51447, ГОСТ 9792, ГОСТ 31904, ГОСТ 26929, ГОСТ Р 51448, ГОСТ 26669, МР 1.2.2640.

Определение органолептических показателей – по ГОСТ 9959.

Определение физико-химических показателей:

- массовой доли хлористого натрия (поваренной соли) – по ГОСТ 9957;
- массовой доли влаги – по ГОСТ Р 51479, ГОСТ 9793;
- массовой доли белка – по ГОСТ 32008, ГОСТ 25011;
- массовой доли жира – по ГОСТ 23042;
- массовой доли нитрита натрия – по ГОСТ 8558.1, ГОСТ 29299.

Определение микробиологических показателей – по ГОСТ 31747, ГОСТ 31659, ГОСТ 31746, ГОСТ Р 54354, ГОСТ 26670, ГОСТ 29185, ГОСТ 32031.

## **Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В**

Определение содержания токсических элементов – по ГОСТ 30178, ГОСТ 30538;

- ртути – по ГОСТ 26927;
- мышьяка – по ГОСТ 31628, ГОСТ 26930;
- свинца – по ГОСТ 26932;
- кадмия – по ГОСТ 26933.

Определение пестицидов – по МУ 2142.

Определение антибиотиков – по ГОСТ ISO 13493.

Определение диоксинов – по МУК МЗ РФ от 01.06.99.

Определение нитрозаминов – по МУК 4.4.1.011.

Определение безн(а)пирена – по ГОСТ Р 51650.

Контроль наноматериалов в пищевой продукции – по МР 1.2.0023, МУ 1.2.2637.

Определение отклонений массы нетто продуктов проводят по ГОСТ 8.579.

Разрешается использовать другие методы испытаний, утвержденные в установленном порядке.

## **8 Безопасность эксплуатации производства**

Производственные помещения, должны быть оборудованы общеобменной приточно-вытяжной и местной вытяжной вентиляцией, обеспечивающих концентрацию вредных веществ в воздухе рабочей зоны, не превышающую предельно допустимую согласно ГОСТ 12.1.005, ГН 2.2.5.1313. Система вентиляции производственных, складских и вспомогательных помещений должна отвечать требованиям ГОСТ 12.4.021.

Требования пожарной безопасности - по ГОСТ 12.1.004. Средства тушения пожара: огнетушители углекислотные, песок, асбестовое одеяло.

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

Электрооборудование должно быть заземлено и выполнено во взрывозащитном исполнении. В рабочих помещениях категорически запрещается применение открытого огня, электронагревательных приборов с открытой спиралью, искрящего инструмента и оборудования.

## 9 Информационные материалы

### Перечень

#### нормативно-технической документации, на которую даны ссылки

Обозначение НД	Наименование НД
ГН 1.2.2633-10	Гигиенические нормативы содержания приоритетных наноматериалов в объектах окружающей среды
ГН 2.3.3.972-00	Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами
ГН 2.2.5. 1313-03	Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны
ГОСТ 8.579-2002	Государственная система обеспечения единства измерений. Требования к количеству фасованных товаров в упаковках любого вида при их производстве, расфасовке, продаже и импорте
ГОСТ 12.1.004 - 91	Пожарная безопасность. Общие требования.
ГОСТ 12.1.005-88	Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
ГОСТ 12.3.002-75	Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности
ГОСТ 12.4.021 - 75	Системы вентиляционные. Общие требования.
ГОСТ 21-94	Сахар-песок. Технические условия
ГОСТ 975-88	Глюкоза кристаллическая гидратная. Технические условия
ГОСТ 1341-97	Пергамент растительный. Технические условия
ГОСТ 1760-2014	Подпергамент. Технические условия
ГОСТ 6309-93	Нитки швейные хлопчатобумажные и синтетические. Технические условия
ГОСТ 7977-87	Чеснок свежий заготавливаемый и поставляемый. Технические условия

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

ГОСТ 8273-75	Бумага оберточная. Технические условия
ГОСТ 9792-73	Колбасные изделия и продукты из свинины, баранины, говядины и мяса других видов убойных животных и птиц. Правила приемки и методы отбора проб.
ГОСТ 9793-74	Продукты мясные. Методы определения влаги
ГОСТ 9957-73	Колбасные изделия и продукты из свинины, баранины и говядины. Методы определения хлористого натрия
ГОСТ 9959-91	Продукты мясные. Общие условия проведения органолептической оценки
ГОСТ 8558.1-78	Продукты мясные. Метод определения нитрита
ГОСТ 14004-68	Весы рычажные общего назначения. Пределы взвешиваний. Нормы точности
ГОСТ 14192-96	Маркировка грузов
ГОСТ 14961-91	Нитки льняные и льняные с техническими волокнами. Технические условия
ГОСТ 17308-88	Шпагаты. Технические условия
ГОСТ 23042-86	Мясо и мясные продукты. Методы определения жира
ГОСТ 25011-81	Мясо и мясные продукты. Метод определения белка
ГОСТ 26669-85	Продукты пищевые и вкусовые. Подготовка проб для микробиологических анализов
ГОСТ 26670-91	Продукты пищевые. Методы культивирования микроорганизмов
ГОСТ 26927-86	Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути
ГОСТ 26929-94	Сырье и пищевые продукты. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов
ГОСТ 26930-86	Сырье и продукты пищевые. Метод определения мышьяка
ГОСТ 26932-86	Сырье и продукты пищевые. Методы определения свинца
ГОСТ 26933-86	Сырье и продукты пищевые. Методы определения кадмия
ГОСТ 29185-2014	Микробиология пищевых продуктов и кормов для животных. Методы выявления и подсчета сульфитредуцирующих бактерий, растущих в анаэробных условиях

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

ГОСТ 29299-92	Мясо и мясные продукты. Метод определения нитрита
ГОСТ 30178-96	Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов
ГОСТ 30538-97	Продукты пищевые. Методика определения токсичных элементов атомно-эмиссионным методом
ГОСТ 31476-2012	Свиньи для убоя. Свинина в тушах и полутушах. Технические условия
ГОСТ 31479-2012	Мясо и мясные продукты. Метод гистологической идентификации состава
ГОСТ 31628-2012	Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения массовой концентрации мышьяка
ГОСТ 31659-2012	Продукты пищевые. Метод выявления бактерий рода <i>Salmonella</i> .
ГОСТ 31746-2012	Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества коагулазоположительных стафилококков и <i>Staphylococcus aureus</i> .
ГОСТ 31747-2012	Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества бактерий группы кишечных палочек (колиформных бактерий).
ГОСТ 31778-2012	Мясо. Разделка свинины на отрубы. Технические условия
ГОСТ 31796-2012	Мясо и мясные продукты. Ускоренный гистологический метод определения структурных компонентов состава
ГОСТ 31797-2012	Мясо. Разделка говядины на отрубы. Технические условия
ГОСТ 31785-2012	Колбасы полукопченые. Технические условия
ГОСТ 31904-2012	Продукты пищевые. Методы отбора проб для микробиологических испытаний
ГОСТ 32008-2012	Мясо и мясные продукты. Определение содержания азота (арбитражный метод)
ГОСТ 32031-2012	Продукты пищевые. Методы выявления бактерий <i>Listeria monocytogenes</i> .
ГОСТ 32065-2013	Овощи сушеные. Общие технические условия
ГОСТ Р 51074-2003	Продукты пищевые. Информация для потребителя. Общие требования
ГОСТ Р 51232-98	Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества.
ГОСТ Р 51289-99	Ящики полимерные многооборотные. Общие технические условия

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

ГОСТ Р 51447-99	Мясо и мясные продукты. Методы отбора проб.
ГОСТ Р 51448-99	Мясо и мясные продукты. Методы подготовки проб для микробиологических исследований
ГОСТ Р 51479-99	Мясо и мясные продукты. Метод определения массовой доли влаги
ГОСТ Р 52791-2007	Консервы молочные. Молоко сухое. Технические условия
ГОСТ Р 54315-2011	Крупный рогатый скот для убоя. Говядина и телятина в тушах, полутушах и четвертинах. Технические условия
ГОСТ Р 54354-2011	Мясо и мясные продукты. Общие требования и методы микробиологического анализа
ГОСТ Р 54463-2011	Тара из картона и комбинированных материалов для пищевой продукции. Технические условия
ГОСТ Р 55909-2013	Чеснок свежий. Технические условия
ГОСТ ISO 7218-2011	Микробиология пищевых продуктов и кормов для животных. Общие требования и рекомендации по микробиологическим исследованиям
ГОСТ ISO 13493-2014	Мясо и мясные продукты. Метод определения содержания хлорамфеникола (левомицетина) с помощью жидкостной хроматографии
MP 1.2.0023-11	Контроль наноматериалов в пищевой продукции
MP 1.2.2640-10	Методы отбора проб, выявления и определения содержания наночастиц и наноматериалов в составе сельскохозяйственной, пищевой продукции и упаковочных материалов
МУ 2142-80	Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде
МУ 1.2.2637-10	Порядок и методы проведения контроля миграции наночастиц из упаковочных материалов
МУК 4.4.1.011-93	Определение летучих N-нитрозаминов в продовольственном сырье и пищевых продуктах.
МУК МЗ РФ от 01.06.99	Методические указания по методам контроля Методические указания по идентификации и изомерспецифическому определению полихлорированных дибензо-п-диоксинов и дибензофуранов в мясе, птице, рыбе, продуктах и субпродуктах из них, а также в других жиросодержащих продуктах и кормах методом хромато-масс-спектрометрии

## Окончание ПРИЛОЖЕНИЯ В

СанПиН 2.1.4.1074-01	Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества
СанПиН 2.1.7.1322-03	Гигиенические требования к размещению отходов производства и потребления
СанПиН 2.3.2.078-01	Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов
СанПиН 2.3.2.1078-01	Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов
СанПиН 2.3.2.1293-03	Гигиенические требования по применению пищевых добавок
СП 1.1.1058-01	Организация и проведение производственного контроля за соблюдением санитарных правил и выполнением санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий
СП 3238-85	Санитарные правила для предприятий мясной промышленности
ТР ТС 022/2011	Пищевая продукция в части ее маркировки
ТУ 25-11.1645-84	Гигрометр психрометрический типа ВИТ
ТУ 311-00226253.035-93	Термопреобразователи сопротивления типа ТСП-0193
ТУ 311-00226253.037-93	Термопреобразователи сопротивления типа ТСП-0193
ТУ 2241-001-02068634-2015	Латексное покрытие « <i>LatSilver</i> » для мясной продукции. Технические условия.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### Акт производственных испытаний полукопченых колбас

**Общество с ограниченной ответственностью «Сафоновский  
мясоперерабатывающий завод «Орлан»**  
Юридический адрес: Российская Федерация, 215527, Смоленская область,  
Сафоновский район, д. Бараново, ул. в 1 км. северо-западнее.

**УТВЕРЖДАЮ:**

Генеральный директор

М.В. Щеулова

«Орлан» апреля 2015 г.



**АКТ**

**производственных испытаний**

Мы, нижеподписавшиеся члены комиссии, в составе: от ООО «Сафоновский мясоперерабатывающий завод "Орлан"» главный инженер Самарин Д.А., главный технолог Кузьменкова Е.П., руководитель службы охраны труда и кадров Яненко Т.В. и от Московского государственного университета пищевых производств (ФГБОУ ВПО МГУПП) аспирант Фролова Ю.В. составили настоящий акт о выработке контрольной и опытной партии полукопченых колбас «Краковская» в модифицированном латексном покрытии в производственных условиях ООО «Сафоновский мясоперерабатывающий завод "Орлан"».

Контрольная партия образцов, вырабатывалась по традиционной технологии, в соответствии с рецептурой полукопченых колбас «Краковская» по ГОСТ 31785.

Опытная партия, вырабатывалась по традиционной рецептуре полукопченых колбас «Краковская» с нанесением на поверхность готового продукта модифицированного латексного покрытия. Состав наносился путем погружения готовых батончиков, на конечной стадии процесса сушки, в емкость, заполненную модифицированной композицией на 2-3 секунды.

Результаты оценки органолептических, физико-химических и микробиологических показателей готовой продукции представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Органолептические, физико-химические и микробиологические показатели опытных и контрольных образцов полукопченых колбас

Показатель	Характеристика и значение показателя		
	норма	контроль	опыт
Внешний вид	Батончики с чистой, сухой поверхностью, без пятен, слипов, повреждений оболочки, наплывов фарша	Батончики с чистой, сухой поверхностью, без пятен, слипов, повреждений оболочки, наплывов фарша	Батончики с чистой, сухой, матово-блестящей поверхностью, без пятен, слипов, повреждений оболочки, наплывов фарша
Вид на разрезе	Фарш равномерно перемешан, без серых пятен, пустот и		



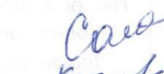



## Окончание ПРИЛОЖЕНИЯ Г

	содержит кусочки полужирной свинины размером от 8 до 12 мм и грудинки от 6 до 8 мм		
Аромат и вкус	Свойственный данному виду продукта без посторонних привкуса и запаха, вкус слегка острый, в меру соленый с выраженным ароматом копчения и чеснока		
Консистенция	плотная		
Массовая доля влаги, % не более	43,0	42,8	42,8
Массовая доля жира, % не более	45,0	44,6	44,6
Массовая доля белка, % не менее	14,0	16,2	16,2
Массовая доля поваренной соли, % не более	3,2	3,2	3,2
Массовая доля нитрита натрия, % не более	0,005	0,005	0,005
Количество мезофильных, аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ), КОЕ/г	-	не обнаружено	не обнаружено
Бактерии группы кишечных палочек (БГКП) (колиформы)	не допускается в 1,0 г	не обнаружено	не обнаружено
Патогенные микроорганизмы, в т.ч. сальмонеллы	не допускается в 25,0 г	не обнаружено	не обнаружено
Сульфитредуцирующие кластридии	не допускается в 0,1 г	не обнаружено	не обнаружено
<i>S. aureus</i>	не допускается в 1,0 г	не обнаружено	не обнаружено
<i>L. monocytogenes</i>	не допускается в 25,0 г	не обнаружено	не обнаружено

Исходя из данных органолептических, физико-химических и микробиологических показателей готовой продукции установили, что полукопченые колбасы в модифицированном латексном покрытии соответствуют требованиям нормативных документов.

Опытные и контрольные образцы были направлены на хранение при температуре от 0 до +6°C и относительной влажности воздуха 75-78% с последующей визуальной оценкой поверхности образцов в процессе хранения и по окончании срока – органолептической оценкой.

Члены комиссии:

 Д. А. Самарин  
 Е. П. Кузьменкова  
 Т.В. Яненко  
 Ю.В. Фролова

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

### Акт дегустации полукопченых колбас

Общество с ограниченной ответственностью «Сафоновский  
мясоперерабатывающий завод «Орлан»  
Юридический адрес: Российская Федерация, 215527, Смоленская область,  
Сафоновский район, д. Бараново, ул. в 1 км. северо-западнее.

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор

М.В. Щеулова

«30» апреля 2015 г



#### АКТ

#### дегустиции полукопченой колбасы «Краковская», выработанной с применением модифицированного латексного покрытия

Мы, нижеподписавшиеся члены комиссии, в составе: от ООО «Сафоновский мясоперерабатывающий завод "Орлан"» начальник производства Ларин С.В., главный инженер Самарин Д.А., главный технолог Кузьменкова Е.П., руководитель службы охраны труда и кадров Яненко Т.В. и от Московского государственного университета пищевых производств (ФГБОУ ВПО МГУПП) аспирант Фролова Ю.В. подтверждаем, что в апреле 2015 г провели дегустационную оценку контрольных и опытных образцов полукопченой колбасы.

Контрольные и опытные образцы вырабатывались в соответствии с традиционной рецептурой, с дополнительными стадиями нанесения модифицированного покрытия на поверхность опытных образцов, в процессе досушивания полукопченой колбасы. Хранение колбас осуществляли при температуре от 0 до +6°C и относительной влажности воздуха 75-78% в течение 15 суток.

Основные органолептические показатели контрольных и опытных образцов оценивали по пятибалльной шкале, средние оценки в баллах представлены в таблице 1.

## Окончание ПРИЛОЖЕНИЯ Д






Таблица 1 – Органолептическая оценка контрольных и опытных полукопченых колбас «Краковская»

образцы	внешний вид	вид на разрезе	цвет	вкус	запах	консистенция	сочность	Общий балл (сред.)
исходные органолептические показатели								
контроль	4,6	4,9	4,8	4,8	4,2	4,6	4,5	4,62
опыт	4,8	4,9	4,8	4,8	4,2	4,6	4,5	4,65
органолептические показатели по истечению 15 суток хранения								
контроль	4,0	3,8	4,2	4,6	4,0	3,8	3,4	3,97
опыт	4,5	4,4	4,6	4,6	4,0	4,5	4,0	4,37

При визуальной оценке выработанных контрольных и опытных образцов колбас, членами комиссии отмечалось наличие матово-блестящей и гладкой поверхности опытных образцов. Все исследуемые образцы полукопченой колбасы имели традиционный внешний вид для данного вида изделий, обладали плотной консистенцией, равномерной окраской, как внутреннего, так и поверхностного слоев, в меру соленым и слегка острым вкусом.

По истечению 15 суток хранения органолептические показатели опытных образцов превосходили контроль и соответствовали требованиям, предъявляемым к качеству полукопченых колбас. При увеличении срока хранения образцов до 25 суток, отмечались незначительные изменения вкусовых качеств опытных образцов, по сравнению с контрольными, в которых отмечалось появление постороннего привкуса и запаха, а также отмечено образование ослизнения поверхности. Результаты проведенных исследований контрольных и опытных образцов полукопченых колбас позволяют рекомендовать разработанную технологию для внедрения в производственный процесс.

Члены комиссии:

 С.В. Ларин  
 Д.А. Самарин  
 Е.П. Кузьменкова  
 Т.В. Яненко  
 Ю.В. Фролова

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

### Акт производственных испытаний варено-копченых колбас

**Общество с ограниченной ответственностью «Сафоновский  
мясоперерабатывающий завод «Орлан»**  
Юридический адрес: Российская Федерация, 215527, Смоленская область,  
Сафоновский район, д. Бараново, ул. в 1 км. северо-западнее.

**УТВЕРЖДАЮ:**

Генеральный директор

М.В. Щеулова

« 6 » апреля 2015 г



**АКТ**

**производственных испытаний**

Мы, нижеподписавшиеся члены комиссии, в составе: от ООО «Сафоновский мясоперерабатывающий завод "Орлан"» главный инженер Самарин Д.А., главный технолог Кузьменкова Е.П., руководитель службы охраны труда и кадров Яненко Т.В. и от Московского государственного университета пищевых производств (ФГБОУ ВПО МГУПП) аспирант Фролова Ю.В. составили настоящий акт о выработке контрольной и опытной партии варено-копченых колбас «Московская» в модифицированном латексном покрытии в производственных условиях ООО «Сафоновский мясоперерабатывающий завод "Орлан"».

Контрольная партия образцов, вырабатывалась по традиционной технологии в соответствии с рецептурой варено-копченых колбас «Московская» по ГОСТ 55455.

Опытная партия, вырабатывалась по традиционной рецептуре варено-копченых колбас «Московская» с нанесением на поверхность готового продукта модифицированного латексного покрытия. Состав наносился путем погружения готовых батончиков, на конечной стадии процесса сушки, в емкость, заполненную модифицированной композицией на 2-3 секунды.

Результаты оценки органолептических, физико-химических и микробиологических показателей готовой продукции представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Органолептические, физико-химические и микробиологические показатели опытных и контрольных образцов варено-копченых колбас

Показатель	Характеристика и значение показателя		
	норма	контроль	опыт
Внешний вид	Батончики с чистой, сухой поверхностью, без пятен, слипов, повреждений оболочки, наплывов фарша	Батончики с чистой, сухой поверхностью, без пятен, слипов, повреждений оболочки, наплывов фарша	Батончики с чистой, сухой, матово-блестящей поверхностью, без пятен, слипов, повреждений оболочки, наплывов фарша
Вид на разрезе	Фарш равномерно перемешан, без серых пятен, пустот и		





## Окончание ПРИЛОЖЕНИЯ Е

	содержит кусочки шпика от 4 до 6 мм		
Аромат и вкус	Свойственный данному виду продукта без посторонних привкуса и запаха, вкус слегка острый, в меру соленый с выраженным ароматом пряностей и копчения		
Консистенция	плотная		
Массовая доля влаги, % не более	49,0	48,6	48,6
Массовая доля жира, % не более	39,0	36,6	36,6
Массовая доля белка, % не менее	17,0	19,1	19,1
Массовая доля поваренной соли, % не более	4,0	4,0	4,0
Массовая доля нитрита натрия, % не более	0,005	0,005	0,005
Количество мезофильных, аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ), КОЕ/г	-	не обнаружено	не обнаружено
Бактерии группы кишечных палочек (БГКП) (колиформы)	не допускается в 1,0 г	не обнаружено	не обнаружено
Патогенные микроорганизмы, в т.ч. сальмонеллы	не допускается в 25,0 г	не обнаружено	не обнаружено
Сульфитредуцирующие клостридии	не допускается в 0,1 г	не обнаружено	не обнаружено
<i>S. aureus</i>	не допускается в 1,0 г	не обнаружено	не обнаружено
<i>L. monocytogenes</i>	не допускается в 25,0 г	не обнаружено	не обнаружено

Исходя из данных органолептических, физико-химических и микробиологических показателей готовой продукции установили, что варено-копченые колбасы в модифицированном латексном покрытии соответствуют требованиям нормативных документов.

Опытные и контрольные образцы были направлены на хранение при температуре от 0 до +6°C и относительной влажности воздуха 75-78% с последующей визуальной оценкой поверхности образцов в процессе хранения и по окончании срока – органолептической оценкой.

Члены комиссии:

 Д. А. Самарин  
 Е. П. Кузьменкова  
 Т. В. Яненко  
 Ю. В. Фролова

## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

### Акт дегустации варено-копченых колбас

Общество с ограниченной ответственностью «Сафоновский  
мясоперерабатывающий завод «Орлан»  
Юридический адрес: Российская Федерация, 215527, Смоленская область,  
Сафоновский район, д. Бараново, ул. в 1 км. северо-западнее.

УТВЕРЖДАЮ:



#### АКТ

#### дегустации варено-копченой колбасы «Московская», выработанной с применением модифицированного латексного покрытия

Мы, нижеподписавшиеся члены комиссии, в составе: от ООО «Сафоновский мясоперерабатывающий завод "Орлан"» начальник производства Ларин С.В., главный инженер Самарин Д.А., главный технолог Кузьменкова Е.П., руководитель службы охраны труда и кадров Яненко Т.В. и от Московского государственного университета пищевых производств (ФГБОУ ВПО МГУПП) аспирант Фролова Ю.В. подтверждаем, что в апреле-мае 2015 г. провели дегустационную оценку контрольных и опытных образцов варено-копченой колбасы.

Контрольные и опытные образцы вырабатывались в соответствии с традиционной рецептурой, с дополнительными стадиями нанесения модифицированного покрытия на поверхность опытных образцов, в процессе досушивания варено-копченой колбасы. Хранение колбас осуществляли при температуре от 0 до +6°C и относительной влажности воздуха 75-78% в течение 30 суток.

Основные органолептические показатели контрольных и опытных образцов оценивали по пятибалльной шкале, средние оценки в баллах представлены в таблице 1.

## Окончание ПРИЛОЖЕНИЯ Ж


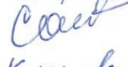



Таблица 1 – Органолептическая оценка контрольных и опытных варено-копченых колбас «Московская»

образцы	внешний вид	вид на разрезе	цвет	вкус	запах	консистенция	сочность	Общий балл (сред.)
исходные органолептические показатели								
контроль	4,6	4,8	4,6	4,8	4,2	4,2	4,6	4,54
опыт	4,8	4,8	4,6	4,8	4,2	4,2	4,6	4,57
органолептические показатели по истечению 30 суток хранения								
контроль	4,0	3,6	4,4	4,2	4,0	3,8	3,6	3,94
опыт	4,6	4,4	4,4	4,6	4,0	4,4	4,0	4,34

При визуальной оценке выработанных контрольных и опытных образцов колбас, членами комиссии отмечалось наличие матово-блестящей и гладкой поверхности опытных образцов. Все исследуемые образцы варено-копченой колбасы имели традиционный внешний вид для данного вида изделий, обладали плотной консистенцией, равномерной окраской, как внутреннего, так и поверхностного слоев, в меру соленым и слегка острым вкусом и ароматом пряностей и копчения.

По истечению 30 суток хранения органолептические показатели опытных образцов превосходили контроль и соответствовали требованиям, предъявляемым к качеству варено-копченых колбас. При увеличении срока хранения образцов до 40 суток, отмечались незначительные изменения вкусовых качеств опытных образцов, по сравнению с контрольными, в которых отмечалось появление постороннего привкуса и запаха. Результаты проведенных исследований контрольных и опытных образцов варено-копченых колбас позволяют рекомендовать разработанную технологию для внедрения в производственный процесс.

Члены комиссии:

 С.В. Ларин  
 Д.А. Самарин  
 Е.П. Кузьменкова  
 Т.В. Яненко  
 Ю.В. Фролова

**ПРИЛОЖЕНИЕ К**  
**Грамоты, дипломы**





Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ К



# Грамота

Министерство образования и науки РФ  
ФГБОУ ВПО «МГУПП»

**НАГРАЖДАЕТСЯ**  
**Фролова Ю.В.**

за участие в  
X МЕЖДУНАРОДНОЙ  
научно-практической конференции  
«ЭКСПЕРТИЗА, ОЦЕНКА КАЧЕСТВА,  
ПОДЛИННОСТИ И БЕЗОПАСНОСТИ  
ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ»

2012 г.

Проректор по научной работе  
ФГБОУ ВПО «МГУПП»



Бабин Ю.В.

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ К

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ВЛАДИВОСТОКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ЭКОНОМИКИ И СЕРВИСА

# ГРАМОТА РЕКТОРА

присуждается

**Фроловой Юлии Владимировне,**

аспирантке ФГБОУ ВПО

«Московский государственный университет пищевых производств»

за лучшую научно-исследовательскую работу, четкость и логическую обоснованность в изложении материала, в постановке целей и задач исследования и за активное участие в секции «Экология и безопасность жизнедеятельности» на XV международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых исследователей «Интеллектуальный потенциал вузов – на развитие Дальневосточного региона России и стран АТР»

Председатель оргкомитета  
ректор, д-р экон. наук, профессор

Г.И. Лазарев



Владивосток, 25 апреля 2013г.

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ К



## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ К



# ДИПЛОМ

## II степени

награждается

### Фролова Юлия Владимировна

за участие в финале  
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

Председатель оргкомитета  
Евразийского экономического  
форума молодежи,  
Вице-президент Ассоциации  
«Евразийский экономический клуб ученых»,  
Ректор УрГЭУ



Федоров М.В.

16-19 мая 2013г., г.Екатеринбург

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ К



## Окончание ПРИЛОЖЕНИЯ К



## ПРИЛОЖЕНИЕ Л

### **Расчет экономической эффективности использования модифицированного латексного покрытия в производстве полукопченых и варено-копченых колбас**

Производство качественных и безопасных колбасных изделий связано с использованием технологий, позволяющим обеспечивать защиту готовой продукции в процессе хранения от микробиологической порчи, излишней усушки.

В этой связи, актуальным являются работы по созданию и применению ресурсосберегающих технологий сохранения качества и увеличения сроков хранения пищевой продукции.

Использование полимерных защитных покрытий обеспечивает повышение выхода готовой продукции, за счет сокращения естественных потерь влаги из готового продукта в процессе хранения и реализации. Модификация пленкообразователей позволяет придать специфические свойства получаемым покрытиям. Придание фунгицидных и бактерицидных свойств покрытиям, способствует защите покрываемой пищевой продукции от поражения микроорганизмами, вызывающие их порчу.

Целью является – показать экономическую целесообразность использования в производстве колбасных изделий модифицированного латексного покрытия. Экономический эффект достигается за счет регулирования массообменных процессов на границе продукт-воздух латексным покрытием, благодаря чему снижаются потери массы готового продукта в процессе хранения.

Расчет себестоимости полукопченых и варено-копченых колбас приведен в таблицах Л.1 и Л.2.

### Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ Л

Таблица Л.1 – Расчет себестоимости образцов полукопченых колбас «Краковская», выработанных с применением модифицированного латексного покрытия

№ п/п	Наименование компонентов, кг на 1 т	Образцы		Цена за 1 кг, руб.	Стоимость, руб.	
		Контроль	Опыт		Контроль	Опыт
1	Свинина полужирная	400	400	191,47	76588,00	76588,00
2	Говядина 1 сорт	300	300	210,36	63108,00	63108,00
3	Грудинка свиная	300	300	181,23	54369,00	54369,00
4	Соль поваренная пищевая	30	30	10,80	324,00	324,00
5	Нитрит натрия	0,075	0,075	39,60	2,97	2,97
6	Перец черный молотый	1	1	220,50	220,50	220,50
7	Перец душистый молотый	0,9	0,9	180,30	162,27	162,27
8	Чеснок очищенный измельченный	2	2	201,60	403,2	403,2
9	Сахар-песок	1,35	1,35	47,40	63,99	63,99
10	Черева (свиная) (м.п.)	1250	1250	26,00	32500	32500
11	Латексное покрытие	-	25	112,95	-	2823,75
<b>Итого:</b>					227741,93	230565,68

По результатам проведенных расчетов (таблица Л.1) себестоимость 1 кг полукопченых колбас составляет 227,74 руб./кг, а полукопченых колбас, выработанных в модифицированном латексном покрытии – 230,57 руб./кг.

В процессе хранения потери массы контрольных образцов в среднем составили 21,7 %, опытных – 15,07 %. Следовательно, потери с 1 кг контрольных образцов составляет 49,42 руб., опытных – 34,74 руб. Экономическая выгода от использования в технологии производства полукопченых колбас, модифицированных латексных покрытий, с каждого килограмма готовой продукции составляет 14,98 руб., с каждой тонны – 14980 руб.



### Окончание ПРИЛОЖЕНИЯ Л

Таблица Л.2 - Расчет себестоимости образцов варено-копченых колбас «Московская», выработанных с применением модифицированного латексного покрытия

№ п/п	Наименование компонентов, кг на 1 т	Образцы		Цена за 1 кг, руб.	Стоимость, руб.	
		Контроль	Опыт		Контроль	Опыт
1	Говядина высшего сорта	750	750	240,00	180000,00	180000,00
2	Шпик хребтовый	250	250	155,80	38950,00	38950,00
3	Соль поваренная пищевая	30	30	10,80	324,00	324,00
4	Нитрит натрия	0,1	0,1	39,60	3,96	3,60
5	Перец черный молотый	1,5	1,5	220,50	330,75	330,75
6	Сахар-песок	2	2	47,30	94,60	94,60
7	Кардамон	0,3	0,3	409,50	122,85	122,85
8	Коллагеновая оболочка (м.п.)	480	480	20,00	9600,00	9600,00
9	Латексное покрытие	-	25	112,95	-	2823,75
<b>Итого:</b>					229426,16	232249,91

По результатам проведенных расчетов (таблица Л.2) себестоимость 1 кг варено-копченых колбас составляет 229,42 руб./кг, а варено-копченых колбас, выработанных в модифицированном латексном покрытии – 232,25 руб./кг.

В процессе хранения потери массы контрольных образцов в среднем составили 23,45 %, опытных – 19,82 %. Следовательно, потери с 1 кг контрольных образцов составляет 53,79 руб., опытных – 46,82 руб. Экономическая выгода от использования в технологии производства варено-копченых колбас, модифицированных латексных покрытий, с каждого килограмма готовой продукции составляет 7,76 руб., с каждой тонны - 7760 руб.