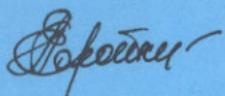


На правах рукописи



ПОРОТИКОВА ЕЛЕНА ЮРЬЕВНА

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО
ПРИГОТОВЛЕНИЮ МАЛОСОЛЕННОЙ РЫБНОЙ ПРОДУКЦИИ,
УПАКОВАННОЙ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

05.18.04 Технология мясных, молочных и рыбных
продуктов и холодильных производств

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Калининград - 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Калининградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «КГТУ»)

Научный руководитель :

доктор технических наук, старший научный сотрудник, заслуженный работник рыбного хозяйства Российской Федерации
Андреев Михаил Павлович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии продуктов питания животного происхождения ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»
Иванова Елена Евгеньевна

доктор технических наук, профессор, профессор практики факультета пищевых биотехнологий и инженерии ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»
Куприна Елена Эдуардовна

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Астраханский государственный технический университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Астраханский государственный технический университет»

Защита состоится «21» декабря 2018 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д307.007.01 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Калининградский государственный технический университет» по адресу: 236022, г. Калининград, ул. Советский проспект, д.1, зал заседаний совета (ауд. 255).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет»:
<http://www.klgtu.ru/science/>

e-mail: olga.anohina@klgtu.ru

Факс: 8(4012) 99-53-46

Автореферат разослан «19 » октябрь 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент

Анохина Ольга Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Концепция развития рыбного хозяйства России до 2020 года и Стратегия повышения качества пищевой продукции до 2030 года предусматривают решение задач, направленных на предотвращение потерь рыбной продукции от порчи микробного происхождения, защиту их от окисления, обеспечение надлежащего качества, безопасности и конкурентоспособности готовой продукции, обращаемой на рынке.

Согласно Технического регламента Таможенного Союза ТР ТС 029/2012 для соленой рыбной продукции установлено количество консерванта в 10 раз меньше чем для пресервов. В связи с этим срок годности малосоленой (4-6 % соли) рыбной продукции с разрешенным количеством консерванта (0,02 %) непродолжителен.

Существует также высокий риск развития *Listeria monocytogenes* в малосоленой рыбной продукции при хранении в условиях розничной сети (5 °C).

Одним из перспективных направлений повышения стойкости малосоленой рыбной продукции является использование модифицированных сред (МС) при упаковке и хранении. Несмотря на значительный объем научных исследований в области упаковки систематические исследования упакованной соленой рыбной продукции не проводились, поэтому практическое применение модифицированных сред вызывает у производителей наибольшее количество вопросов, касающихся надежного обеспечения стойкости продукции. Существующие публикации имеют фрагментарный характер, использование газовых сред в производственной практике осуществляется на основании общих рекомендаций на основе зарубежного опыта.

Степень разработанности темы. Основной вклад в изучение технологических факторов, оказывающих влияние на изменение качества малосоленой рыбопродукции в процессе хранения, внесли работы Л.С. Левиевой (1966), Л.П. Миндера (1954), И.П. Леванидова (1967), В.И. Шендерюка (1976), В.П. Лисовой (1966), О.Я. Мезеновой (2005), Т.Н. Слуцкой, Г.Т. (1991), Г.Т. Некрасовой (1991), В.С. Колодязной (2010), Б.Л. Нехамкина (2015), О.Ю. Ездаковой (1996), Е.Е. Ивановой (2013), М.Н. Альшевской (2002), О.В. Семенович (2013) и др.

Важное значение при производстве соленой рыбной продукции имеет процесс упаковывания, который существенно влияет на сохранение качества и экономические показатели производства. Исследования в области упаковки в модифицированные среды мясной и рыбной продукции проводились российскими и зарубежными учеными: А.Б. Лисициным (2000), Ю.Г. Костенко (2009), М.П. Андреевым (2015), А.В. Андрюхиным (2013), С.В. Добриновой (2011), S. Kloeschel (1984), H.N. Huss (2003), L. Gram (1993), W. Dabrowski (2002), P. Masniyom (2011), M. Sivertsvik (2002), F. Leroi (2010), O. Mejilholm (2005), P. Dalgaard (2006), G.C. Fletcher (2004), L.T. Hansen (2009) и другими исследователями. В результате был показан значительный потенциал по увеличению сроков годности мясных и рыбных продуктов в зависимости от физико-химических характеристик применяемых упаковочных материалов, состава модифицированных сред (МС), условий хранения и др.

Сроки годности малосоленых рыбных продуктов колеблются в пределах от 30 до 90 суток, но они не имеют достаточного научного обоснования вследствие того, что были установлены с учетом использования морально устаревших упаковочных материалов, условий хранения и техники, не удовлетворяющих требованиям ни производителей малосоленой рыбопродукции, ни торговых организаций, ни потребите-

лей. В настоящее время с разработкой новых упаковочных материалов и способов упаковывания появилась необходимость научного обоснования новых сроков годности малосоленой рыбной продукции.

Сведения о способах упаковки малосоленых продуктов с использованием современных полимерных пленочных материалов практически отсутствуют. В научной литературе приведены отрывочные данные о возможности упаковки их в среде инертного газа, в качестве которого используется углекислый газ (CO_2), азот (N_2) или их смесь. Вопросы вакуумной упаковки малосоленых рыбных продуктов носят фрагментарный характер.

Таким образом, проведение исследований, позволяющих научно обосновать технологию малосоленой продукции путем изучения влияния технологических факторов, формирующих качество и стойкость в хранении готовой продукции в модифицированных средах, является актуальной задачей. Актуальность работы подтверждается выполнением некоторой части исследований по государственным заказам Федерального агентства по рыболовству и рыбоперерабатывающих предприятий в рамках хозяйственных договоров.

Цель и задачи исследования. Целью исследования является научное обоснование технологии малосоленой рыбной продукции, упакованной в модифицированных средах, с пролонгированными сроками годности.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- исследовать органолептические, физико-химические, биохимические и микробиологические характеристики коммерческих партий соленой рыбопродукции, реализуемой в торговой сети;

- изучить факторы проницаемости упаковочных материалов по отношению к углекислому газу и кислороду и их влияние на изменение качества и безопасности малосоленой рыбопродукции, упакованной в модифицированных средах, в процессе хранения;

- установить влияние модифицированных сред в упаковке на биохимические, органолептические и физико-химические характеристики малосоленой рыбной продукции при хранении;

- определить влияние массовой доли соли, консерванта (бензоата натрия и сорбата калия) и величины активной кислотности на гидролиз белковых веществ малосоленой рыбопродукции в модифицированных средах;

- определить срок годности малосоленой рыбной продукции, с учетом роста *L. monocytogenes*;

- обосновать применение лактата натрия при посоле малосоленой рыбной продукции, упакованной в модифицированных средах;

- разработать техническую документацию на технологию малосоленой рыбной продукции в модифицированных средах;

- провести производственные испытания с применением технологических решений в производстве малосоленой рыбопродукции в модифицированных средах и осуществить расчет экономической эффективности производства малосоленой рыбной продукции, упакованной в модифицированных средах.

Научная новизна работы состоит в том, что на основании проведенных исследований обоснованы технологические решения по приготовлению малосоленой рыбной продукции, базирующиеся на данных по комплексной оценке качества и безопасности коммерческих партий соленой рыбной продукции, выявлению роли барьера полимерных упаковочных материалов и композиционных факторов в повышении ее качества, безопасности и увеличении сроков годности.

- на основании анализа образцов соленой рыбной продукции, приобретенных в торговой сети, впервые показано, что концентрация соли в водной фазе менее 6,2 % и консерванта не более 0,02 % при пониженном значении активной кислотности ($\text{pH}=6,2\div6,4$) мышечной ткани, являются причиной порчи малосоленной рыбопродукции при хранении в торговой сети при 5°C более 30 суток;

- обосновано использование полимерных упаковочных материалов с проницаемостью по кислороду до $130 \text{ cm}^3/\text{м}^2/\text{сут}$ для упаковки малосоленой рыбной продукции в модифицированных средах;

- показано, что изменение биохимических свойств малосоленой рыбной продукции различно при упаковке в вакууме и газовой среде, состоящей из 40 % углекислого газа и 60 % азота, и зависит от вида рыбного сырья;

- разработана регрессионная модель, адекватно описывающая характер влияния массовой доли соли, консерванта и значения активной кислотности на протеолиз мышечной ткани атлантической сельди, упакованной в модифицированной газовой среде;

- установлено влияние параметров приготовления малосоленой рыбной продукции и условий ее хранения на развитие *L. monocytogenes* с использованием компьютерной программы FSSP и показана необходимость использования дополнительных консервирующих факторов для повышения стойкости в хранении и предотвращения роста *L. monocytogenes* в малосоленой рыбной продукции при 5°C в течение 30 суток;

- научно обосновано применение модифицированной газовой среды и лактата натрия как дополнительных барьеров для повышения стойкости малосоленой рыбной продукции.

Теоретическая значимость работы заключается в предложении пути решения актуальной задачи увеличения сроков годности малосоленой рыбной продукции путем изучения влияния технологических факторов, формирующих качество и стойкость в хранении ее в модифицированных средах, получения новых эмпирических данных, позволяющих совершенствовать технологию малосоленой рыбной продукции.

Практическая значимость работы заключается в усовершенствовании технологии малосоленой рыбопродукции, путем упаковки ее в модифицированных средах и совместного применения модифицированной газовой среды и лактата натрия как дополнительных барьеров для повышения стойкости малосоленой рыбной продукции. Разработана техническая документация на производство соленой рыбной продукции, в т.ч. малосоленой, в модифицированных средах: ТУ 10.20.23 – 062 – 0472093 – 2017 «Рыба соленая, фасованная под вакуумом и в модифицированной газовой среде» и ТИ к ней. Разработанная технология апробирована при выработке опытно-промышленных партий малосоленой рыбной продукции в модифицированной среде на предприятиях ООО «Залив» (г. Светлый, Калининградская область), ООО РПК «Метатр» (г. Королев, Московская область), ООО «Вкусное море» (г. Ковров, Владимирская обл.) и рекомендована для практического использования.

На основании проведённых экономических расчётов на примере атлантической сельди определено, что производство малосоленой рыбной продукции в модифицированных средах по разработанной технологии является экономически выгодным, т.к. при рентабельности продукции – 30 % прибыль от реализации составит 55,9 тыс. рублей на 1 т. готовой продукции.

Методология и методы исследования. В основу методологии положены труды отечественных и зарубежных ученых, посвященные решению проблем

производства, хранения и реализации малосоленой рыбной продукции, упакованной в модифицированных средах. В процессе исследования использовались современные физические, физико-химические, биохимические, органолептические и микробиологические методы исследования соленой рыбы. Оценка развития *L. monocytogenes* в малосоленой рыбной продукции произведена с использованием компьютерной программы FSSP (Food Spoilage and Safety Predictor, Дания).

Положения, выносимые на защиту:

- комплексная оценка качества и безопасности коммерческих партий соленой рыбной продукции, реализуемой в торговой сети;
- роль барьера полимерных упаковочных материалов в обеспечении стойкости в хранении малосоленой рыбопродукции в модифицированной среде;
- композиционные факторы, способствующие повышению качества, безопасности и увеличению сроков годности малосоленой рыбопродукции в модифицированных средах.

Степень достоверности результатов работы. Достоверность результатов исследования подтверждается не менее трехкратной повторностью опытов и воспроизведимостью экспериментальных данных, полученных в лабораторных и производственных условиях с применением стандартных химических, микробиологических и физических методов анализа, проведением исследований в специализированных лабораториях на современном оборудовании. Достоверность данных достигалась планированием количества экспериментов, необходимых и достаточных для достижения надежности в технологических разработках $P=0,85-0,90$, в научных экспериментах $P=0,90-0,95$ при доверительном интервале $\Delta=(\pm 10\%)$. Статистическую обработку данных проводили стандартными методами оценки результатов испытаний для малых выборок с помощью программы Microsoft Excel 2010.

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты исследований обсуждены и представлены в докладах на научно-практических конференциях: IX Международной научно-практической конференции «Производство рыбной продукции: проблемы, новые технологии, качество» (Калининград, 2013); III Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы освоения биологических ресурсов Мирового океана» (Владивосток, 2014); II Международной научно-практической конференции «Иновации в технологии продуктов здорового питания» (Калининград, 2015); X Международной научно-практической конференции «Производство рыбной продукции: проблемы, новые технологии, качество» (Калининград, 2015); XI Международной научно-практической конференции «Производство рыбной продукции: проблемы, новые технологии, качество» (Калининград, 2017); III Международной конференции «РЫБА-2018: технологии рыбопереработки и аквакультуры»; заседаниях технологической секции Ученого совета ФГБНУ «АтлантНИРО» (2010-2015).

Личное участие автора в 2010-2018 гг. состояло в формулировании цели и задач научной работы, разработке схемы исследования, проведении экспериментальных исследований, анализе полученных данных и интерпретации результатов работы.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, общим объемом 3,3 п.л. (из них авторских 2,2 п.л.), в том числе 4 работы в журналах из перечня ВАК Минобрнауки России.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, результатов и их обсуждения, заключения,

списка литературных источников (193 источников, в т.ч. 94 иностранных). Работа изложена на 182 с., содержит 34 таблицы, 31 рисунок и 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во «Введении» показана актуальность научного обоснования технологических решений приготовления и хранения малосоленой рыбной продукции в модифицированных средах, степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна работы, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, обозначены основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов работы, апробация полученных результатов и личное участие автора.

В разделе 1 «Обзор литературы» проведен аналитический обзор научной, технической и патентной литературы по современному состоянию и основным тенденциям развития технологии производства соленой продукции, способах повышения ее стойкости. На основании отечественных и зарубежных исследований проанализированы современные представления о модифицированных средах и их воздействии на сохранение качества и безопасности сырья животного происхождения, в том числе и рыбной продукции. Обсуждены перспективы применения модифицированных сред в технологии соленой рыбопродукции. На основании аналитического обзора сделаны выводы и сформулированы задачи исследования.

В разделе 2 «Объекты и методы исследования» приведена общая схема организации исследования, описаны объекты и методы исследования.

Общая схема исследования представлена на рисунке 1. Основным объектом исследования в настоящей работе являлись процессы, сопровождающие изменение качества малосоленой (4-6 % соли) рыбопродукции, упакованной в модифицированных средах в процессе хранения при 5 °C. Сырье являлось мороженая треска балтийская (*Gadus morhua callarias*), сельдь атлантическая (*Clupea harengus*), сельдь балтийская (салака) (*Clupea harengus membras*), сельдь тихоокеанская (*Clupea pallasii*), шпрот балтийский (килька) (*Sprattus sprattus balticus*), горбуша (*Oncorhynchus gorbuscha*), скумбрия атлантическая (*Scomber scombrus*), семга атлантическая (*Salmo salar*). Исходное сырье по качеству отвечало требованиям действующей технической документации: ГОСТ 32366-2013 «Рыба мороженая», ГОСТ 32910-2014 «Сельдь мороженая», ГОСТ 32744-2014 «Рыба мелкая мороженая».

При проведении исследований использовались пищевые ингредиенты в соответствии с требованиями ТР ТС 029/2012: соль поваренная (ГОСТ Р 51574-2000), сорбат калия (ГОСТ Р 55583-2013), бензоат натрия (ГОСТ 32777-2014), лимонная кислота (ГОСТ 908-2004), цитрат натрия (ГОСТ 31227-2013), лактат натрия (ГОСТ 31642-2012). В качестве интенсификатора созревания использовались коммерческие комплексные смеси для посола «Twister» и «Мирсол 3» (ООО «Эдвант», Москва).

Модифицированная газовая среда для исследования представляла собой смесь пищевых газов, состоящая из углекислого газа (ГОСТ 8050-1985) в количестве 40% и азота (ГОСТ 9293-1974) в количестве 60% производства «Линде газ». Для упаковки малосоленой рыбной продукции использовали пакеты из полимерных пленок и комбинированных материалов: полиэтилентерефталат (PET), полиамид / полиэтилен (PA/PE), полиэтилен / полиамид / этиленвиниловый спирт / полиамид / полиэтилен (PE/PA/EVOH/PA/PE – в работе сокращенно «EVOH»), которые соответствовали ГОСТ 12302-2013.

Экспериментальные исследования проводились в соответствии с поставленными задачами в аккредитованных лабораториях ИЦ ФГБНУ «АтлантНИРО», ООО «Калининградский центр пищевых технологий и испытаний» и лаборатории технологии соленой, копченой и вяленой рыбопродукции ФГБНУ «АтлантНИРО».

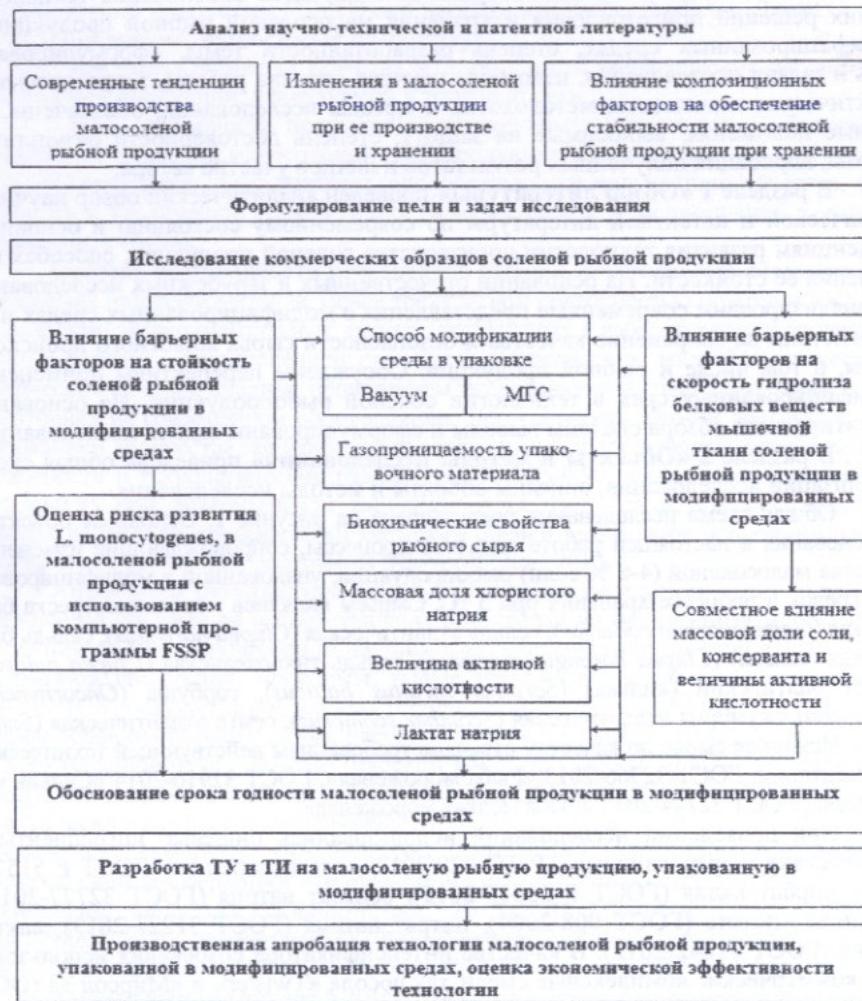


Рисунок 1 – Схема проведения экспериментальных исследований

Органолептические показатели определялись в соответствии с ГОСТ 7631-2008 с использованием специально разработанной шкалы с максимальной оценкой 5 баллов.

Активная кислотность (рН) мышечной ткани рыбы измерялась по ГОСТ 28972-91 с помощью ионометра И-510 (Аквилон, Россия). Общая кислотность определялась титриметрическим методом по ГОСТ 27082-2014, содержание общего азота

летучих оснований (ОАЛО) определяли методом прямой дистилляции по ГОСТ 7636-1985. Изменение состава газа определялось на анализаторе газовой атмосферы GASPACE ADVANCE.GS3 (Systech Instruments Ltd). Активность воды (aw) измерялась гигрометрическим электролитическим методом на приборе LabMaster-aw (Novasina, Швейцария).

Степень созревания оценивалась по накоплению аминного азота (AA) методом формольного титрования (ГОСТ 7636-1985). Математическое моделирование протеолиза мышечной ткани малосоленой рыбы производилась методами математического планирования экспериментов с применением схемы полного факторного двухуровневого эксперимента.

Массовую долю консервантов (сорбат калия и бензоат натрия) определяли методом капиллярного электрофореза с использованием системы «Капель 105М» по методике М 04-59-2009.

Для оценки влияния массовой доли соли, консерванта, значения активной кислотности, условий упаковки на развитие *L. monocytogenes* в малосоленой рыбной продукции использовали компьютерную программу оценки и прогноза безопасности пищевых продуктов, разработанную Национальным институтом водных ресурсов Дании – Food Spoilage and Safety Predictor (FSSP – бесплатный доступ к программе на <http://fssp.food.dtu.dk/>).

Срок годности устанавливали по МУК 4.2.1847-04; микробиологические исследования – согласно СанПиН 2.3.2.1078-04 и ТР ТС 040/2016. Определение общего количества аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ) – по ГОСТ 10444.15-94; количество плесневых грибов и дрожжей – по ГОСТ 10444.12-2013, бактерий из группы кишечной палочки (БГКП) – по ГОСТ 31747-2012, сульфитредуцирующих клостридий – по ГОСТ 29185-2014; бактерий рода *Salmonella* – по ГОСТ 31659-2012, молочнокислых микроорганизмов – по ГОСТ 10444.11-2013.

Промышленная апробация и выработка малосоленой рыбной продукции проводилась в производственном цеху ООО «Залив» (г. Светлый, Калининградская обл.). Промышленное внедрение технологии малосоленой рыбной продукции, упакованной в модифицированной газовой среде, осуществлялось на ООО РПК «Метатр» (г. Москва) и ООО «Вкусное море» (г. Ковров, Владимирская область).

Статистическая обработка данных проводилась стандартными методами оценки результатов испытаний для малых выборок с помощью программы Microsoft Excel 2010. Достоверность данных достигалась планированием количества экспериментов, необходимых и достаточных для достижения надежности в технологических разработках $P=0,85-0,90$; в научных экспериментах $P=0,90-0,95$ при доверительном интервале $\Delta = (\pm 10\%)$.

В разделе 3 «Результаты исследования и их обсуждение» представлены основные результаты экспериментальных исследований по теме диссертации.

Подразделе 3.1 «Исследование физико-химических, биохимических микробиологических и органолептических параметров коммерческих партий соленой рыбопродукции, реализуемой в торговой сети» был проведен сравнительный анализ характеристик образцов соленой рыбной продукции, отобранных в условиях реализации в торговой сети. Установлено, что большая часть исследованной продукции (70,6 %) не соответствовали установленным нормам по микробиологическим показателям. Выявлено, что треть исследованных образцов имела концентрацию соли менее 6,2 % в водной фазе (массовая доля соли в мышечной ткани от 2,4 % до

4,5 %), и почти еще одна треть – более 8 % в водной фазе (массовая доля соли в мышечной ткани от 5,6 % до 7,2 %) (рис. 2а). Оставшаяся треть образцов находилась в диапазоне 6,3-8,0% соли в водной фазе (массовая доля соли в мышечной ткани от 4,6 % до 6,3 %). Наибольшее количество испорченных образцов наблюдалось в первой группе продукции (при концентрации соли в водной фазе мышечной ткани менее 6,2 %) – 66,7 % от общего числа образцов данной группы.

Отмечена низкая (21 %) доля соленой рыбной продукции с установленной ТР ТС 029/2012 массовой долей консерванта (0,02 %), из-за превышения его количества производителем и присутствия в торговой сети пресервов, для которых норма по консерванту выше в 10 раз (0,2 %).



Рисунок 2 - Распределение коммерческих образцов (%) соленой рыбопродукции, а) по концентрации соли в водной фазе б) по массовой доле консерванта

Показано, что коммерческие образцы соленой рыбной продукции с концентрацией соли в водной фазе менее 6,2 % и консерванта 0,02 % в наибольшей степени подвергается органолептической порче в течение короткого периода хранения (менее 30 суток) в условиях торговой сети. В связи с этим, для соленой рыбной продукции с данными параметрами необходимо использовать дополнительные барьеры для повышения ее стойкости при хранении в условиях торговой сети. Одним из таких барьеров может служить упаковка малосоленой рыбной продукции в условиях модифицированных сред.

В подразделе 3.2 «Влияние проницаемости упаковочных материалов на изменение качества и безопасности малосоленой рыбной продукции, упакованной в модифицированных средах в процессе хранения» изучалось изменение газового состава модифицированной газовой среды внутри упаковки, а также изменение качества малосоленой сельди в пакетах с различной проницаемостью по кислороду и углекислому газу.

Установлено, что высокобарьерная (ВБ) упаковка (“EVOH”) имеет самую низкую газопроницаемость по кислороду и двуокиси углерода независимо от температуры хранения. Использование “EVOH” материала позволяет полностью исключить проникновение газов из упаковки в окружающее пространство на протяжении 50 суток. Проницаемость упаковки из среднебарьерной (СБ) упаковки (PA/PE) по отношению к кислороду была на уровне низкобарьерной (НБ) упаковки (PET). Изменение температуры хранения не повлияло на проникновение кислорода внутрь упаковки, в то время как проницаемость по углекислому газу в обоих упаковках при снижении температуры с 22 ± 2 °C до $5 \pm 0,5$ °C уменьшилась в 1,5 раза.

В СБ- и НБ-упаковках с малосоленой атлантической сельдью в МГС в течение первых 30 суток хранения концентрация кислорода в упаковке увеличива-

ется до 0,3-0,5 %, обусловленное постепенным высвобождением «остаточного» кислорода из мышечной ткани рыбы и проникновением внутрь упаковки из воздуха. При дальнейшем хранении отмечено снижение кислорода в упаковке до 0-0,3 % из-за развития микроорганизмов, которые присутствуют на поверхности рыбы и используют для метаболизма доступный им в упаковке кислород (рис. 3а).

Использование ВБ-упаковки позволяет сохранить 25-30 % двуокиси углерода, а СБ- и НБ-упаковки - 15-20 % CO₂ при массовой доле кислорода не более 0,5% в процессе хранения малосоленой рыбной продукции при 5°C, несмотря на различные барьерные свойства материалов (рис. 3б).

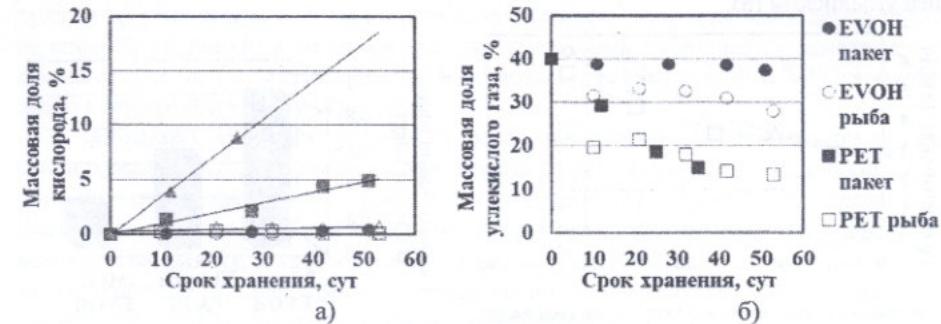


Рисунок 3 - Изменение массовой доли кислорода (а) и углекислого газа (б) в пустых пакетах (пакет) и упаковке с малосоленой атлантической сельдью в МГС (рыба) в процессе хранения 5°C

Исследовано изменение качества и безопасности малосоленой сельди, упакованной в модифицированных средах в пакеты различной проницаемости в процессе хранения. Установлено, что общая обсемененность и скорость накопления ОАЛО в образцах атлантической сельди в МГС в пакетах различной проницаемости в процессе хранения не отличается и не зависит от газопроницаемости упаковочного материала.

Таким образом, проницаемость упаковочных материалов в рассмотренных пределах не оказывает существенного влияния на микробиологические и биохимические показатели созревания соленой атлантической сельди с массовой долей хлористого натрия 4,0-4,5 % (5,9 % хлористого натрия в водной фазе) без консервантов, упакованной в МГС, в течение 42 суток хранения при температуре 5±0,5 °C.

Исследовано изменение качества и безопасности малосоленой балтийской сельди (салаки) в вакууме и МГС (CO₂/N₂ – 40 %/60 %) без консерванта с массовой долей хлористого натрия 4-4,5 % (4,9-5,4 % в водной фазе) с использованием высокобарьерных и среднебарьерных пакетов (СБ - из PA/PE) при хранении в течение 45 суток при температуре 5±0,5 °C.

Полученные данные показывают, что рост микроорганизмов в вакууме в СБ-упаковке происходит интенсивнее, чем в ВБ-упаковке. Упаковка в модифицированной газовой среде сдерживает рост микроорганизмов в большей степени, чем упаковка в вакууме, вне зависимости от барьерных свойств упаковки. Поверхность продукта, упакованного в среднебарьерную пленку, содержит кислород, поэтому на начальном этапе развитие облигатных анаэробных микроорганизмов на поверхности продукта затормаживается. При дальнейшем хранении кислород, вероятно, используется для биохимических процессов в рыбе и метаболизма микроорганизмов с выделением

углекислого газа. В упаковке со СБ-свойствами (PA/PE) происходит более интенсивный газообмен между окружающей средой и атмосферой в упаковке, чем в высокобарьерной упаковке, способствуя более интенсивному развитию аэробных и факультативно-аэробных микроорганизмов (рис.4).

Интенсивность накопления ОАЛО в образцах соленой балтийской сельди, упакованных в вакууме в ВБ-пакеты, была в 2 раза выше, чем в образцах с модифицированной газовой средой и образцах, упакованных в вакууме в среднебарьерных пакетах. В условиях МГС происходит менее интенсивное накопление ОАЛО в связи с подавлением деятельности грамотрицательных микроорганизмов средой, содержащей углекислый газ.

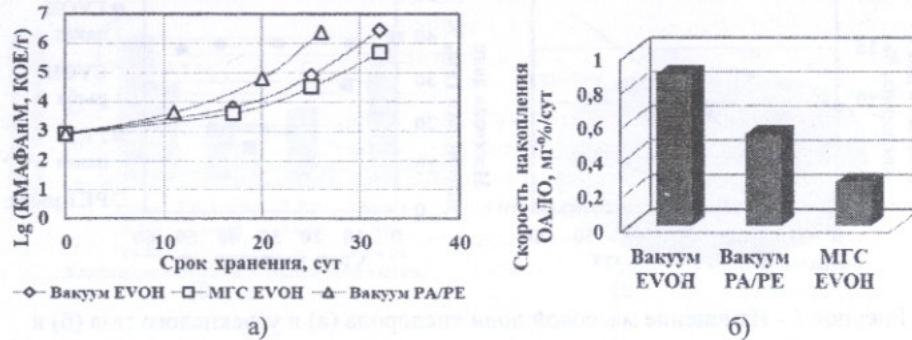


Рисунок 4 - Изменение КМАФАнМ в процессе хранения соленой балтийской сельди (салаки), упакованной в условиях вакуума и МГС в пакеты различной барьерности

В течение 32 суток скорость накопления АА в мышечной ткани малосоленных образцов салаки была близка. Но к окончанию хранения (45 суток) значение АА образцов, упакованных в условиях вакуума в высокобарьерных пакетах, приблизилось к значению АА образцов, упакованных в МГС.

В подразделе 3.3 «Влияние параметров приготовления малосоленой рыбной продукции, упакованной в модифицированных средах, на изменение ее качества и безопасности в процессе хранения» представлены результаты исследования биохимических свойств различных видов рыб использованных для приготовления малосоленой рыбопродукции в модифицированных средах, влияния величины массовой доли соли, консерванта и величины активной кислотности, в т.ч. при совместном присутствии, с учетом развития *L. monocytogenes*, способа упаковки и применения лактата натрия.

Выявлено, что способ создания бескислородной среды (вакуум или модифицированная газовая среда, состоящая из углекислого газа и азота) в упаковке с малосоленой рыбной продукцией оказывает воздействие на биохимические процессы, протекающие в соленой рыбе различных видов в процессе хранения. Проведены исследования изменения качества малосоленой рыбной продукции из 7 видов рыб, упакованных в вакууме и в МГС: мороженую треску балтийскую (*Gadus morhua callarias*), сельдь атлантическую (*Clupea harengus*), сельдь балтийскую (салаку) (*Clupea harengus membras*), шпрот балтийский (кильку) (*Sprattus sprattus balticus*), горбушу (*Oncorhynchus gorbuscha*), скумбрию атлантическую (*Scomber scombrus*), семгу атлантическую (*Salmo salar*).

Сырье, использованное для эксперимента, имело значительные отличия как по массовой доле жира (0,7-26,0%), так и активности ферментов (0,05-

0,33 мкг азота/г/мин). Наиболее высокую активность имели ферменты мышечной ткани кильки, скумбрии и сельди, наименьшей – трески и горбушки.

Несмотря на близкие значения массовой доли соли, отличия в активности воды для исследуемых видов рыб довольно значительны, что связано с различной их жирностью, а, следовательно, и различным содержанием влаги. Следует обратить внимание и на широкий диапазон активной кислотности (рН), причем наиболее высокие значения присущи рыбам Балтийского моря (салака, килька, треска).

Необходимо отметить, что скорость накопления азота летучих оснований в соленых семге и горбуше значительно ниже, чем в других видах рыб. Для продукции из этих видов рыб не выявлена зависимость скорости накопления ОАЛО от способа упаковки, в то время как для других рыб наблюдается заметное снижение скорости накопления ОАЛО в образцах, расфасованной в МГС в сравнении с упаковкой в вакууме (рис. 5а).

Показано, что максимальная скорость накопления ОАЛО и ранняя органолептическая порча наблюдается у продукции из рыб с значением исходной активной кислотности выше 6,6 ед. (салака, килька, треска) (таблица 2). Это согласуется с тем, что оптимум действия микроорганизмов порчи находится в диапазоне, близком к нейтральному, а эффективность действия бензойной и сорбиновой кислот из-за высокой степени диссоциации данных кислот и их незначительного содержания в рыбе (0,016-0,020%) в данном диапазоне рН чрезвычайно мала.

Таблица 2 - Физико-химические характеристики малосоленой продукции из различных видов рыб

| Вид рыбы | Массовая доля хлористого натрия, % | Концентрация хлористого натрия, % в водной фазе | pH, ед | a _w , ед |
|----------|------------------------------------|---|-------------|---------------------|
| Семга | 4,3 ± 0,1 | 6,2±0,1 | 6,20 ± 0,01 | 0,946 ± 0,003 |
| Скумбрия | 4,2 ± 0,3 | 7,2±0,3 | 6,18 ± 0,03 | 0,946 ± 0,002 |
| Горбуша | 4,3 ± 0,2 | 5,4±0,2 | 6,16 ± 0,02 | 0,959 ± 0,003 |
| Сельдь | 4,4 ± 0,3 | 6,1±0,3 | 6,21 ± 0,01 | 0,953 ± 0,001 |
| Салака | 4,2 ± 0,1 | 5,4±0,1 | 6,60 ± 0,03 | 0,961 ± 0,002 |
| Килька | 4,1 ± 0,2 | 5,3±0,2 | 6,60 ± 0,01 | 0,963 ± 0,001 |
| Треска | 4,2 ± 0,2 | 5,5±0,2 | 7,10 ± 0,02 | 0,969 ± 0,001 |

Общая органолептическая оценка соленых образцов, упакованных в условиях МГС, в целом была выше в сравнении с продукцией в вакуумной упаковке. Даже малосоленая треска, упакованная в МГС и относящаяся к несозревающим видам рыб, достигла к 30 суткам хранения высокой оценки по органолептическим показателям, в первую очередь за счет консистенции, за счет воздействия углекислого газа на биохимические процессы, влияющие на протеолиз мышечной ткани соленой рыбы. Следует отметить, что соленая рыба в условиях МГС данного состава в большинстве случаев дольше сохраняет высокий уровень органолептической оценки. Исключением является соленая килька, скорость протекания органолептических изменений в которой достаточно высока независимо от способа модификации среды, что связано с высокой активностью тканевых протеолитических ферментов.

На рисунке 5(б) показаны скорости накопления АА исследуемых образцов, характеризующие изменения при созревании соленой рыбы при различных спо-

собах модификации газовой среды в упаковке. Скорость изменения содержания АА в продукции из сельди, салаки, кильки и трески, упакованной в модифицированную газовую среду, значительно выше, чем при использовании вакуума. У скумбрии, семги и горбушки скорости накопления АА не зависят от способа модификации среды в упаковке, что, вероятно, связано с различием в содержании жира и воды, а также исходной высокой кислотности мышечной ткани этого сырья.

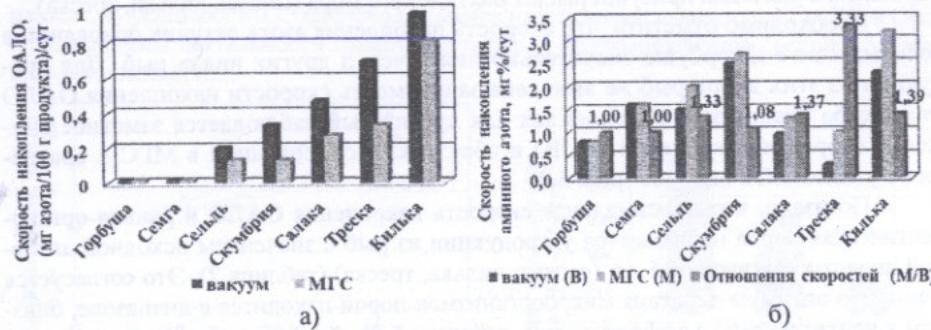


Рисунок 5 - Изменение скорости накопления ОАЛО (а) и аминного азота (б) малосоленой рыбы различных видов, упакованных в условиях вакуума и МГС, в течение 40 суток хранения

Таким образом, учитывая результаты проведенных исследований, упаковка соленой рыбы в МГС (CO_2 - 40%, N_2 - 60%) наиболее эффективна с точки зрения изменения качественных показателей для продукции из нежирного сырья с низкой активной кислотностью и низкой активностью протеолитических ферментов мышечной ткани.

При исследовании влияния величины массовой доли соли было определено, что в диапазоне массовой доли хлористого натрия 2,7 – 5,7 % к массе рыбы, использование МГС по сравнению с вакуумной упаковкой позволяет увеличить временной промежуток до периода быстрого накопления азотистых летучих оснований и, следовательно, увеличить срок хранения соленой рыбопродукции при температуре $5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ как в условиях вакуума, так и в условиях МГС (рис. 6).

Учитывая результаты проведенных исследований в исследуемом диапазоне массовой доли хлористого натрия (2,7 – 5,7 % к массе рыбы), использование модифицированной газовой атмосферы, состоящей из азота и углекислого газа, позволяет увеличить продолжительность хранения соленой атлантической сельди, о чем свидетельствует характер изменения показателя ОАЛО, косвенно свидетельствующего о росте количества микроорганизмов порчи.

Отмечено незначительное влияние МГС на общую обсемененность только на начальном этапе хранения. Одновременно, использование бескислородной среды, содержащей углекислый газ, улучшает органолептические показатели соленой рыбопродукции в диапазоне массовой доли хлористого натрия 2,7 – 5,7 %, в сравнении с хранением рыбопродукции в условиях вакуума. Использование бескислородной среды с углекислым газом увеличивает скорость созревания соленой рыбопродукции, по сравнению с упаковкой в условиях вакуума, тем сильнее, чем ниже массовая доля хлористого натрия в мышечной ткани соленой атлантической сельди.

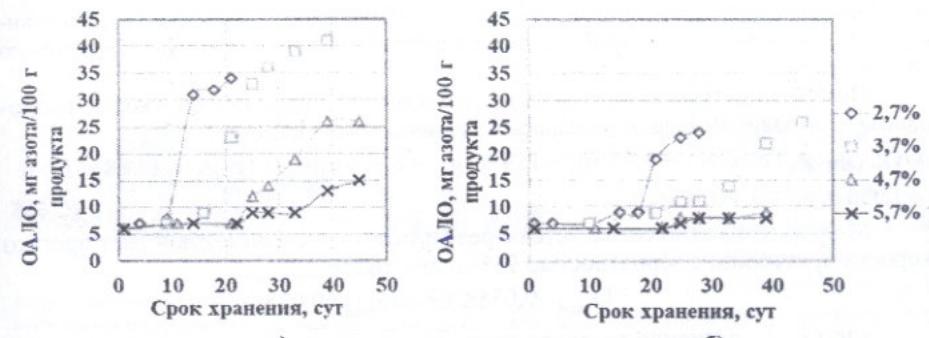


Рисунок 6 - Изменение ОАЛО в процессе хранения соленой атлантической сельди с различной массовой долей хлористого натрия: а) в вакуумной упаковке; б) в условиях модифицированной газовой среды

Для изучения зависимости протеолиза мышечной ткани малосоленой рыбной продукции, упакованной в условиях модифицированной газовой среды, основных параметров соленой продукции, оказывающих на него влияние, была применена схема полного факторного двухуровневого эксперимента (ПЭФ 2ⁿ), позволяющего по результатам опытов получить регрессионную модель отклика. Функцией отклика в данном случае являлась величина G , принимающая значения g_1 , g_2 , g_3 и определяющая скорость накопления аминного азота (в мг азота/100г/сут), т.е. скорость протеолиза. На основании анализа литературных данных и собственных исследований в качестве факторов, обеспечивающих реализацию схемы полного факторного двухуровневого эксперимента по определению скорости протеолиза мышечной ткани атлантической сельди, были выбраны: g_1 (%) – массовая доля соли, g_2 (%) - массовая доля консерванта, g_3 (ед.) - активная кислотность. Основные характеристики плана приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные характеристики плана эксперимента по установлению влияния параметров соленой продукции на скорость протеолиза мышечной ткани рыбы, упакованной в модифицированной газовой среде

| Характеристики плана эксперимента | Факторы | | |
|-----------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| | Массовая доля соли, g_1 | Массовая доля консерванта, g_2 | Активная кислотность, g_3 |
| Центр плана | 5 | 0,11 | 5,95 |
| Интервал варьирования | 1,5 | 0,09 | 0,2 |
| Нижний уровень | 3,5 | 0,02 | 5,75 |
| Верхний уровень | 6,5 | 0,2 | 6,15 |

На основании обработки результатов эксперимента средствами дисперсионного анализа установлено, что значимое влияние на скорость протеолиза, а, следовательно, и на процесс созревания, оказывают все исследованные факторы: массовая доля соли, консерванта и величина активной кислотности. Все параметры имеют одннаправленное влияние, т.е. при увеличении их значений скорость протеолиза

уменьшается и наоборот, но при этом массовая доля соли и значение активной кислотности в сравнении с массовой долей консерванта играют большую и равную по величине роль.

Получена регрессионная модель, осуществляющая прогноз скорости протеолиза G в зависимости от указанных значимых факторов:

$$G(g_1, g_2, g_3) = 47,45 - 6,476g_1 - 129,37g_2 - 7,374g_3 + 21,1g_1g_2 + 20,88g_2g_3 + 1,035g_1g_3 - 3,426g_1g_2g_3$$

Модель адекватно согласуется с результатами эксперимента и даёт прогноз скорости протеолиза с вероятностью 95% в интервале

$$G_{\text{mod}} -0,035 \leq G \leq G_{\text{mod}} +0,035,$$

где G_{mod} – значение скорости протеолиза, рассчитанное по уравнению регрессии.

Согласно уравнению регрессии, исследованные факторы имеют однонаправленное влияние, однако взаимодействие этих факторов также влияют на процесс протеолиза. В связи с этим, для поддержания процесса протеолиза на заданном уровне при изменении значения одного из факторов, необходимо корректировать значения остальных факторов, что поможет составить полученное уравнение регрессии. Так при снижении массовой доли консерванта и значения активной кислотности мышечной ткани рыбы – необходимо повысить массовую долю соли, с тем чтобы не вызвать ускорение созревания соленого продукта. В случае же необходимости снижения массовой доли соли – следует увеличивать массовую долю консерванта и значение активной кислотности. Однако увеличение массовой доли консерванта более 0,02% ограничено ТР ТС 029/2012 - что недостаточно для обеспечения стойкости в хранении малосоленой рыбной продукции в условиях торговой сети. Необходимо использование дополнительных внутренних барьеров для повышения стойкости малосоленой продукции в условиях модифицированной газовой среды, особенно к росту *L. monocytogenes*.

При исследовании влияния массовой доли соли, консерванта и величины активной кислотности для малосоленой рыбной продукции на развитие *L. monocytogenes* в процессе хранения при 5°C устанавливали влияние концентрации соли в водной фазе малосоленой (6-8% соли в водной фазе мышечной ткани) рыбной продукции, температуры хранения (2-8 °C) и величины активной кислотности на рост *L. monocytogenes* в процессе хранения.

Из данных рисунка 7 видно, что массовая доля консерванта на уровне 0,02% к массе рыбы при значении pH= 6,2 незначительно (на 4%) увеличивает лаг-фазу роста *L. monocytogenes* в сравнении с контролем (модель без консерванта) независимо от использования углекислого газа при концентрации 6% соли в водной фазе мышечной ткани в диапазоне температур от 2 до 8 °C.

При оценке влияния температуры хранения и использования углекислого газа на величину лаг-фазы роста *L. monocytogenes* было определено, что равновесная концентрация 30 % углекислого газа в упаковке увеличивает лаг-фазу при 8 °C на 32 %, а при 2°C на 56 %.

Показано, что повышение концентрации соли с 6 до 8% в водной фазе малосоленого рыбного продукта увеличивает лаг-фазу роста *L. monocytogenes* на 52-60% в диапазоне температур 5-8°C и в 2,4-2,7 раз в диапазоне температур 2-3°C при pH=6,2. Снижение pH мышечной ткани малосоленой рыбной продукции с концентрацией соли 6% в водной фазе с 6,2 до 5,8 ед. идентично по воздействию на рост *Listeria*

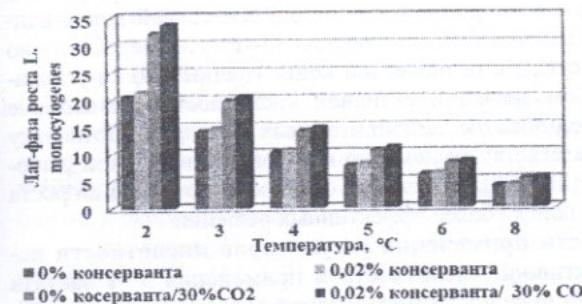


Рисунок 7 - Влияние температуры на величину лаг-фазы роста *L. monocytogenes* при концентрации соли в водной фазе мышечной ткани 6% и pH=6,2 в зависимости от состава среды и количества консерванта при температуре 5 °C

В таблице 4 представлена величина лаг-фазы роста *L. monocytogenes* в малосоленой рыбной продукции с 0,02 % консерванта при 6 % и 8 % соли в водной фазе мышечной ткани, различных значениях pH с использованием и без использования углекислого газа.

Таблица 4 - Изменение величины лаг-фазы роста *L. monocytogenes* в малосоленой рыбной продукции с 0,02% консерванта в зависимости от температуры хранения, величины массовой доли соли, значения pH и наличия углекислого газа

| T, °C | pH=6,2 | | | | pH=5,8 | |
|-------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| | 6% соли в водной фазе | | 8% соли в водной фазе | | 6% соли в водной фазе | |
| | Без CO ₂ | 30 % CO ₂ | Без CO ₂ | 30 % CO ₂ | Без CO ₂ | 30 % CO ₂ |
| 2 | 21,47 | 33,73 | 50,84 | 91,49 | 32,57 | 54,01 |
| 3 | 14,73 | 20,63 | 28,16 | 45,57 | 19,53 | 30,36 |
| 4 | 10,73 | 14,83 | 17,72 | 27,04 | 13,94 | 19,25 |
| 5 | 8,17 | 11,14 | 12,39 | 17,71 | 10,6 | 14,46 |
| 6 | 6,42 | 8,65 | 9,74 | 13,13 | 8,34 | 11,24 |
| 8 | 4,27 | 5,63 | 6,48 | 8,54 | 5,54 | 7,31 |

Использование углекислого газа в количестве 40 % увеличивает лаг-фазу роста *L. monocytogenes* на 39 – 42 % в диапазоне концентрации соли и 6-8 % в водной фазе мышечной ткани и pH=6,2 при количестве консерванта 0,02 % относительно этой величины без использования углекислого газа при температуре 5 °C. Однако срок годности с учетом развития *L. monocytogenes* в данных условиях не превышает 8-18 суток, что недостаточно для условий торговой сети.

Наибольшая эффективность использования углекислого газа в увеличении лаг-фазы роста *L. monocytogenes* в соленой рыбной продукции с массовой долей консерванта до 0,02% и концентрацией соли 8% в водной фазе, наблюдается при температуре хранения 2°C – 90 суток, что на 80% выше в сравнении с упаковкой в его отсутствии (таблица 4). Однако для этого потребуется оснащение магазинов отдельными холодильными витринами. В настоящее время температура рыбной продукции на стадии реализации составляет в среднем 5°C, поэтому использование других факторов, например, использование регуляторов кислотности.

monocytogenes 40% углекислого газа, а при его комбинации со снижением pH – увеличению концентрации соли в мышечной ткани до 8%.

Таким образом, для обеспечения срока годности 30 суток для малосоленой рыбной продукции с концентрацией соли 6% только за счет упаковки в среде углекислого газа с тем, чтобы исключить риск развития *L. monocytogenes*, необходимо снизить температуру хранения до 2 °C.

В таблице 4 представлены величины лаг-фазы роста *L. monocytogenes* в малосоленой рыбной продукции с 0,02 % консерванта при 6 % и 8 % соли в водной фазе мышечной ткани, различных значениях pH с использованием и без использования углекислого газа.

Таким образом, для увеличения величины лаг-фазы роста *L. monocytogenes* в малосоленой (концентрация соли 6–8 %) рыбной продукции с массовой долей консерванта 0,02% при температуре хранения 5 °C до значения 30–40 суток недостаточно применения модифицированной среды с равновесной концентрацией 30 % углекислого газа в упаковке при любом значении активной кислотности в диапазоне pH=5,8÷6,2 ед. необходимо использование дополнительных барьеров. Поскольку согласно действующему законодательству количество консерванта в соленой рыбопродукции ограничено 0,02 % [ТР ТС 029], повышение стойкости в отношении роста *L. monocytogenes* возможно путем поиска более эффективных решений.

При оценке эффективности применения регуляторов кислотности исследовали влияние величины активной кислотности и применения 3 % лактата натрия на изменение качества и безопасности малосоленой сельди, упакованной в модифицированной среде.

Изучено влияние величины pH малосоленой рыбопродукции на примере модельных образцов тихоокеанской сельди (*Clupea pallasii*) на изменение биохимических и физико-химических показателей в процессе хранения в условиях вакуума и МГС. Для равномерного распределения соли и регуляторов кислотности использовали фарш из филе тихоокеанской сельди (модельные образцы). В фарш вносили соль (в виде раствора) до значения массовой доли соли 4,1±0,1 % и регуляторы кислотности (смесь лимонной кислоты и цитрата в соотношении 1:1) до значений активной кислотности 6,6 (контроль), 6,0 (B1 и M1) и 5,75 (B2 и M2). Фарш расфасовывали в полимерные пакеты в условиях вакуума (BK, B1, B2) и модифицированной газовой среды (40 %CO₂/60 %N₂) (MK, M1, M2). Образцы хранились при температуре 5±0,5 °C.

Образцы с pH=6,0 в упаковке в условиях вакуума (B2) и МГС (M2) идентичны по скорости накопления ОАЛО и имеют самую низкую ее величину (рисунок 8а).

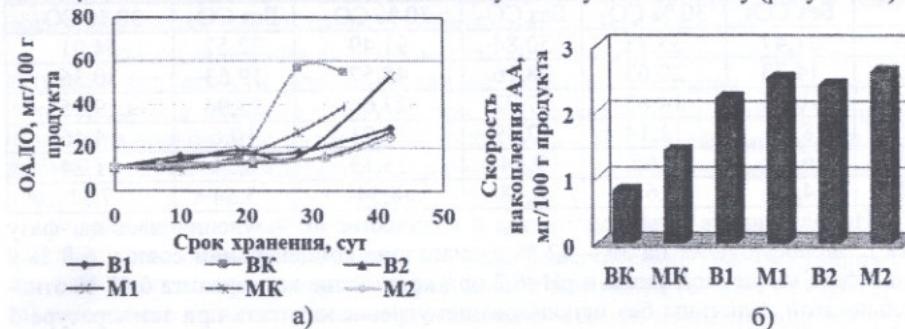


Рисунок 8 – Накопление ОАЛО (а) и аминного азота (б) в процессе хранения модельных образцов соленой тихоокеанской сельди, упакованной в условиях вакуума (B1, BK, B2) и МГС (M1, MK, M2) с различными значениями активной кислотности мышечной ткани (pHB1=pHM1=6; pHBK=pHMK=6,6; pHB2=pHM2=5,75)

Скорость накопления аминного азота (рисунок 8б) указывает на отсутствие значимых отличий в скорости гидролиза и созревания малосоленой (4,1±0,1 %) тихоокеанской сельди, упакованной в условиях вакуума и МГС с pH=6 (M1) и pH=5,75 (M2). В то же время скорость накопления аминного азота для малосоленной продукции с нативной pH (контроль pH=6,6), упакованной в условиях вакуума (BK) и МГС (MK) имеет более низкие значения и отличается между собой.

Скорость гидролиза белковых веществ малосоленой продукции, упакованной в МГС при нативной pH в 1,7 раз выше, чем в условиях вакуума.

Образцы с нативной pH=6,6 (контроль) имеют максимальную скорость накопления ОАЛО, при этом скорость накопления ОАЛО в вакууме (BK) значительно выше, чем в МГС (M1). Для образцов с pH=6 (B1 и M1) ситуация прямо противоположная. Накопление ОАЛО происходит интенсивнее в образцах, упакованных в МГС (M1), чем в условиях вакуума (B1). Скорость накопления ОАЛО в образцах малосоленой продукции, упакованных в условиях вакуума, низкая и близка к скорости накопления образцов с pH=5,75 (B2 и B3).

Значения pH модельных образцов пар образцов (вакуум, МГС) со сниженной pH (B1, B2, M1, M2) отличаются между собой на 0,25 ед. В образцах с нативной pH, упакованных в условиях МГС, происходит большее снижение pH в процессе хранения, поскольку углекислый газ, растворяясь в водной фазе мышечной ткани малосоленой продукции, снижает ее pH. В образцах с вакуумом наблюдается также небольшое снижение pH, поскольку остаточный кислород используется для метаболизма микроорганизмами, которые выделяют углекислый газ в качестве продукта обмена. Однако в условиях МГС снижение pH более значительное, чем в условиях вакуума.

Таким образом, упаковка в МГС для малосоленой (4,1±0,1%) тихоокеанской сельди более эффективна, по сравнению с вакуумной упаковкой, для нативной pH (pH=6,6), без ее понижения.

С целью оценки эффективности использования лактата натрия (3 %) в технологии малосоленой рыбной продукции в сочетании с упаковкой в вакууме и модифицированной газовой среде, была выработана партия соленого филе. В качестве сырья использовали тихоокеанскую сельдь салаку. Сельди солили с использованием (опыт) и без использования лактата натрия (контроль). Затем рыбу расфасовывали в виде обесшкуренного филе в условиях вакуума и модифицированной газовой среды (40 % CO₂/60 % N₂).

Физико-химические показатели контрольных и опытных образцов тихоокеанской сельди и салаки после посола представлены в таблице 5. Массовая доля соли (с учетом естественного содержания хлоридов в сырье) в соленой сельди составила 4,3 %, в салаке - 4,9 %, при этом из-за различной жирности сырья концентрация соли в мышечном соке составила в обеих рыбах 5,9 %.

В опытных образцах было отмечено снижение активности воды, что определяется способностью лактата натрия связывать межклеточную воду и снижать активность воды, значительно повышая микробиологическую стойкость продукции.

Таблица 5 – Физико-химические параметры малосоленой рыбной продукции

| Вид сырья | Массовая доля воды, % | Массовая доля соли, % | Концентрация соли в мышечной ткани, % в водной фазе | Активность воды, ед | pH, ед |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|---|---------------------|-----------|
| Сельдь тихоокеанская контроль | 70,5±1 | 4,3±0,3 | 5,9±0,3 | 0,959±0,003 | 6,67±0,01 |
| Сельдь тихоокеанская опыт | 69±1 | 4,3±0,3 | 5,9±0,3 | 0,949±0,003 | 6,68±0,01 |
| Салака контроль | 79±1 | 4,9±0,3 | 5,9±0,3 | 0,961±0,003 | 6,80±0,01 |
| Салака опыт | 75±1 | 4,9±0,3 | 5,9±0,3 | 0,952±0,003 | 6,84±0,01 |

В контрольных образцах, упакованных в МГС, было отмечено наибольшее снижение pH (на 0,02 ед.), что связано с действием углекислого газа, который растворяется в водной фазе мышечной ткани с образованием угольной кислоты. Внесение 3 % лактата натрия и упаковка малосоленой сельди и салаки в МГС привело к снижению pH продукта на 0,1 ед., что меньше, чем в контрольных образцах, упакованных в МГС. Это связано с буферными свойствами лактата, которые частично нейтрализуют действие CO₂ по снижению pH, которое является нежелательным в связи с активизацией тканевых ферментов мышечной ткани малосоленой рыбы и, как следствие, быстрым ее перезреванием.

В образцах с лактатом дегустаторы отметили более выраженное гармоничное и приятное ощущение солености. Наблюдались также более плотная консистенция и меньшее выделение влаги из рыбы в процессе хранения, как в условиях вакуума, так и в МГС.

Наибольший рост КМАФАнМ в процессе хранения наблюдался в контрольных образцах сельди и салаки, а также опытных образцах салаки, упакованных в условиях вакуума (таблица 6). Упаковка в МГС сдерживает рост микроорганизмов в контрольных образцах сельди и салаки, что связано с бактериостатическим действием углекислого газа, синергетическим действием органической соли и углекислого газа, в том числе и за счет увеличения лаг-фазы их роста.

Таблица 6 – Данные по КМАФАнМ (КОЕ/г) в образцах малосоленой сельди и салаки, упакованных в вакууме и МГС, с применением (опыт) и без применения (контроль) лактата натрия, в процессе хранения при 5 °C

| Сутки анализа | Тихookeанская сельдь | | | | Салака | | | |
|---------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | контроль | | опыт | | контроль | | опыт | |
| | вакуум | МГС | вакуум | МГС | вакуум | МГС | вакуум | МГС |
| 1 | 6·10 ¹ | 5·10 ¹ | 6·10 ¹ | 5·10 ¹ | 5,5·10 ² | 5·10 ² | 5,5·10 ² | 5·10 ² |
| 14 | 6,6·10 ³ | 23·10 ² | 7·10 ¹ | 3·10 ¹ | 1,4·10 ⁵ | 1,2·10 ³ | 1,2·10 ⁵ | 5,6·10 ² |
| 21 | 1,6·10 ⁵ | 1,5·10 ⁴ | 7·10 ¹ | 3·10 ¹ | 1·10 ⁶ | 6·10 ² | 8,2·10 ⁵ | 5·10 ² |
| 31 | 3,8·10 ⁵ | - | - | - | * | - | - | - |
| 35 | * | 4·10 ³ | 3,6·10 ⁵ | 1·10 ³ | * | 9,2·10 ⁵ | 2·10 ⁵ | 5·10 ³ |

*- органолептическая порча

Следовательно, использование лактата совместно с МГС является перспективным способом торможения роста микроорганизмов, оцениваемых показателем КМАФАнМ.

В данном эксперименте использование лактата натрия, особенно, в продукции, упакованной в МГС, позволило эффективно снизить рост молочнокислых бактерий, что является дополнительным положительным моментом использования этой пищевой добавки.

По оценке усредненной скорости роста аминного азота на 30 сутки хранения образцов при 5 °C установлено, что МГС, в составе которой находится CO₂, интенсифицирует этот процесс, а внесение лактата несколько тормозит его.

Интенсивность накопления ОАЛО в контрольных образцах малосоленой продукции, упакованных в вакууме, значительно выше, чем в образцах с лактатом, как в вакуумной упаковке, так и в МГС. При этом органолептические признаки порчи в рыбе без использования лактата натрия появились значительно раньше (31-е сутки).

В результате проведенного исследования установлено, что использование лактата натрия (3 %) в малосоленой продукции из тихookeанской сельди и салаки, упакованной в вакууме и МГС, позволяет улучшить свойственные ему органолептические характеристики в процессе хранения. Совместное применение лактата натрия (3 %) и модифицированной газовой среды (40 % CO₂/60 % N₂) эффективно тормозит рост микроорганизмов, снижает накопление ОАЛО в малосоленой рыбной продукции с массовой долей консерванта 0,02 % и увеличивает срок ее хранения при температуре 5 °C в 1,5-2 раза по сравнению с упаковкой в вакууме без использования лактата натрия. Такое влияние лактата, особенно в комбинации с CO₂, позволяет усилить действие традиционных консервантов (бензоата натрия и сорбата калия).

В разделе 4 «Практическая реализация результатов исследования» представлена технологическая схема производства малосоленой рыбной продукции в модифицированной среде (рис. 9). Преимущества ее перед известными технологиями следующие: замедление нежелательных микробиологических, органолептических, биохимических и физико-химических процессов, возможность исключения применения химических консервантов.

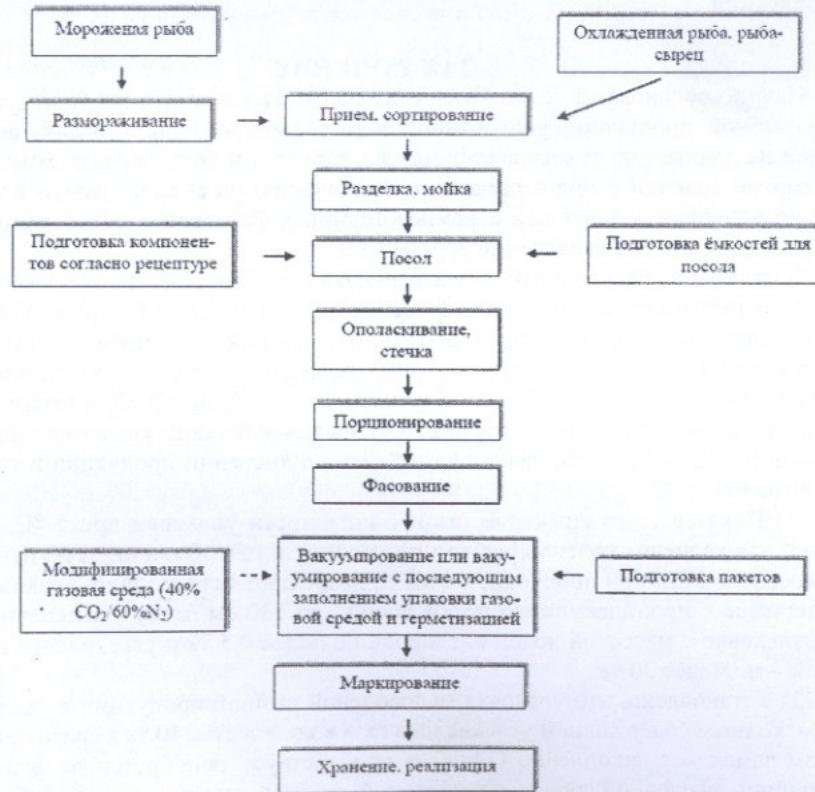


Рисунок 9 - Технологическая схема производства малосоленой рыбной продукции в модифицированных средах

Разработана и утверждена техническая документация на производство малосоленой рыбной продукции: ТУ 10.20.23 – 060 – 0472093 – 2017 «Рыба соленая, фасованная под вакуумом и в модифицированной газовой среде» и ТИ.

В подразделе 4.2 «Производственные испытания и внедрение технологии малосоленой рыбной продукции, упакованной в модифицированных средах» представлены данные по выпуску опытно-производственных партий малосоленой сельди, лаки и скумбрии в МС на предприятиях: ООО «Залив» (г. Светлый, Калининградская область), ООО РПК «Метатр» (г. Королев, Московская область) и ООО «Вкусное море» (г. Ковров, Владимирская обл.). Специалистами предприятий дана положительная оценка опытной продукции и одобрена к внедрению.

В подразделе 4.3 «Оценка экономической эффективности производства малосоленой продукции, упакованной в модифицированной среде» произведен расчет экономической эффективности на примере малосоленой атлантической сельди, упакованной в модифицированной среде, в условиях ООО «Залив», который показал, что при годовом выпуске 22 т готовой продукции в год и рентабельности 30%, чистая прибыль от реализации составит 55,9 тыс. руб. на 1 т готовой продукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Научно обоснованы технологические решения по приготовлению малосоленой рыбной продукции, упакованной в модифицированных средах, базирующиеся на данных, по комплексной оценке, качества и безопасности коммерческих партий соленой рыбной продукции, выявлению роли барьерности полимерных упаковочных материалов и композиционных факторов в повышении ее качества, безопасности и увеличении сроков годности.

На основании проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1) В результате анализа коммерческих партий соленой рыбопродукции по органолептическим, физико-химическим, биохимическим и микробиологическим показателям, определено, что массовые доли соли менее 6,2 % в водной фазе и консерванта не более 0,02 %, допускаемого ТР ТС 029/2012, а также пониженная активная кислотность ($\text{pH}=6,2\div6,4$) мышечной ткани являются недостаточными барьерами для обеспечения стойкости в хранении продукции в течение 30 суток при 5 °C.

2) Показано, что снижение газопроницаемости упаковки при 5 °C, характерной для хранения соленой рыбной продукции, и газообмен внутри упаковки с малосоленой рыбной продукцией в МГС, позволяют использовать упаковочные материалы с проницаемостью по кислороду до 130 $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{сут}$, обеспечивая среду в упаковке с массовой долей кислорода не более 0,5 % и углекислого газа на уровне – не менее 20 %.

3) Установлено, что упаковка малосоленой рыбной продукции в газовой среде с исходным содержанием углекислого газа в количестве 40 % в сравнении с вакуумом замедляет накопление ОАЛО и способствует приобретению нежной консистенции мышечной ткани малосоленой рыбной продукции из рыбного сырья со слабокислой средой ($\text{pH}>6,2$ ед.), низкой активностью ферментных систем мышечной ткани и массовой долей соли до 5 %.

4) Разработана математическая модель зависимости скорости протеолиза мышечной ткани атлантической сельди, упакованной в модифицированной газовой среде, от количества соли, консерванта и величины активной кислотности. Показано, что параметры имеют одностороннее влияние, т.е. при увеличении их значений скорость протеолиза уменьшается, а при снижении растет, но при этом массовая доля соли и значение активной кислотности в сравнении с массовой долей консерванта играют большую и близкую по величине роль. Доказано, что при хранении малосоленой рыбной продукции с $\text{pH}=6,6$ в упаковке с углекислым газом, скорость гидролиза белков мышечной ткани тихоокеанской сельди увеличивается в 1,7 раза по сравнению с хранением в вакууме. Повышение кислотности мышечной ткани до $\text{pH}=6\div5,75$ приводит к нивелированию разницы в скорости созревания образцов малосоленой рыбопродукции, упакованной в газовой среде и вакууме.

5) Показано отсутствие препятствий для роста и развития *L. monocytogenes* в малосоленой рыбной продукции в течение 10 суток при 5 °C, в т.ч. с использованием модифицированных сред, при содержании консервантов (сорбиновая и бензойная кислоты) на уровне 0,02 %. Использование газовой среды (40% углекислого газа) позволяет увеличить лаг-фазу роста *L. monocytogenes* при хранении малосоленой рыбной продукции на 40 % независимо от присутствия разрешенного количества консерванта. Для предотвращения роста *L. monocytogenes* в малосоленой рыбной продукции при хранении в модифицированной среде в течение 30 суток следует применять дополнительные барьеры, включая пищевые ингредиенты целевого действия.

6) Установлено, что лактат натрия в количестве 3 % в малосоленой рыбной продукции, упакованной в газовой среде (40 % $\text{CO}_2/60\% \text{N}_2$), в течение 30 суток эффективно тормозит рост микроорганизмов, снижает накопление ОАЛО в малосоленой рыбной продукции с массовой долей консерванта 0,02 % и увеличивает срок ее хранения при температуре 5 °C в 2 раза по сравнению с упаковкой в вакууме.

7) Разработана и утверждена техническая документация (ТУ 10.20.23-062-00472093-2017 и ТИ – технологическая инструкция) на изготовление рыбы малосоленой, упакованной в вакууме и модифицированной газовой среде.

8) Производственные испытания и экономические расчеты показали rationalность и перспективность внедрения данной технологии на рыбоперерабатывающих предприятиях.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Публикации в ведущих изданиях из перечня ВАК Минобрнауки

1. Поротикова, Е.Ю. Влияние способа модификации газовой среды в упаковке на изменение качества малосоленой рыбопродукции в процессе хранения / Е.Ю. Поротикова, М.П. Андреев // Рыбное хозяйство. – 2016. – №3. – С. 115-119.

2. Поротикова, Е.Ю. Влияние параметров приготовления соленой рыбопродукции, упакованной в модифицированной газовой среде на скорость протеолиза мышечной ткани / Е.Ю. Поротикова, А.Л. Бочарова-Лескина, М.П. Андреев // Известия КГТУ. – 2017. – №45. – С. 176-185.

3. Поротикова, Е.Ю. Влияние лактата натрия на качество малосоленой рыбы в процессе хранения в бескислородной среде / Е.Ю. Поротикова, М.П. Андреев, Б.Л. Нехамкин // Вестник АГТУ. Серия: Рыбное хозяйство. – 2017. - №3. – С. 128-137.

4. Нехамкин, Б.Л. Влияние патогенной бактерии *L. monocytogenes* на срок годности соленой рыбы / Б.Л. Нехамкин, Е.Ю. Поротикова // Контроль качества продукции. – 2017. - №11. – С. 43-48.

Публикации в других изданиях

5. Поротикова, Е. Ю. Изменение концентрации углекислого газа в упаковке рыбной продукции в процессе хранения в условиях модифицированной газовой среды // Труды КГТУ: Техника и технология продуктов питания. - 2012. - Ч. 1. - С. 340-341.
6. Поротикова, Е.Ю. Упаковка в МГС / Е.Ю. Поротикова, Б.Л. Нехамкин // Рыбная сфера. – 2011. - №3. - С. 48-50.
7. Поротикова, Е.Ю. Влияние массовой доли соли на стойкость в хранении филе соленой сельди, упакованной в условиях вакуума и модифицированной газовой среды / Е.Ю. Поротикова, О.В. Семенович, Б.Л. Нехамкин, М.П. Андреев // Производство рыбной продукции: проблемы, новые технологии, качество: Материалы IX международной научно-практической конференции. – Калининград: Изд-во АтлантНИРО, 2013. – С. 204-208.
8. Семенович, О.В. Влияние упаковки в условиях модифицированной газовой среды и вакуума на накопление азота летучих оснований в соленой рыбе / О.В. Семенович, Е.Ю. Поротикова, Н.С. Тукаленко // Производство рыбной продукции: проблемы, новые технологии, качество: Материалы IX международной научно-практической конференции. – Калининград: Изд-во АтлантНИРО, 2013. – С. 94-97.
9. Поротикова, Е.Ю. Влияние упаковки в сохранении качества соленой атлантической сельди / Е.Ю. Поротикова, О.В. Семенович, Б.Л. Нехамкин // Актуальные проблемы освоения биологических ресурсов Мирового океана: Материалы III Международной научно-технической конференции. - Владивосток: Изд-во Дальрыбвтуз, 2014. – Ч.II. - С. 141-144.
10. Поротикова, Е.Ю. Влияние проницаемости упаковочного материала на качество и безопасность соленой атлантической сельди упакованной в условиях модифицированной газовой среды / Е.Ю. Поротикова, Б.Л. Нехамкин, М.П. Андреев // «Иновации в технологии продуктов здорового питания». Сборник научных трудов. – Калининград: Изд-во КГТУ, 2015. – С. 124-127.
11. Поротикова, Е.Ю. Изменение состава газа в упаковке в процессе хранения соленой рыбопродукции, упакованной в модифицированной газовой среде / Е.Ю. Поротикова, Б.Л. Нехамкин // Производство рыбной продукции: проблемы, новые технологии, качество: Материалы X международной научно-практической конференции. – Калининград: Изд-во АтлантНИРО, 2015. – С. 177-182.
12. Нехамкин, Б.Л. Соленая рыба на торговых прилавках. Что выпускают и что продают / Б.Л. Нехамкин, Е.Ю. Поротикова, Е.И. Степаненко // Производство рыбной продукции: проблемы, новые технологии, качество: Материалы X международной научно-практической конференции. – Калининград: Изд-во «АтлантНИРО», 2015. – С. 72-82.
13. Поротикова, Е.Ю. Модифицированная газовая среда – дополнительный фактор стабилизации качества малосоленой рыбы / Е.Ю. Поротикова, Б.Л. Нехамкин // Рыбная сфера (Рыба) – М.: ИД «Сфера», 2018. – №1(20). - С. 61-62.

Подп. в печ. 17.10.2018 г. Формат 60×84 $\frac{1}{16}$ Гарнитура «Таймс»
Ризограф Объем 1,0 усл. печ. л. Тираж 100 Заказ 173