

Министерство образования и науки
Донецкой Народной Республики
Государственная организация высшего профессионального
образования «ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ЭКОНОМИКИ И ТОРГОВЛИ ИМЕНИ МИХАИЛА ТУГАН-
БАРАНОВСКОГО»

На правах рукописи

МАЛИЧ АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ

**ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА КОЛБАСНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ
ГИДРОБИОНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

Специальность 05.18.12 – процессы и аппараты пищевых производств

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Соколов Сергей Анатольевич

ДОНЕЦК – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
РАЗДЕЛ 1. НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ РЫБЫ ПОНИЖЕННОЙ ПИЩЕВОЙ ЦЕННОСТИ	18
1.1. Перспективные морские ресурсы для производства пищевой продукции.....	18
1.2. Рыба как вид пищи, причины порчи рыбы.....	21
1.2.1. Микроорганизмы, вызывающие порчу гидробионтов.....	22
1.2.2. Влияние ферментов на порчу гидробионтов.....	24
1.2.3. Химическое разложение рыбы.....	26
1.3. Методы увеличения сроков хранения свежих морепродуктов.....	27
1.3.1. Охлаждение.....	27
1.3.2. Замораживание.....	28
1.3.3. Сушка, соление и копчение.....	28
1.3.4. Применение модифицированных сред.....	29
1.3.5. Применение ионизирующего излучения.....	29
1.3.6. Химическая обработка и ингибиторы ферментов.....	31
1.3.7. Обработка пищевых продуктов высоким давлением и принципы её применения.....	32
1.3.7.1 Влияние ОВД на протеины и ферменты.....	34
1.4. Технологии реструктуризации в пищевых производствах.....	36
1.4.1. Факторы, влияющие на качество реструктурированных продуктов.....	38
1.4.2. Использование ВД для создания реструктурированных изделий и увеличения сроков их хранения	45
Выводы по разделу 1.....	46
РАЗДЕЛ 2. МЕТОДИКО-АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	48
2.1. Методологические подходы и организация проведения исследований.....	48
2.2. Предметы и методы исследований.....	50

2.2.1. Адаптация экспериментального метода исследования микробиологических показателей.....	53
2.2.2. Методика проведения микробиологических исследований.....	56
2.3. Экспериментальное определение параметров процесса асептической обработки рыбного паштета с использованием ВД.....	57
2.4. Методика определения остаточной активности кислой фосфатазы...	58
2.4.1. Проведение испытания.....	58
2.4.2. Обработка результатов.....	59
2.5. Экспериментальные методики определения влияние ОВД на оптические свойства белков рыбного фарша.....	60
2.6. Оптические методы исследования биологических светорассеивающих сред.....	61
2.6.1. Метод рассеяния света.....	61
2.6.2. Метод поглощения света.....	66
2.6.3. Метод ослабления света.....	67
2.7. Рыбный фарш как объект применения оптических методов исследований влияния ОВД на белок	68
2.7.1. Исследование методом ослабления света денатурации белков высоким давлением.....	69
2.8. Статистическая обработка экспериментальных данных.....	71
2.7. Программы и компьютерные технологии, используемые при проведении исследований.....	72
Выводы по разделу 2.....	72
РАЗДЕЛ 3. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОВД НА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РЫБНОГО ФАРША.....	74
3.1. Основные положения и формулирование задач микробиологических исследований.....	74
3.1.1. Микробиологические и физические факторы обеззараживающей обработки продуктов высоким давлением...	75
3.1.2. Выбор критериев для инаktivации.....	76
3.1.3. Общие механизмы, лежащие в основе реакций патологической микрофлоры рыбного фарша на повышенное давление.....	78
3.2. Экспериментальное изучение влияния обработки высоким давлением на микрофлору рыбного фарша.....	85
Выводы по разделу 3.....	88

РАЗДЕЛ 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОВД ДЛЯ НЕТЕПЛООВОГО ПРОИЗВОДСТВА КОЛБАСНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ГИДРОБИОНТОВ.....	89
4.1. Экспериментальная оценка влияния ОВД на рыбный фарш.....	90
4.2. Исследование зависимости степени денатурации белка от абсолютной величины внешнего гидростатического давления....	93
4.3. Экспериментальное определение микробиологических характеристик паштета прошедшего ОВД.....	99
4.4. Экспериментальное определение кулинарной готовности рыбного паштета после ОВД.....	103
Выводы по разделу 4.....	105
РАЗДЕЛ 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФОРМИРОВАННО - НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ РЫБНОГО ПАШТЕТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВД.....	106
5.1. Теоретический анализ дифференциальных уравнений характеризующих упруго-вязкое состояние продукта при ОВД.....	107
5.2. Экспериментальные исследования влияния ОВД на упругие характеристики рыбного фарша.....	116
5.3. Определение влияния ОВД на реологические характеристики рыбного паштета.....	122
Выводы по разделу 5.....	132
РАЗДЕЛ 6. РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	133
6.1. Разработка комплексного показателя качества.....	133
6.1.1. Выбор номенклатуры единичных показателей качества и разработка их иерархической структуры.....	134
6.1.2. Определение весомости каждого показателя в общей оценке качества продукта.....	135
6.1.3. Определение оптимальных значений каждого из показателей (эталонных, базовых и браковочных значений).....	136
6.1.4. Определение функций перехода от размерных к безразмерным показателям качества.....	137
6.1.5. Расчет показателя комплексной оценки качества и анализ рассчитанной оценки.....	139
6.2. Технология производства реструктурированной ветчинной продукции из гидробионтов с использованием ВД.....	140
6.3. Разработка технических условий и технологической инструкции для производства паштета рыбного для гериатрического питания.....	143
6.3.1. Область применения.....	143

6.3.2. Требования к качеству и безопасности.....	144
6.3.3. Требования к качеству и безопасности.....	144
6.4. Разработка аппаратурно-технологической схемы производства рыбоовощного паштета с использованием высокого давления.....	150
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	152
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	153
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	171

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ВД – высокое давление

ВГД – высокое гидростатическое давление

ПОС – псевдооживленный слой

САО – среднее абсолютное отклонение

АУВД – автоматизированная установка высокого давления

КВД – камера высокого давления

ОКВД- оптическая камера высокого давления

ВВЕДЕНИЕ

В утвержденной Указом Президента РФ от 21 января 2020 г. № 20 Доктрине продовольственной безопасности Российской Федерации подчёркивается: «Стратегической целью продовольственной безопасности является обеспечение населения страны безопасной сельскохозяйственной продукцией, рыбной и иной продукцией из водных биоресурсов и продовольствием» [1]. В свою очередь, Правительством РФ разработана и утверждена «Стратегия развития рыбохозяйственного комплекса Российской Федерации на период до 2030 года [2]. Цель этой Стратегии - обеспечение продовольственной безопасности Российской Федерации в части потребления населением страны водных биоресурсов и продуктов их переработки в объеме, необходимом для обеспечения сбалансированного питания, укрепление экономики страны, увеличение совокупного вклада отрасли в ВВП РФ, усиление лидирующих позиций на мировых рынках при условии развития человеческого капитала и минимизации негативного воздействия на окружающую среду. Стратегия направлена на стимулирование развития отечественных технологий и оборудования для переработки и консервирования рыбы, рыбной и иной продукции из водных биологических ресурсов; наращивание компетенций российских предприятий в области разработки технологий и освоения производства оборудования в области рыбопереработки.

При этом несколькими целевыми индикаторами, из определённых Стратегией, являются:

- объем производства товарной пищевой рыбной продукции;
- количество внедренных технологий в производство товарной пищевой рыбной продукции;
- доля продукции из водных биоресурсов высокой степени переработки российского производства на мировом рынке.

С точки зрения формирования здорового типа питания, Стратегией определена потребность в проведении фундаментальных и прикладных научных исследований, к которым отнесены:

- медико-биологическая оценка безопасности продовольственной продукции;
- развитие традиционных агропромышленных технологий и технологий производства пищевой продукции и продовольственного сырья, которые соответствуют установленным экологическим, санитарно-эпидемиологическим, ветеринарным и иным требованиям;
- наращивание производства новой обогащенной, специализированной, в том числе диетической, пищевой продукции.

Спрос на морскую рыбу и морепродукты по оценкам Продовольственной и сельскохозяйственной организации объединённых наций и других экспертов рынка будет увеличиваться в долгосрочной перспективе до достижения предела нормальной эксплуатации запасов водных биологических ресурсов Мирового океана, позволяющего сохранить уровень этих запасов. При этом наиболее высокие темпы роста в мировой рыбной индустрии демонстрируют сегменты производства продукции товарной аквакультуры (рыбоводства), рыбной муки и жира, рыбных кормов и продукции глубокой переработки рыбьего жира [3]. Это обусловлено потребностями в удовлетворении растущего массового спроса на белковосодержащую продукцию.

Актуальность темы. Продукты из морепродуктов, как свежие, так и обработанные, произведенные из рыбы, двустворчатых моллюсков, ракообразных, головоногих моллюсков, представляют собой один из наиболее важных источников белка в питании человека, имеющий репутацию здоровых и питательных продуктов. Фактически, их вклад в общее потребление животного белка значителен (~ 18,5%) и, вероятно, выше, чем указано официальной статистикой ввиду недооцененных вкладов мелкомасштабного и натурального промысла. Результаты комплексных исследований гидробионтов, появление на этой основе новых объектов

промысла, расширение зон лова за счет освоения открытой части Мирового океана и больших глубин способствовали тому, что ассортимент существенно пополнился маломерной рыбой, а также рыбой с тощей и обводненной мышечной тканью [4,5]. Среди технологических направлений переработки рыбы пониженной пищевой ценности наиболее перспективным представляется производство из нее рыбного фарша и разнообразной кулинарной продукции на его основе [6, 7]. Более или менее высокое содержание белков мяса малоценных рыб и его низкие вкусовые и технологические достоинства послужили основанием для проведения исследований в области комбинирования мяса рыб с разнообразными продуктами растительного и животного происхождения: свиной шпик, сухое молоко, яичный порошок и др. [8, 9]. Теоретической базой для широкого промышленного освоения производства и использования малоценных рыб являются многочисленные исследования отечественных учёных Л.С.Байдалиновой, М.С.Биденко, В.Г.Будиной, В.М.Быковой, А.Т. Васюковой, Ф.И. Верхотуровой, Л.В.Городниченко, В.А. Громовой, Г.И. Касьянова, Г.М.Кузьмичевой, И.П.Леванидова, Г.В.Масловой, Г.И. Постнова, Н.И.Рехиной, Е.Ф.Рамбеза, Ю.А. Фатыхова, А.П.Ярочкина, А.А. Яшонкова и других.

Среди продуктов из гидробионтов именно готовые к употреблению товары пользуются высоким спросом, становясь популярными во всем мире благодаря их удобству. Однако повсеместное стремление производителей создать удобства для потребителя привело к серьезным проблемам в области сохранения, безопасности и гигиены пищевых продуктов. Традиционно, готовые к употреблению продукты подвергаются различным видам обработки, с целью сократить до требований существующих стандартов количество патогенов или полностью их уничтожить.

В последнее время, с целью интенсификации технологических процессов в пищевой и перерабатывающих отраслях, всё шире используются физические методы обработки продуктов, основанные на внешнем подводе

энергии за счет увеличения мощности подводимой энергии [10-15]. Такой подход существенно сокращает время обработки продуктов, что повышает удельную производительность, но в условиях высокой стоимости энергоносителей становится неприемлемым по причине неоправданно больших затрат. Выход из этой ситуации возможен только либо за счёт сокращения темпов, а, следовательно, и объёмов производства, либо за счет применения принципиально новых источников энергии и принципиально новых энергосберегающих технологий. Такие нетермические физические методы, как обработка высоким давлением (ВД), являются откликом на предъявляемые в последнее время потребительскими кругами требования в отношении обеспечения свежими, высококачественными пищевыми продуктами, подвергающимися в меньшей степени обработке без ущерба своей пищевой ценности при одновременном увеличении сроков хранения и реализации [16-21].

Значительный вклад в развитие теоретических основ процесса обработки ВД пищевых продуктов сделали отечественные и зарубежные ученые: П. Бриджмен, Д. Гувер, Д. Кнорр, Д. Хендрикс, В. Хайнц, Д.П. Смелт, М. Гоникберга, Д. Кашнер, А.Е. Крисс, А. Дельгадо, С. Хартман, К. Рау, В. Ковальчук, А. В. Горбатов, Д. С. Циклис, С.Н. Туменов, В.Д. Косой, Х. Дрикамер, Е. В. Золотых, С.С. Ахметов, М.Н. Жаксалыкова, В.А. Сукманов, С.А. Соколов, В.М. Шаталов, В.Б. Гаркуша, Ю.Н. Петрова, В.Л. Дебелый, Н.Н. Севаторов, А.А. Декань, И.А. Зотова и др.

Рыбоперерабатывающая промышленность является одной из важных отраслей продовольственного комплекса. Поскольку она занимает промежуточное место в цепи товародвижения продукции рыболовецких предприятий к потребителю, то её основная задача заключается в переработке продукции с целью удовлетворения потребностей населения в изделиях из гидробионтов. Именно предприятия отрасли формируют потребительскую ценность товара для конечных потребителей. Наращивание темпов производства и объемов выпуска продукции требует рационального

использования сырьевых ресурсов, повышения выходов и улучшения качества выпускаемой продукции. Достижение этой цели возможно благодаря совершенствованию существующих и разработке новых технологических процессов. При производстве готовых к употреблению продуктов из гидробионтов их сырьевые компоненты подвергаются различным видам технологической обработки, в результате которых возможно разрушение питательных компонентов, образование токсичных веществ, и, как следствие, ухудшение качества готовых изделий. Поэтому во многих странах мира учеными и специалистами активно осуществляются разработки технологических процессов, обеспечивающих экологическую безопасность при переработке пищевого сырья на основе применения нетрадиционных факторов воздействия. Одним из перспективных в техническом и технологическом аспектах является способ обработки пищевых продуктов ВД. Высокое давление, применяемое для обработки пищевых продуктов позволяет осуществлять инактивацию микроорганизмов, контроль за ферментативными процессами, предотвращает разрушение витаминов и других питательных веществ. ВД может быть использовано и при разработке продуктов с новыми вкусовыми качествами и улучшенной структурой, а также для увеличения сроков хранения пищевых продуктов. ВД воздействует одновременно на весь объем продукта, вследствие чего значительно сокращается продолжительность обработки, что приводит к экономии энергетических ресурсов по сравнению с традиционными методами обработки.

Широкое внедрение в практику технологии обработки рыбного сырья ВД затруднено, в связи с тем, что в настоящее время недостаточно изучен механизм воздействия ВД на микрофлору гидробионтов и продуктов получаемых в результате их переработки, теоретические модели, описывающие данные процессы носят фрагментарный характер, нет зависимостей, позволяющих оптимизировать процесс обработки гидробионтов, что и определяет актуальность диссертационной работы.

Для внедрения обработки ВД в рыбоперерабатывающую промышленность необходимы исследования вопросов возможной взаимосвязи между параметрами процесса и выживаемости патогенных микроорганизмов, содержащихся в гидробионтах. Что же касается самой технологии обработки ВД, то она нуждается в оценке степени своей пригодности для обработки различных продуктов, получаемых из некондиционной и маломерной рыбы для их стерилизации и придания им новых, более высоких потребительских свойств.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Работа содержит результаты исследований, выполненных автором в плане госбюджетной тематики ГОУ ВО ЛНР «Луганский государственный аграрный университет» № U0108U010050 Исследование возможностей и целесообразности использования ферментных препаратов, пищевых волокон, биологически активного сырья и высокобелковых растительных добавок в рецептурах новых функциональных мясопродуктов;

- «Усовершенствование технологии производства пищевых продуктов»;

- «Разработка инновационных технологий мясных продуктов с использованием нетрадиционного сырья ЛНР».

НИР ГО ВПО «ДонНУЭТ» Д-2018-21 «Разработка инновационной стратегии и моделей массообменных процессов повышенной эффективности для получения экстрактов из растительного сырья»

Цель работы. Повышение эффективности использования маломерной и рыбы пониженной пищевой ценности путем разработки более эффективных технологических процессов создания товарной продукции, отвечающей современным требованиям рационального питания.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

- провести анализ современного состояния теории и практики в области технологии производства пищевых продуктов из некондиционной и маломерной рыбы азово-черноморского бассейна с использованием ВД с

целью определения формализации постановки задач по созданию новых эффективных технологий с применением ВД, повышающих ресурсосбережение и качество продуктов питания из объектов морского промысла и марихозяйств;

- на основании анализа и обобщения известных методов экспериментальных исследований принять адаптированную стратегию и тактику собственных экспериментальных исследований с одновременной разработкой соответствующей методики и техники эксперимента;

- исследовать закономерности изменения свойств комплекса микробиологических, физико-химических, структурно-механических, органолептических и других показателей гидробионтов при обработке ВД и влияния её на формирование качественных характеристик готовой продукции;

- обосновать и разработать технологии реструктурированной, стерилизованной продукции из гидробионтов с использованием ВД;

- разработать рецептуру и технологию производства товарной продукции из фарша, полученного в результате переработки некондиционной и маломерной рыбы с использованием ВД;

- дать экспериментальную оценку применимости обработки высоким давлением для атермического производства паштетов из рыбного сырья;

- разработать аппаратную схему и её отдельные конструктивные элементы для реализации разработанных процессов переработки некондиционной и маломерной рыбы с использованием ВД;

- внедрить результаты исследований в практику исследовательских, проектных и производственных предприятий;

Объектом исследования является процесс переработки некондиционной и маломерной рыбы высоким давлением;

Предмет исследования - параметры процесса обработки некондиционной и маломерной рыбы высоким давлением.

Научная новизна полученных результатов заключается в решении научно-прикладной проблемы повышения эффективности использования малоценного рыбного сырья при производстве пищевых продуктов из гидробионтов, внедрение которых может внести значительный вклад в расширение ассортимента товарной продукции, отвечающей современным требованиям рационального питания.

В основу теоретических и экспериментальных исследований положена научная концепция, заключающаяся в создании условий проведения процессов обработки гидробионтов высоким давлением, которые способствуют наиболее полному и менее затратному использованию малоценного рыбного сырья для получения товарной продукции.

На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований **впервые:**

- разработана методика и техника комплексных исследований влияния высокого гидростатического давления на свойства комплекса микробиологических, физико-химических, структурно-механических, органолептических и других показателей гидробионтов;

- определено давление, при котором концентрация денатурированных молекул белка в рыбном фарше становится равной концентрации денатурированных молекул белка в вареном рыбном фарше:

- теоретическими и экспериментальными исследованиями установлены рациональные параметры процесса атермического производства рыбных паштетов с помощью ВД;

- доказана целесообразность использования обработки ВД для создания реструктурированных рыбных колбас, без применения структурообразующих компонентов.

- разработана математическая модель процесса денатурации молекул белка в рыбном фарше под действием высокого гидростатического давления.

получили дальнейшее развитие:

- представления, касающиеся совокупности явлений, сопровождающих процесс обработки рыбного филе и рыбного фарша высоким гидростатическим давлением;

усовершенствованы:

- методические приёмы экспериментальных исследований по определению степени денатурации белка применением теории светорассеяния и абсорбционной спектрофотометрии.

Практическое значение полученных результатов заключается в разработке и практическом применении процесса обработки гидробионтов ВД на основе результатов экспериментов в рамках которого впервые:

- разработана методика и техника экспериментальных исследований по оценке влияния высокого гидростатического давления на рыбный белок;

- разработана и запатентована технология производства реструктурированной ветчинной продукции из гидробионтов с использованием ВД;

- разработана рецептура и технология производства рыбного паштета, показано возможность применения его в гериатрических диетах.

- По результатам выполненных исследований разработан проект нормативной документация: «Паштеты рыбные для гериатрического питания» (ТУ РФ 10.20.25-202.001).

Методология и методы исследования.

При выполнении работы использовался комплекс общепринятых и специальных физических, химических, биохимических, физико-химических, микробиологических, математических методов, адаптированных для использования с пищевыми продуктами и продуктами, полученными в результате воздействия высокого давления. Экспериментальные данные обрабатывались методами математической статистики.

Научные положения, выносимые на защиту.

Обоснованная концепция, утверждающая возможность и технологическую целесообразность применение обработки высоким

гидростатическим давлением маломерной с тощей и обводненной мышечной тканью рыбы.

Режимные параметры атермического производства рыбного паштета длительного хранения, применяемого в гериатрических диетах.

Способ трансформирования среднекускового филе рыбы, в пищевые изделия по схеме: сырье -упаковка- обработка высоким давлением - реструктурированные колбасные изделия.

Обоснование и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций. Достоверность теоретических и экспериментальных исследований, полученных аналитических зависимостей обеспечена использованием современных лабораторных методов исследования. Обработка и анализ результатов экспериментов подтверждены результатами компьютерного моделирования в современных программных аналитико-статистических средах.

Личный вклад соискателя заключается: в разработке основной концепции диссертационной работы, критическом анализе материалов, касающихся традиционных и современных процессов обработки гидробионтов с целью получения готовой товарной продукции; в формулировке задач исследований, направлений и методов их решения; в разработке теоретических положений и их экспериментальной проверке; - в анализе эмпирических результатов, формулировании выводов и рекомендаций по использованию материалов работы в практике.

Реализация результатов работы. Внедрение научно-технических и технологических разработок осуществлено в производственных условиях на предприятиях Луганской Народной Республики ООО «Полы-Пак» (г. Луганск, акт от 22.06.2021); ФЛП «Привалова Н.К.» ТМ «Семь Морей» (г. Луганск, акт от 25.06.2021).

Апробация результатов диссертации. Положения и выводы диссертации апробированы в ходе научно-практической деятельности автора. Основные результаты по теме диссертационной работы

докладывались на: ежегодных научных конференциях Донецкого национального университета экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского в 2018-2021 годах; ежегодных научных конференциях Луганского государственного аграрного университета в 2018-2021 годах; II-V Международных научно-технических конференциях «Современные процессы в пищевых производствах и инновационные технологии обеспечения качества пищевых продуктов» в 2018-2021 годах. Международной научно-практической конференции, посвященной 25-летию факультета технологии и товароведения Воронежского государственного аграрного университета имени императора Петра I «Производство и переработка сельскохозяйственной продукции: менеджмент качества и безопасности» (г. Воронеж, 2018 г.); II-й Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы биоразнообразия и природопользования» (г. Керчь, 2019г.); Пуле научно-практических конференций (г. Сочи, 2020-2021 гг.); Инновационные технологии в науке и образовании («ИТНО-2019» Ростов-на-Дону: ДГТУ); IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Volume 403, XII International Scientific Conference on Agricultural Machinery Industry 10-13 September 2019; IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 918, VIII International Scientific Conference Transport of Siberia, 22-27 May 2020;

Публикации. По результатам исследований опубликовано 17 научных работ, в том числе: 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, утвержденных ВАК РФ, 1 статья в рецензируемом научном издании, утвержденном ВАК ДНР, 2 - в издании Scopus, 4 в журналах РИНЦ, 1 патент на полезную модель, 5 тезисов докладов и материалов конференций, 1 монография. **Структура диссертации.** Основное содержание работы изложено на 190 страницах машинописного текста, который состоит из 6 разделов и 3 приложений. Диссертация проиллюстрирована 39 рисунками и содержит 20 таблиц. Список использованной литературы содержит 280 наименований.

РАЗДЕЛ 1

НАУЧНЫЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ РЫБЫ ПОНИЖЕННОЙ ПИЩЕВОЙ ЦЕННОСТИ

1.1 Перспективные морские ресурсы для производства пищевой продукции

Морепродукты считаются превосходным источником питательных веществ для здоровья человека и высоко ценятся во всем мире из-за своего ярко выраженного вкуса [22-25]. Морепродукты особенно полезны, потому что они богаты длинно - цепочечными омега-3 полиненасыщенными жирными кислотами, о пользе которых широко говорится в большом количестве исследований. Считается, что именно омега-3 и омега - 6 те кислоты, биологические функции которых направлены на обеспечение сбалансированных обменных процессов, а недостаток этих веществ в организме может привести к сердечно - сосудистым заболеваниям, повышенному кровяному давлению, иммунно - воспалительным процессам, депрессии и различным неврологическим расстройствам [26,27]. Рыба очень важна в диете человека и может помочь удовлетворить как минимум три из десяти важных требований к рациональному питанию [28]. Рыба обеспечивает протеинами высокой биологической ценности, разнообразием минералов (Ca, Fe, P), микроэлементами и витаминами [29-31]. Рыбный протеин содержит все важные аминокислоты и его биологическая ценность такая же, как и у протеина яиц, молока и мяса млекопитающих [32], (Таблица 1.1). Рыбные протеины известны высокой усвояемостью с коэффициентом эффективности белка от 2,7 до 3,2 [33]. Содержание витаминов в рыбе подобно мясу млекопитающих за исключением витаминов

А и D, количество которых выше в жирных видах рыбы и особенно ими богата печень трески и палтуса [34-35]. Увеличивающийся спрос на морепродукты привел к более высокому производству в рыбной промышленности.

Таблица 1.1

Содержание аминокислот в основных продуктах питания

Аминокислота	Рыба	Молоко	Мясо	Куриное яйцо
Лизин	8,8	8,1	9,3	6,8
Триптофан	1,0	1,6	1,1	1,9
Гистидин	2,0	2,6	3,8	2,2
Фенилаланин	3,9	5,3	4,5	5,4
Лейцин	8,4	10,2	8,2	8,4
Изолицин	6,0	7,2	5,2	7,1
Треонин	4,6	4,4	4,2	5,5
Метионин- цистеин	4,0	4,3	2,9	3,3
Валин	6,0	7,6	5,0	8,1

Таким образом, продукты из морепродуктов, как свежие, так и обработанные, произведенные из рыбы, двустворчатых моллюсков, ракообразных, головоногих моллюсков, представляют собой один из наиболее важных источников белка в питании человека, имеющий репутацию здоровых и питательных продуктов. Фактически, их вклад в общее потребление животного белка значителен (~ 18,5%) и, вероятно, выше, чем указано официальной статистикой ввиду недооцененных вкладов мелкомасштабного и натурального промысла. Результаты комплексных исследований гидробионтов, появление на этой основе новых объектов промысла, расширение зон лова за счет освоения открытой части Мирового океана и больших глубин способствовали тому, что ассортимент существенно пополнился маломерной рыбой, а также рыбой с тощей и

обводненной мышечной тканью [36,37]. Вылов, а так же переработка такого вида гидробионтов пока ещё занимает в общем объеме переработки очень малую долю [38]. Авторами исследования [39] проведены широкомасштабные исследования промысловых ресурсов Азово-Черноморского бассейна богатого именно такими гидробионтами. На основании этих исследований сформирована современная научная база данных и знаний, которая может эффективно использоваться для разработки долгосрочных адаптивных стратегий и принятия конкретных управленческих решений в области управления биоресурсным потенциалом указанного региона. В 21 веке в мировом сообществе отрицательные последствия снижения объема добычи рыбы и нерыбных объектов решаются за счет ускоренного развития аквакультуры. В российском же рыболовстве развитие аквакультуры идёт не удовлетворительными темпами, практически оставаясь за последние десятилетия на одном уровне – порядка 105,8–117,3 тыс. т в год (около 0,2 % ее мирового производства) [40]. Так же авторами этого исследования показано, что в российской аквакультуре преобладают в основном пресноводные виды рыб. На первом месте по объемам производства карповые – около 80 %; лососи и форели в структуре занимают 20 %. Из других видов можно выделить осетровых - 2 % [41]. Большое внимание исследователей привлекают мелкие пелагические рыбы (ставрида, скумбрия, мелкие тунцы, сельдь, сардина, сардинелла, шпрот, анчоусы и др.). Их ежегодный мировой вылов превышает 20 млн. тонн и половина улова перерабатывается на кормовую и техническую продукцию из-за отсутствия приемлемой технологии утилизации этого сырья на пищевые цели [42]. Для рационального использования маломерных рыб в пищевых целях необходимо искать эффективные технологии их переработки. Согласно исследованиям [36,43] наиболее рациональным направлением переработки такого сырья явилось производство рыбного фарша и продуктов на его основе. Однако высокое содержание полиненасыщенных жирных кислот в липидах этих рыб, значительное влияние продуктов окисления липидов на

вкус и консистенцию фарша и загрязнение фарша из шпрота и анчоуса высокоактивными протеолитическими ферментами их внутренних органов требует всестороннего изучения и тщательного подбора соответствующих технологий переработки [44, 46].

1.2 Рыба как вид пищи, причины порчи рыбы

Свежевыловленная рыба является приятной и нежной пищей благодаря своей мягкой и влажной текстуре, мягкому, сладковатому аромату и питательной ценности. Но из-за высокого содержания влаги и свободных аминокислот в сочетании с более низкими уровнями соединительной ткани по сравнению с другими видами мяса, морепродукты более расположены к порче и, следовательно, имеют не большой срок хранения. Следовательно, очень важно предпринять необходимые меры для того, чтобы обеспечить сохранение рыбными продуктами таких свойств, как свежесть и безопасность. Ухудшение качеств морепродуктов происходит по широкому ряду причин. Оно может начинаться с неправильных способов ловли рыбы, неправильной обработки и хранения сырья на борту корабля, с несоответствующих стандартам способов производства, а также из-за неправильного охлаждения и хранения [47]. Когда свежая рыба портится, она проходит стадии от трупного окоченения до саморазложения и в конце до бактериальной порчи. Потеря свежести вызывается эндогенными биохимическими изменениями в мышцах, не только из-за действия бактерий, но и из-за естественной деградации ферментов [48, 49]. Для того, чтобы обеспечить сохранение свежести и установить самые эффективные методы стабилизации качества морепродуктов, должен быть осуществлен как объективный, так и субъективный методы анализа качества [47,50]. Химический, биохимический, физический и микробиологический методы используются как объективные методы для оценки качества рыбы во время охлажденного хранения. Цель объективного оценивания в том, чтобы убедиться, что его

результаты соответствуют результатам субъективного оценивания.

Часто под порчей рыбы понимается просто лишь развитие постороннего запаха и вкуса или любые изменения, которые снижают привлекательность вкусовых качеств гидробионтов [51]. Обычно порча рыбы происходит из-за воздействия вредных микробов, автолитической ферментативной активности, неблагоприятных химических изменений, в основном расщепление триметиламинооксида (ТМАО) [52], окисление липидов, гидролиз липидов и денатурация белка [53,54]. Также могут наблюдаться другие причины потери качества, например, физическое повреждение во время обработки, дегидратация и загрязнение. Любая из этих причин будет доминировать в любом конкретном виде пище; следовательно, контролирование потери качества будет зависеть от нескольких факторов, включая химический состав рыбы и моллюсков [55]. Ухудшение качества имеет две частично совпадающие фазы; сначала автолиз, что можно считать потерей свежести, ухудшение вследствие посмертного нарушения баланса обмена веществ рыбы, а затем следует бактериальное действие, которое приводит к разложению и очевидной порче, что делает мясо рыбы не пригодным к употреблению [56].

1.2.1 Микроорганизмы вызывающие порчу гидробионтов

Хотя рыба любого типа в целом подвергается бактериальному разложению одинаково, существуют широкие различия в том, каким способом портятся рыбы разных семейств и даже разных видов в одном семействе [57,58]. Основные биологические составляющие в рыбе (карбогидраты, протеины, и липиды) все служат как субстраты для микроорганизмов присутствующих в жабрах, брюшке и коже, которые вместе с ферментативным метаболизмом эндогенных соединений вызывают гнилостный запах, ухудшение текстуры, изменение цвета и другие неблагоприятные изменения в мышечной ткани рыбы [55]. Микроорганизмы

различаются по своей биохимической деятельности. Некоторые ферментированные углеводороды генерируют кислоту и/или газ, другие ухудшают протеины, вырабатывая аммиак и другие аминокислоты; некоторые другие конвертируют нитриты в азот или его оксиды. Следовательно, микробная порча может различаться от гнилостного разложения и плесени, до образования кислоты и/или газа. Вдобавок, определенные токсичные бактерии могут выпускать свои токсины в пищу, что делает ее вредной для потребления человеком [59]. Способ ловли, локация рыбопромысловых участков, сезон года, содержание жира и размер рыбы влияют на степень микробной порчи рыбы. Нежирная рыба хорошо сохраняется во льду в течение около 12-18 дней, после чего с высокой вероятностью станет непригодной для потребления человеком [60,61]. Рыба из регионов с холодной водой имеет большую долю психротрофов в своей естественной микрофлоре, что может значительно сократить срок ее охлажденного хранения [62]. Рыба таких видов вакцинируется психротрофными грамотрицательными бактериями порчи, и такие бактерии уменьшают инкубационный период во время хранения [55]. Аэробно охлажденная рыба в основном портится:

1. Эндогенными микроорганизмами, которые являются аэробными психротрофными микроорганизмами, такие как *Pseudomonas*, *Alteromonas*, и в меньшем количестве *Vibrio*, *Achromobacter*, *Acetivibrio*, и *Flavobacterium*.

2. Из-за загрязнения из внешних источников, таких как обработка, грязное оборудование и др. [56]. Trimethylamine (ТМА), который образуется в результате распада триметиламинооксида (ТМАО), вызванного или автолитическим процессом или определенными бактериями, играет роль в появлении посторонних запахов и привкусов в посмертной мышечной ткани рыбы [21,22]. Распад ТМАО в основном ассоциируется с *Alteromonas*, *Photobacterium*, *Aeromonas*, *Vibrio*, *S. Putrefactions*, и кишечными бактериями группы *Enterobacteriaceae* [65].

Соединения постороннего запаха и вкуса, вызванные бактериальным разложением, перечислены в таблице 1.2 [66] составленной Продовольственной и сельскохозяйственной организацией Объединённых Наций (FAO). Микроорганизмы разложения также вовлечены в выработку внеклеточных протеиназ, которые необходимы для расщепления экзогенных протеинов на пептиды и аминокислоты для клеточного поглощения [67]. Серин-протеиназы, окси-протеиназы, (катепсин D, пепсин), металло-протеиназы (carboxypeptidases, collagenases) и цистеин-протеиназы (катепсин B, L и H) относятся к таким внеклеточным протеиназам [68]

Таблица 1.2

Субстраты и соединения посторонних вкусов и запахов во время порчи рыбы [66]

Субстрат	Соединения, продуцируемые бактериальной активностью
Триметиламиноксид (ТМАО)	Триметиламин (ТМА)
Цистеин	H_2S
Метионин	$CH_3SH_2 (CH_3)_2S$
углеводы и лактат	Ацетаты, CO_2 , H_2O
Инозин, IMP	гипоксантин
аминокислоты, мочевины	сложные эфиры, кетоны, альдегиды, NH_3

1.2.2 Влияние ферментов на порчу гидробионтов

Исследования показали, что срок годности стерильной свежей рыбы такой же, как и у нормальной рыбы, и хотя порча рыбы неизменно связана с загрязнением её микроорганизмами, исключение бактерий не влияет на скорость, с которой продукт становится неприемлемым по сенсорной оценке качества пищевых продуктов [46]. Автолитическая реакция эндогенных ферментов из брюшной полости рыбы и мышечных волокон синтезируется и выделяется в внеклеточные структуры ткани и способствует автолизу в посмертный период морепродуктов. Протеолиз, гликолиз, распад нуклеиновой кислоты (АТР) и гидролиз/окисление липидов являются главными

автолитическими реакциями, которые причиняют ухудшение качества свежести морепродуктов [55]. Эндогенные ферменты, включая те, которые участвуют в сокращении мышц, остаются неизменно активными и продолжают функционировать в рыбе в посмертный период [69]. У посмертных животных главный носитель энергии в клеточном метаболизме (АТФ) постепенно истощается и не восстанавливается гликогеном, что приводит к постоянным поперечным связям актомиозина и как следствие к затвердеванию, известному как трупное окоченение. Трупное окоченение наступает, когда концентрация АТФ падает ниже критического уровня [63]. После вылова, рыба борется, и в среде с пониженным уровнем кислорода, гликоген, остающийся в мышечных клетках, распадается на глюкозу и молочную кислоту (гликолиз), подобно тому, как это происходит в мясе млекопитающих. Концентрация молочной кислоты посмертным гликолизом вызывает кислотный рН (6,2 – 6,5) в мышечной ткани в физиологическом диапазоне. Значения ниже рН 6,0 были обнаружены в таких видах рыбы как палтус, макрель, осетровые и тунец [70]. При более низких уровнях рН, протеины обычно достигают своих изоэлектрических точек, чем вызывают уменьшение влагоудерживающей способности благодаря белок-белковым взаимодействиям. Потеря влаги или выделение влаги приводит к тому, что текстура становится известковой, жесткой, и сухой [64]. Поскольку уровень гликогена в мышцах рыбы меньше по сравнению с мышцами млекопитающих, финальный посмертный рН выше в мышцах рыбы, что делает мясо рыбы более восприимчивым к размножению бактерий [56]. Продолжение активности эндогенных ферментов приводит к распаду АТФ сначала из-за серий быстрого дефосфорилирования и реакций дезаминирования в аденозиндифосфат (АДФ), аденозинмонофосфат (АМФ), инозин монофосфат (ИМФ), а затем более медленной стадии разложения ИМФ в инозин, гипоксантин, ксантин, и наконец мочевую кислоту [64].

Во время стадии окоченения, автолитические изменения рыбы продолжают протекать. Протеолитические эндоферменты мышечной массы рыбы разрушают пептиды и протеины, причиняя разрыхление плоти из-за

истощения мышечного гликогена. Это условие способствует росту микроорганизмов разложения [71]. Протеины мышечной массы рыбы разрушаются эндогенными протеазами, что приводит к таким дефектам качества, как "вздутие живота" у таких видов рыбы, как макрель, мойва, сельдь [72].

1.2.3 Химическое разложение рыбы

Химическая порча рыбы в основном включает: потерю влаги, витаминов и летучих веществ, окислительную прогорклость, изменения в запахе и вкусе рыбы [73]. Кроме ферментативного образования гидропероксида, другие виды порчи рыбы такие: неферментативное потемнение и гидролитическая прогорклость. В жирной рыбе, которая содержит высокие уровни ненасыщенных жирных кислот, прогорклость это главная причина ухудшения вкуса, запаха и текстуры [74]. Несколько факторов, такие как степень ненасыщенности, температура, свет, и активность воды и pH, определяют степень окисления липидов [75,76].

Также, некоторые вещества в рыбных мышцах, известные как прооксиданты, могут ускорять процесс окисления. Среди таких биохимических веществ, субстраты такие как, гемсоединения, органические кислоты, и пигменты проявляют себя как катализатор окислительной реакции или одиночно или в ассоциации с определенной микроконцентрацией ионов металлов. Cu^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} это наиболее важные ионы металлов, вовлеченные в окисление липидов [77]. Еще одна важная причина химического ухудшения в рыбе — это реакции неферментативного потемнения, которые приводят к изменению цвета мышц рыбы посредством двух видов реакций. Один вид реакций происходит между автоокислительными липидами и протеинами, а другой вид (реакция Майара) происходит между сахарами как рибоза и аминокислотами [78]. Продукты реакции автоокислительного липида с протеином получаются

благодаря ионной конденсации первичных аминогрупп протеина с конъюгированными ненасыщенными альдегидами подобных активных продуктов окисления липидов вследствие расщепления ненасыщенных гидропероксидов [79].

1.3 Методы увеличения сроков хранения свежих морепродуктов

Традиционно используются несколько методов увеличения сроков хранения свежей рыбы, которые можно поделить на 4 группы [80,81].

1.3.1 Охлаждение

Температурный контроль — это главный фактор, влияющий на скорость порчи рыбы [82]. Температура влияет на степень порчи пищевых продуктов посредством ферментативной и бактериальной активности. Рост большинства микроорганизмов уменьшается при температурах ниже 10°C и даже хладоустойчивые бактерии имеют более длинную фазу и время генерации при температуре около 0°C [83]. Самый эффективный метод сохранения свежей рыбы — это охлаждение до 0-1°C [84]. Существует несколько разных условий для охлаждения, такие как охлаждение в тающем льде, охлаждение в холодной морской воде и охлаждение в ледовой суспензии (жидкий лед). При охлаждении в тающем льде на рыбопромысловых судах используется блочный лед, мелкодроблёный лед, и снежный лед. Средний срок годности рыбы, хранящейся при 0°C от одной до двух недель [85]. Подмораживание при температуре ниже нуля или частичное замораживание включает хранение рыбы от -3°C до -4°C, но недостатки такой системы в том, что при температуре до -5°C происходит гидролиз фосфолипидов и денатурация миофибриллярных протеинов с соответствующим снижением [86].

Обычно, для того чтобы задержать порчу рыбы и продлить качества хранения, охлаждение используется в комбинации с другими барьерами, такими, как упаковка в модифицированной атмосфере, химическая обработка, высокое давление, использование подкислителей, антиоксидантов, и др.

1.3.2 Замораживание

Около 75% веса рыбы это вода, которая содержит растворимые коллоидные субстраты. Такие субстраты снижают точку замораживания рыбы ниже 0°C (-1° до -20°C). В процессе замораживания вода превращается в лед, и концентрация растворимых органических и неорганических солей увеличивается, хотя связанная вода никогда не замораживается. В общем, замораживание консервирует рыбу через уменьшение скорости реакции и активности воды, и как результат предотвращает размножение бактерий и автолитическую активность [82]. Главный недостаток замораживания рыбы — это денатурация протеина из-за отсутствия воды, что вызывает потерю влагоудерживающей способности и влаги рыбы после оттаивания. Чтобы минимизировать потерю влаги, время пребывания в температурной зоне денатурации протеина (-1° до -20°C) должно быть уменьшено. Поэтому быстрое замораживание рыбы является рекомендуемым процессом [89].

1.3.3 Сушка, соление и копчение

При данном виде сохранности, достигается более длинный срок годности рыбы посредством изменения среды продукта и создания нежелательных условий для размножения микроорганизмов путем увеличения концентрации растворимых субстратов в среде. Концентрация увеличивается путем удаления воды (сушка), что вызывает диффузию растворимых субстратов (соление, рассол или добавление сахара), так и

путем депонирования бактериостатических химических веществ, таких как нитриты, альдегиды и фенолы в системе (копчение) [88].

1.3.4 Применение модифицированных сред

Системы с модифицированной атмосферой и контролируемой атмосферой изменяют концентрацию газов, которые окружают продукты до хранения, используя разные концентрации CO_2 , SO_2 , O_2 , CO и N_2 [73]. Углекислый газ угнетает активность бактерий и плесени. Нитроген действует как инертная атмосфера и предотвращает появление прогорклости, рост плесени и появление атак путем вытеснения кислорода. Во время охлажденного хранения с углекислой атмосферой (CO_2), *Pseudomonas spp.* полностью угнетаются или умирают, и в итоге грампозитивные организмы, в основном *Lactobacillus spp* и *Alteromonas*, доминируют в микрофлоре рыбы, которые пребывая под охлаждением и в модифицированной атмосфере кроме типичной грамотрицательной патогенной микрофлоры могут производить метаболиты. Это в свою очередь может привести к изменениям в сенсорных характеристиках рыбы [56]. Существует несколько недостатков, ассоциируемых с системами модифицированной атмосферы: нежелательные изменения цвета некоторых видов мясных продуктов и благоприятных условий, для бактерии *Clostridium botulinum* [89]. Также, применение модифицированной атмосферы показало увеличение потери влаги (из-за растворения CO_2 в поверхность мышц и уменьшения pH), вызывая потемнение красных мышц, и быструю конвертацию инозина в гипоксантин [90-92].

1.3.5 Применение ионизирующего излучения

В середине XX века, активно проводились исследования по изучению и применению ионизирующего излучения с целью угнетения роста бактерий. Основной механизм угнетения патогенной микрофлоры ионизирующим

излучением состоит в разрыве химических связей внутри молекул ДНК, или изменение проницаемости мембран и других клеточных функций [93-95].

Применение облучения, например, облучение низкой дозой, ниже уровня 10 кГр, считалось совместным Экспертным Комитетом FAO/ IAEA /WHO по облучению пищевых продуктов таким, что не представляет токсикологического вреда, и его применение было предложено для продления срока годности некоторых замороженных морепродуктов [89]. Облучение низкой дозой, например, 1.5 кГр показало, что оно не улучшает сенсорное качество (органолептические характеристики) рыбы во льду. Напротив, применение более высоких доз облучения, например, 5-10 кГр, имеет свой недостаток, такой как, появление постороннего привкуса в некоторых продуктах [96]. Известно, что благодаря облучению, микрофлора и грамотрицательные не образующие споры бактерии показывают высокую чувствительность к ионизирующему излучению. Сопротивляемость микроорганизмов к излучению зависит от их видов и штаммов, а также на нее влияют стадия развития популяции, свойства среды и условие облучения. Исследования [97] были посвящены изучению комбинированного эффекта низкой дозой гамма-облучения и антимикробного покрытия на срок годности полуфабрикатов креветок. Результаты его исследования показали наличие значительного эффекта аддитивного взаимодействия между гамма-облучением и антимикробным покрытием на снижение роста бактерий в полуфабрикатах очищенных креветок. Этот эффект характеризовался более длинным латентным периодом, более низким темпом роста, а значит большим сроком годности в облученных образцах. Согласно этому исследованию, изменения внешнего вида, запаха и вкуса не были обнаружены органолептической оценкой.

1.3.6 Химическая обработка и ингибиторы ферментов

В этом методе используются несколько консервантов или антиоксидантов. Многие химические компоненты, такие как борная кислота, салициловая кислота и многие другие, тестировались на их эффективность предотвращения порчи рыбы [98]. Они были применены в форме спринцевания и как добавки в лед, который использовался для охлаждения рыбы [99]. Исследования показали, что при спринцевании филе 1% - раствором соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, срок годности охлажденного во льду рыбного филе увеличился на несколько дней. В исследованиях [100,101] предположили, что эффект был вероятно произведен угнетением нескольких групп психротропных бактерий, в основном *Pseudomonas spp.* Исследователи [102,103] обнаружили, что спринцевание рыбы глюкозооксидазом сделало возможным улучшить качество хранения рыбы. Сорбат калия, калиевая соль сорбиновой кислоты обычно считаются безопасными веществами для использования в качестве пищевых консервантов [99]. Некоторые соединения не были подходящими для коммерческого применения и встал вопрос об их токсичности и высокой стоимости, как например, нитрит натрия, который может вызвать формацию токсичных и канцерогенных N-нитрозаминов. Было обнаружено, что нитрит натрия эффективен в замедлении порчи охлажденной рыбы и его использование разрешено в Канаде в количестве, не превышающем 200 мг/г конечного продукта [98]. Также, коммерческое применение антибиотиков, таких как chlorotetracycline и oxytetracyclin были запрещены охраной общественного здоровья в США и больше не используются как из-за увеличения сопротивляемости патогенов, так и из-за стоимости и сложностей, связанных с определением этих соединений [99]. В рыбных мышцах, особенно жирной рыбы, окисление липидов является главной причиной ухудшения качества. Антиоксиданты участвуют в борьбе с окислением липидов, которые отвечают за производство постороннего

привкуса и запаха тем, что прерывают реакцию окисления Антиоксиданты, такие как: бутилированный гидрокситолуол, бутилированный гидроксианизол, третичный бутилгидрохинон, и пропилгаллат представляющие собой фенольные соединения, широко используются в пищевых продуктах. Исследователи [104] считают, что гидрокситолуол, гидроксианизол, третичный бутилгидрохинон, пропилгаллат, тригидроксibuтирофенон, и инордигидрогваяретовая кислота способны угнетать окисление в мышечной микросоме сома. Антиоксидантные свойства аскорбиновой кислоты при высоких концентрациях проявляются благодаря ее поведению как восстановителя по отношению к неактивному гемовому железу, который так же представляет собою природный про-оксидант в рыбе и терминатор свободных радикалов в окислении липидов [83].

Разработка новых методов по угнетению эндогенных протеазных ферментов мышц рыбы является важным вопросом, привлекающим интерес ученых, работающих в области науки о питании. Ингибирующий эффект некоторых определенных соединений рыбных эндогенных ферментов *in vivo* используется в переработке рыбы с альфа-2-макроглобулином [99,55] Источник [106] сообщает о том, что комбинация давления с ингибитором протеаз широкого спектра действия и альфа-2-макроглобулином, усилило способность эндогенных ферментов формировать стабильные рыбные гели.

1.3.7 Обработка пищевых продуктов высоким давлением и принципы её применения

Технология применения высокого гидростатического давления (ВГД) на материалы состоит в том, что путем компрессии окружающей среды и трансмиссии давления через весь продукт равномерно и быстро достигается значительный технологический и микробиологический эффект [107]. Исследование эффектов ВГД на пищевые продукты, сырьё и микроорганизмы началось в 1899, когда оно было использовано для того,

чтобы продлить срок годности молока [108]. Обработка ВД была коммерциализирована в Японии в 1991 году для продажи высококачественных продуктов питания с низким рН таких, как соки, джемы, желе, йогурты и заправки для салатов [109]. Под давлением, бимолекулы изменяются согласно принципу Ле-Шателье-Брауна, который утверждает, что высокое давление способствует реакциям с уменьшением объема и ингибирует реакции с увеличением объема [110]. Благодаря этому факту, при сравнительно низкой температуре (0-40°C) ВД почти не оказывает влияния на ковалентные связи; третичные и четвертичные структуры молекул, которые поддерживаются главным образом гидрофобными и межмолекулярными взаимодействиями. ВД, следовательно, инактивирует микроорганизмы, влияет на биополимеры и воздействует на активность ферментов, в то время как показатели качества пищи такие, как питательные вещества или функциональные характеристики в основном остаются неизменными. Использование технологии ВД предложило новые улучшения обработки благодаря его уникальным характеристикам: сохранение ковалентных связей неповрежденными во время компрессии, избирательная активация/инактивация ферментов, уничтожение бактерий и способность предотвращать ухудшение сенсорных признаков в большей степени, чем термическая обработка. Эти несколько преимуществ сделали обработку ВД отвечающей высоким критериям технологий производства высококачественных продуктов [111-115]. ВД может быть использовано при обработке пищевых продуктов так же, как и температура. Например, гидростатическое давление способствует выработке геля в яичных белках и желтках, актомиозина в сыром карпе и мясе кролика при значениях давления от 100 до 700 МПа при температуре 25°C в течение 30 мин. [116]. Многочисленные исследования были сфокусированы на обработке высоким давлением (ОВД) и его воздействии на некоторые пищевые продукты, включая применение ВД для производства рыбного геля высшего качества [99], для инактивации ферментов вызывающих ухудшение текстуры [117],

инактивация пектинметилэстеразы в апельсиновом соке [118], при обработке молока и свинины [119], эффект высокого давления на свойства творожного молочного сыра [120], гидробионтов [121-125]. Применение ВД с целью продления срока годности охлажденных продуктов является многообещающим методом обработки многих видов пищевых продуктов, тем не менее, все результаты экспериментов еще не внедрены в промышленность [126, 127].

1.3.7.1 Влияние ОВД на протеины и ферменты

Первичные и вторичные структуры протеина, сформированные ковалентными связями, остаются неизменными высоким давлением, в то время как третичная структура протеина, которая в основном стабилизируется гидрофобными и межмолекулярными связями изменяется под воздействием давления выше 200 МПа [128-130]. Также, обработка сравнительно низким давлением (150 МПа) влияет на четвертичную структуру протеина, потому что данная структура связывается слабыми нековалентными связями [128]. Условия для денатурации различаются для разных типов протеинов и отражают структуру каждого конкретного протеина. При высоком давлении, олигомерические протеины имеют тенденцию к распаду на подразделения, становясь уязвимыми для протеолиза, в то время как мономерические протеины не демонстрируют никаких изменений в протеолизе при увеличении давления [131,132]. Ферменты это особый класс протеинов, содержащих активный центр, сформированный трехмерной конформацией молекул. Биологическая активность ферментов обусловлена их активными центрами и любые изменения в третичной и четвертичной структурах активного центра ассоциируются с изменением объема, а значит, может быть изменена давлением [133,134]. Протеолитическая деградация полезна при тендеризации мяса млекопитающих. ОВД может быть использована для уменьшения процесса старения. ОВД в диапазоне от 100 до 1000 МПа мяса

усиливает эндогенную протеолитическую активность, которая имеет место во время кондиционирования мяса высвобождением протеаз из лизосом и денатурацией протеиновых волокон [135]. Автором исследования [117] было изучено влияние ОВД на некоторые ферменты, которые имеют отношение к свойствам текстуры, такие как катепсин С, трипсино- и химотрипсиноподобные протеазы, извлеченные как из мяса крупного рогатого скота, так и из рыбы. Он же сообщает, что ферменты морепродуктов являются более чувствительными к инактивации ВД, чем извлеченные из говядины. Исследования продуктов типа сурими показали, что гели, которые подвергались обработке давлением, мягче и более эластичны, чем гели с термической обработкой. Более того, гели, после ОВД сохраняли природные свойства (цвет и вкус) без образования цвета и вкуса, подобных тому, которые появляются при тепловой обработке [136]. ОВД устранило проблему «modori» (с японского - возвращаться, восстанавливаться) или ослабление консистенции геля из-за деградации текстуры гелей термоустойчивыми ферментами в продуктах типа сурими. Например, в исследованиях [137] демонстрируется, что ОВД мясной пасты из мантии кальмаров при более чем 700 МПа сначала при температуре 30°C в течение 30 мин, а затем при температуре 90°C в течение 30 мин, инактивировало протеазы, что привело к повышению показателей прочности геля. В работе [138] сообщается, что благодаря комбинации таких двух факторов, как ВД и ингибитор ферментов, гелевая прочность сурими геля из тихоокеанской белой рыбы была значительно повышена. Таким образом, вышеперечисленные исследования прямо указывают на тот факт, что применением ОВД можно производить готовые к употреблению продукты с добавленной стоимостью из сырья низкого качества и вторичных биоресурсов - остатков после механической обвалки, обрезки (тримминга) ценных пород рыбы и мелкой рыбы с низким содержанием белка. В том числе, серьезные изменения сырьевой базы послужили дополнительным толчком к развитию этих технологий [139].

Кроме того, эти технологии могут улучшить характеристики продуктов, такие как текстура, содержание и распределение жира по сформированному продукту. Между тем, они также способствуют удовлетворению растущего спроса на удобство хранения и непосредственного использования реструктурированных продуктов в пищу. Неоспоримым преимуществом этих технологий является способность воссоздания структуры неизмельченного сырья, по органолептическим свойствам близкой к крупнокусковому цельномышечному мясу, т.е. соединение с помощью структурообразующих компонентов в один целый монолитный кусок, который при нарезании на ломтики будет иметь однородные форму и размер [140].

1.4 Технологии реструктуризации в пищевых производствах

Факторами влияющими на качество реструктурированных, как рыбных, так и мясных продуктов, включая внешний вид, являются: размер частиц измельчённого сырья; время смешивания; тип мяса и содержание жира; влияние не мясных ингредиентов, таких как соль, фосфат, соевый белок, связывающие вещества. При этом соль и фосфаты являются традиционными составляющими рецептур формованных изделий, они облегчают извлечение миофибриллярных белков и улучшают связывание частиц мяса. Однако в последнее время наблюдается тенденция к сокращению потребления соли по медицинским показаниям, так же наличие поваренной соли в увеличенных объёмах связывают с обесцвечиванием мяса и развитием прогорклости [141].

Связывающие вещества, такие как каррагинаны, альгинат, трансглутаминаза, широко и успешно используются в производстве реструктурированных мясных и рыбных продуктов [142]. Применение реструктурирования в сочетании со структурообразующими веществами позволяет регулировать органолептические и структурно-механические свойства изделий, вовлечь в производство сырьё, ограничено используемое в традиционных технологиях, модифицировать функционально-

технологические свойства сырья, варьировать химическим составом готовой продукции, расширить ассортимент, повысить глубину переработки мясного сырья, выход готовой продукции и рентабельность производства. В начале 70-х годов двадцатого столетия появилась технология реструктуризации в качестве новой концепции повышения потребления мяса [143]. Реструктурированные мясные и рыбные продукты могут включать в себя любые мясо или рыбопродукты, которые частично или полностью утратили первоначальную форму и после выполнения определённых специфических воздействий на них приобрели ту форму, которая соответствует цельнокусковым мясным продуктам или, в случае с рыбой, вплоть до восстановления внешнего вида рыбы [144]. Поэтому определение "реструктурированные продукты" можно отнести ко всем сформированным мясным и рыбным продуктам, таким как все колбасы и различные другие продукты, имеющие цельную форму и подлежащие дальнейшей нарезке. Реструктурированные, при всей своей привлекательности имеют несколько проблемных вопросов относящихся к возможному окислению жиров и цветовой неустойчивости, которые снижают спрос у потребителей [145]. Многие факторы, такие как изменения в образе жизни, уменьшение размера семей, в которых, как правило, заняты на работе и муж и жена формируют потребность в более обеднённых и менее жирных белковых продуктах, которые должны обладать удобством их потребления и не требуют дополнительной тепловой обработки. Это и определяет вывод о том, что потребление реструктурированных продуктов постоянно возрастает. В этом обзоре мы рассмотрим факторы, влияющие на качество реструктурированных рыбных и мясных продуктов и роль вспомогательных ингредиентов в их составе.

1.4.1 Факторы, влияющие на качество реструктурированных продуктов

Внешность. Авторы [143] справедливо считают внешний вид основной характеристикой реструктурированных продуктов. Хорошие свежие цвета, которые напоминают неповрежденные цельномышечные изделия (ветчина, хамон, пршут и пр.) и оптимальное распределение мелких жировых частиц являются основными требованиями к реструктурированным продуктам. При этом время перемешивания сырья напрямую влияет на цвет. Авторами [146] проведены исследования показавшие, что увеличение времени перемешивания ухудшает желаемый цвет. Ими же в работе [147] показано, что вакуумное перемешивание может быть способом предотвращения ухудшения цвета свежего мяса и рыбы, вследствие чего улучшается цвет в готовых изделиях.

Обесцвечивание реструктурированных продуктов может быть вызвано солью. Снижение желательности цвета с увеличением содержания соли наблюдались некоторыми исследователями [148-150]. Цвет можно улучшить с помощью натрия триполифосфата, который помогает компенсировать влияние соли [149]. Авторами [151] проведены исследования, показавшие взаимосвязь между обесцвечиванием и липидным окислением реструктурированных продуктов. Они обнаружили, что ухудшение цвета в говядине произошло раньше, чем окисление липидов при хранении, и что липидное окисление может быть катализировано окисленными пигментами. Однако авторы [152] указывают на отсутствие взаимосвязи между деградацией цвета и окислением липидов.

Измельчение и формирование. Способы получения частиц рыбы или мяса, используемых в реструктурированных изделиях оказывают существенное влияние на текстуру, эффективность приготовления и вкусовые качества приготовленных продуктов [143]. Три основные процедуры: крупнокусковое измельчение, образование мелкофракционного

фарша и механическая обвалка, используются в формировании размера частиц при производстве реструктурированных изделий [153]. Первые две процедуры важны и широко используются при производстве реструктурированных продуктов. Третья требует специального оборудования разрывающего исходные волокна. Тип, размер и форма частиц значительно варьируются между дробильной машиной, измельчителем и флейкером [143]. Поддержание характерной структуры и текстуры соответствующей оригинальным продуктам на разрезе - это основное преимущество реструктурированных изделий [144]. Восприимчивость к автоокислению, которое не снижается использованием нитритов или нитратов, присуща всем реструктурированным продуктам и является основным их недостатком. Окисление, вызывающее изменение цвета исходного сырья, как правило, сопровождается развитием окисленных ароматов и требует добавления в рецептуры антиоксидантов. У сформированного продукта есть текстура, но она не идентична, неповрежденным цельномышечным продуктам. Основными недостатками сформированного изделия являются более значительные трудозатраты, стоимость оборудования и проблемы, связанные с автоокислением [144]. Авторы [154] оценили влияние шести механических обработок на характеристики качества реструктурированной говядины. Их результаты показали, что смеси измельченного и нарезанного мяса в сочетании с солью и фосфатом или Na-альгинатом с Са-лактатом приводили к получению реструктурированной ветчины с приемлемыми физическими и сенсорными свойствами. Получение готового продукта, который не только имитирует, но и обладает атрибутами цельнотканевого продукта, является общей целью реструктуризации. Мышечные волокна (пучки волокон) в реструктурированных ветчинных изделиях должны быть сформированы аналогично текстуре и внешнему виду реальной ветчины [155,156].

Размер частиц. Важным фактором, влияющим на структуру реструктурированных продуктов - является размер частиц. Увеличение площади поверхности мяса и как следствие увеличение доступности

миофибриллярных белков для связывания залог успешности последующих операций по придания новой формы изделию [157]. Авторы в работе [158] показали, что толщина мелких обрывков мяса столь же важна, как и их ширина, и это определяет будущую текстуру готового изделия. Однако в работах [159,160] авторы показали, что размер частиц не имеет определяющего значения на сходство реструктурированного изделия с цельной мышцей. Размеры частиц 2,5 и 5,0 мм были исследованы в реструктурированных стейках из говядины исследователями [161], где было показано, что более крупные размеры частиц давали более низкие экспертные оценки желательности текстуры и нежности говяжьих стейков. В то время как в работе [162], указано, что применение больших размеров обрывков (чешуек) мяса северного оленя (1,905 см) и соли давало лучшее качество реструктурированных стейков по сравнению с меньшим размером (1,295 см). В работе [163] указано, что толщина среза мало повлияли на сенсорные свойства фарша, перемешанного от 5 до 10 минут. При этом отмечалась более мягкая консистенция, чем у фарша прошедшего перемешивание от 15 до 20 мин. Исследователи [164] отметили, что размер частиц и время смешивания, оказывают влияние на сенсорные и физические свойства фаршей с низким содержанием жиров, при этом для свиных сосисок, высокая температура и размер частиц влияют на измеренные характеристики больше, чем изменения времени смешивания. Продукты, полученные из пластинок толщиной 2,0 мм, в сравнении с 1,4 мм имели более высокие значения твердости и модуля сдвига. Авторы работы [165] изучали микроструктуру, текстуру и сенсорные свойства предварительно обработанной говядины, смешанной с различными пропорциями грецкого ореха (0, 5, 10, 15%) по отношению к размеру частиц мяса. Они указали, что увеличение количества грецкого ореха соответствовало уменьшению измеренной при помощи ячейки Крамера, силы сцепления, и значения удлинения. Если грецкий орех добавляли в количестве 5 и 15% в грубо измельченное мясо, получали более высокие значения силы сдвига, чем в

случае с мелко измельченным мясом. Сенсорные свойства фаршевой смеси набрали максимум при 10% грецкого ореха в мелко измельчённом мясе и 5% грецкого ореха в грубо измельченном.

Время смешивания. Чтобы оценить влияние времени смешивания на эффект связывания реструктурированного мяса исследователями [146] проведен цикл экспериментов в результате которых показано, что существует значительное линейное увеличение силы связывания при перемешивании в течение 12 минут при температуре 28°C. Для сформированных бифштексов, эффект связывания увеличился, а нежность улучшилась с увеличением времени перемешивания с 8 до 16 мин при 28°C [166]. Тем не менее, результаты, полученные в публикации [167] указывают на то, что жаркое из баранины стало менее нежным и имело более низкие экспертные оценки с повышением времени вакуумного перемешивания при 28°C. Результаты, полученные в исследовании [168] показали, что длительное перемешивание фарша для приготовления сосисок при 28°C привело к более высоким значениям твердости приготовленных сосисок. Исследователи [169] также обнаружили, что дополнительное перемешивание, как правило, увеличивает упругость и жёсткость сосисок, хотя температура перемешивания не была указана. В общем, за последние 20 лет были опубликованы несколько статей, в которых определялось влияние времени смешивания на сенсорные и структурные характеристики реструктурированных мясных продуктов [170-174]. Этими исследованиями экспериментально определены параметры процесса подготовки сырья для реструктурированных продуктов в зависимости от типа исходного сырья (рыба или мясо), температуры, содержания влаги и жира, времени перемешивания, влияние интенсифицирующих процесс факторов, таких как давление, ультразвук и прочее.

Поваренная соль. Соль не только играет важную роль при обработке, но и оказывает значительное влияние на структуру сырья. Влияние соли на

цвет имеет дополнительное значение, поскольку реструктурированные изделия должны имитировать собой цельную структуру. Функционально соль и фосфат помогают извлечь миофибриллярные белки, которые усиливают связывание частиц измельчённого сырья [173]. В сырых реструктурированных говяжьих стейках использование соли связано с обесцвечиванием и прогорклостью [175,176]. Количество соли обычно составляет от 0,5 до 1,0% [177]. Хотя некоторые исследователи указали на отрицательное влияние на функциональные и механические свойства мясных продуктов, уровня соли ниже 2%, однако 1,5% считается минимальным требуемым уровнем соли для исключения чрезмерного снижения функциональных и механических свойств продукта. [178,179]. Результаты исследований [180] показали, что добавление соли на всех уровнях влияет на концентрацию тиобарбитуровой кислоты (ТБА) и ухудшение цвета, но вкус, сочность и текстурные свойства были улучшены. Известно, что повышенное содержание соли напрямую связано с высоким кровяным давлением и другими заболеваниями. По этой причине за последние десятилетия вырос потребительский спрос на сокращение содержания соли, что привело к поиску путей снижения её содержания в реструктурированных мясных продуктах [181]. Этот фактор привёл к поиску замены хлорида натрия доступными технологиями, включающими использование трансклутаминазы (TG), KCl, диетического волокна и казеината в качестве заменителя соли [182].

Фосфаты. Фосфаты усиливают действие соли а её влагосвязывающая способность может быть увеличена при довольно низком содержании соли (около 1,5% NaCl). Исследователи [183] обнаружили, что в реструктурированных продуктах из говяжьего мяса повышается значение усилия сдвига, что происходит по причине увеличения связывания или сплоченности. В работе [184] показано, что добавление фосфатов к стейкам из реструктурированной говядины, содержащих соль, улучшает текстуру без пагубных последствий для цвета. Авторы работы [185] оценили, влияние

различных фосфатов в разных комбинациях, и концентрациях сопутствующих солей. Они обнаружили, что тетранатрийпирофосфат имеет наибольшую эффективность связывания, немного ниже в этой шкале, располагается тетраполифосфат натрия, а затем гексаметафосфат натрия. Это привело их к выводу, что усиление связывающих свойств может быть объяснено ионной концентрацией фосфатов. Триполифосфат натрия также задерживает развитие прогорклости и добавляется на уровне около 0,25% для адекватной экстракции белка. Хотя фосфаты и играют важную роль в повышении водосвязывающей способности и уменьшении осадки при реструктурировании, их чрезмерное количество в рационе может влиять на содержание кальция, железа и магния в человеческом теле, что увеличивает риск развития заболеваний костей [186]. Следовательно, существует тенденция к снижению содержания фосфатов в мясных продуктах [187]. В целом роль соли и фосфатов многократно изучались несколько десятилетий назад, и механизм взаимодействия с мясным белком хорошо изучен, поэтому в последнее время они не привлекают большого внимания.

Соевые белки. В качестве функциональных ингредиентов в реструктурированных продуктах, наиболее широко используются соевые белки [188]. Из-за их превосходных пищевых и функциональных свойств, соевые белки широко исследуются и применяются как заменитель мяса и в качестве добавок к пищевым продуктам с прошлого века. Соевые белки используются в колбасном производстве из-за специфических свойств, которые они могут передать изделию. Их применяют в качестве связующих веществ для увеличения выхода продукта и улучшения его текстуры, они стабильны при нагревании. Они улучшают водопоглощение и связывающие свойства, обладают антиоксидантной активностью так как относятся к изофлавонам. Применяют сою и в качестве заменителя мяса. Исследования [189]. показали, что соевый белок имеет высокий потенциал в качестве производных связующих для реструктурированных рыбных и мясных

продуктов из-за их высокой связывающей способности с мышечными белками. Они с NaHSO

Другие ингредиенты. Помимо упомянутых выше ингредиентов, в качестве связующих или наполнителей используются многочисленные другие вещества, прежде всего белки и полисахариды, которые используются для улучшения функциональных и пищевых качеств реструктурированных рыбных и мясных продуктов. В последние годы это одна из самых важных тенденций в пищевой промышленности. Альгинат, полисахарид, экстрагированный из коричневых водорослей, широко используется в производстве реструктурированных продуктов. К-каррагинан (КС) тоже относится к полисахаридам и также извлекается из морских водорослей. В работе [190] авторами отмечено, что добавление КС в ветчину привело к хорошему связыванию воды, уменьшению потерь и улучшению текстуры. Ферментный препарат Fibrimex как средство для «сшивания» мясного и рыбного сырья является натуральным продуктом и основан на ферментах плазмы крови. Предназначен для «склеивания» как обрезки, так и больших кусков весом 1 кг и более. Может использоваться в жидком виде либо в форме порошка. Используется в том числе, и с сырьём, прошедшим предварительный посол [191,192]. Для увеличения силы связывания применяют так же пшеничный глютен [171], сырой миозин, экстракт 3 образуют хорошие субстраты для трансглутаминазы (ТГ), которая является широко распространенным ферментом в природе. Это позволяет ТГ потенциально быть отличным связующим в реструктурированных рыбных мясных продуктах. В течение последнего десятилетия микробная трансглутаминаза (МТГ) широко используется в производстве реструктурированных продуктов [172,173]. Авторы этих исследований пришли к выводу, что МТГ можно использовать в мясной промышленности для улучшения реологических свойств уменьшая или даже устраняя при этом необходимость в солях. В работе [193] авторы указали, что добавление к мясным кусочкам 0,4% активного фермента ТГ (F XIIIa), 0,2% фосфата и 1%

соли оказало значительное влияние на прочность и на растяжение полученного изделия. Однако добавление ТГ, ухудшало цвет полученного продукта. ТГ также применялась при изготовлении реструктурированного продукта из серебряного карпа [191]. сушими [197], белый яичный порошок, сырой яичный белок, порошки плазмы бройлера, грудки бройлера, мясной порошок, желатин [198], сушеные яблоки, кукурузные крошки, грибы [199], масло рисовых отрубей и волокно [200], грецкий орех [201].

1.4.2 Использование ВД для создания реструктурированных изделий и увеличения сроков их хранения

Основная задача технологии использования высокого давления состоит в том, чтобы получить из белковых и других пищевых веществ полноценную, высоко привлекательную пищу с длительным сроком хранения. Пищевые технологии с использованием высокого давления представляют несомненные удобства покупателям: стерилизованные высоким давлением основные продукты питания сохраняют цвет, запах, консистенцию, структуру, как это наблюдается в продуктах, прошедших тепловую обработку, либо замораживание. Общеизвестно, что морепродукты более подвержены порче, чем другие продукты с содержанием мышечного протеина. Это происходит из-за большего содержания воды, высокого содержания свободных аминокислот и меньшего содержания соединительных тканей в рыбе по сравнению с другими видами мясных продуктов.

Мясо рыбы обладает уникальными физическими и физиологическими свойствами, которые делают его восприимчивой к деградации. Поэтому сохранение качества и безопасности рыбы является императивной задачей в производстве морепродуктов. Из-за ограниченности современных методов производства свежих, без добавления добавок и безопасных морепродуктов, исследование и применение новых физических обработок, таких как высокое давление, может предложить преимущества над привычными методами.

Были проведены многочисленные изучения изменений качества деликатесных видов рыбы и рыбных консервов, тогда как проведено недостаточно исследований применения новых методов повышения сохранности, например такого, как ОВД маломерной рыбы, а также рыбы с тощей и обводненной мышечной тканью. Поэтому настоящее исследование было нацелено на исследование влияния ОВД в диапазоне от 100 до 700 МПа и времени экспозиции до 30 минут на микробиологические показатели и несколько физико-химических параметров, которые могут ограничивать срок годности, как самой рыбы, так и кулинарных изделий из неё. Так же перепроверке подлежало предположение о возможной замене тепловых процессов обработкой ВД для достижения кулинарной готовности товарных изделий из маломерной рыбы, а также рыбы с тощей и обводненной мышечной тканью.

Выводы по разделу 1

Выполненный анализ литературных источников, изучение современного состояния технологий в которых применяется ВД, сравнительное обобщение требований к результатам такой обработки продуктов позволяют отметить следующее.

1. Использование ОВД для стерилизации продуктов питания вообще и гидробионтов в частности имеет потенциал, направленный на удовлетворение требований потребителей, отдающих предпочтение продуктам с минимальными последствиями такой стерилизации.

2. Процесс обеззараживания ВД сокращает микробные нагрузки до того же уровня, что достигается традиционными методами, при этом обеспечивается более высокое качество продуктов.

3. Для широкого внедрения процесса обработки гидробионтов ВД в практику необходимо изучить механизм и кинетику деградации / денатурации / дезактивации, вызванные давлением

4. Нужны исследования по поводу того, что ОВД можно применить для инактивации контаминирующей микрофлоры рыбы и товарной продукции из неё при единовременном переводе их в другое физическое состояние.

5. Многочисленные исследования посвящены в основном определению параметров процесса обработки экзотических и деликатесных продуктов, а традиционные для обычных потребителей продукты, которые имеют широкий рынок потребления, практически остались за пределами внимания исследователей в этой области.

6. Кинетика дезактивации, возникающей при обработке ВД, в некоторых случаях отличается от кинетики обработки температурой, поэтому этот факт потребует экспериментальной проверки для того чтобы обеспечить безопасность обработанного продукта.

7. Представляется интересным провести исследования по определению режимов процесса реструктуризации с целью создания ветчинных изделий и колбас из мяса маломерной рыбы, а также рыбы с тощей и обводненной мышечной тканью.

РАЗДЕЛ 2

МЕТОДИКО-АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

В этом разделе приведена программа аналитических и экспериментальных исследований, дана характеристика предметов исследований, приведены описания методов исследований свойств изучаемых продуктов, и математической обработки экспериментальных данных.

Теоретические и экспериментальные исследования по теме диссертации выполнены в Донецком национальном университете экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского на базе проблемной лаборатории «Использование высокого давления в пищевых технологиях» кафедры общепромышленных дисциплин. В некоторых случаях использовалась научно-исследовательская база лабораторий кафедры мяса и мясопродуктов ГОУ ВО ЛНР Луганский государственный аграрный университет. Исследование химического состава исследуемых продуктов и сырья, а также микробиологические и оптические исследования проводились на базе лабораторий кафедры физической химии Донецкого национального университета, Донецкого института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецкого физико-технического института имени А. Галкина. При выполнении работы использовался комплекс общепринятых и специальных физических, химических, биохимических, физико-химических, микробиологических, математических методов, адаптированных для использования с пищевыми продуктами и продуктами, полученными в результате воздействия высокого давления.

2.1 Методологические подходы и организация проведения исследований

При выполнении диссертационной работы реализован поэтапный механизм решения проблемы, предполагающий подчинение единой цели

взаимозависимых слагаемых - теоретического анализа и экспериментального этапа оценки эффективности - положенных в основу программы аналитических и экспериментальных исследований (рисунок 2.1).

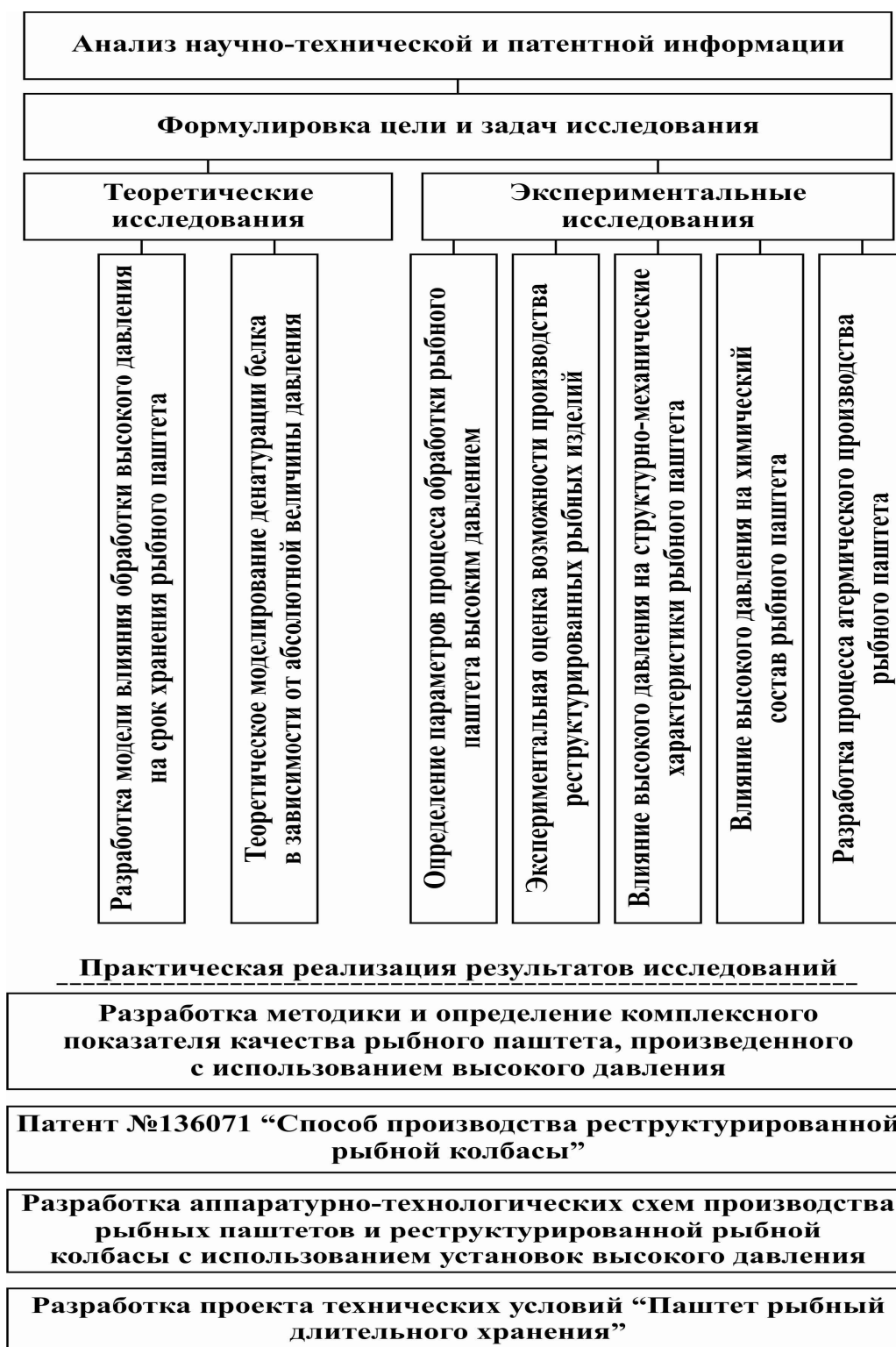


Рис.2.1. Программно-целевая модель исследований

2.2 Предметы и методы исследований

Предметами исследований в представленной диссертационной работе были мясо маломерной рыбы, а также рыбы с тощей и обводненной мышечной тканью, фарш из этих видов рыбы. Исследованию подлежали в основном рыбы Азово-Черноморского бассейна хамса, шпрот (килька) и ставрида. Так же на разных этапах исследований применялось филе судака, синца, бычка - кругляка и фарш, из них подвергнутый воздействию высокого давления при различных сочетаниях величины давления, температуры и времени экспозиции.

В работе использовались общепринятые, стандартные и оригинальные методы исследований, которые обеспечили выполнение поставленных задач. По назначению и сути методы исследований следующие: методы исследования микробиологического, химического и биохимического состава, методы исследования физико-химических показателей, спектрографические методы изучения состава продуктов. Характеристика общепринятых в химико-технологическом процессе методов исследований приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Методы исследований используемые при выполнении работы

Показатель	Метод исследований, или прибор	Нормативный документ	Источник литературы
1	2	3	4
Отбор проб		ГОСТ31339-2006. Рыба, нерыбные объекты и продукция из них. Правила приемки и методы отбора проб.	[202]
Подготовка проб		ГОСТ 7636 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа.	[203]

1	2	3	4
Органолептическая оценка	Описательный качественный. Метод профильного анализа	ГОСТ 7631-2008. Рыба, нерыбные объекты и продукция из них. Методы определения органолептических и физических показателей. ГОСТ ISO 3972-2014 Органолептический анализ. Методология. Метод исследования вкусовой чувствительности; ГОСТ ISO 5496-2014 Органолептический анализ. Методология. Обучение испытателей обнаружению и распознаванию запахов; ГОСТ ISO 11037-2013 Органолептический анализ. Руководство по оценке цвета пищевых продуктов.	[204-207]
Определение размеров и веса	Линейки измерительные металлические, весы лабораторные	ГОСТ 1368-2003 Рыба. Длина и масса.	[208]
Определение общей кислотности		ГОСТ 27082 89. Консервы и пресервы из рыбы. Метод определения общей кислотности.	[209]
Определение содержания поваренной соли.		ГОСТ 27207 87. Консервы и пресервы из рыбы и морепродуктов. Метод определения поваренной соли.	[210]
Подготовка нормативной документации		ГОСТ 30054-2003 "Консервы, пресервы из рыбы и морепродуктов. Термины и определения". Взамен ГОСТ 30054-93; введ. 01.01.05. - М.: Изд- во стандартов	[211]
Определение сухих веществ		ГОСТ 26808 86. Консервы из рыбы и морепродуктов. Методы определения сухих веществ.	[212]

1	2	3	4
Безопасность, пищевая ценность		Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН 2.3.2.1078 01.	[213]
Определение срока годности и условий хранения		Гигиенические требования к срокам годности и условиям хранения пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1324 03.	[214]
Микробиологические исследования		ГОСТ Р 51446-99. Общие правила микробиологических исследований. Продукты пищевые. ГОСТ 26668-85 Продукты пищевые и вкусовые. Методы отбора проб для микробиологических анализов ГОСТ 26669-85 Продукты пищевые и вкусовые. Подготовка проб для микробиологических анализов ИСО 6887-83 Микробиология. Общее руководство по приготовлению разбавлений для микробиологического исследования. ГОСТ 10444.11-2013 Микробиология пищевых продуктов и кормов для животных. Методы выявления и подсчета количества мезофильных молочнокислых микроорганизмов. ГОСТ 10444.15-94 Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов. ГОСТ 31747-2012 Продукты пищевые. Методы выявления	[215-222]

1	2	3	4
		и определения количества бактерий группы кишечных палочек (колиформных бактерий). ГОСТ 30726-2001 Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества бактерий вида <i>Escherichia coli</i>	
Определение остаточной активности кислой фосфотазы	Фотометрический способ	ГОСТ 23231-2016 Изделия колбасные вареные и продукты из мяса вареные. Метод определения остаточной активности кислой фосфатазы.	[223]
Структурно-механические(реологические) характеристики	Ротационный вискозиметр Rheotest RN4.1		

2.2.1 Адаптация экспериментального метода исследования микробиологических показателей

Исследования микробиологических показателей мяса рыбы и полученного из него фарша проводились в сертифицированной производственной лаборатории ООО «Луганский мясокомбинат» и лаборатории Донецкой ГорСЭС. К месту контроля образцы доставлялись в термоконтейнерах, что гарантировало их микробиальную стабильность.

Для получения фарша рыбу очищали от чешуи, разделявали, отделяли мышечную ткань от кожи и костей, измельчали с помощью электрической мясорубки с диаметром отверстий решетки 2 мм и тщательно перемешивали. Образцы паштета для проведения исследований упаковывались в поливинилиденхлоридную пленку «Повиден» (ТУ 6-01-1086-82) с помощью вакуумного шприцевания, при этом длина опытных образцов не превышала 90 мм, а диаметр 35 мм. Далее упакованные образцы подвергались воздействию ВД в диапазоне давлений от 100 до 700 МПа, с различными значениями

времени обработки. Обработка высоким давлением рыбного фарша и паштета осуществлялась на экспериментальной установке высокого давления (УВД), разработанной и изготовленной в Донецком национальном университете экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского [224].

УВД предназначена для исследования влияния высокого давления (до 1000 МПа) при температурах от -20°C до $+80^{\circ}\text{C}$ на пищевые продукты, медицинские препараты, биологические объекты и т.п. На рисунке 2.2 представлена общий вид экспериментально измерительного комплекса.

В качестве рабочей среды использовалась жидкость ПЭС-3, нейтральная к исследуемым объектам, обладающая необходимой гидростатичностью, высоким электросопротивлением, не вызывающая коррозии камеры высокого давления, экологически безопасная.

В процессе обработки фарша ВД осуществлялась непрерывная регистрация и документирование параметров давления, температуры и времени выдержки.



Рис. 2.2. Общий вид экспериментально измерительного комплекса

Обработка исследуемых образцов на установке ВД состояла из следующих этапов:

1. Подготавливали камеру к созданию давления:

1.1. Наполняли камеру жидкостью ПЭС-3 на 1/4 часть высоты рабочего объема камеры высокого давления;

1.2. Устанавливали исследуемый образец;

1.3. Добавляли рабочую жидкость, не доливая 25÷30 мм до верхней кромки камеры. Удаляли пузырьки воздуха, если они присутствовали;

1.4. Визуально убеждались в отсутствии механических включений на поршне, устанавливали его в центральное отверстие камеры и опускали направляющую втулку до упора.

2. Подключали ПК:

2.1. Запускали программу регистрации параметров эксперимента: p – давления, t – температуры, τ – время выдержки;

2.2. Подготавливали блоки подготовки данных, а именно: АЦП и блок преобразователей;

2.3. Подключали окно графической регистрации экспериментальных технологических параметров;

2.4. Подключали опцию записи данных регистрации в файл;

3. С помощью насоса поднимали рабочее давление в камере согласно градуировке пресса и фиксировали давление.

4. Разгружали камеру в обратном порядке.

5. Контроль, регистрация и документирование исследуемых параметров в процессе обработки велись непрерывно с помощью цифрового аналогового преобразователя с выводом информации на ПК с одновременным созданием файла текущего эксперимента.

2.2.2 Методика проведения микробиологических исследований

Экспериментальные образцы после снятия давления в камере тщательно обмывались, сушились и после этого в термоконтейнере доставлялись в лабораторию для проведения микробиологических исследований. Для исключения случайного микробиального обсеменения отдельных экспериментальных образцов, в качестве объекта для проведения микробиологических исследований использовалась объединенная проба.

Объединенную пробу исследуемого рыбного фарша или паштета, обработанного ВД, составляли из точечных проб, как описано ниже.

Образец в оболочке помещали в эмалированную ёмкость, тщательно протирали ватным тампоном, смоченным этиловым спиртом, и дважды обжигали над пламенем (спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ 18300-87). Затем капсулу с образцом разрезали продольно стерильным (фламбированным) ножом или скальпелем на две половинки, не рассекая оболочку противоположной стороны. Пробу отбирали из нескольких участков центральной части и из-под оболочки обеих половинок капсулы, которую помещали в предварительно взвешенную стерильную чашку Петри. Из объединенной пробы каждого образца брали в стерильную посуду навеску массой 20 г с погрешностью, не превышающей 0,1 г. Навеску помещали в стерильную колбу гомогенизатора для приготовления испытуемой взвеси. Для этого в колбу добавляли раствор 1 г/дм³ мясо-пептонной воды или стерильного физиологического раствора в четырехкратном количестве и гомогенизировали в электрическом смесителе; вначале измельчали материал на кусочки замедленной скоростью вращения ножей, затем при 15000-20000 об/мин в течение 2,5 мин. Для посевов на питательные среды стерильной градуированной пипеткой отбирали взвесь после 15 мин выдержки при комнатной температуре. 1 см³ приготовленной испытуемой взвеси содержал 0,2 г продукта.

Общее количество микробов в 1 г продукта определяли по методике, сущность которой заключается в определении количества микробов в 1 г продукта [216-222]. Данная методика основана на способности мезофильных аэробов и факультативных анаэробов расти на питательном агаре при температуре $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$ с образованием колоний, видимых при пятикратном увеличении.

2.3 Экспериментальное определение параметров процесса асептической обработки рыбного паштета с использованием ВД

С целью определения интервалов варьирования параметров эксперимента, была проведена предварительная серия экспериментальных исследований. В ходе экспериментов изменяли параметры обработки паштета: давление в интервале от 100 до 700 МПа, время выдержки - от 5 до 35 минут.

Обработанные и контрольные образцы хранились в стандартных для этого вида продукта условиях ($3-7^\circ\text{C}$) (ТУ 10.20.25-957-37676459-2019).

В таблице 2.2 представлены параметры обработки рыбного паштета для исследования влияния ВД на микробиологические показатели при постоянных температуре и экспозиции.

Таблица 2.2.

Параметры обработки рыбного паштета ВД

№ опыта	Температура, $^\circ\text{C}$	Давление, МПа	Время выдержки, мин
1	20	100	35
2	20	200	35
3	20	300	35
4	20	400	35
5	20	500	35
6	20	600	35
7	20	700	35
8	20	Не обрабатывался (контроль)	

Общие результаты проведенных микробиологических исследований будут представлены в третьем разделе.

2.4 Методика определения остаточной активности кислой фосфатазы

Метод основан на фотометрическом определении в продукте интенсивности развивающейся окраски, зависящей от остаточной активности кислой фосфатазы, выраженной массовой долей фенола. Отбор проб проводился по ГОСТ 31339-2006 [202]. Подготовка и проведение исследований по определению количества остаточной кислой фосфатазы были проведены согласно ГОСТ 23231-2016 [223].

2.4.1 Проведение испытания

От объединенной пробы, подготовленной к испытанию, брали 2 навески массой по 1 г (результат взвешивания записывали до третьего десятичного знака) и переносили в две пробирки (одна – контрольная, другая – опытная).

В пробирки вносили по 10 см³ нитратного буфера pH 6,5, тщательно перемешивали стеклянной палочкой и настаивали в течение 20 мин при комнатной температуре, периодически перемешивая.

В контрольную пробирку добавляли 5 см³ (концентрация 200 г/дм³) раствора трихлоруксусной кислоты, перемешивали и добавляли 5 см³ (концентрация 2 г/дм³) раствора динатриевой соли фенилфосфорной кислоты, выдерживали 10 мин и фильтровали.

В опытную пробирку добавляли 5 см³ (концентрация 2 г/дм³) раствора динатриевой соли фенилфосфорной кислоты и помещали в ультратермостат при температуре (39±1)°C на 1 ч, затем добавляли 5 см³ (концентрация 200 г/дм³) раствора трихлоруксусной кислоты, выдерживали 10 мин и фильтровали. Для проведения цветной реакции из контрольной и опытной пробирок отбирали по

2,5 см³ безбелкового фильтрата. Массовую долю фенола определяли по градуировочному графику.

2.4.2 Обработка результатов

Массовую долю фенола (X) в процентах вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 20 \cdot 100}{m \cdot 2,5 \cdot 10^6} \quad (2.1)$$

где m_1 – масса фенола в опытной пробирке, найденная по градуировочному графику, мкг;

m_2 – масса фенола в контрольной пробирке, найденная по градуировочному графику, мкг;

m – масса анализируемой пробы, г;

10^6 – коэффициент пересчета в граммы;

20 – разведение, см³;

2,5 – объем фильтрата, отобранный для цветной реакции, см³.

Вычисление проводили до четвертого десятичного знака. За окончательный результат испытания принимали среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не превышало 10% по отношению к среднему арифметическому. Окончательный результат определяли до третьего десятичного знака. В таблице 2.3 представлены параметры обработки рыбного паштета для исследования влияния ВД на степень инактивации кислой фосфатазы.

Таблица 2.3

Параметры обработки рыбного паштета ВД

№ образца	Давление, МПа	Время выдержки, мин
1	100	20
2	200	20
3	300	20
4	400	20
5	500	20
6	600	20
7	700	20
8	Не обрабатывался	

2.5 Экспериментальные методики определения влияние ОВД на оптические свойства белков рыбного фарша

В функционировании различных биологических систем чрезвычайно важную роль играют динамические и статические свойства оптически анизотропных макромолекул белков. Динамические параметры молекул белков, к которым относятся трансляционные движения, временные корреляции и процессы переноса определяются статическими характеристиками молекул, такими, как поверхностный заряд, молекулярная масса, форма молекул и характер межмолекулярного взаимодействия. Водные растворы макромолекул белков являются уникальными объектами для исследования при помощи оптических методов. Статические параметры макромолекул можно эффективно определять с помощью метода рэлеевского рассеяния света.

В результате взаимодействия поверхностных групп молекулы белка с водой изменяется тензор электронной поляризуемости и, соответственно, интерес представляют и поляризационные исследования молекулы белка. В работе [225] показано, что поляризационные характеристики молекул альбумина, гамма-глобулина и фибриногена в водных растворах существенно зависят от поверхностного заряда макромолекулы белка.

Поверхностный заряд молекулы определяется концентрацией свободных ионов водорода в растворе и может достигать нулевого значения.

Патологические процессы в живых организмах сопровождаются изменениями ряда молекулярных параметров в клетках, тканях и сыворотке крови. Поэтому исследование поведения белковых макромолекул в растворах является очень важным для понимания процессов, происходящих в живых организмах. Для их изучения оптические методы исследования, в том числе методы статического и динамического рассеяния света и методы непосредственной визуализации размеров и форм макромолекул и их агрегатов, являются достаточно эффективными и, что очень важно, неразрушающими и неинвазивными.

Влияния внешних факторов на белки, как на основные составные элементы живой природы, представляет собой одну из наиболее актуальных проблем таких областей знаний, как биологическая физика, пищевая промышленность, медицина и экология. Под действием внешнего гидростатического давления изменяются такие параметры белковых молекул, как объем, площадь поверхности, суммарный поверхностный заряд, оптическая анизотропия, тензор поляризуемости, могут значительно изменяться коэффициенты межмолекулярного взаимодействия, трансляционной и вращательной диффузии.

2.6 Оптические методы исследования биологических светорассеивающих сред

2.6.1 Метод рассеяния света

Оптические методы по сравнению с иными физическими методами являются уникальным инструментом исследования во многих областях человеческого знания. В биологических исследованиях они занимают особое место, так как позволяют изучать разнообразные биологические объекты *in vivo*. Детальное изучение свойств рассеянного света позволяет получить

сведения о структуре макромолекул белков и их соединений в биологических системах, о природе сил межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия, а также производить качественный и количественный анализ различных конгломератов живых и растительных клеток. Как правило, в экспериментах по статическому рассеянию света наблюдается усредненная по времени интенсивность рассеянного излучения суспензией или коллоидным раствором. Анализ угловых и концентрационных зависимостей позволяет получить информацию о размерах рассеивающих центров, их молекулярной массе и коэффициенте межмолекулярного взаимодействия.

При прохождении линейной плоско-поляризованной волны через рассеивающий объем макромолекулы белка, амплитуда поля рассеянной волны может быть записана следующим образом:

$$E = \sum_i A_i(t) \exp(iqr_i(t)) \exp(-i\omega_0 t), \quad (2.2)$$

где вектор $|q| = |k_0 - k_s| = 2|k_0| \sin \frac{\Theta}{2} = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin \frac{\Theta}{2}$, $|k_0| = |k_s|$ – волновые векторы падающего и рассеянного света соответственно, Θ – угол рассеяния, n_0 – показатель преломления среды.

При изменении структуры i -ой рассеивающей частицы или ее ориентации (в случае анизотропной частицы) амплитуда рассеяния A_j будет изменяться со временем. Средняя интенсивность рассеяния может быть записана в виде:

$$I_s = \langle |E_s|^2 \rangle = \langle E_i E_j A_i A_j \exp(iq(r_i - r_j)) \rangle \quad (2.3)$$

Без учета рассеяния на флуктуациях плотности и концентрации растворителя, рассеянный световой сигнал можно считать стационарным

гауссовым случайным процессом с не коррелированными положениями изотропных рассеивающих центров в рассеивающей системе. Тогда характер рассеяния будет зависеть от соотношения между длиной световой волны λ и размерами рассеивающей частицы. Если линейные размеры рассеивающей частицы $l \leq \frac{\lambda}{20}$, то имеет место релеевское рассеяние света.

В случае неизотропных молекул наблюдается рассеяние света на флуктуациях анизотропии. Величина поляризации характеризуется тензором 2-го ранга, которому соответствует эллипсоид поляризуемости [226-228], при этом компоненты индуцированного дипольного момента определяются соотношением:

$$P_i = a_{ix}E_x + a_{iy}E_y + a_{iz}E_z. \quad (2.4)$$

Форма эллипсоида поляризуемости отражает структуру электронных оболочек молекулы, анизотропия поляризуемости которой определяется выражением:

$$Y^2 = \frac{1}{2}[(a_{xx} - a_{yy})^2 + (a_{yy} - a_{zz})^2 + (a_{zz} - a_{xx})^2]. \quad (2.5)$$

Для молекул, имеющих форму с высокой симметрией, $Y=0$ и эллипсоид поляризуемости представляет собой сферу. Если падающая волна поляризована, то анизотропия рассеивающих центров практически приводит к деполяризации рассеянного излучения.

В случае неполяризованного падающего излучения суммарную интенсивность рассеянного света можно привести к виду:

$$I = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4 r^2} \alpha^2 N_0 \Omega I_0 P(\Theta), \quad P(\Theta) = \frac{1}{2}(1 + \cos(\Theta)), \quad (2.6)$$

где λ_0 и I_0 – длина и интенсивность падающей волны, r и Θ – расстояние и угол до точки наблюдения, N_0 – число молекул в элементе объема Ω .

Обычно удобнее пользоваться приведенной интенсивностью рассеяния R_Θ , которая называется рэлеевским коэффициентом рассеяния:

$$R_\Theta = \frac{I r^2}{I_0 \Omega} = \frac{16\pi^2}{\lambda_0^4} \alpha^2 N_0 P(\Theta). \quad (2.7)$$

Связь между концентрацией рассеивающих центров c и рэлеевским коэффициентом рассеяния R_Θ выражается уравнением рассеяния:

$$R_\Theta = c H M P(\Theta), \quad H = \frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{d_n}{d_c} \right)^2 \quad (2.8)$$

где M – молекулярная масса растворенного вещества, H – оптическая постоянная раствора, $\frac{d_n}{d_c}$ – инкремент показателя преломления раствора, n_0 – показатель преломления растворителя.

В общем случае функция $P(\Theta)$ определяется поляризацией световых волн, размерами, формой и анизотропией рассеивающих молекул. Для неполяризованного падающего света $P(0^\circ) = 1$ и $P(90^\circ) = \frac{1}{2}$, и $P(\Theta) = 1$ – для поляризованного.

Наибольший интерес представляет рэлеевский коэффициент рассеяния R_Θ при $\Theta = 90^\circ$. Более общее выражение для $R_{\Theta=90^\circ}$ было получено Эйнштейном на основе термодинамических соображений [229], а затем и Дебаем [230,231]:

$$R_{\Theta} = \frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \frac{1}{RT} \frac{\partial \Pi}{\partial c} \left(\frac{d_n}{d_c} \right)^2, \quad (2.9)$$

где Π - осмотическое давление раствора. Зависимость R_{Θ} от $\frac{\partial \Pi}{\partial c}$ отвечает препятствию разности осмотических давлений в соседних областях развитию флуктуаций концентрации в растворе.

Когда в растворе скомпенсированы межмолекулярные взаимодействия, то такой раствор является идеальным, для которого выполняется закон Вант-Гоффа:

$$\Pi = \frac{cRT}{M}. \quad (2.10)$$

С учетом закона Вант-Гоффа (2.10) уравнение рассеяния (2.8) сводится к выражению для рэлеевского коэффициента рассеяния (2.7).

Осмотическое давление раствора как функцию концентрации можно представить в виде степенного ряда:

$$\Pi = RT(Ac + Bc^2 + \dots), \quad (2.11)$$

где A , B и т.д. – вириальные коэффициенты раствора $A = \frac{1}{M}$. Значение второго вириального коэффициента B обуславливается величиной $M = \left(\frac{cHK}{R_{90}} \right)_{c \rightarrow 0}^{-1}$ (здесь K – фактор Кабана, учитывающий рассеяние на флуктуациях анизотропии), полидисперсностью, разветвленностью и гибкостью макромолекул в системы. Второй вириальный коэффициент B может служить мерой отклонения осмотических свойств реального раствора от идеального в результате "разбухания" макромолекул в клубки,

обусловленного осмосом растворителя и предполагающий изменение конформаций макромолекул, т.е. их переход в новые энергетические состояния. Однако в большинстве полимерных растворов сказывается влияние межмолекулярных взаимодействий.

Для определения молекулярной массы и структуры макромолекул белка рыбного фарша, необходимо измерить интенсивность рассеянного света под разными углами Θ и для разных концентраций $c \neq 0$ а полученные результаты измерений экстраполировать к случаю, когда $c=0$.

2.6.2 Метод поглощения света

Уменьшение интенсивности электромагнитного излучения, проходящего через поглощающий прозрачный раствор, зависит от концентрации и электронного состава атомов и молекул растворенного вещества, длины волны падающего излучения, толщины слоя и таких внешних физических параметров, как температура и давление. Для количественного описания процесса уменьшения интенсивности прошедшего излучения используют закон Бугера – Ламберта – Бера, который связывает толщину слоя раствора l , через который проходит поток излучения, концентрацию поглощающих атомов и молекул в растворе c с интенсивностями падающего I_0 и прошедшего I излучений.

Для монохроматического излучения законы Бугера – Ламберта – Бера в дифференциальной форме имеет вид:

$$-dI = k \cdot c \cdot I_0 \cdot dx, \quad (2.12)$$

где k – коэффициент поглощения, который характеризует способность раствора уменьшать интенсивность прошедшего излучения в результате поглощения растворенных атомов и молекул, c – концентрация

поглощающих атомов и молекул в растворе, $-dI$ – величина, на которую уменьшается (знак «минус» перед dI) интенсивность излучения, при его прохождении в растворе пути длиной dx , I_0 – интенсивность падающего излучения.

Интегрирование уравнения (2.12) в пределах от I_0 до I и от $x = 0$ до $x = l$ дает выражение для оптической плотности D :

$$D = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = k \cdot c \cdot l, \quad (2.13)$$

которая является мерой уменьшения интенсивности излучения при его поглощении раствором.

2.6.3 Метод ослабления света

Когда исследуемая система представляет собой поглощающий и рассеивающий раствор, например, поглощающие суспензии и коллоиды, то уменьшение интенсивности излучения при его прохождении через такой раствор, зависит от тех же параметров, что и в методе поглощения света, однако, при этом учитывается еще и уменьшение интенсивности излучения за счет его рассеивания на рассеивающих центрах в растворе.

В этом случае закон Бугера – Ламберта – Бэра в дифференциальной форме принимает вид:

$$-dI = \varepsilon \cdot c \cdot I_0 \cdot dx, \quad (2.14)$$

где $\varepsilon = k + r$ – коэффициент ослабления (экстинкции), который характеризует способность рассеивающего и поглощающего раствора уменьшать интенсивность прошедшего излучения в результате поглощения

(коэффициент поглощения k) и рассеивания (коэффициент рассеивания r), c – сумма концентрации поглощающих атомов и молекул в растворе c_k и концентрации рассеивающих центров c_r .

2.7 Рыбный фарш как объект применения оптических методов исследований влияния ОВД на белок

Рыбный фарш представляет собой изотропную взвесь слабо окрашенных и слабо рассеивающих полидисперсных несвязанных частиц разрушенной мышечной ткани (дисперсная фаза) в межклеточной прозрачной жидкости (дисперсионная среда). Данная система имеет чрезвычайно сложную структуру. Основными белками мышечной ткани рыб являются миофибриллярные и саркоплазматические белки. Миофибриллярные белки составляют от 65 до 80 % общего содержания белков и состоят в основном из сократительных белков (актина и миозина), а также из регуляторных, эластичных и некоторых других второстепенных белков. Известно [232], что наиболее значительное поглощение белков находится в ультрафиолетовой области в диапазоне длин волн от 180 до 310 нм, что определяет слабую окраску рыбного фарша в видимом спектральном диапазоне. Причиной слабого светорассеяния тонкого плоскопараллельного слоя рыбного фарша является различие показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды. Под действием повышения температуры макромолекулы белков денатурируют, в результате чего происходит перестройка и разрушение их нековалентных и ионных связей четвертичной и третичной структур. После денатурации белков рыбный фарш становится белым и непрозрачным. Поскольку при денатурации белков изменяются оптические свойства рыбного фарша, то становится возможным экспериментальное исследование денатурации белков высоким гидростатическим давлением с использованием метода ослабления света.

2.7.1 Исследование методом ослабления света денатурации белков ВД

В основе метода ослабления светового потока при его прохождении через рассеивающую и поглощающую систему лежит уравнение (2.14). Рассмотренные выше характеристики рыбного фарша позволяют в первом приближении принять, что в видимом спектральном диапазоне исследуемый образец практически не поглощает свет, т.е. коэффициент поглощения принимаем равным нулю $k \approx 0$ и считаем, что ослабление светового потока происходит только за счет процессов светорассеяния, т.е. коэффициент ослабления $\varepsilon \equiv r$. Для корректного применения этого метода требуется выполнение двух необходимых условий: отсутствие в образце поглощения и вторичного светорассеяния. Выполнение первого условия достигается выбором длины волны в видимой области спектра, где образец не поглощает свет.

Поскольку цвет рыбного фарша после денатурации белков является белым, т.е. не имеет интенсивных полос поглощения, то можно выбрать длину волны $\lambda = 555 \text{ нм}$. Для уменьшения влияния многократного рассеяния света, использовали тонкий плоскопараллельный слой толщиной $l = 0.2 \text{ мм}$, который формировали при помощи круглого металлического кольца такой же толщины между пластинами скотча. Подготовленный к измерениям образец рыбного фарша располагали в кювете жидкостной оптической камеры высокого давления (ОКВД) так, чтобы поток излучения падал на образец нормально (перпендикулярно плоскости слоя рыбного фарша). При помощи автоматизированной установки высокого давления (АУВД) [233] проводили гидростатическое сжатие рабочей жидкости с образцом в ОКВД. Давление, действующее на образец при сжатии рабочей жидкости и комнатной температуре 300 К, повышали в диапазоне от атмосферного до 1000 МПа. В одном эксперименте скорость повышения

давления составляла $\approx 17 \frac{\text{МПа}}{\text{сек}}$, а во втором $\approx 3 \frac{\text{МПа}}{\text{сек}}$. При достижении 1000 МПа, давление в течение 30 сек понижалось до атмосферного. Интенсивности падающего и прошедшего через образец излучения на длине волны $\lambda = 555 \text{ нм}$, регистрировали на модернизированном спектрографе PGS-2 с ФЭУ-118. Интенсивность прошедшего излучения нормировали на интенсивность падающего. Текущее время эксперимента, давление, действующее на образец и интенсивность излучения, прошедшего через образец, документировалось в режиме реального времени автоматически. Зависимость интенсивности излучения, прошедшего через образец при его сжатии со скоростью ≈ 17 (1) и $\approx 3 \frac{\text{МПа}}{\text{сек}}$ (2) при температуре 300 К, приведена на рис. 2.3.

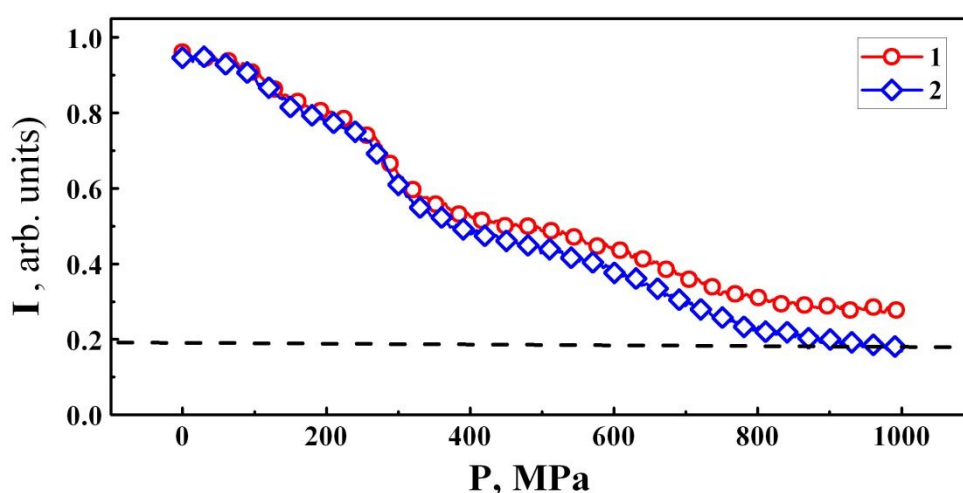


Рис.2.3. Зависимость интенсивности излучения, прошедшего через образец при его сжатии со скоростью ≈ 17 (1) и $\approx 3 \frac{\text{МПа}}{\text{сек}}$ (2) при температуре 300 К. Штриховая линия соответствует интенсивности излучения, прошедшего через слой термически обработанного рыбного фарша.

Как видно на рис. 2.3, с повышением давления интенсивность прошедшего света немонотонно уменьшается. При давлениях около 150, 300 и 650 МПа кривые имеют хорошо заметные широкие полосы ослабления интенсивности прошедшего света, что означает появление в образце центров рассеяния, отражающих процесс денатурации макромолекул белков в

рыбном фарше под действием приложенного гидростатического давления. С большой долей вероятности можно предположить, что наблюдаемые полосы ослабления интенсивности связаны с процессами денатурации различных типов белков с разным функциональным предназначением, содержащихся в мышечной ткани судака.

Зависимости $I(P)$, измеренные за разное время в двух экспериментах, зависящих от скорости повышения гидростатического давления, показывают влияние длительности действия гидростатического давления на количество денатурированных макромолекул белка. Данный экспериментальный факт, вероятно, связан с проявлением упругого молекулярного трения в объемном остове мышечных волокон рыбного фарша при его гидростатическом сжатии за время проведения эксперимента. Так, в результате упругого молекулярного трения за время проведения эксперимента, равного ≈ 60 сек при сжатии образца со скоростью $\approx 17 \frac{\text{МПа}}{\text{сек}}$, денатурирует макромолекул белка на ≈ 10 % меньше, чем за время эксперимента, равного ≈ 335 сек при сжатии образца со скоростью $\approx 3 \frac{\text{МПа}}{\text{сек}}$.

2.8 Статистическая обработка экспериментальных данных

Для объективной оценки степени вероятности полученных данных проводили математическую обработку результатов исследований [234,235]. Оценка ошибки экспериментальных данных и измеряемых величин осуществлялась по методике [236]. При сопоставлении результатов экспериментальных данных учитывали стандартные погрешности эксперимента (коэффициент вариации). При этом проводили не меньше пяти параллельных опытов, из которых находили среднеарифметическое и среднеквадратичное отклонения [237].

Надёжность полученных результатов определяли при помощи коэффициентов Стьюдента t_{ST} для принятого уровня зависимости $P = 0,05$ и отвечающего $n-1$ числу степеней свободы. С целью прогнозирования состояния исследуемых систем в условиях оптимизации их параметров использовали математическое моделирование [238,239], в частности корреляционно-регрессионный анализ, что позволило не только интерполировать экспериментальные данные, но и экстраполировать их на более широкий диапазон исследуемых параметров.

2.7 Программы и компьютерные технологии, используемые при проведении исследований

В диссертационной работе использовались такие компьютерные технологии: пакет MsOffice версий 2005, 2007, 2010, специальный пакет для математической обработки результатов исследований MathCad, программа COMSOL Мультифизика 3.4. на основе метода конечных элементов (FEM), Коммерческое программное обеспечение ANSYS ICEM CFD (версия с 5.0 по 11.0). Поиск информации и обмен ею осуществляли с помощью Internet Explorer 6.0 в глобальной сети Internet.

Выводы по разделу 2

Результаты теоретических и экспериментальных исследований по поводу создания адаптированных экспериментальных методик и подбора соответствующего экспериментального и измерительного оборудования, позволяют сделать следующие выводы.

1. Определены интеграционные связи, которые нашли отражение в программе теоретических и экспериментальных исследований для изучения процесса обработки рыбы и товарной продукции из неё высоким давлением.

2. Определенные предметы и материалы исследований - мясо маломерной рыбы, а также рыбы с тощей и обводненной мышечной тканью, фарш из этих видов рыбы.

3. Определены и адаптированы к задачам исследований методики экспериментальных исследований физико-химических, микробиологических, структурно-механических, органолептических показателей обрабатываемых продуктов, планирования эксперимента и математической обработки полученных экспериментальных данных с использованием вычислительной техники.

4. Рассмотрены и применены оптические методы определения степени денатурации белка рыбного фарша ВД с помощью которых установлено, что с повышением давления интенсивность прошедшего света немонотонно уменьшается, при этом, экспериментальные графики зависимости $I(P)$ показывают наличие широких полос ослабления интенсивности прошедшего через образец излучения, расположенных при давлениях около 150, 300 и 650 МПа. Наблюдаемые полосы ослабления связаны с возникновением рассеивающих центров, образованных в результате денатурации макромолекул белков различного типа с разным функциональным предназначением, содержащихся в мышечной ткани судака.

5. Установлено, что длительность действия гидростатического давления оказывает влияние на процессы денатурации макромолекул белка, что, вероятно, обусловлено проявлением упругого молекулярного трения в объемном остове мышечных волокон рыбного фарша при его гидростатическом сжатии за различное время. В результате чего за время, равное $\approx 60 \text{ сек}$ при сжатии образца со скоростью $\approx 17 \frac{\text{МПа}}{\text{сек}}$, денатурирует макромолекул белка на $\approx 10 \%$ меньше, чем за время, равное $\approx 335 \text{ сек}$ при сжатии образца со скоростью $\approx 3 \frac{\text{МПа}}{\text{сек}}$.

РАЗДЕЛ 3

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОВД НА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РЫБНОГО ФАРША

Эффекты, вызванные давлением в компонентах пищевых продуктов, могут быть изучены только экспериментальным путём в лабораториях при наличии специализированных исследовательских установок, измерительных комплексов, специфических и адаптированных экспериментальных методик. В этом разделе мы уделим внимание анализу и интерпретации результатов экспериментальных исследований микробиологических показателей рыбного фарша, полученных на установках, и по методикам, описанным в Разделе 2.

3.1 Основные положения и формулирование задач микробиологических исследований

В настоящее время нет единой, чёткой теории, позволяющей с высокой достоверностью говорить о механизмах гибели микроорганизмов под действием ВД. Повреждения, наносимые микроорганизмам, имеют скрытый характер, их практически невозможно обнаружить современными методами микроскопических исследований. Обзор, приведенный в Разделе 1, свидетельствует, что гидростатическое давление является потенциальным дезинфицирующим фактором. Поэтому в рамках этого подраздела экспериментальным путём определены режимы обеззараживающей обработки рыбного фарша, который был выбран нами в качестве объекта исследований.

В основе жизнедеятельности системы «продукт - патогенная микрофлора» лежит сложная совокупность реакций, определённым образом организованных во времени и пространстве. Сложнейшие процессы,

происходящие в этой биосистеме, имеют характер многоступенчатых превращений, и их можно рассмотреть, как совокупность отдельных стадий, последовательных, параллельных или циклических реакций. В основе этих процессов в целостной клетке микроорганизма-контаминанта лежат относительно простые биохимические реакции. Биологическая система «продукт - патогенная микрофлора» является открытой, саморегулирующейся, самовоспроизводящейся и развивающейся гетерогенной системой [240]. С точки зрения термодинамики это открытая система, обменивающаяся веществом и энергией с окружающей средой, в которой, в свою очередь, протекают химические реакции.

Таким образом, пищевые продукты с присущей им нестабильностью являются биологической системой, далёкой от равновесия. Давление оказывает влияние на скорость реакции, если потенциальная энергия, приобретённая системой в результате изотермического сжатия, доступна как часть энергии активации, необходимой для реакции [241].

В случае воздействия повышенного давления на нестабильную систему «продукт - патогенная микрофлора», она будет претерпевать изменения в сторону стабилизации всей системы за счёт угнетения или полной инактивации патогенной микрофлоры.

3.1.1 Микробиологические и физические факторы обеззараживающей обработки продуктов высоким давлением

Обеззараживающая обработка при помощи высокого давления заключается в том, что продукт, помещённый в герметически закрытую, пластичную тару, подвергается в течение определённого времени действию высокого давления. Таким образом, основными параметрами, характеризующими процесс обеззараживания, являются давление, которое необходимо поднять и поддержать в рабочей камере, и время, в течение которого продукт подвергается давлению. Кроме того, определённую роль

при обработке давлением играет температура процесса. При повышении температуры обработки ВД сокращается время, необходимое для уничтожения микроорганизмов, однако (при очевидном преимуществе с точки зрения уничтожения патогенной микрофлоры), повышение температуры продукта, при обработке ВД, может спровоцировать процессы, вызывающие быструю деградацию витаминов или снижение/повышение активности ферментов, отвечающих за качество получаемого продукта, а также отвечающих за его безопасность. В рамках нашего исследования мы остановились на температурах процесса близких к температуре окружающей среды, так как «холодная», так называемая, мягкая обработка продуктов ВД является одним из преимуществ технологии ВД.

3.1.2 Выбор критериев для инактивации

В настоящее время отсутствует единый подход к стандартизации обработки продуктов давлением. Стандартные критерии D и Z , используемые при термообработке, не применимы, поскольку сами зависят от давления. Оптимальные параметры обработки – давление P , температуру T и время t – приходится подбирать эмпирически, что требует немалых затрат ресурсов и времени. В выборе критериев инактивации для любой новой методики обеззараживания обычно возникает проблема. В принципе, требования должны быть эквивалентны требованиям для обработки нагреванием. Традиционно большинство продуктов подвергается тепловой обработке далеко за рамками минимальных критериев инактивации, но более низкая термическая обработка не возможна, так как не всегда способствует достижению кулинарной готовности. Как правило, минимальная обработка нагреванием не известна и малоинтересна исследователям и производителям. С другой стороны, трудно добиться обработки ВД, эквивалентной обработке нагреванием, даже если в контексте оценивания риска микробиологически

безопасная обработка ВД возможна. В идеале требуемая летальность (в количествах логарифмических циклов) должна быть установлена полным оцениванием риска, принимая во внимание начальное загрязнение, режим переработки, режим хранения и распределения. Однако, т.к. наличие инфекционных микроорганизмов в конечном продукте должно быть очень малым (от 10^{-6} до 10^{-8}) [242], этот низкий риск может гарантироваться только сырьем с низким загрязнением или технологическим процессом, который приводит к уничтожению микроорганизмов до значений, определённых нормативами для данного конкретного продукта. Чтобы установить цели для инактивации, необходимо принимать во внимание тип микроорганизмов, который нужно исследовать (таблица 3.1).

Таблица 3.1

Определение цели для инактивации высоким давлением

Группа микроорганизмов	Осложнения для здоровья	Требования
Организмы, вызывающие порчу продуктов: дрожжи плесени кисломолочные бактерии	Никакого риска для здоровья	Инактивация; Предотвращение роста; Задержка роста
Токсикогенные патогенные бактерии: <i>Staphylococcus aureus</i> <i>Clostridium botulinum</i> <i>Mycotoxigenic molds</i>	Сами микроорганизмы не являются инфекционными, но они способны образовывать токсины в пище.	Инактивация; Предотвращение роста
Инфекционные патогенные микроорганизмы: <i>Listeria monocytogenes</i> <i>Salmonella</i> <i>Campylobacter</i> <i>Yesinia enterocolitica</i> <i>Aeromonas hydrophilia</i>	Сам микроорганизм является инфекционным	Инактивация

Сублетальная инактивация особенно уместна в случае токсикогенных и вызывающих порчу продуктов микроорганизмов, потому что она часто приводит к более длительному времени запаздывания (времени до того, как организм возобновляет рост) или к возросшей чувствительности к низкому рН или антимикробным веществам. Определение количества инактивации, которое включает сублетальный ущерб, не часто описывалось. Модель, описывающая как сублетальный, так и летальный ущерб для *Lactobacillus plantarum*, была представлена Смелтом и др. [243]. Эта модель предполагает, что физиологическое состояние популяции неоднородно распределено, что может привести к продленному времени запаздывания. Когда клетки подвергаются более разрушительной обработке, распределение физиологического состояния меняется, и в конечном итоге большое количество клеток не способно размножаться, но есть промежуточная стадия, при которой клетки не в состоянии выполнять некоторые физиологические функции.

3.1.3 Общие механизмы, лежащие в основе реакций патологической микрофлоры рыбного фарша на повышенное давление

Высокое давление оказывает влияние на процессы биохимического равновесия и на скорости реакций. Эти воздействия можно описать следующими двумя основными уравнениями:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = - \Delta V / RT \quad (3.1)$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = \Delta V^\ddagger / RT \quad (3.2)$$

где: K - константа равновесия, k - константа скорости реакции, P - давление, ΔV - изменение объёма реакции, $\Delta V^\ddagger$ - кажущееся изменение объёма активации, R – газовая постоянная, T - температура по шкале Кельвина.

Воздействие давления на скорости реакций определяется уравнением Ван - Гофта:

$$\frac{d \log K}{dp} = \frac{\Delta V^\ddagger}{2T} \quad (3.3)$$

где: $\Delta V^\ddagger$ - соответствующее изменение объёма;

K - коэффициент, равный отношению скоростей реакции при двух разных давлениях.

Многие реакции живых организмов на давление объясняются изменениями скоростей биохимических реакций под влиянием этого фактора, а не его воздействием на процессы равновесия. Живые организмы представляющие патогенную микрофлору в продукте никогда не находятся в состоянии термодинамического равновесия, и между клеткой и окружающей ее средой происходит постоянный обмен энергии и различных, веществ. Более того, все внутриклеточные биохимические реакции в совокупности взаимосвязаны между собой сложным образом, так что каждая реакция в какой-то степени зависит от любой другой реакции. Вот почему влияние давления на скорости внутриклеточных реакций носит весьма сложный характер, и необходимо рассматривать действие давления на какую-то отдельную реакцию в комплексе, описываемом уравнениями (3.1) и (3.2).

Влияние давления на скорость реакции представлено уравнением (3.2). Соответствующее изменение объема является кажущимся объемом активации, или $\Delta V^\ddagger$.

Большое влияние на смертельное время оказывает, и количество микроорганизмов, это объясняется закономерностями кинетики отмирания микробных клеток при повышенных давлениях. Анализ данных, приведенных в работах [244,245], а также полученные нами экспериментальные данные, позволяют сделать вывод, что с физико-химической стороны процессы, вызывающие смерть микроорганизмов – контаминантов фарша, представляют собой мономолекулярную реакцию

коагуляции, белков протоплазмы и что, следовательно, скорость их уничтожения поддается математическому анализу, справедливому для реакции первого порядка. Таким образом:

$$-\frac{dN}{dt} = K_0 N \quad (3.4)$$

где: N - количество микроорганизмов в данный момент стерилизации;

K_0 - коэффициент скорости уничтожения микробов - величина, обратная времени;

$-\frac{dN}{dt}$ - истинная скорость уничтожения микробов, представляющая собой производную количества микроорганизмов по времени.

Знак «минус» при производной указывает, что при повышении давления количество микроорганизмов уменьшается. Следовательно, в каждый последующий промежуток времени количество микроорганизмов будет меньше, чем в предыдущий, и бесконечно малое приращение dN микроорганизмов, за бесконечно малый промежуток, времени имеет отрицательный характер, а значит, и производная $\frac{dN}{dt} < 0$.

Разделяя переменные в уравнении (3.4)

$$-\frac{dN}{N} = K_0 dt,$$

или

$$\frac{dN}{N} = -K_0 dt$$

и, интегрируя его, получим

$$\int \frac{dN}{N} = \int -K_0 dt$$

$$\ln N = -K_0 t + C$$

Постоянную интегрирования C находим, полагая $t = 0$, т. е. когда процесс еще не начался и когда, следовательно, количество микроорганизмов, подлежащих уничтожению путем создания высокого давления, можно назвать начальным и обозначить N_0 . Тогда $C = \ln N_0$. Отсюда

$$\ln N = K_0 t + \ln N_0,$$

$$\ln N_0 - \ln N = K_0 t,$$

$$\ln \frac{N_0}{N} = K_0 t$$

Обозначим количество микроорганизмов в конце процесса стерилизации через N_K и заменив натуральный логарифм отношения на десятичный (т. е. если в константу скорости реакции K_0 ввести коэффициент пересчета натуральных логарифмов в десятичные), обозначив новое значение константы ($K = \frac{K_0}{2,303}$) окончательно получим:

$$\lg \frac{N_0}{N_K} = Kt \quad (3.5)$$

Выразим это уравнение в форме

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{N_0}{N_K} \quad (3.6)$$

Из уравнения (3.6) видно, что скорость уничтожения микроорганизмов подчиняется логарифмическому закону и зависит от начального количества микроорганизмов.

Проанализируем полученные выражения. Из уравнения (3.6) следует

$$\begin{aligned} \frac{N_0}{N_K} &= 10^{Kt} \\ \frac{N_K}{N_0} &= \frac{1}{10^{Kt}}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$N_K = \frac{N_0}{10^{Kt}}. \quad (3.8)$$

Константа скорости уничтожения микроорганизмов находится в прямой зависимости от характера среды (обозначим её A), в которой микроорганизмы находятся (кислотность, содержание фитонцидов и т.п.), от степени неустойчивости (введём обозначение- S) данного вида микроорганизмов к повышенному давлению и от давления стерилизации P . Следовательно константа скорости уничтожения микроорганизмов является функцией от вышеперечисленных факторов:

$$K = f(A, S, P)$$

С учётом этой зависимости выражение (3.7) примет вид

$$\frac{N_K}{N_0} = \frac{1}{10^{f(A, S, P)t}} \quad (3.9)$$

а выражение (3.8)

$$N_K = \frac{N_0}{10^{f(A, S, P)t}} \quad (3.10)$$

Из формулы (3.9) видны все факторы, от которых зависит доля выживающих при стерилизации микроорганизмов N_K/N_0 . Она будет тем меньше, чем меньше степень резистентности данного вида микроорганизмов S , более агрессивен химический состав данного продукта в отношении микроорганизмов A , выше давление стерилизации P и дольше время обработки давлением t .

Из уравнений (3.8 - 3.10) следует, что при данных условиях стерилизации (т. е. для данного продукта при определенном давлении и времени стерилизации) количество выживающих к концу процесса микроорганизмов N_K прямо пропорционально их начальному содержанию N_0 . Таким образом, чем меньше микроорганизмов в продукте к началу стерилизации, тем меньше их к концу процесса.

Из уравнения (3.4) определяем время t , необходимое для уничтожения определенного в данных условиях количества микроорганизмов:

$$t = \frac{1}{K} \lg \frac{N_0}{N_K} \quad (3.11)$$

Если в уравнении (3.11) обозначить фактор $1/K$ через коэффициент D ($D=1/K$), то выражение (3.11) можно записать в виде

$$t = D \lg \frac{N_0}{N_K} \quad (3.12)$$

откуда

$$\lg \frac{N_0}{N_K} = \frac{t}{D} \quad (3.13)$$

Выражение (3.13) тождественно уравнению $\lg \frac{y}{t} = \frac{x}{Z}$ прямой линии, описывающей кинетику гибели микроорганизмов, где любая точка на этой прямой характеризуется двумя координатами - абсциссой в линейных отрезках давления стерилизации, и ординатой представляющей собой логарифм времени стерилизации. Следовательно, ему должен отвечать график, на котором в полулогарифмических координатах можно представить зависимость количества микроорганизмов от времени стерилизации при каком-то постоянном давлении (рис.3.1) [246].

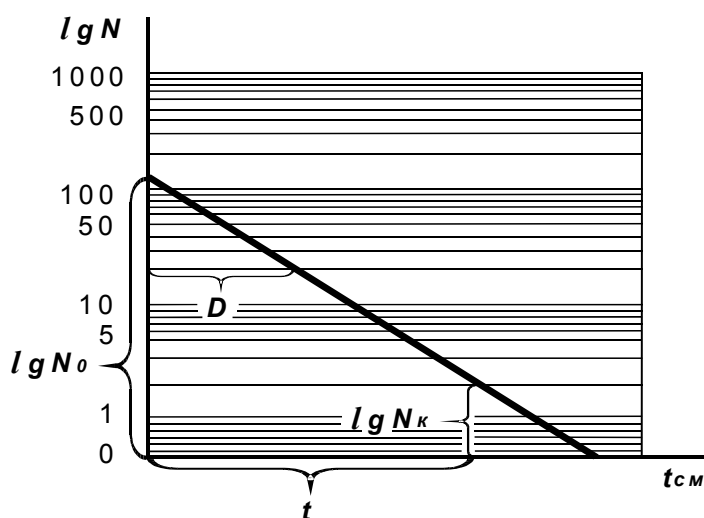


Рис. 3.1. Теоретическая кривая выживаемости микроорганизмов [246]

При этом на горизонтальной оси откладывается смертельное время в линейных отрезках, а на вертикальной логарифмические значения количества микроорганизмов. На таком графике зависимость «количество микроорганизмов - смертельное время» тоже будет характеризоваться прямой линией на которой количество микроорганизмов к началу стерилизации - N_0 , количество микроорганизмов в конце стерилизации по прошествии времени t , t – время, требующееся для уничтожения микроорганизмов в диапазоне $N_0 \div N_K$ при каком-то постоянном давлении стерилизации. D - время прохождения одного логарифмического цикла на шкале количества микроорганизмов, то есть время требующееся для снижения количества микроорганизмов в 10 раз. Иными словами D - это время требующееся для уничтожения 90% микроорганизмов. Такой график характеризует реакцию микроорганизмов на воздействие стерилизующего давления. Наклон прямой на рис. 3.1 характеризует бароустойчивость микроорганизмов в условиях такой обработки, а, следовательно, соответствующей константой является тангенс угла наклона этой прямой, т. е. отношение вертикального катета к горизонтальному.

Из сказанного можно сделать вывод, что вертикальный катет, означающий десятикратное снижение количества микроорганизмов на логарифмической шкале, равен единице, а соответствующий ему горизонтальный катет обозначим D . Таким образом, отношение этих катетов

$$\frac{1}{D} = tg\alpha = const.$$

Но поскольку в этом отношении числитель (единица) - тоже константа, следовательно, константой является и величина D .

Целесообразно использовать в качестве константы бароустойчивости величину D , чем обратную ей величину константы скорости гибели микроорганизмов, поскольку численное ее значение находится в прямой зависимости от данного свойства микроорганизмов: чем больше значение D , тем микроорганизмы более баротолерантны. Поскольку D является по

отношению к K . обратной величиной, эта константа зависит от тех же факторов, что и константа скорости гибели микроорганизмов, но только в обратной корреляции:

$$D = f(A^{-1}, S^{-1}, P^{-1})$$

В обратной зависимости находится D и от агрессивного характера среды, в частности от кислотности продукта. Наконец D растёт с понижением давления обработки P . Для практических расчётов можно использовать модифицированное выражение (3.12):

$$t = D(\lg N_0 - \lg N_K) \quad (3.14)$$

откуда получили выражение для определения количества микроорганизмов в конце стерилизации давлением N_K :

$$\lg N_K = \lg N_0 - \frac{t}{D} \quad (3.15)$$

Из всего сказанного можно сделать вывод, что, учитывая логарифмический характер гибели микроорганизмов при обработке давлением, полностью уничтожить их невозможно. Следовательно, можно говорить не об абсолютной стерильности, а только о какой-то степени стерильности n , определяемой логарифмом отношения:

$$n = \lg \frac{N_0}{N_K}. \quad (3.16)$$

3.2 Экспериментальное изучение влияния обработки высоким давлением на микрофлору рыбного фарша

Экспериментальные исследования по определению микробиологических показателей образцов рыбного фарша обработанных ВД проводили по методике, представленной во втором разделе (параграф 2.2.1). В таблице 3.2 приведены результаты исследований по влиянию ОВД

на микробиологические показатели рыбного фарша при постоянных температуре и экспозиции.

Проанализировав полученные данные, установили, что после обработки рыбного фарша ВД все образцы по количеству МАФАМ находятся в норме. Однако наилучшие показатели имеют образцы, обработанные при давлениях 600 и 700 МПа.

Таблица 3.2

Влияние ВД на микробиологические показатели рыбного фарша при температуре 25°C, экспозиции 35 мин

Вид микроорганизмов	Норма	Контроль	Давление, МПа						
			100	200	300	400	500	600	700
МАФАМ, КОЕ в 1 см ³ , не более	1*10 ³	1000	450	380	320	270	260	140	135
Бактерии группы кишечных палочек (лактозосбраживающие) в 1 г	Не допускаются	Нет	Не обнаружены						
Патогенные микроорганизмы, в т.ч. бактерии рода Сальмонелла, в 25 г	Не допускаются	Нет	Не обнаружены						
Сульфитредуцирующие клостридии в 0,1 г	Не допускаются	Нет	Не обнаружены						
Бактерии рода Протея в 0,1 г	Не допускаются	Нет	Не обнаружены						

Ни в одном из образцов не было обнаружено бактерий группы кишечной палочки, рода Протея, патогенных микроорганизмов и сульфитредуцирующих клостридий. Для определения влияния времени экспозиции при постоянных значениях давления и температуре были проведены эксперименты с параметрами обработки рыбного фарша, представленными в таблице 3.3. При этом, максимальное давление было выбрано равным 600 МПа, так как в предыдущем эксперименте влияние давлений, равных 600 и 700 МПа, оказалось практически идентичным.

В результате проведенных исследований были определены рациональные параметры обработки ВД рыбного фарша: величина давления – 600 МПа, время экспозиции - 5 минут.

Выводы по разделу 3

1. Экспериментальными исследованиями установлены параметры стерилизации рыбного фарша давление 600 МПа и продолжительности обработки 5 мин.

2. Получена математическая зависимость доли выживших при стерилизации микроорганизмов N_K/N_0 . Она тем меньше, чем меньше степень резистентности вида микроорганизмов S , более агрессивен химический состав продукта в отношении микроорганизмов A , выше давление стерилизации P и дольше время обработки давлением t .

3. Время, необходимое для уничтожения определенного в данных условиях количества микроорганизмов описывается логарифмической зависимостью вида $t = \frac{1}{K} \lg \frac{N_0}{N_K}$.

РАЗДЕЛ 4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОВД ДЛЯ НЕТЕПЛООВОГО ПРОИЗВОДСТВА КОЛБАСНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ГИДРОБИОНТОВ

Товарные изделия из фарша рыбы, выпускаемые промышленностью, являются важным белковым продуктом питания. Проведенный нами в первом разделе анализ отечественной и зарубежной научно-технической литературы показал, что создание технологии реструктурированных ветчинных продуктов на основе рыбного сырья, является перспективным. В этой связи для повышения глубины переработки рыбного сырья и расширения ассортимента готовых изделий необходимо обратить внимание на использование мяса мелкой и некондиционной рыбы. Реструктурированные изделия заметно ниже по себестоимости, чем натуральные. В настоящее время при их изготовлении, как правило, используется более дешевое сырьё, соевые белки, комплексные пищевые добавки, большое количество влаги и как следствие ощутимое количество загустителей и стабилизаторов различного происхождения. На рыбоперерабатывающих предприятиях РФ в основном используется каррагинан (Е-407), фермент трансклютаминаза, соевый белковый изолят, казеинат натрия и пр. которые служат как стабилизаторы и загустители, так как образуют гель. Данные компоненты долго поддавались исследованиям, в ходе которых их разрешили применять даже в продуктах детского и диетического питания. Однако, например, разрешённые к применению в России каррагинаны (каппа, йота и лямбда каррагинан), в Европе и Америке запрещены или не рекомендованы к применению [247]. Так же современные потребители, благодаря средствам массовой информации, выработали стойкое недоверие к любым добавкам и предпочитают приобретать и употреблять в пищу продукты с минимальным набором добавок, а лучше всего вообще без них. Выход из сложившейся ситуации на наш взгляд можно найти в том, что потенциально опасные

химические ингредиенты в колбасных изделиях как из мяса так и из рыбы можно заменить безопасным физическими методами обработки пищевого сырья. Концепция и разработанные в рамках ее технологии основаны на том, что высокое давление позволяет не только обеззараживать пищевые продукты, но и придавать им новые, более привлекательные для потребителя, свойства. Так же высокое давление способно переводить обрабатываемые продукты в состояние кулинарной готовности без тепловой обработки [248].

Целью исследований, представленных в данном разделе, была разработка технологии реструктурированных рыбных изделий из рыбы с применением высокого давления, которое способно воссоздать структуру неизмельченного сырья, по свойствам близкую к структуре цельномышечного куска без применения химических стабилизаторов и загустителей. Для этого нам необходимо было провести следующие исследования:

- исследовать закономерности изменения свойств комплекса биохимических, физико-химических, структурно-механических, органолептических и других показателей гидробионтов при обработке высоким давлением и влияния её на формирование качественных характеристик готовой продукции;
- обосновать и разработать технологии реструктурированной и стерилизованной продукции из гидробионтов с использованием высокого давления.

4.1 Экспериментальная оценка влияния ОВД на рыбный фарш

Так как традиционная температурная обработка и обработка давлением имеют разную кинетику действия на пищевую и биологическую ценность продуктов то, как следствие, продукты, полученные различными способами, отличаются по своим характеристикам.

На жизнедеятельность микробиологических структур в значительной мере оказывает влияние инактивация ферментов. Это проявляется в изменении скорости жизненно важных реакций [249-251].

Ферментативная активность имеет выраженную связь с конформацией белка. Для каталитической активности фермента необходимо, чтобы его молекулы имели специфическую пространственную конформацию, которая могла бы подвергаться значительным изменениям в ходе каталитического цикла. Конформационные изменения ферментов, возникающие при их связывании с субстратом, играют важную роль, обеспечивая возможность быстрого высвобождения продуктов реакции. Поэтому при денатурации ферментного белка происходит потеря ферментативной активности. На уменьшение ферментативной активности влияет и изменение межмолекулярных структур за счет перераспределения доступного пространства молекул. Вероятно, что ВД по-разному влияет на различные реакции, катализируемые ферментами. Влияние ВД на ферментативную активность может быть фактически использовано для управления определенными ферментативными реакциями.

Экспериментальные исследования по определению влияния высокого давления на качественные характеристики произведенных рыбных продуктов проводились на установках, разработанных и изготовленных в ГО ВПО ДонНУЭТ [252].

На первом этапе была проведена экспериментальная отработка режимов обработки высоким давлением измельченной рыбной мякоти с целью получения реструктурированных «ветчинных» изделий.

В качестве модельного был выбран фарш из измельченного филе синца (*Abram is Ballerus*) размеры кусочков от 4 до 8 мм. Далее полученный фарш упаковывался в стандартную пищевую пленку «Повиден» и обрабатывался высоким давлением на лабораторной установке первого поколения.

Экспериментальные образцы, обработанные высоким давлением, представлены на рисунке 4.1

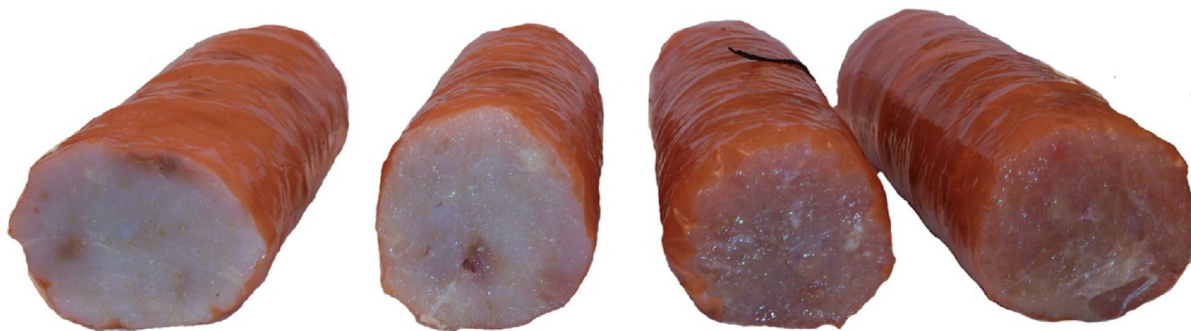


Рис.4.1 Образцы рыбного фарша, обработанного ВД: слева направо – 400, 300, 200 и 100 МПа

Следующим шагом стало определение реологических характеристик фарша из синца. Реологические исследования проводились на автоматическом ротационном вискозиметре RHEOTEST RN 4.1. Исследованиям подверглись образцы, обработанные давлением до 400 МПа, с шагом 50 МПа. Использовалась измерительная система "цилиндр - цилиндр", подвижный ротор Н2. Исследования проводились по вращательному моменту. На контрольном образце было определено предельное напряжение сдвига, при котором происходит разрушение структуры фарша - 60 мНм (мили ньютонметров). Увеличение момента производили от 0 до 60 мНм по рампе в течении 300 секунд. Результаты измерений приведены на рисунке 4.2.

Анализ полученных результатов, позволил сделать следующие выводы: контрольный образец - структура фарша разрушена на 180 секунде при моменте 35 мНм, образец 50 МПа - структура фарша разрушена на 230 секунде при моменте 46 мНм, образец 100 МПа - структура фарша разрушена на 277 секунде при моменте 55 мНм, образец 150 МПа и Образец 200 МПа сохранили остаточную структуру фарша.

Проведенные исследования показали, что образцы, обработанные давлением 50, 100, 150, 200 МПа - имеют следы денатурации белка, но еще

сохраняют вязко - пластичную структуру. Образцы же, обработанные давлением от 250 до 400 МПа, имеют явную денатурацию белка - представляют собой "твердое тело". В связи с этим нами было проведено экспериментальное исследование зависимости степени денатурации белка от абсолютной величины внешнего гидростатического давления, которым обрабатывали рыбный фарш.

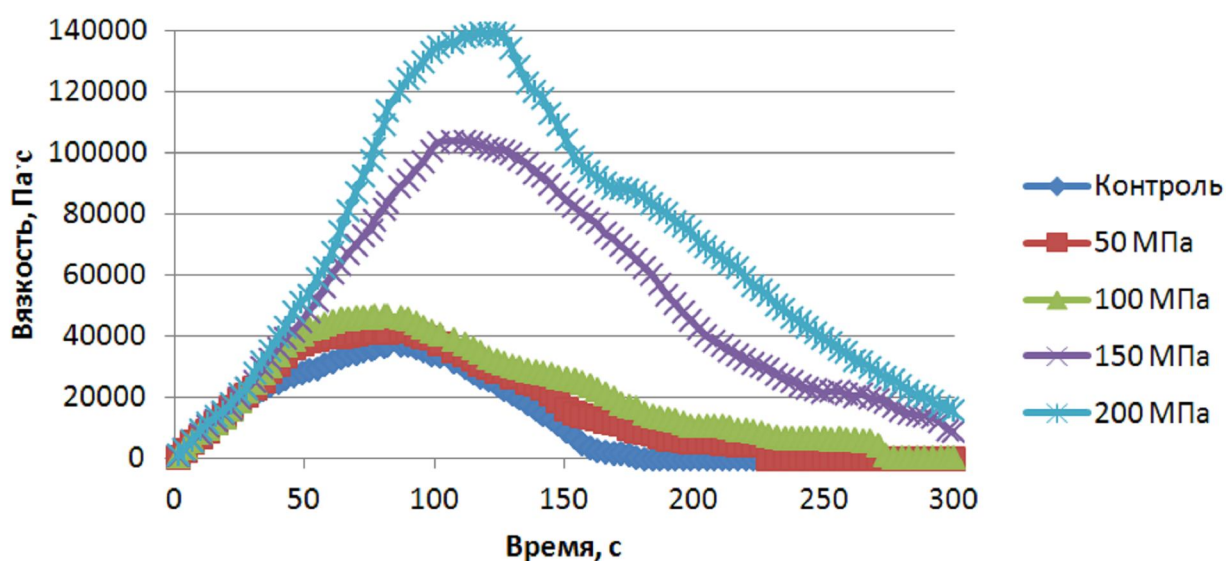


Рис. 4.2 Результаты исследований реологических характеристик рыбного фарша

4.2 Исследование зависимости степени денатурации белка от абсолютной величины внешнего гидростатического давления

В основе применённого нами метода исследований лежит теория ослабления светового потока при его прохождении через рассеивающую и поглощающую систему выражаемая уравнением закона Бугера – Ламберта – Бера в дифференциальной форме. Методика проведения этого цикла экспериментальных исследований приведена в разделе 2.

Измеренная спектральная зависимость интенсивности падающего излучения и излучения, прошедшего через эталонный образец и образцы

рыбного фарша, обработанного давлением 0,1; 100; 200; 300 и 400 МПа в течение 15 минут при температуре 295 К, приведена на рис.4.3.

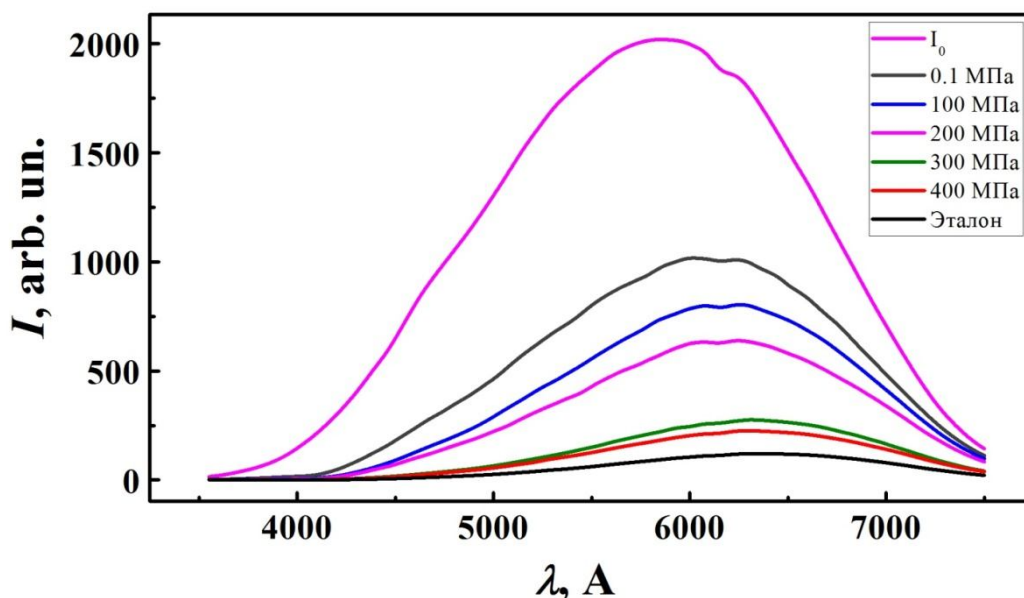


Рис.4.3. Спектральная зависимость интенсивности падающего излучения и излучения, прошедшего через эталонный образец и образцы рыбного фарша, обработанного давлением. Для наглядности, интенсивность падающего излучения уменьшена в 5 раз.

Спектральную зависимость натуральной оптической плотности $D(\lambda)$ образцов рассчитывали по измеренным спектральным зависимостям интенсивности падающего и прошедшего излучения по формуле 4.1

$$D(\lambda) = \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = c \cdot \mu \cdot d, \quad (4.1)$$

Рассчитанная по формуле 4.1 спектральная зависимость натуральной оптической плотности эталонного образца и образцов рыбного фарша, обработанного давлением 0,1; 100; 200; 300 и 400 МПа при температуре 295 К, приведена на рис. 4.4.

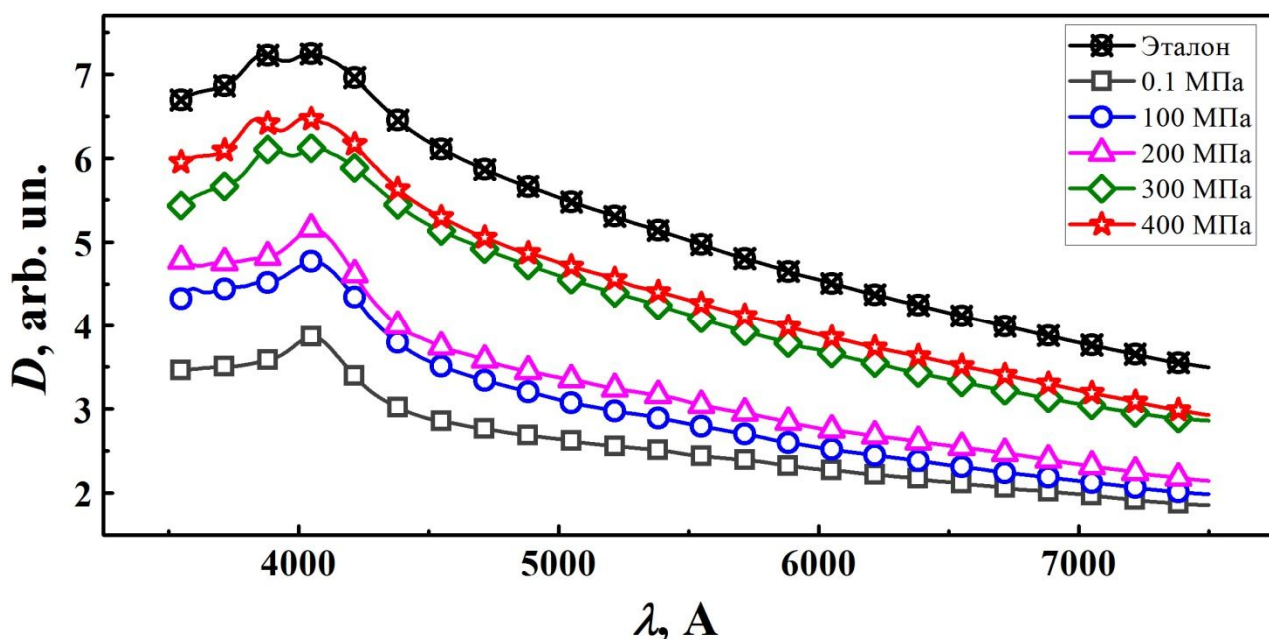


Рис.4.4. Спектральная зависимость натуральной оптической плотности эталонного образца и образцов рыбного фарша, обработанного давлением.

Как видно на рис. 4.4 спектры всех измеренных образцов имеют одну полосу поглощения с максимумом при 4000 $\text{\AA}$, относительная интегральная интенсивность которой практически не зависит от давления и одинакова на всех кривых.

Максимальные значения оптической плотности всех образцов совпадают с максимумом соответствующей полосы поглощения, абсолютная величина которой зависит от давления и связана с повышением соответствующей кривой. С ростом давления концентрация денатурированного белка в рыбном фарше увеличивается, и образец начинает рассеивать свет в большей степени, что приводит к повышению экспериментальных кривых.

Полученную интегральную натуральную оптическую плотность D_{Σ} образцов рыбного фарша, нормировали на величину интегральной натуральной оптической плотности эталонного образца. Экспериментальная зависимость нормированной интегральной натуральной оптической плотности D_{Σ} от давления P приведена на рис. 4.5.

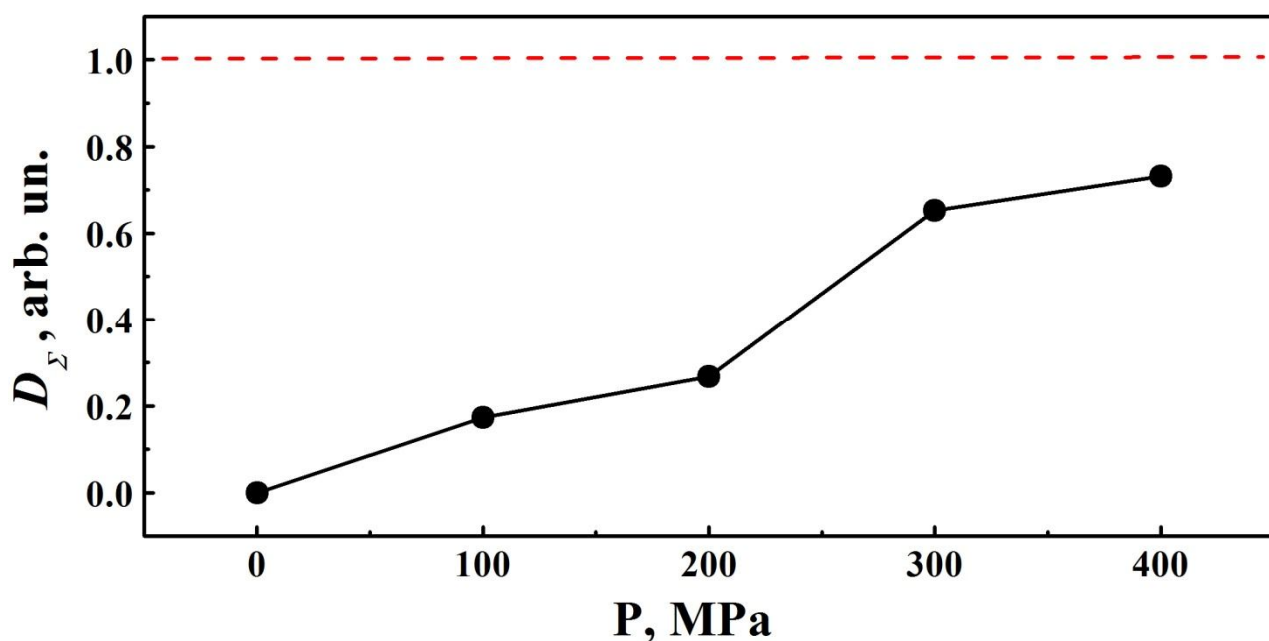


Рис.4.5. Экспериментальная зависимость $D_{\Sigma}(P)$. Штриховая линия на рисунке соответствует величине нормированной интегральной натуральной оптической плотности эталонного образца.

Как видно на рис. 4,5, с повышением давления зависимость $D_{\Sigma}(P)$ монотонно растет и не достигает максимально возможного значения, соответствующего эталонному образцу. Поскольку нормированная интегральная оптическая плотность D_{Σ} пропорциональна концентрации c денатурированных молекул белка в образцах рыбного фарша ($D_{\Sigma} \sim c$), то в рамках принятых в работе допущений, экспериментальные кривые на рис. 4.4 непосредственно отображают функциональную зависимость $c(P)$.

Таким образом, в образцах рыбного фарша, обработанного в течении 15 мин при комнатной температуре наибольшим в эксперименте высоким гидростатическим давлением 400 МПа, концентрация денатурированных молекул белка в 1,37 раза меньше, чем их концентрация в образце вареного рыбного фарша.

Для математического моделирования процесса денатурации молекул белка от абсолютной величины давления обработки рыбного фарша мы представили константу равновесия K в виде соотношения 4.2.

$$K = \frac{c_D(P)}{c_N(P)}, \quad (4.2)$$

где $C_N(P)$ и $C_D(P)$ – концентрации молекул, соответственно, нативного и денатурированного белка при давлении P .

Уравнение изменения константы равновесия под действием давления при постоянной температуре можно представить в виде уравнения изотермы биохимической реакции(4.3).

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V^*}{P}, \quad (4.3)$$

где ΔV^* – изменение активационного объема биохимической реакции, P – давление.

Решение уравнения (4.3) имеет вид(4.4).

$$\ln \frac{K_P}{K_{P_0}} = \ln \frac{P}{P_0}, \quad (4.4)$$

где: K_P и K_{P_0} – значения константы равновесия соответственно при давлениях P и P_0 .

Из уравнения (4.4) следует линейная зависимость константы равновесия K от давления P .

Для подгонки модельной кривой к экспериментальным данным на рис. 4.5 использовали линейную регрессию по методу наименьших квадратов (метод Гаусса-Ньютона). Уравнение модельной линейной кривой имеет вид 4.5.

$$y = a \cdot x, \quad (4.5)$$

где: a – постоянный числовой коэффициент.

В соответствии с решением уравнения (4.3), рассчитанное значение постоянного коэффициента модельной кривой (6) $a = 0,0019439869$ равно константе равновесия K ($K = 0.0019439869$).

Величину внешнего гидростатического давления, при котором концентрация денатурированных молекул белка в образцах обработанного рыбного фарша станет равным концентрации денатурированных молекул белка в эталонном образце, находили экстраполяцией экспериментальных данных модельной кривой. Результат экстраполяции приведен на рис. 4.6.

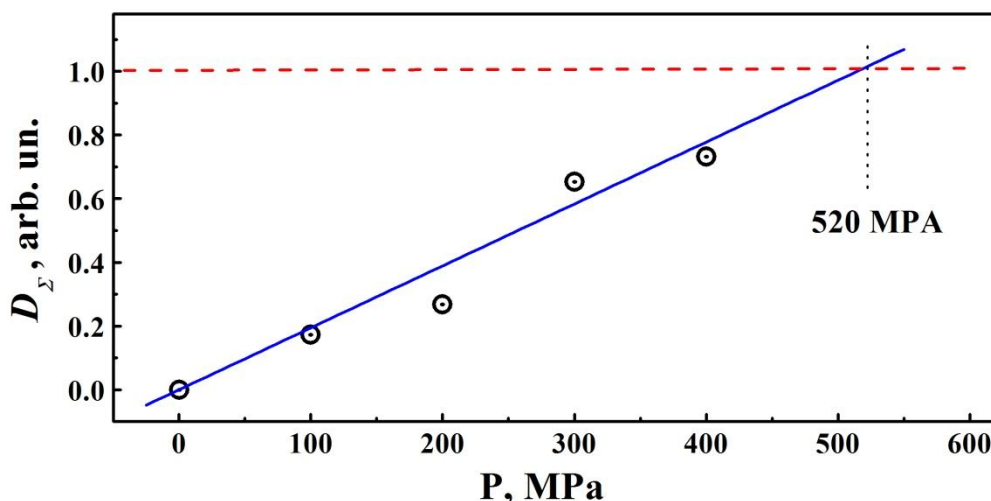


Рис.4.6. Экстраполяция экспериментальных данных модельной кривой.

Как видно на рис. 4.6, модельная кривая пересекает красную штриховую линию эталонного образца примерно при 520 МПа. Это означает, что если рыбный фарш обработать давлением 520 МПа в течение 15 минут при температуре 295 К, то концентрация денатурированных молекул белка в нем станет равной концентрации денатурированных молекул белка в вареном рыбном фарше.

Таким образом, экспериментальное исследование абсорбционным методом зависимости степени денатурации белка от абсолютной величины внешнего гидростатического давления, и разработанная математическая модель процесса денатурации молекул белка в рыбном фарше под действием высокого гидростатического давления позволили определить константу равновесия $K = 0.0019439869$ денатурации молекул белка после 15-минутного действия внешнего гидростатического давления при комнатной температуре. Экстраполированием экспериментальных данных с использованием модельной кривой определено давление $P = 520$ МПа, при котором концентрация денатурированных молекул белка в рыбном фарше в течение 15 минут при температуре 295 К становится равной концентрации денатурированных молекул белка в вареном рыбном фарше.

Тот факт, что действие высокого давления на денатурацию белка аналогично действию высокой температуры подтолкнули нас к проверке гипотезы о возможности замены тепловой обработки рыбного сырья на обработку высоким давлением, которая может привести к созданию продукта с отличными, от традиционно приготовленных тепловыми методами, реологическими и органолептическими свойствами.

Известно, что для обеспечения кулинарной готовности продукта необходимо достижение его микробиологического благополучия и инактивации фермента кислой фосфатазы. Нами был проведен эксперимент по обработке сырого паштетного фарша из рыбы высоким давлением с целью достижения его кулинарной готовности.

4.3 Экспериментальное определение микробиологических характеристик паштета прошедшего ОВД

В качестве предмета наших исследований был использована мышечная ткань рыбы азово-черноморского бассейна (черноморская хамса, мелкая черноморская ставрида, черноморский шпрот). Для получения фарша рыбу

очищали от чешуи, разделявали, отделяли мышечную ткань от кожи и костей, измельчали с помощью электрической мясорубки с диаметром отверстий решетки 2 мм и тщательно перемешивали. Далее упакованные образцы подвергались воздействию ВД в диапазоне давлений от 100 до 600 МПа, с различными значениями времени обработки.

После обработки высоким давлением производились микробиологические исследования и определение остаточной активности

Результаты проведенных микробиологических исследований образцов непосредственно после обработки представлены на рисунке 4.7.

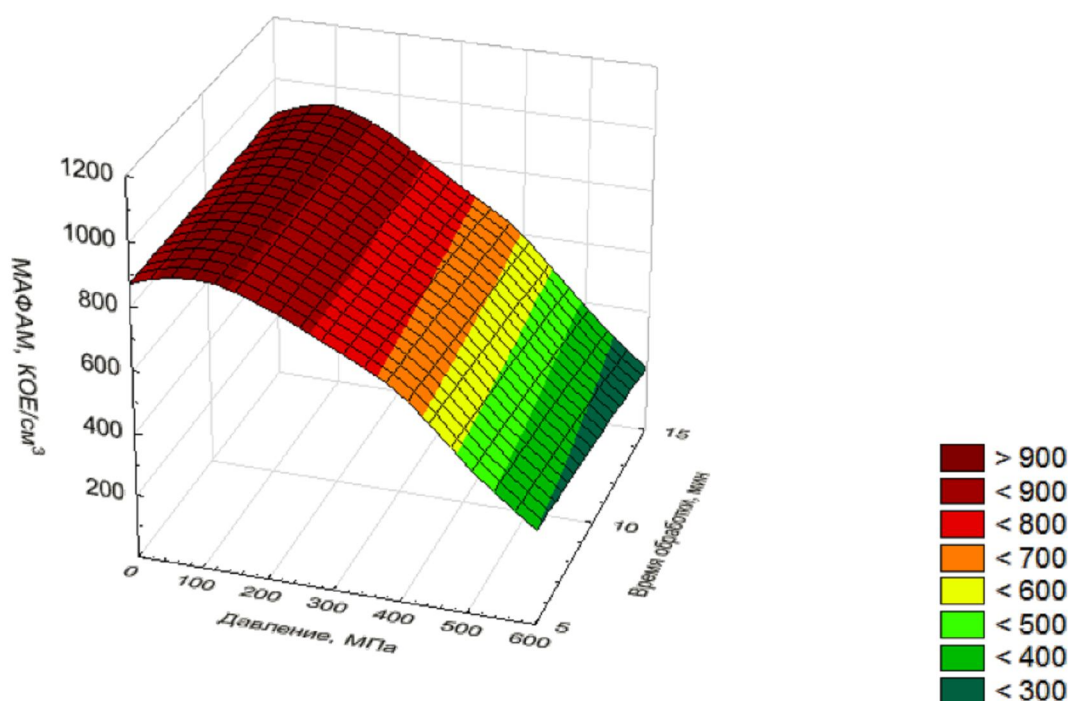


Рис. 4.7. Количество МАФАМ, КОЕ/см² сразу после обработки

Начальная обсемененность необработанных образцов составила 875 КОЕ/см³. В образцах, обработанных давлением 100 МПа, количество МАФАМ оказалось на 5,5-11,3% выше, чем в необработанных образцах. Это объясняется прорастанием бактериальных спор при воздействии на них давления величиной 50 – 100 МПа. Обработка давлением величиной 200 МПа не приводит к сколь-либо значимым изменениям, а величинами от 300 до 600 МПа позволяет снизить обсемененность образцов на 14-75%. На

рисунках 4.8-4.11 представлены результаты микробиологических исследований образцов через 5, 10, 15 и 20 суток хранения.

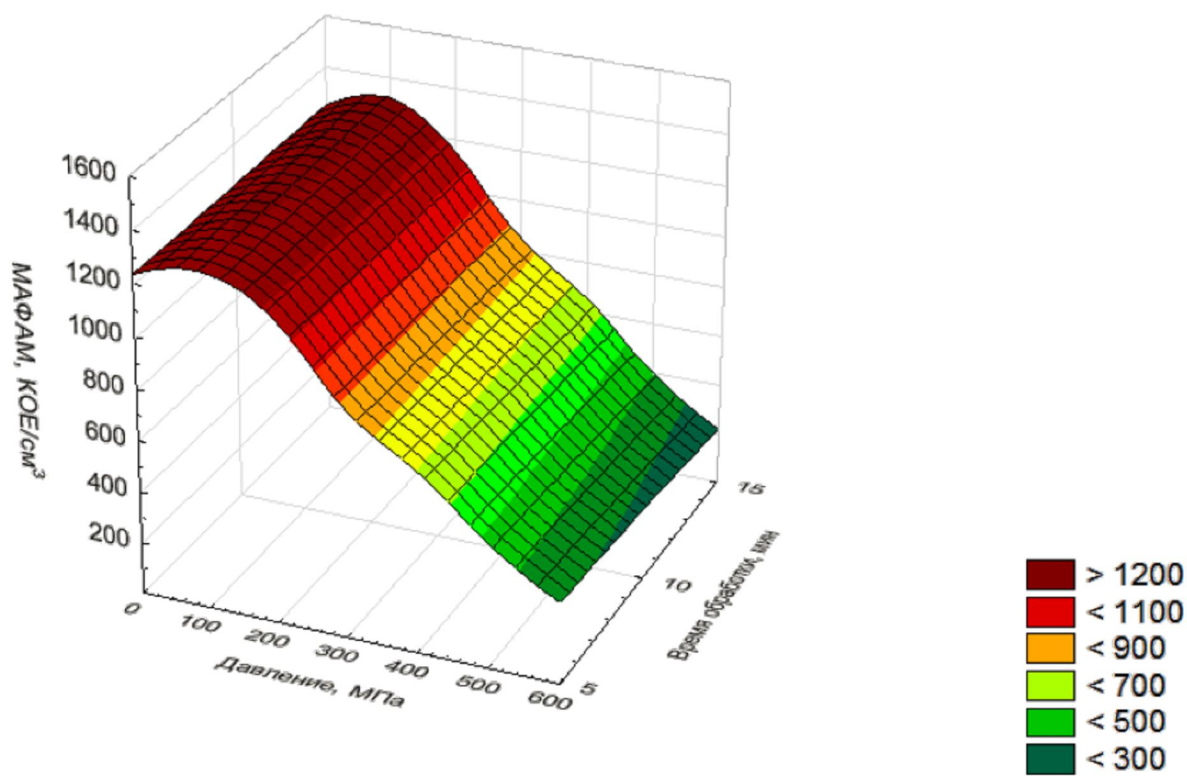


Рис. 4.8. Количество МАФАМ, КОЕ/см² через 5 суток хранения.

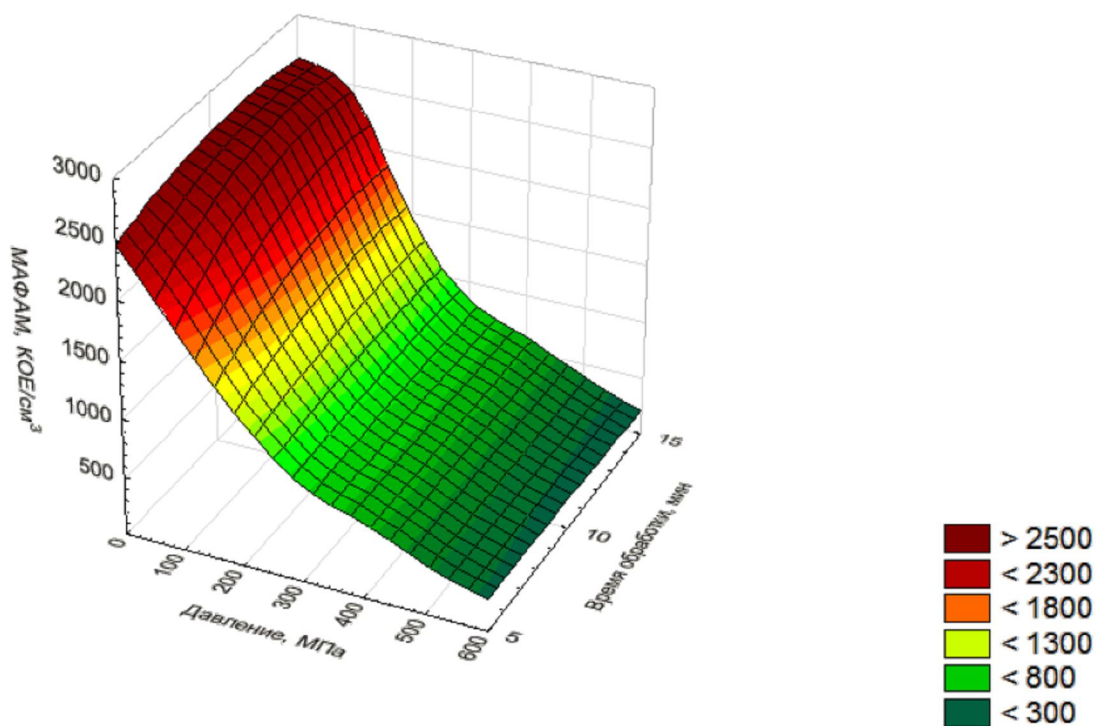


Рис. 4.9. Количество МАФАМ, КОЕ/см² через 10 суток хранения

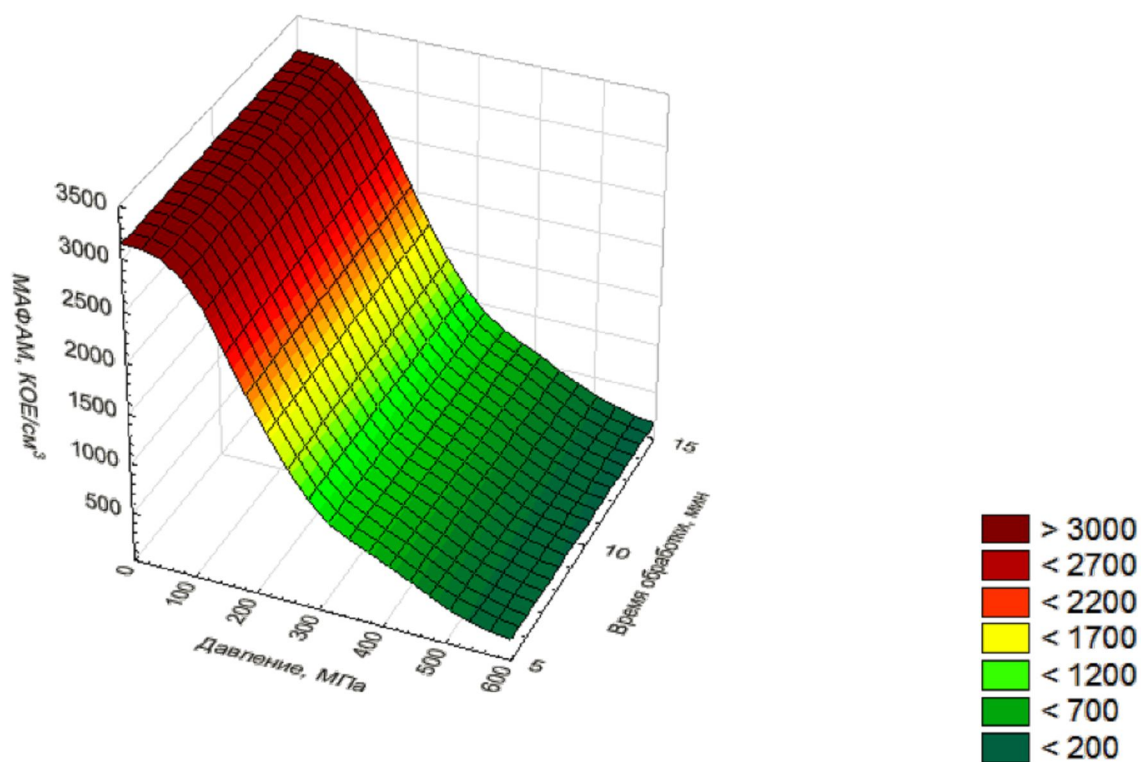


Рис. 4.10. Количество МАФАМ, КОЕ/см² через 15 суток хранения

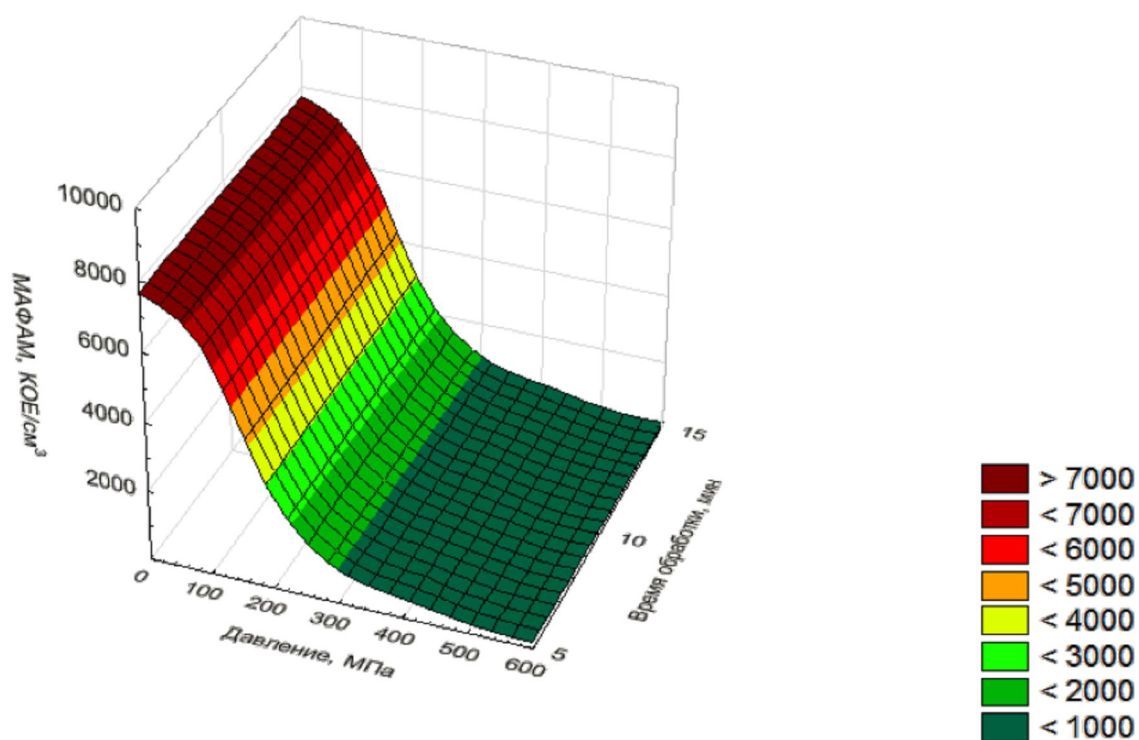


Рис.4.11. Количество МАФАМ, КОЕ/см² через 20 суток хранения

Анализ результатов позволяет констатировать, что обработка высоким давлением может обеспечить необходимый уровень стерильности продукта, сохраняемый в течении 20 суток хранения. При этом наилучшие показатели имеют образцы, обработанные давлением 600 МПа с временем выдержки 15 минут. Результаты экспериментальных исследований позволили получить уравнения регрессии, представленные в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Уравнения регрессии для различных сроков хранения рыбного паштета

Срок хранения	Уравнение регрессии	R^2	F-statistic	Стандартная ошибка
0 суток	$Z = \frac{(871,7 - 0,882 \cdot x - 14,07 \cdot y)}{(1 - 0,0014 \cdot x + 2,28 \cdot x^2 - 0,017 \cdot y)}$	0,98	172,87	37,14
5 суток	$Z = \frac{(1196 - 0,945 \cdot x - 23,18 \cdot y)}{(1 - 0,0014 \cdot x + 4,44 \cdot x^2 - 0,025 \cdot y)}$	0,97	115,33	73,79
10 суток	$\ln Z = 9,956 - 0,097 \cdot (\ln x)^2 - 19,02 \cdot e^{-y}$	0,96	231,16	186,11
15 суток	$Z = \frac{(4992,1 - 765,99 \cdot \ln x - 5,1 \cdot y)}{(1 - 0,248 \cdot \ln x + 0,029 \cdot (\ln x)^2 - 0,003 \cdot y)}$	0,98	258,89	150,64
20 суток	$Z = -50,86 + \frac{78871,17}{x} + \frac{69710542}{x^2} - \frac{50,86}{x^3} - \frac{88,52}{y}$	0,99	4652	104,1

где: Z – функция отклика (МАФАМ, КОЕ/см³); x – давление, МПа; y – время экспозиции, мин.

4.4 Экспериментальное определение кулинарной готовности рыбного паштета после ОВД

Для подтверждения полной кулинарной готовности нами были проведены исследования по определению степени инактивации фермента кислой фосфатазы в зависимости от давления и времени экспозиции. Определение степени инактивации фермента кислой фосфатазы производили по методике подробно описанной в разделе 2.

Результаты представлены в таблице 4.2 и на рисунке 4.12.

Таблица 4.2

Влияние ВД на степень инактивации кислой фосфатазы в рыбном паштете
при постоянной температуре

Время, мин	10			15			20		
Давление, МПа	Массовая доля фенола, %								
100	0,14	0,14	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
200	0,12	0,12	0,12	0,1	0,1	0,1	0,085	0,085	0,085
300	0,0095	0,0095	0,0095	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
400	0,008	0,008	0,008	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065
500	0,0065	0,0065	0,0065	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
600	0,0055	0,0055	0,0055	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
700	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Контроль	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006

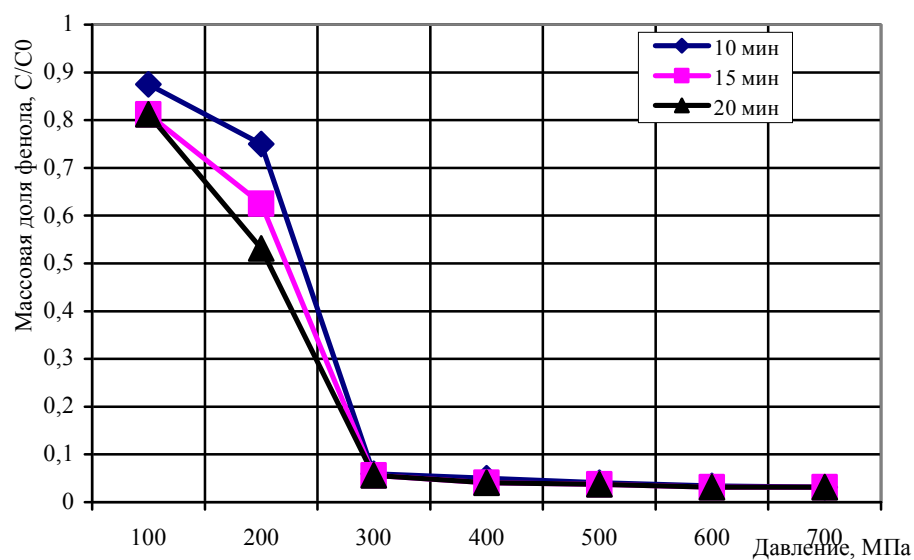


Рис. 4.12. Кинетика изменения активности фермента кислая фосфатаза в рыбном паштете

Выводы по разделу 4

1. Проведенные исследования показали, что образцы, обработанные давлением в диапазоне от 50 до 200 МПа - имеют следы денатурации белка, но еще сохраняют вязко - пластичную структуру. Образцы же, обработанные давлением от 250 до 400 МПа, имеют явную денатурацию белка - представляют собой "твердое тело".
2. На основании экспериментальных исследований абсорбционным методом зависимости степени денатурации белка от абсолютной величины ВД, и разработанной математической модели процесса денатурации молекул белка в рыбном фарше под действием ВД определена константа равновесия $K = 0.0019439869$ денатурации молекул белка после 15-минутного действия ВД при комнатной температуре.
3. Экстраполированием экспериментальных данных с использованием модельной кривой определено давление $P = 520$ МПа, при котором концентрация денатурированных молекул белка в рыбном фарше в течение 15 минут при температуре 295 К становится равной концентрации денатурированных молекул белка в вареном рыбном фарше.

РАЗДЕЛ 5

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФОРМИРОВАННО - НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ РЫБНОГО ПАШТЕТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВД

При обработке высоким давлением в продуктах питания возникают сложные взаимосвязанные термомеханические процессы, которые сопровождаются внутренними структурными изменениями материалов. Паштеты из мяса рыб низкой пищевой ценности, которые производятся обработкой высоким давлением [253], характеризуются сложным химическим составом и обладают одновременно упругостью, вязкостью, пластичностью в разных формах и соотношениях в зависимости от объемного соотношения дисперсной фазы и дисперсной среды, характера и прочности связи между средой и дисперсными частицами, от характера и прочности связи частиц между собой. Комбинируя упругую, вязкую и пластичную реологические модели, мы можем изучать сложные среды, которые соответствуют поведению тех или иных паштетов в зависимости от их рецептуры и состояния [254,255]. Принцип обработки продуктов высоким гидростатическим давлением при постоянной температуре или незначительных ее изменениях заключается в изменении объема вещества, что следует из уравнения состояния. То есть при обработке давлением паштет деформируется.

В рамках этого раздела будут приведены результаты количественного описания деформированного, напряженного состояния рыбных паштетов, которые испытывают действие высокого давления. Деформация паштетов, которые обладают сложными механическими свойствами, конечно, является не равновесным процессом, проходящим во времени по определенным законам. В процессе исследования использованы методы теоретического обобщения, сравнения и анализа сложных взаимосвязанных термомеханических процессов, которые сопровождаются внутренними

структурными изменениями материалов находящихся под действием высокого гидростатического давления.

По проблеме изучения влияния высокого гидростатического давления на структурно-механические свойства рыбы и рыбных продуктов было опубликовано несколько исследований направленных на создание структуры и требуемой консистенции рыбного фарша. Так в работах [256-259] изучалась возможность применения фарша из мышц сардины для получения новых текстур и высококачественных продуктов с добавленной стоимостью за счёт обработки высоким давлением. Некоторые исследования продемонстрировали эффективность гелеобразования под высоким давлением у рыбного фарша, при этом некоторые характеристики термообработанных гелей были улучшены под давлением [260-263]. Характер процесса гелеобразования различается в зависимости от вида [260], состояния белка и гелеобразующей способности фарша [264], а также сочетание давления-времени-температуры [261,265]. Всеми этими исследованиями отмечается перспективность применения высокого гидростатического давления для обработки рыбных фаршей с целью не только их обеззараживания, но и для придания им качественной структуры.

5.1 Теоретический анализ дифференциальных уравнений, характеризующих упруго-вязкое состояние продукта при ОВД

Для того, чтобы описать реологическое поведение обрабатываемых высоким давлением продуктов, их можно представить в виде сложных моделей, вид которых зависит от свойств их компонентов [266,267]. Проведенные нами ранее аналогичные исследования структурно-механических характеристик мясных и печёночных паштетов позволяют предположить, что их можно считать упруго-вязкой средой [255]. Рассмотрим модель Кельвина считая, что каждая частица тела состоит из упругого и вязкого элементов. Эти элементы соединены параллельно, как

показано на рисунке 5.1. Тогда напряжение будет состоять из напряжения, которое определяется упругой деформацией, и напряжением, которое вызывает вязкое сопротивление:

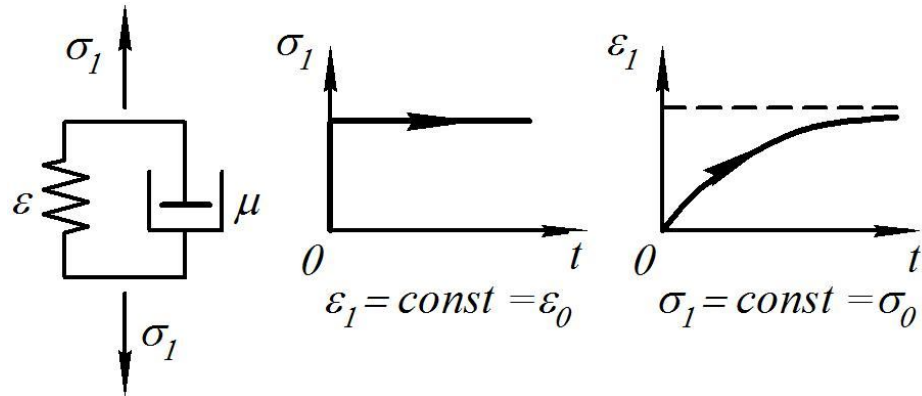


Рис.5.1. Модель упруго-вязкой среды Кельвина

$$\sigma_1 = E\varepsilon_1 + \mu \frac{d\varepsilon_1}{dt} \quad (5.1)$$

где - σ_1 нормальное давление;

ε_1 - относительное удлинение при одноосевом растяжении;

E - модуль упругости;

μ - коэффициент вязкости.

После интегрирования получим:

$$\varepsilon_1 = e^{-\frac{t}{T}} \left(\varepsilon_{t0} + \frac{1}{\mu} \int_0^t \sigma_1 e^{\frac{1}{T} dt} \right) \quad (5.2)$$

где ε_{t0} - деформация в начальный момент времени $t = 0$; $T = \frac{\mu}{E}$ - время релаксации.

В состоянии покоя упруго-вязкая среда ведет себя как упругая, так как $\frac{d\varepsilon_1}{dt} = 0$. Если ему предать постоянную деформацию, тогда напряжение будет постоянно: $\varepsilon_1 = \text{const} = \varepsilon_0$; $\sigma_1 = E\varepsilon_0$.

Если в момент $t = 0$ задать постоянное напряжение, тогда деформация постоянно нарастает и приближается к значению $\frac{\sigma_0}{E}$ по показательному закону:

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma_0}{E} \left(1 - e^{-\frac{t}{T}} \right) \quad (5.3)$$

Эти свойства приведены на рис. 5.1.

Уравнение упруго-вязкой среды в сложном напряженном состоянии получают сложением правых частей уравнений Гука и Ньютона. Среднее давление σ исключается с помощью соотношения:

$$\varepsilon = 3k\sigma; \quad \sigma = \frac{1}{3}(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z), \quad (5.4)$$

где k - коэффициент объемного сжатия;

$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ - компоненты тензора напряжений.

Введём упругие постоянные Ламе и аналогичные коэффициенты вязкости:

$$\lambda = \frac{Ev}{(1+\nu)(1-2\nu)}; \quad G; \quad \lambda' = -\frac{2}{3}\mu; \quad \mu,$$

где ν - коэффициент Пуансона.

Дифференциальные операторы:

$$\Lambda = \lambda + \lambda' \frac{\partial}{\partial t};$$

$$M = G + \mu \frac{\partial}{\partial t}.$$

Уравнение деформации упруго-вязкой среды:

$$\sigma_x = \Lambda \varepsilon + 2M \varepsilon_x; \quad \sigma_y = \Lambda \varepsilon + 2M \varepsilon_y; \quad \sigma_z = \Lambda \varepsilon + 2M \varepsilon_z; \quad (5.5)$$

$$\tau_{xy} = M \gamma_{xy}; \quad \tau_{yz} = M \gamma_{yz}; \quad \tau_{xz} = M \gamma_{xz},$$

где $\tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{xz}$ - компоненты тензора напряжений;

$\gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{xz}$ - относительные сдвиги.

Тогда дифференциальные уравнения движения упруго-вязкой среды имеют вид:

$$\begin{aligned}(\Lambda + M) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + M \Delta u - \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= 0; \\(\Lambda + M) \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} + M \Delta v - \rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= 0; \\(\Lambda + M) \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} + M \Delta w - \rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= 0.\end{aligned}\tag{5.6}$$

где Δ - оператор Лапласа; ρ - плотность; u, v, w - составляющие перемещения.

Можно считать, что частицы паштета состоят из упругих и вязких элементов, которые соединены последовательно, как показано на рисунке 5.2. Тогда расчеты можно вести для модели релаксирующей среды Максвелла, то есть суммируем скорости деформации, соответствующие одному напряжению:

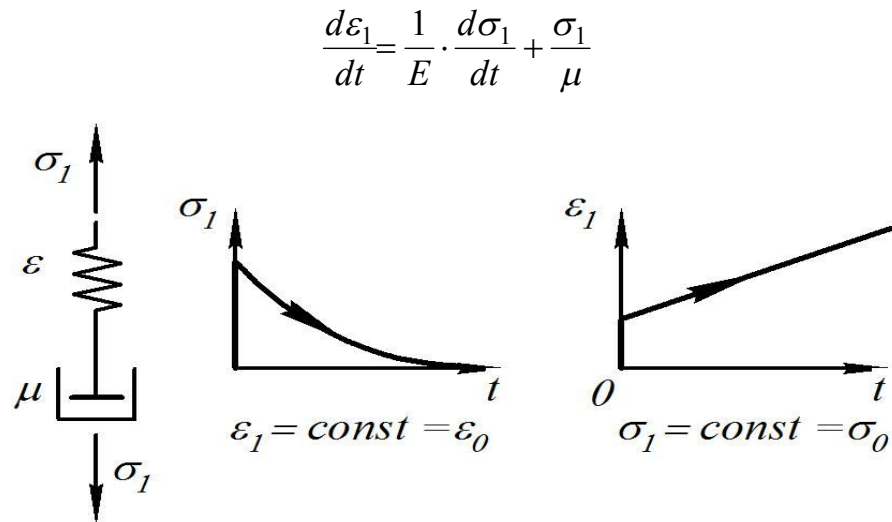


Рис.5. 2. Модель релаксирующей среды Максвелла,

При интегрировании этого уравнения получим:

$$\sigma_1 = e^{-\frac{t}{T}} \left(\sigma_{t_0} + E \int_0^t \frac{d\varepsilon_1}{dt} e^{\frac{t}{T}} dt \right),\tag{5.7}$$

где σ_{t0} - напряжение в начальный момент времени; $T = \frac{\mu}{E}$ - время релаксации.

Если передать среде постоянное напряжение $\sigma_1 = \text{const} = \sigma_0$ в момент $t = 0$, тогда она получит мгновенную упругую деформацию, а затем будет течь с постоянной скоростью. Если снять напряжение, скорость деформации будет равна нулю, но останется некоторая остаточная деформация. При постоянной деформации $\varepsilon_1 = \text{const} = \varepsilon_0$, получим:

$$\sigma_1 = \sigma_0 e^{-\frac{t}{T}}; \quad \sigma_1 = E\varepsilon_0,$$

то есть происходит релаксация напряжения, которое падает с течением времени. Уравнение среды Максвелла в сложном напряженном состоянии:

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\frac{1}{E}[\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)]\right)}{dt} + \frac{3}{2\mu}(\sigma_x - \sigma) &= 0; \\ \frac{d\left(\frac{1}{E}[\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)]\right)}{dt} + \frac{3}{2\mu}(\sigma_y - \sigma) &= 0; \\ \frac{d\left(\frac{1}{E}[\sigma_z - \nu(\sigma_y + \sigma_x)]\right)}{dt} + \frac{3}{2\mu}(\sigma_z - \sigma) &= 0. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Для того, чтобы максимально приблизиться к механическим свойствам реального паштета, рассмотрим более сложные модели. Создадим модели при помощи сочетания упругих и вязких элементов с различными коэффициентами упругости и вязкости. Наиболее простая из таких моделей, которая содержит первые производные по времени, приведена на рисунке 5.3. Эта модель называется обобщенной линейной средой и имеет три параметра E_1 , E_2 и μ . Закон деформации этой среды выводим из законов деформации простых элементов I, II, III и условий равновесия и неразрывности:

$$\sigma' = E_1 \varepsilon' \qquad \sigma'' = E_2 \varepsilon'' \qquad \sigma''' = \mu \frac{d\varepsilon'''}{dt}$$

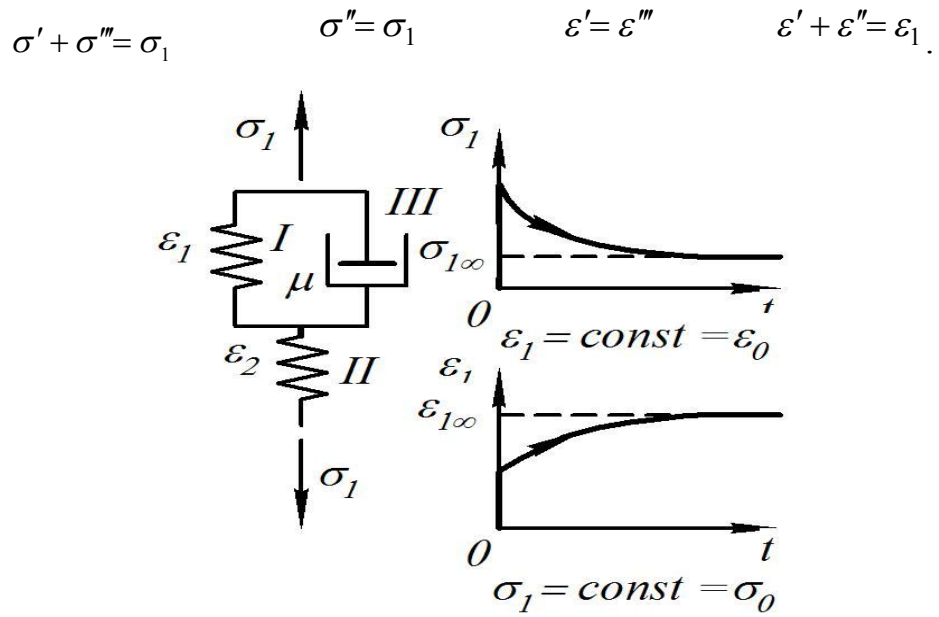


Рис. 5.3. Модель обобщенной линейной среды

Исключив промежуточные величины, находим:

$$E_1 \varepsilon_1 + \mu \frac{d\varepsilon_1}{dt} = \left(1 + \frac{E_1}{E_2}\right) \sigma_1 + \frac{\mu}{E_2} \cdot \frac{d\sigma_1}{dt}. \quad (5.9)$$

Эта среда объединяет свойства среды Максвелла и упруго-вязкой среды Кельвина. При заданной постоянной деформации напряжение определяется соотношением:

$$\sigma_1 = \varepsilon_0 \left[E' + (E_2 - E') e^{-\frac{1}{\mu}(E_1 + E_2)t} \right]; \quad E' = \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2}. \quad (5.10)$$

Из этих соотношений следует, что в среде происходит релаксация к напряжению $\sigma_{1\infty} = E' \varepsilon_0$.

При заданном постоянном напряжении, деформация определяется следующим уравнением:

$$\varepsilon_1 = \sigma_0 \left[\frac{1}{E'} + \frac{1}{E_1} e^{-\frac{1}{\mu} E_1 t} \right]. \quad (5.11)$$

То есть среда испытывает течение до деформации $\varepsilon_{1\infty} = \frac{\sigma_0}{E'}$.

Эти зависимости приведены на рисунке 5.3. При гармоничном изменении напряжения $\sigma_1 = \sigma_0 \sin \omega t$, деформация равна:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \alpha),$$

где

$$\varepsilon_0 = \frac{\sigma_0}{E_2} \sqrt{\frac{(E_1 + E_2)^2 + \mu^2 \omega^2}{E_1^2 + \mu^2 \omega^2}};$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{-\mu \omega E_2}{E_1(E_1 + E_2) + \mu^2 \omega^2} < 0.$$

Из вышеприведенных зависимостей следует, что изменения деформации запаздывают ($\alpha < 0$) по отношению к изменению напряжения. Для того, чтобы наиболее полно характеризовать поведение реальных паштетов, в модель включаем новые упругие и вязкие элементы. Это позволяет вводить дополнительные параметры упругости и вязкости. Порядок дифференциального уравнения, которое описывает деформацию среды, зависит от количества элементов вязкости. Например, поведение модели, приведенной на рисунке 4, описывается уравнением, которое имеет вид:

$$\sigma_1 + a \frac{d\sigma_1}{dt} = b \cdot \frac{d\varepsilon_1}{dt} + c \frac{d^2\varepsilon_1}{dt^2}, \quad (5.12)$$

где a, b, c - соответствующие значения постоянных.

Способ составления уравнений деформирования сложных элементов состоит в следующем:

- выписываем уравнения деформации каждого вязкого или упругого элемента, к которым вводим напряжения σ_{1n} , деформацию ε_{1n} (или скорость деформации $\dot{\varepsilon}_{1n}$) и соответствующую постоянную (E_n или μ_n);
- составляем уравнения равновесия и неразрывности

-исключаем из полученной системы вспомогательные переменные, при этом оставляя суммарные напряжение σ_1 и деформацию ε_1 .

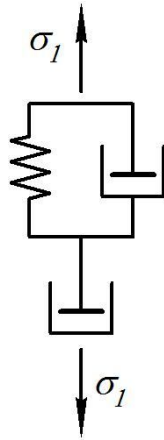


Рис. 5. 4

Общее уравнение сред подобного типа можно записать в форме:

$$\sum_{k=0}^m a_k \frac{d^k \varepsilon_1}{dt^k} = \sum_{k=0}^n b_k \frac{d^k \sigma_1}{dt^k}, \quad (5.13)$$

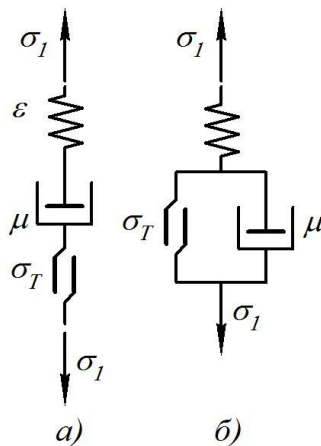
Где a_k, b_k - постоянные коэффициенты.

При обработке рыбных паштетов высоким гидростатическим давлением возникают довольно большие напряжения, при которых сжимаемое вещество проявляет заметную текучесть. Кроме этого при больших нагрузках линейная зависимость между напряжениями и деформациями недостаточно точно подтверждается экспериментально, и при уточняющих расчетах лучше исходить из нелинейных уравнений. Поэтому последующим обобщением является переход к нелинейной упругости и добавлению к упруго-вязкой модели пластического элемента. Модель, которая содержит последовательное соединение упругого, вязкого и пластического элементов, приведена на рисунке 5.5(а). При напряжении ниже предела текучести ($\sigma_1 < \sigma_T$) эта модель ведет себя как упруго-вязкая среда Максвелла. При $\sigma_1 = \sigma_T$ наступает пластическое течение - напряжения не могут превышать предел текучести. Вторая модель, которая содержит комбинированное соединение упругого, вязкого и пластического элементов, приведена на рисунке 5.5 (б). Эта модель при напряжении ниже предела текучести $\sigma_1 < \sigma_T$ является чисто упругой.

Нагруженное состояние тела по схеме обобщенной среды Максвелла описывается уравнением:

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{E} \sigma_1 + \varphi(\sigma_1) \sigma_1. \quad (5.15)$$

Уравнения (5.14) и (5.15) приводят качественно к таким же картинам деформирования, что и соответственно модели Кельвина и Максвелла.



Сочетание упругого элемента с нелинейно вязким, приводит к схемам, которые обобщают среды Кельвина и Максвелла. Нагруженное состояние тела по схеме обобщенной среды Кельвина описывается уравнением:

$$\sigma_1 = E\varepsilon_T + f(\dot{\varepsilon}_1)\dot{\varepsilon}_1. \quad (5.14)$$

Рис. 5.5 - Модели упруго-вязко-пластической среды

Таким образом, разработанная методика использования реологических моделей упруго-вязких сред позволяет количественно описать деформированное, напряженное состояния паштетов, которые испытывают действие высокого давления. С помощью приведенных дифференциальных уравнений можно находить значения величин, характеризующих упруго-вязкое состояние исследуемого продукта. Использование приведенных расчетов позволяют при проведении эксперимента по обработке вязко-пластичных продуктов питания высоким давлением выбирать диапазоны температуры, давления и времени экспозиции. Дифференциальные уравнения могут быть использованы для получения эмпирических уравнений, описывающих течение любого из обработанных давлением продуктов питания. Коэффициенты эмпирических уравнений должны быть получены при проведении дальнейших экспериментальных исследований с учетом характера изменения реологических характеристик исследуемых рыбных паштетов.

5.2 Экспериментальные исследования влияния ОВД на упругие характеристики рыбного фарша

Модуль объёмной упругости, как один из показателей механических свойств пищевых продуктов, по определению равен отношению величины нормального напряжения σ к величине относительного объёмного сжатия Δ , вызванного этим напряжением.

$$\beta = \frac{\sigma}{\Delta} \quad (5.15)$$

Изотермический коэффициент сжимаемости χ выражает уменьшение единичного объёма тела при увеличении давления на одну единицу при постоянной температуре

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta P} \right)_{T=const} \quad (5.16)$$

Где ΔV – изменение объёма V при изменении давления на величину ΔP .

Модуль объёмной упругости β связан с изотермическим коэффициентом сжимаемости χ соотношением

$$\beta = \frac{1}{\chi}$$

Проводя измерения для различных давлений можно определить зависимость изотермического коэффициента сжимаемости от давления.

Изменение объёма продукта, обрабатываемого давлением наиболее целесообразно определять по величине перемещения поршня камеры высокого давления [268,269]. Перемещение поршня для создания давления в камере и, соответственно, изменение объёма исследуемого образца, определяется непосредственно с помощью датчика перемещения изготовленного на основе интерферометра Майкельсона [270-272]. Конструкция датчика перемещения приведена на рисунке 5.6. Подвижное плечо датчика перемещения (2), жестко связано с поршнем для создания давления в камере и подвижным тубусом датчика (18), к которому крепится

юстировочный блок подвижного зеркала интерферометра (4), закрепленного на держателе зеркала (17). Юстировка подвижного зеркала интерферометра достигается посредством вращения юстировочных винтов (3), фиксирующих гаек (12) и возвратных пружин (11). Юстировочный блок неподвижного зеркала интерферометра (5) связан с цилиндрическим корпусом датчика перемещения (1), а его конструкция и способ юстировки неподвижного зеркала идентичны конструкции юстировочного блока и способу юстировки подвижного зеркала интерферометра соответственно. Держатель кубика (8) при помощи крепежных винтов (14) прикрепляется к цилиндрическому корпусу датчика перемещения. Светоделительный кубик интерферометра (16) находится между фиксаторами кубика (6), жестко связанными с держателем кубика.

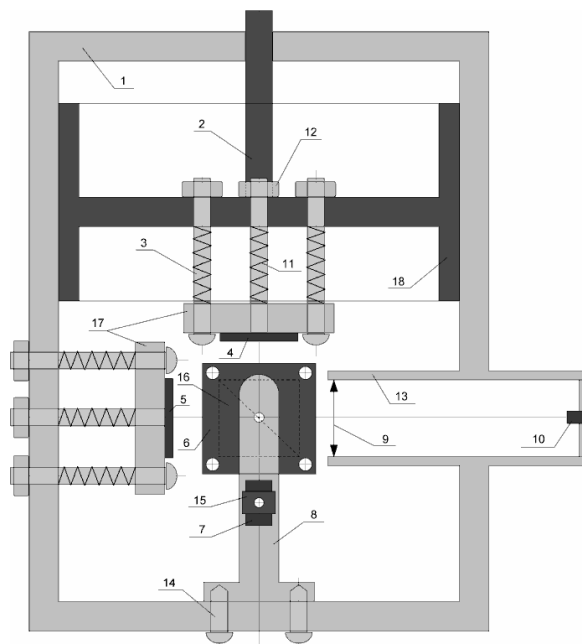


Рис. 5.6. Датчик перемещения.

1 – цилиндрический корпус датчика перемещения (40X); 2 – подвижное плечо датчика перемещения; 3 – юстировочный винт; 4 – подвижное зеркало интерферометра; 5 – неподвижное зеркало интерферометра; 6 – фиксатор кубика; 7 – модуль лазерный; 8 – держатель кубика; 9 – коллиматор; 10 – фотоприемник; 11 – возвратная пружина; 12 – фиксирующая гайка; 13 – тубус коллиматора; 14 – крепежный винт; 15 – держатель лазера; 16 – светоделительный кубик интерферометра; 17 – держатель зеркал; 18 – подвижный тубус датчика.

В качестве источника опорного излучения используется модуль лазерный (7) HLDP-650-A-5-02 мощностью 5 мВт, зафиксированный держателем лазера (15) на держателе кубика. Интерференционная картина в виде концентрически расположенных колец наблюдается в фокальной плоскости коллиматора (9), где находится фотоприемник (10). Для уменьшения шума коллиматор и фотоприемник помещаются в тубусе коллиматора (13). При используемом методе измерения объема исследуемого образца достигается точность не ниже $0,0003 \text{ мм}^3$.

Из уравнения (5) следует, что:

$$V\chi = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (5.17)$$

Объем системы, состоящей из N компонентов, равен сумме их объемов:

$$V_{\text{сис}} = V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_N = \sum_{i=1}^N (V_i) \quad (5.18)$$

Изменение объема системы из N компонентов равно:

$$\partial V_{\text{сис}} = \sum_{i=1}^N (\partial V_i) \quad (5.19)$$

Тогда уравнение (5.16) с учетом (5.17) и (5.18) будет:

$$\sum_{i=1}^N (V_i \chi_i) = \left(-\frac{1}{\partial P} \sum_{i=1}^N (\partial V_i) \right)_T \quad (5.20)$$

Уравнение (5.20) позволяет определить термодинамический коэффициент сжимаемости отдельного компонента системы, когда известны коэффициенты сжимаемости остальных. Это уравнение используется в программном обеспечении установки высокого давления. Определение коэффициента сжимаемости рыбного фарша осуществляли в III этапа. Блок схема программы для управления процессом исследований представлена на рисунках 5.7-5.9. В результате поэтапного проведения экспериментальных исследований и расчёта получены зависимости, представленные на рисунках 5.10-5.13



Рис. 5.7. Блок схема программы для определения коэффициента сжимаемости рабочей жидкости



Рис. 5.8. Блок схема программы для определения коэффициента сжимаемости упаковочного материала

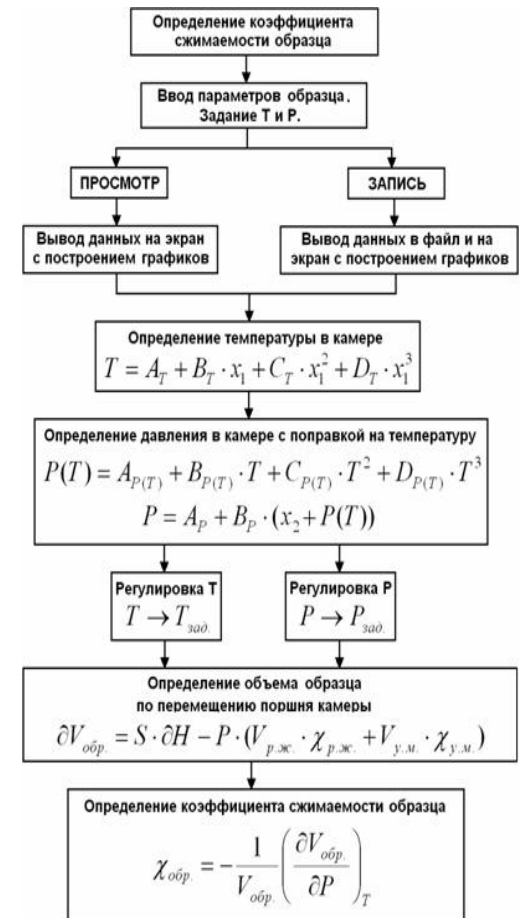


Рис. 5.9. Блок схема программы для определения коэффициента сжимаемости рыбного фарша

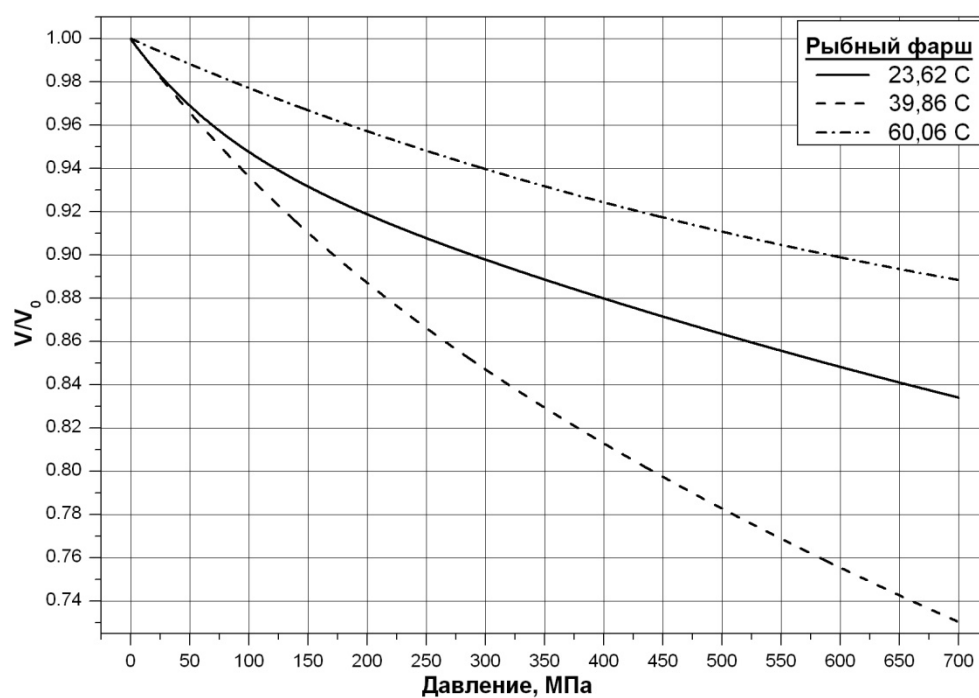


Рис. 5.10. Зависимость коэффициента сжимаемости рыбного фарша от давления при различных температурах

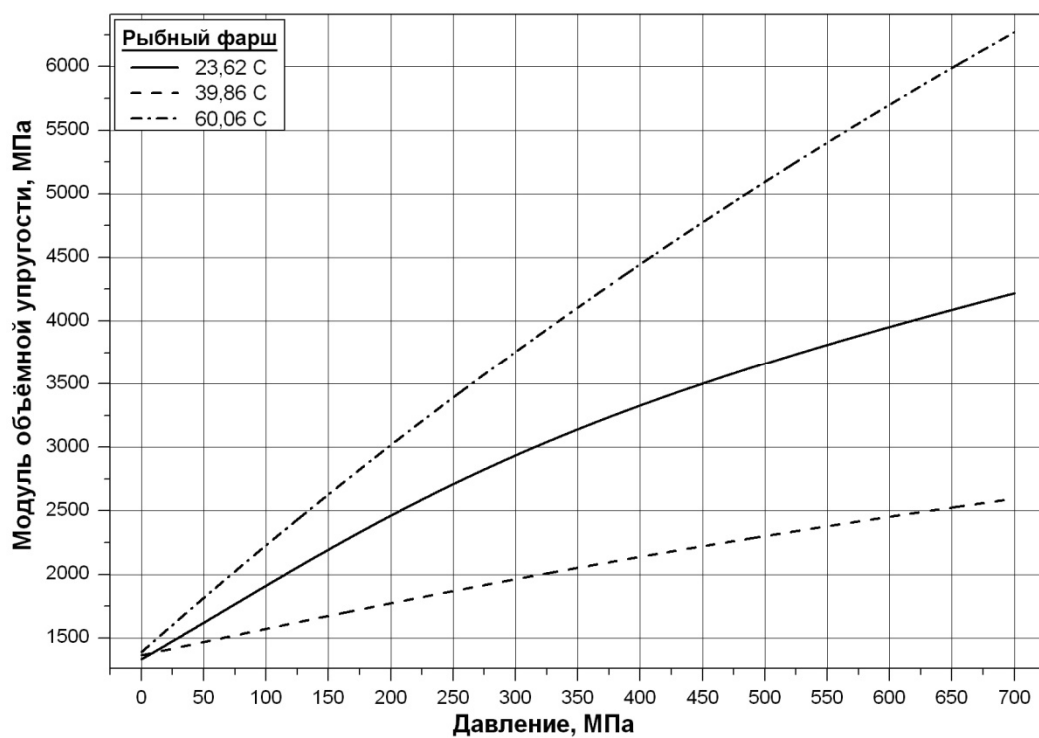


Рис. 5.11. Рассчитанные зависимости модуля объёмной упругости от давления при различных температурах

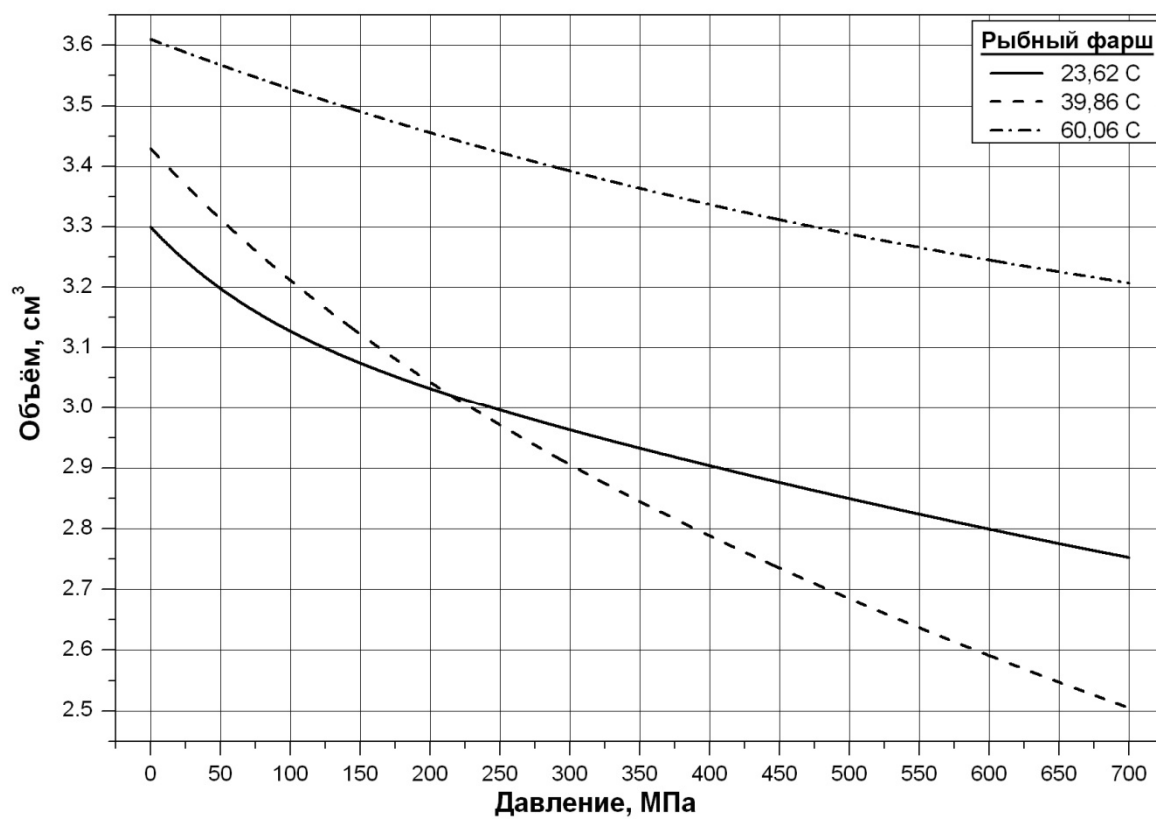


Рис. 5.12. Рассчитанные зависимости объёма образцов от давления при различных температурах

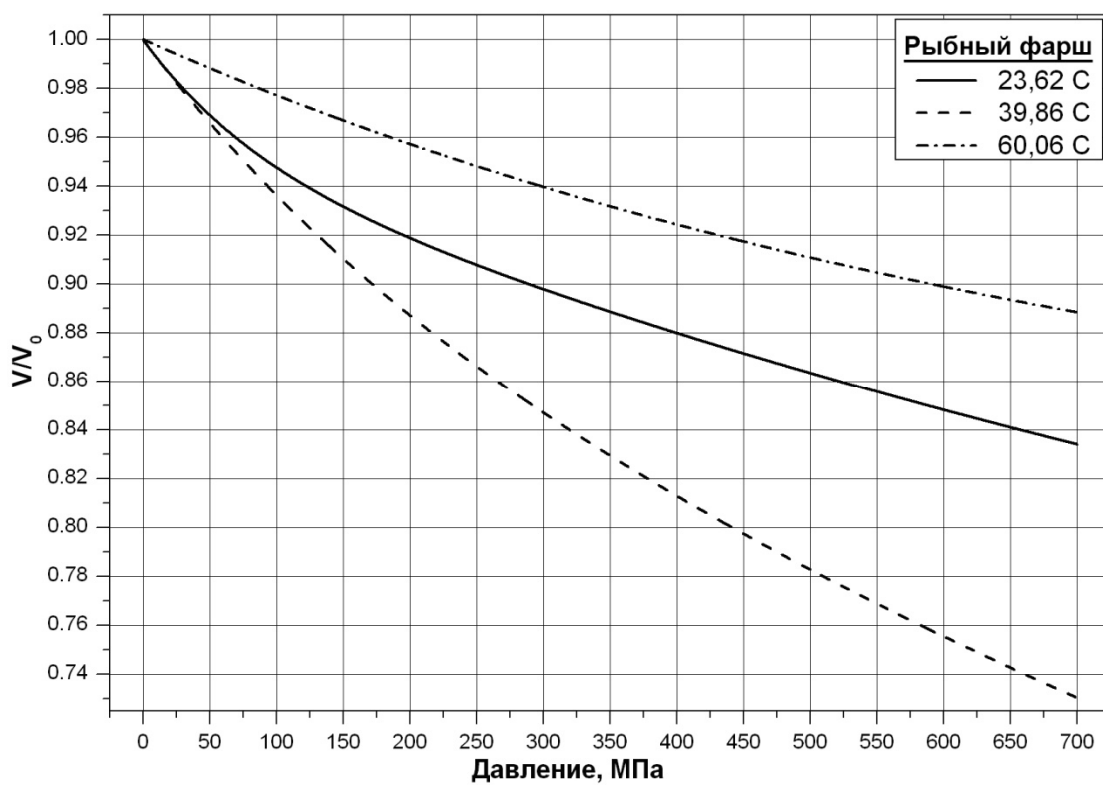


Рис. 5.13. Зависимости относительных объёмов образцов от давления

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что совместное использование давления и температуры приводит к изменению модуля объёмной упругости, объёма и относительного объёма, причём при значениях температур, при которых не наблюдается тепловая денатурация белка значения вышеуказанных показателей ниже. При этом в свою очередь можно сделать вывод о том, что с точки зрения механических характеристик рыбного фарша более целесообразным применять высокое давление при температурах, находящихся в интервале от комнатной до температуры соответствующей началу тепловой денатурации мясного фарша.

5.3 Определение влияния ОВД на реологические характеристики рыбного паштета

С целью оценки технологических и органолептических свойств полученного с применением высокого давления (до 600 МПа) рыбного паштета [273] нами были проведены исследования его структурно-механических свойств. Структурно-механические свойства паштетов зависят от объёмного соотношения дисперсной фазы и дисперсионной среды, характера и прочности связей между средой и дисперсными частицами, от характера и прочности связей частиц между собой. В соответствии с классификацией П.А. Ребиндера они проявляют свойства конденсационно-кристаллизационных и коагуляционных структур [274]. Структурно-механические характеристики отражают состояние белков и их водосвязывающей способности, и могут быть использованы для оценки влияния технологической обработки на качество готового продукта.

Структурно-механические свойства продуктов, зависящие от структуры ткани, также характеризуют и консистенцию продукта. Консистенцию (нежность) продукта большинство исследователей рассматривают как органолептический эквивалент сопротивления продукта деформирующим и разрушающим усилиям. Но, следует отметить, что сенсорное понятие нежности продукта шире и

включает в себя комплекс ощущений, отражающих такие свойства ткани, как крепость волокон, мягкость, плотность, сочность.

В качестве базовых реологических свойств нами исследовались вязкость, являющаяся обобщенной характеристикой сложной структуры паштетов, и напряжение сдвига, характеризующее формообразующую (формуудерживающую) способность и устойчивость структуры.

Объектами реологических исследований являлись 3 образца:

- образец №1 – сырой паштетный фарш;
- образец №2 – паштет, полученный классическим способом;
- образец №3 – паштет, обработанный в течении 25 минут давлением 570МПа.

Для визуализации кривых течения использован ротационный вискозиметр RHEOTEST RN4.1 (Германия), обеспечивающий высокую точность получения абсолютных значений показателей с автоматической непрерывной записью полученных данных в файл данных. В соответствии с рекомендациями, для исследований выбрана измерительная система цилиндр-цилиндр с ротором типа Н1, так как исследуемые образцы обладают достаточно высокой вязкостью. Для получения достоверных кривых течения опыт повторялся троекратно. Температура $22 \pm 0,1^\circ\text{C}$ была однородной во всем объеме образца и поддерживалась термостатированием, образцы не претерпевали химических преобразований и имели однородную консистенцию.

Нами получены усредненные значения эффективной вязкости образцов паштетных масс $\eta_{эф}(D)$, напряжения сдвига $\theta(D)$ в зависимости от скорости сдвига D (таблица 5.1). На рисунке 5.14 изображены кривые течения, построенные по данным эксперимента. Кривые течения демонстрируют, что каждому значению скорости сдвига соответствует определенное равновесное состояние структуры продукта. Сырой паштетный фарш, а также паштеты, полученные в результате термической обработки (классическая методика) и обработки высоким давлением, относятся к неньютоновским твердообразным системам с выраженной псевдопластичностью. С увеличением скорости сдвига вязкость уменьшается и стабилизируется при переходе в область разрушенной структуры. При превышении скорости сдвига значения 65 c^{-1} скорость изменения значений вязкости

значительно уменьшается. Колебания величины напряжения сдвига значительны в зависимости от состояния образцов.

Таблица 5.1

Результаты экспериментальных исследований

Образец №1			Образец №2			Образец №3		
Напря- жение сдвига, $Па$	Эффек- тивная вяз- кость, $Па \cdot c$	Ско- рость сдвига, c^{-1}	Напря- жение сдвига, $Па$	Эффек- тивная вяз- кость, $Па \cdot c$	Ско- рость сдвига, c^{-1}	Напря- жение сдвига, $Па$	Эффек- тивная вяз- кость, $Па \cdot c$	Ско- рость сдвига, c^{-1}
4,632	410	0,024	72,4	2790	0,08	52,7	2410	0,08
114	203	2,59	810	2069	0,09	357,9	1634	0,09
186	7,211	25,17	1630	669	35,8	507	245	35,8
238	5,368	44,83	2270	57,12	65,7	629,4	27,6	65,7
258	3,568	64,11	2596	36,54	88,4	753	25,8	88,4
264	2,357	84,35	2770	32,15	108,6	853,6	23,4	108,6
286	1,385	108,4	2940	30,14	124,7	957,1	18,6	124,7
315	1,014	135,2	3080	28,62	142,6	1060	17,8	142,6
323	0,988	153,3	3110	20,16	165,7	1180	15,5	165,7
335	0,752	174,8	3210	19,58	197,8	1250	13,5	197,8
362	0,566	195,5	3310	18,24	210,7	1280	10,72	210,7
384	0,496	215,4	3350	16,54	218,8	1320	9,83	218,8
384	0,482	218,6	3350	14,18	226,7	1320	8,54	226,7

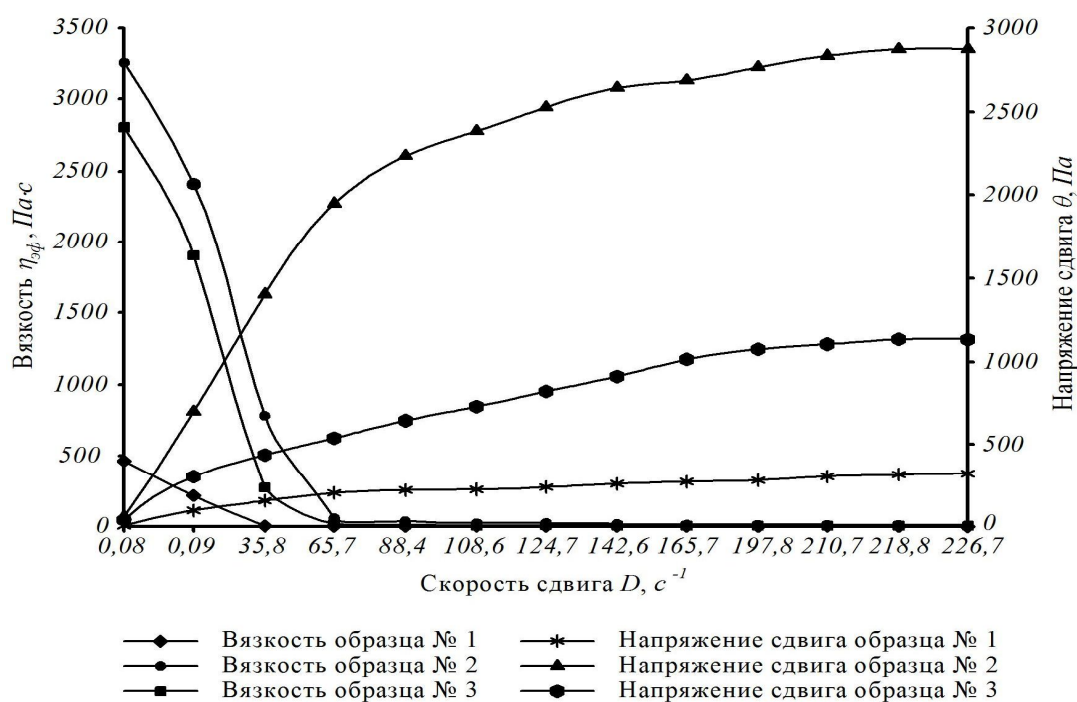


Рис. 5.14. Кривые течения

Из представленных графиков видно, что количественные значения величин реологических характеристик образцов существенно разнятся. У реологических характеристик рыбного паштета, приготовленного с использованием классической технологии, наблюдается увеличение значений, связанное, прежде всего, с изменением состояния белковых молекул, стабилизирующих паштетную эмульсию. Кроме тепловой денатурации процесс варки сопровождается рядом дополнительных физико-химических изменений: сваривание и дезагрегация коллагена; изменение структурно-механических свойств, органолептических показателей; изменение состояния и свойств жиров, инаktivация вегетативных форм микроорганизмов.

Известно, что белки при нагревании подвергаются сложным физико-химическим изменениям, прежде всего денатурации и коагуляции, от глубины которых зависит структура и качество готового продукта. Эти процессы сопровождаются разворачиванием глобул и освобождением свободных боковых групп аминокислот, в связи с чем, возникает возможность образования межмолекулярных связей, агрегации частиц и их осаждения, ведущих к уменьшению растворимости белков. Перестройка белковой молекулы при денатурации ослабляет гидрофильные и усиливает гидрофобные свойства, следовательно, происходит снижение защитного действия гидратационных слоев вблизи полярных группировок, что приводит к возрастанию прочностных свойства паштета. Основная масса белков коагулирует между 55°C и 65°C, причем наиболее интенсивно при pH=5,5. При 80°C происходит осаждение абсолютно всех белков. В результате термоденатурации изменяется растворимость, степень гидратации, уровень эмульгирующей способности белков, характер связей, соотношение гидрофильных и гидрофобных групп, образуется фиксированный трехмерный белковый структурированный каркас с выраженными упруго-эластичными свойствами [275]. Глубина этих изменений зависит от температуры продукта и длительности обработки.

При воздействии на продукт высоких температур в течение короткого времени денатурация белковой системы происходит быстро, в результате чего

образующаяся матрица может вызывать резкую усадку и вытеснение влаги, а готовый продукт будет иметь низкую сочность и выход. Мягкие режимы тепловой обработки (температура греющей среды 75-80°C) обеспечивают более высокий выход готовой продукции, лучшую сочность и нежность изделий, но вызывают удлинение процесса тепловой обработки.

Коагуляционные изменения белков при нагревании приводят к качественному изменению структуры паштета, в значительной степени утрачивающего вязкопластичные свойства, характерные для сырого фарша, и он начинает течь как твердообразное тело. Паштет становится более плотным и твердым.

В случае обработки высоким давлением значения реологических параметров также увеличиваются, в сравнении с сырьем для получения паштета, однако в гораздо меньшей степени, чем при тепловой обработке. Повышение вязкостных и прочностных свойств также связывают с денатурацией содержащихся в сыром фарше растворимых альбуминов. Происходящие денатурационные изменения зависят от величины давления. Известно, что при величинах давлений от низких до средних (до 150 МПа) происходит укрепление водородных связей, ответственных за стабилизацию спиральной структуры пептидов.

В этом случае начало денатурационных процессов не происходит. Высокое давление нарушает гидрофобные взаимодействия, приводя к уменьшению объема системы. Нами было использовано давления 570 МПа, при котором наблюдается необратимая денатурация белков, прямо пропорциональная величине давления и продолжительности его воздействия. Это явление можно объяснить нарушением межмолекулярных ионных связей молекул белка под воздействием давления. При раскручивании пептидной цепочки образуется большое количество неполярных связей, доступных воде. По мере того, как остатки ионизированных групп взаимодействуют с водными диполями, межмолекулярные связи сокращаются, вызывая уменьшение объема системы. Как и в случае тепловой обработки, коагуляционные изменения белков приводят к переходу от вязкопластичного типа течения к псевдопластичному.

Результаты экспериментальных исследований показали, что образцы обладают стойкой структурой, разрушение которой начинается только при достижении определенного напряжения сдвига.

Паштет, обработанный высоким давлением, являлся более однородным, менее вязким, прочным и твердым, что согласуется с органолептической экспертизой, которая отметила большую нежность, плотность, сочность такого паштета.

Для установления характера течения структуры исследуемых образцов с использованием программы «FindGraph», определены эмпирические зависимости, описывающие полученные экспериментальные кривые течения.

Проанализировав законы, учитывающие, что исследуемые образцы имеют границу текучести, вязкость является функцией скорости сдвига, кривая текучести начинается не с начала координат, мы определили, что высокой степенью точности зависимость напряжения сдвига от градиента скорости сдвига описывает уравнение общего закона Кассона [276]:

$$\theta^{\frac{1}{n}} = \theta_0^{\frac{1}{n}} + (\eta \cdot D)^{\frac{1}{n}}, \quad (5.21)$$

где θ_0 (Па) - предельное напряжение сдвига, при котором начинается течение образца; D (1/с) - градиент скорости сдвига; η (Па с) – вязкость; n - показатель степени кривизны кривой течения.

Зависимость вязкости образцов от градиента скорости сдвига описывается экспоненциальными законами.

$$\theta = a + bD + cD^2 + d\eta_{\phi}, \quad (5.21)$$

где a, b, c, d - константы уравнений.

В таблице 5.2 приведены уравнения, описывающие кривые течения исследуемых образцов, полученные обработкой экспериментальных данных.

На рисунках 5.15 – 5.20 показаны базовые поверхности и поверхности отклика зависимостей структурно-механических свойств и градиента скорости сдвига для исследуемых образцов. В таблице 3 приведены уравнения описания зависимости структурно-механических свойств и скорости сдвига.

Уравнения описания кривых течения исследуемых образцов

Реологическая характеристика	Тип образца	Законы течения	Множественный R^2
Напряжение сдвига	Образец №1	$\theta^{\frac{1}{1,24}} = 947,9^{\frac{1}{1,24}} + (1,24D)^{\frac{1}{1,24}}$	0,912
	Образец №2	$\theta^{\frac{1}{0,99}} = 990^{\frac{1}{0,99}} + (11,9D)^{\frac{1}{0,99}}$	0,85
	Образец №3	$\theta^{\frac{1}{1,034}} = 378,29^{\frac{1}{1,034}} + (8,468D)^{\frac{1}{1,034}}$	0,96
Вязкость	Образец №1	$\eta = 412,638 e^{-0,274D}$	0,999
	Образец №2	$\eta = 2442,2 e^{-0,04D}$	0,972
	Образец №3	$\eta = 4506 e^{-0,100D}$	0,967

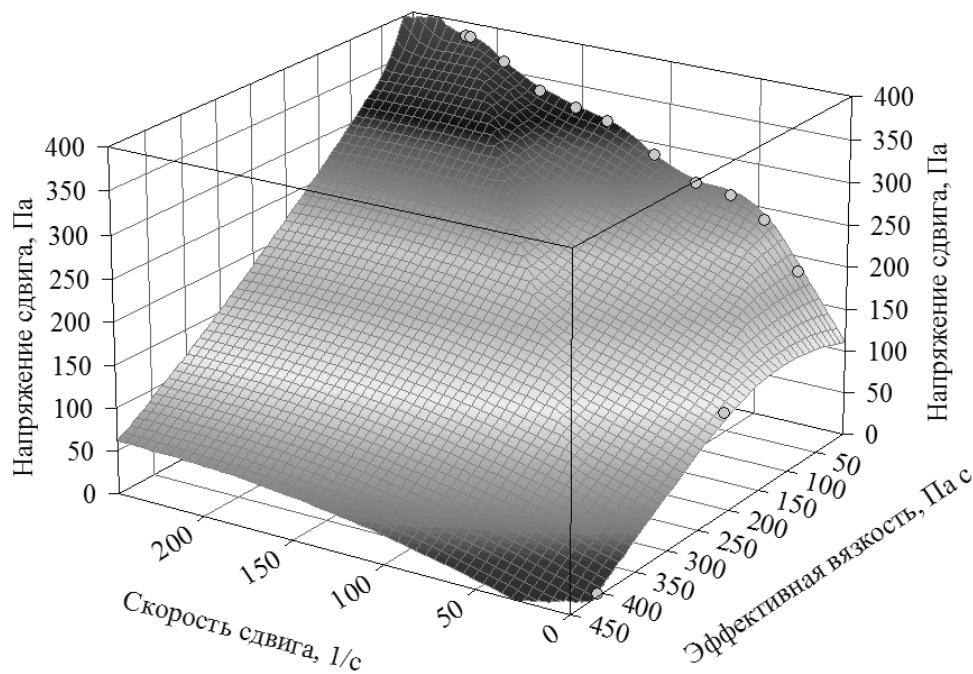


Рис. 5.15. Базовая поверхность зависимости структурно-механических свойств и градиента скорости сдвига для сырого паштетного фарша

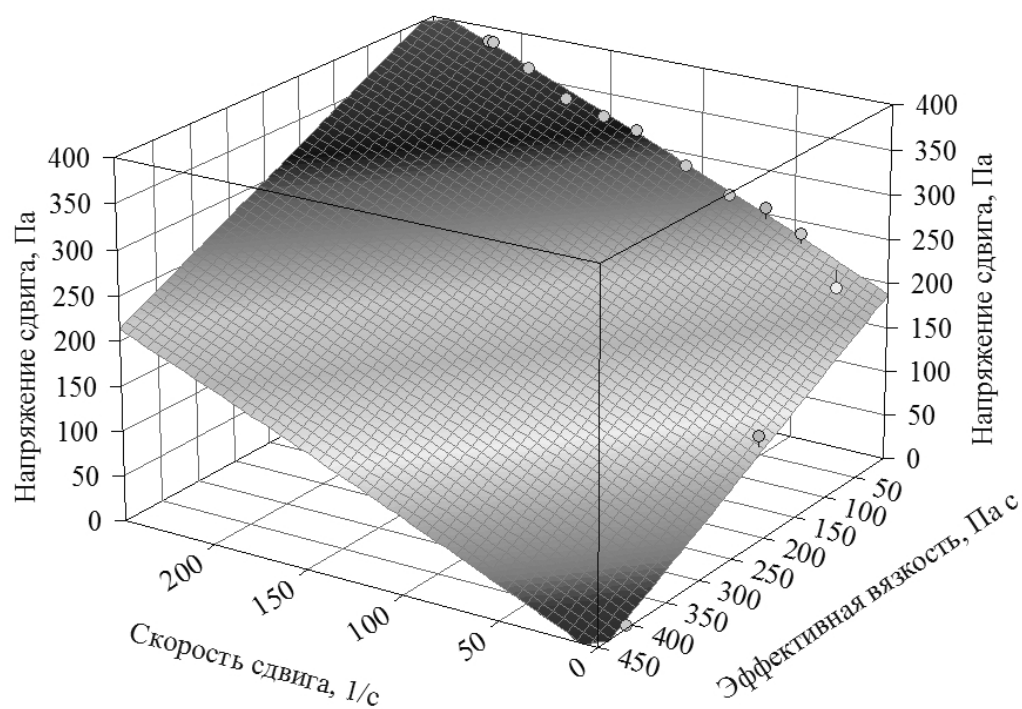


Рис. 5.16. Поверхность отклика зависимости структурно-механических свойств и градиента скорости сдвига для сырого паштетного фарша

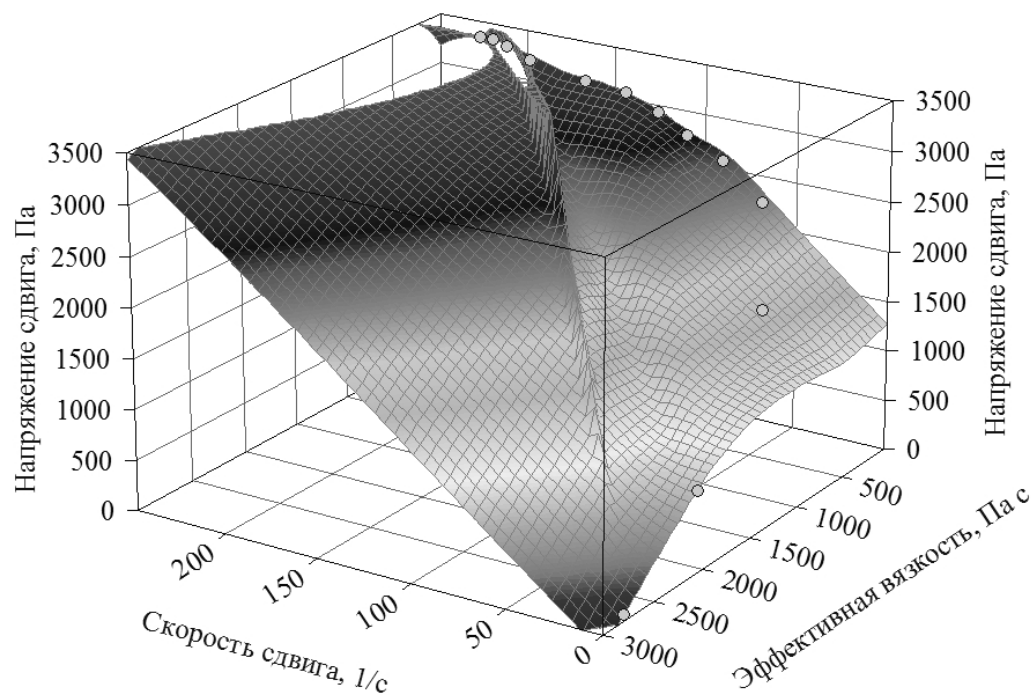


Рис.5.17. Базовая поверхность зависимости структурно-механических свойств и градиента скорости сдвига для образца паштета, полученного классическим способом

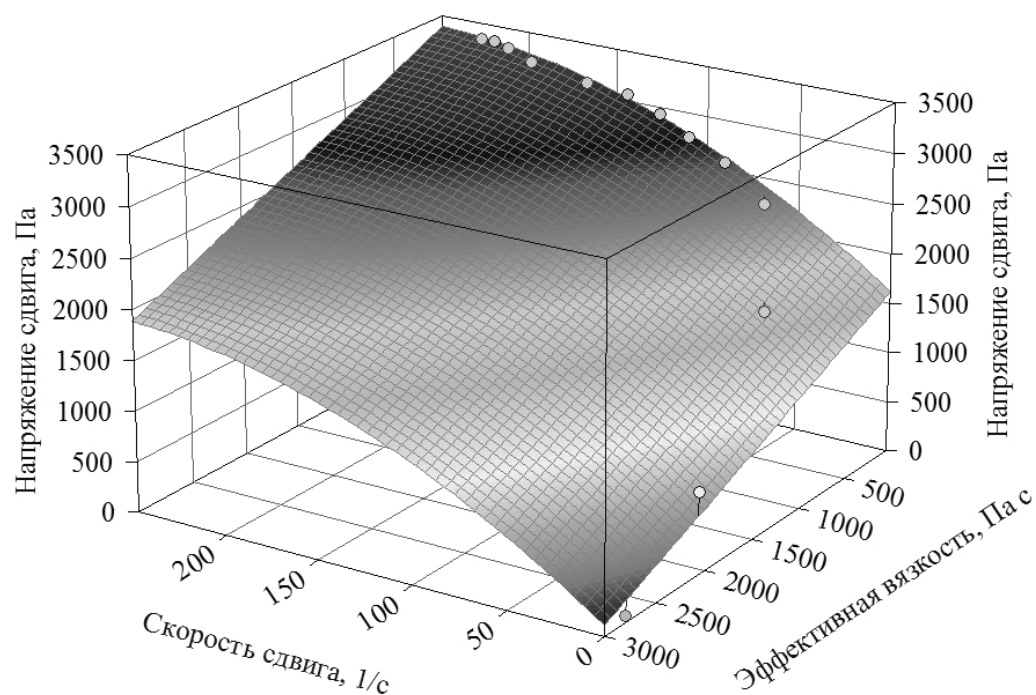


Рис. 5.18. Поверхность отклика зависимости структурно-механических свойств и градиента скорости сдвига для образца паштета, полученного классическим способом

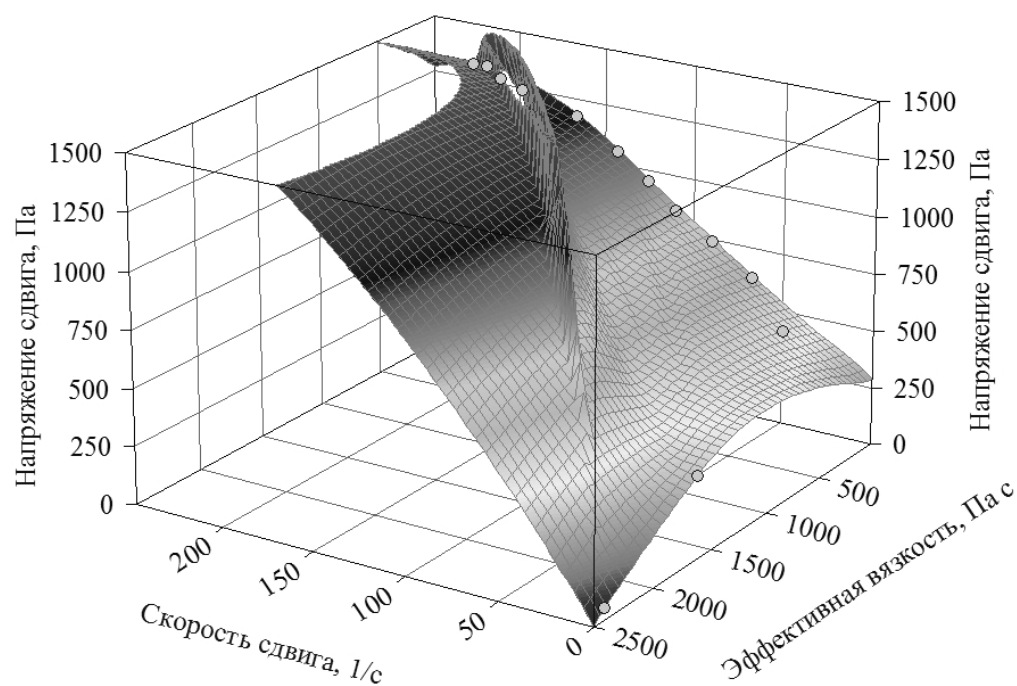


Рис. 5.19. Базовая поверхность зависимости структурно-механических свойств и градиента скорости сдвига для образца паштета, обработанного в течение 25 минут давлением 570 МПа

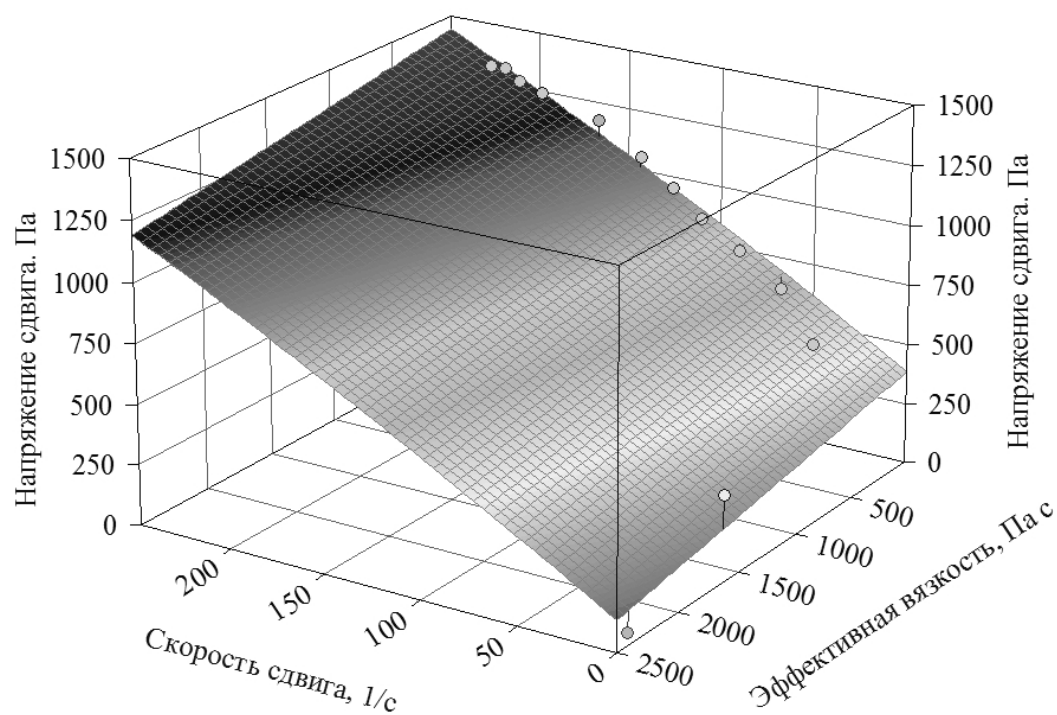


Рис. 5.20. Поверхность отклика зависимости структурно-механических свойств и градиента скорости сдвига для образца паштета, обработанного в течение 25 минут давлением 570 МПа

Таблица 5.3

Уравнения описания зависимости структурно-механических свойств и скорости сдвига

Тип образца	Законы течения	Множественный R^2
Образец №1	$\theta = 187,5 + 0,959D - 0,0003D^2 - 0,432\eta_{эф}$	0,999
Образец №2	$\theta = 1619 + 13,3D - 0,025D^2 + 0,5\eta_{эф}$	0,999
Образец №3	$\theta = 386,5 + 4,71D - 0,002D^2 - 0,1\eta_{эф}$	0,999

Таким образом, подтверждаются выводы, сформулированные в разделе 4 о том, что обработку высоким давлением можно использовать как альтернативный способ приготовления рыбного паштета. При этом получаемый паштет характеризуется большей однородностью, меньшей вязкостью, прочностью, большей нежностью, плотностью и сочностью по сравнению с паштетом, полученным по классической технологии, что связано с различным ходом денатурационных процессов при тепловой обработке и обработке высоким давлением.

Выводы по разделу 5

1. Разработана методика использования реологических моделей упруго-вязких сред, позволяющая количественно описывать деформированное, напряженное состояния паштетов, которые находятся под действием ВД. С помощью полученных дифференциальных уравнений можно находить значения величин, характеризующих упруго-вязкое состояние исследуемого продукта.

2. Экспериментально установлено, что совместное использование ВД и температуры приводит к изменению модуля объёмной упругости, объёма и относительного объёма, причём при значениях температур, при которых не наблюдается тепловая денатурация белка значения вышеуказанных показателей ниже.

3. Для рыбного фарша более целесообразно применять ВД при температурах находящихся в интервале от комнатной до температуры соответствующей началу тепловой денатурации мясного фарша.

4. Экспериментально подтверждено, что с точки зрения реологических характеристик, ОВД можно использовать как альтернативный способ приготовления рыбного паштета. При этом получаемый паштет характеризуется большей однородностью, меньшей вязкостью, прочностью, большей нежностью, плотностью и сочностью по сравнению с паштетом, полученным по классической технологии, что связано с различным ходом денатурационных процессов при тепловой обработке и ОВД

РАЗДЕЛ 6

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА РЫБНОГО ПАШТЕТА И РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На основании накопленной при исследованиях информации, нами выполнено несколько разработок в связи с внедрением процесса ОВД в пищевую промышленность. Разработано несколько реальных технологий которые могут быть использованы на производстве. На основании наших исследований разработан проект Технических Условий РФ (ТУ), результаты исследований защищены одним патентом на полезную модель. Поэтому опираясь на последовательную логику, в этом разделе мы приведем полученные нами результаты.

6.1 Разработка комплексного показателя качества

Разработка комплексного показателя качества основывается на методах квалиметрии - науки о качестве. Качество объекта, в соответствии с принципами квалиметрии, является составной иерархической структурой, на верхнем уровне которой являются наиболее обобщенные его свойства, а на нижних - группы, подгруппы и отдельные свойства [277, 278].

При разработке комплексного показателя качества осуществляют:

- выбор номенклатуры единичных показателей качества;
- разработку иерархической структуры показателей продукта, необходимых для достоверной оценки его качества;
- определение значимости каждого показателя в общей оценке качества продукта;
- определение оптимальных значений каждого из показателей;
- определение функций перехода от размерных к безразмерным показателям качества;

- выбор метода сведения вместе оценок единичных показателей для получения показателя комплексной оценки качества;
- расчет показателя комплексной оценки качества;
- анализ рассчитанной оценки и принятия заключения об уровне качества разработанного продукта.

6.1.1 Выбор номенклатуры единичных показателей качества и разработка их иерархической структуры

Разработанная иерархическая структура показателей качества рыбного паштета, приготовленного атермическим способом, приведена на рис. 6.1.



Рис. 6.1. Иерархическая структура комплексного показателя качества рыбного паштета, приготовленного атермическим способом

6.1.2 Определение весомости каждого показателя в общей оценке качества продукта

Значимостью показателя называют количественную характеристику значимости этого свойства и ее значения среди других показателей по объекту качества в целом. То есть коэффициент весомости характеризует частичный вклад каждого показателя в комплексный показатель качества. Для выполнения одного из условий разработки эффективного комплексного показателя существует необходимость того, что сумма коэффициентов весомости была равна 1 как в рамках комплексного показателя, так и в пределах отдельных групп, входящих в него.

Коэффициенты весомости при расчете комплексного показателя качества рыбного паштета, приготовленного атермическим способом, определены с использованием метода опроса экспертов и общих рекомендаций по установлению значений коэффициентов весомости [278]. Рассчитанные коэффициенты весомости представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

Коэффициенты весомости для расчета комплексного показателя качества рыбного паштета, приготовленного атермическим способом

Коэффициенты весомости для группы κ_i											Между группами свойств K_i				
А					В			С	Д	Е					
A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	B_1	B_2	B_3	C_1	D_1	E_1	А	В	С	Д	Е
0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	0,3	0,3	1	1	1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2

При распределении коэффициентов весомости также учитывались:

- для группы А (органолептические показатели) - разработанная нами шкала органолептической оценки качества рыбного паштета, приготовленного атермическим способом;

- для группы В (физико-химические показатели) - требования нормативных документов к качеству рыбных паштетов;

- для группы С (структурно-механические показатели) – предельное напряжение сдвига, Па;
- для группы D (кулинарная готовность) – остаточная активность кислой фосфатазы, массовая доля фенола, %;
- для группы E (микробиологическая безопасность) – содержание МАФАФ, КОЕ/см³.

6.1.3 Определение оптимальных значений каждого из показателей (эталонных, базовых и браковочных значений)

Эталонными $P_{ij\text{эт}}$ принимали лучшие из известных в мировой практике значения среди подобных объектов. Базовыми $P_{ij\text{баз}}$ были такие значения, которые являются минимальными по требованиям нормативной документации, или встречающиеся на практике в подобных продуктах. Как браковочные $P_{ij\text{бр}}$ определяли такие значения, которые не соответствуют требованиям нормативной документации. Итак, эталонными, базовыми и браковочными значениями для указанных групп показателей паштетов для людей умственного труда считают:

- для группы А: (A_1 - вкус, A_2 - запах, A_3 - цвет, A_4 - консистенция, A_5 - внешний вид на разрезе) интервал изменений значений органолептических показателей рыбных паштетов, равный от 0 до 100 баллов, в том числе 0...39 баллов - брак, 40...59 - неудовлетворительно, 60...79 - удовлетворительно, 80...89 - хорошо, 90...100 - отлично, поэтому $P_{ij\text{эт}} = 100$ баллов, $P_{ij\text{баз}} = 80$ баллов, $P_{ij\text{бр}} = 39$ баллов;

- для группы В: B_1 - массовая доля сухих веществ, %: 20...29 – брак, 30...35 – неудовлетворительно, 36...40 – удовлетворительно, 41...50 – хорошо, 51...60 – отлично; B_2 - массовая доля поваренной соли, %: 5 – брак, 4 - неудовлетворительно, 3 – удовлетворительно, 2 – хорошо, 1 – отлично; B_3 – общая кислотность, %: 1 – брак, 0,8 - неудовлетворительно, 0,6 – удовлетворительно, 0,5 – хорошо, 0,3 – отлично;

- для группы С: предельное напряжение сдвига, Па: менее 300 - брак, 301...500 - неудовлетворительно, 501...700 - удовлетворительно, 701...900 - хорошо, 901...1100 – отлично;

- для группы D: остаточная активность кислой фосфатазы: 0,01 – брак, 0,009 - неудовлетворительно, 0,006 – удовлетворительно, 0,005 – хорошо, 0,004 – отлично;

- для группы E: содержание МАФАФ, КОЕ/см³: более 1000 – брак, 1000...700 – неудовлетворительно, 699...500 – удовлетворительно, 499...300 – хорошо, менее 300 – отлично.

6.1.4 Определение функций перехода от размерных к безразмерным показателям качества

Объединение в единый показатель набора единичных размерных показателей целесообразно проводить после перехода от размерных к безразмерным показателям качества (баллы, ранги, индексы качества, показатели желательности и т.д.).

Определение относительных показателей Mi проводили по формулам (6.1), (6.2)

$$Mi = \frac{Pi}{Pi_{\text{баз}}}, \quad (6.1)$$

$$Mi = \frac{Pi_{\text{баз}}}{Pi}, \quad (6.2)$$

где Pi - значение i -го показателя ($i = 1, 2, 3 \dots n$) качества оцениваемой продукции;

$Pi_{\text{баз}}$ - базовое значение i -го показателя;

n - количество оцениваемых показателей.

Зависимость (6.1) выбирали в том случае, если повышение значения показателя приводило к повышению качества продукции в целом. И наоборот, формулу (6.2) использовали, когда снижение показателя приводило к повышению качества.

Анализ оценок качества отдельных свойств проводили с использованием графика функции желательности Харрингтона для свойств групп А, В, С, D, Е, что предусматривает разделение всего интервала значений функции желательности на ряд промежутков (градаций качества): плохое качество, удовлетворительное, хорошее и отличное.

Внутри трех основных промежутков - плохое качество, удовлетворительное, хорошее - выбирают базовые точки, которые удовлетворяют предельным значениям качества. Харрингтон выбрал как такие точки значения 0,37; 0,63; 0,80. Точка 0,37 соответствует месту перегиба кривой. Ниже этой точки качество считается плохим. Точки 0,63 и 0,80 - показатели, которые соответствуют нижним границам хорошего и отличного качества.

На рис. 6.2 представлены профилограммы органолептических показателей рыбного паштета, полученные при дегустации экспертами.

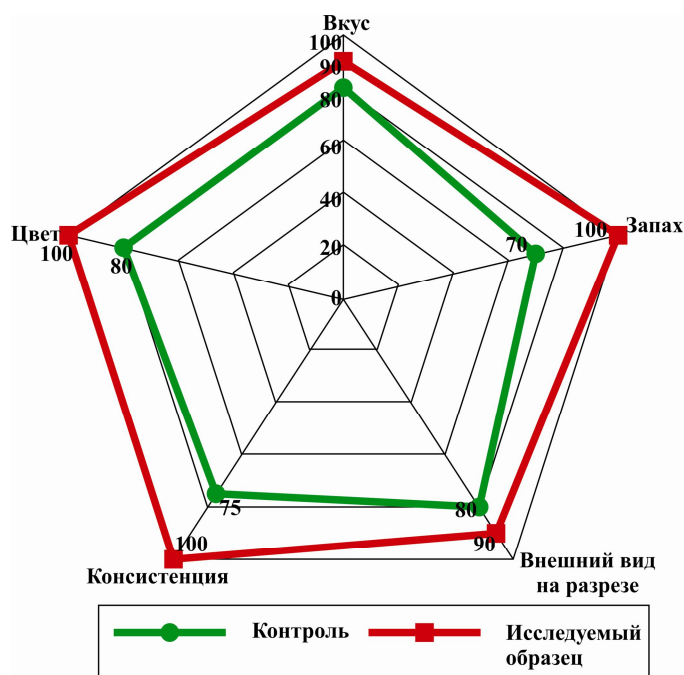


Рисунок 6.2 Профилограммы органолептических показателей рыбного паштета

Полученные данные приведены в табл. 6.2.

Определение относительных показателей качества

Единичные показатели качества	Единицы измерения	Базовое значение показателя качества	Размерные показатели качества		Относительные показатели качества	
			Контр.	Иssl.обр.	Контр.	Иssl.обр.
A ₁	баллы	30	24	27	0,8	0,9
A ₂		20	16	20	0,8	1
A ₃		20	14	20	0,7	1
A ₄		20	15	20	0,75	1
A ₅		10	8	9	0,8	0,9
B ₁	%	50	45	55	0,9	1,1
B ₂		2	2	1,5	1	1,5
B ₃		0,5	0,5	0,5	1	1
C ₁	Па	900	800	1100	0,9	1,2
D ₁	%	0,005	0,006	0,003	0,8	1,6
E ₁	KOE/см ³	300	400	150	0,75	2

6.1.5 Расчет показателя комплексной оценки качества и анализ рассчитанной оценки

Для сведения оценок отдельных свойств принимали аддитивную модель комплексной оценки в виде средневзвешенной арифметической величины

$$K_0 = \sum_{i=1}^n Mi \cdot Ki \quad (6.3)$$

где Ki - значение комплексного показателя качества для отдельных групп свойств продукта (K_A, K_B, K_C, K_D, K_E)

Mi - значения относительных показателей качества;

Ki - коэффициенты весомости отдельных показателей качества для каждой группы свойств.

Результаты расчета комплексных показателей качества для отдельных групп свойств рыбного паштета приведены в табл. 6.3.

Комплексную оценку качества рыбного паштета (КПК) определяли по формуле (6.4):

$$\text{КПК} = \sum K_0 K_i \quad (6.4)$$

где K_i - коэффициенты весомости каждой группы свойств.

Таблица 6.3

Комплексные показатели качества для отдельных групп свойств рыбного паштета

Комплексный показатель качества	Контрольный образец	Исследуемый образец
K_A	0,77	0,96
K_B	0,96	1,19
K_C	0,9	1,2
K_D	0,8	1,6
K_E	0,75	2

По результатам расчетов комплексный показатель качества контрольного образца составляет 0,82, а рыбного паштета, приготовленного атермическим способом - 1,37.

6.2 Технология производства реструктурированной ветчинной продукции из гидробионтов с использованием ВД

В последние годы большое распространение получили формованные рыбные изделия, в том числе различные реструктурированные рыбные колбасы при их изготовлении, как правило, используется более дешевое сырье, соевые

белки, комплексные пищевые добавки, большое количество влаги и, как следствие, осязаемое количество загустителей и стабилизаторов различного происхождения. В качестве структурообразующих агентов в основном используется каррагенан (Е-407), фермент трансглютаминазы, соевый белковый изолят, казеинат натрия и т.п. Данные компоненты долго подвергались исследованиям, в ходе которых их разрешили использовать даже в продуктах детского и диетического питания. Однако, например, разрешенные к применению в нашей стране каррагинаны (каппа, йота и лямбда каррагенан) в Европе и Америке запрещены или не рекомендованы к применению [279]. Так же современные потребители, благодаря средствам массовой информации, выработали стойкое недоверие к любым добавкам и предпочитают покупать и употреблять в пищу продукты с минимальным набором добавок, а лучше вообще без них. Выход из сложившейся ситуации на наш взгляд можно найти в том, что потенциально опасные химические ингредиенты в колбасных изделиях можно заменить безопасными физическими методами обработки пищевого сырья. Концепция и разработанные в рамках ее технологии основаны на том, что ВД позволяет не только обеззараживать пищевые продукты, но и придавать им новые, более привлекательные для потребителя свойства.

На основании результатов представленных в разделах 3-5 нами был предложен способ производства ветчинных изделий (колбасы) из мяса рыб с использованием высокого давления который включает упаковку сырья в пленку и его обработку. Упакованное сырье погружают в дистиллированную воду, выполняющую функцию среды, передающей давление, которая заполняет рабочую камеру установки высокого давления и обрабатывается давлением 400-600 МПа при температуре 3-20 °С в течение 10-20 минут без добавления структурообразующих веществ и исключает стадию тепловой обработки. На данный способ получен патент на полезную модель № 136071, МПК (20106.01) A23L 17/00 «Способ изготовления реструктурированной рыбной колбасы». Полезная модель относится к продуктам переработки рыбы, а именно к физическому способу изготовления реструктурированных рыбных колбас и

может быть использована в рыбоперерабатывающей промышленности для получения высококачественного продукта. Концепция и разработанные в рамках ее технологии основаны на том, что высокое давление позволяет не только обеззараживать пищевые продукты, но и придавать им новые, более привлекательные для потребителя свойства. Также обработка ВД способна переводить обрабатываемые продукты в состояние кулинарной готовности без тепловой обработки [253] получить колбасу высокого качества при давлениях в диапазоне от 400 до 600 МПа.

Для обработки был взят измельченный рыбный фарш (размеры кусочков 3-8 мм) с добавлением специй, упакованный в стандартную пленку "Поведем". Температура сырья во время обработки составляла 5 °С. Способ осуществляют следующим образом: сырье, упакованное в стандартную пленку "Поведен", массой 200 г, устанавливают в рабочей камере установки высокого давления. В качестве рабочей среды в камере высокого давления используется дистиллированная вода. Обработка происходила при заданных параметрах: давление (МПа) температура (°С) - время (волн) соответственно - 600- 5 - 15. Обработка сырья высоким давлением позволяет получить рыбную колбасу однородной упругой консистенции, полностью готовую для потребления. Реализация этого способа возможна при параметрах процесса: давление 500 МПа, температура 10°С в течение 20 минут и 400 МПа, температуре 20°С в течение 20 минут. Органолептические характеристики рыбной колбасы не претерпели изменений и соответствуют характеристикам рыбной колбасы, изготовленной по традиционной технологии. Преимущества предлагаемого способа изготовления реструктурированной рыбной колбасы по сравнению с известными заключаются в следующем: реализация предлагаемого способа изготовления реструктурированной рыбной колбасы обеспечивает получение готового продукта высокого качества с более натуральными органолептическими показателями и с уменьшенными материальными и энергозатратами.

Соответствующими микробиологическими, физико-химическими, реологическими и органолептическими исследованиями установлено, что

заявляемый режим обработки реструктурированной рыбной колбасы выбран из условий, обеспечивающих полную микробиологическую стабилизацию и сохранение первичных биологических свойств продукта [280].

6.3 Разработка технических условий и технологической инструкции для производства паштета рыбного для гериатрического питания

Полученные результаты по исследованию возможности применения ВД для разработки готовых кулинарных изделий, отличающихся более нежной структурой от произведенных традиционными технологиями с применением термообработки привели к необходимости разработать соответствующие технические условия и технологические инструкции по производству паштетов применяемых в гериатрических диетах.

Традиционно при разработке технических условий на пищевые продукты согласно ГОСТ Р 51740 определяется область применения.

6.3.1 Область применения

6.3.1.1 Настоящие технические условия распространяются на паштеты рыбные, (далее по тексту пресервы), предназначены для реализации через предприятия общественного питания или в розничной торговой сети для непосредственного употребления в пищу.

6.3.1.2 Примеры записи продукции при её заказе и (или) других документах: **«Паштет рыбный. ТУ 10.20.25-2021».**

6.3.1.3 Настоящие технические условия пригодны к применению при изготовлении, реализации и идентификации пресервов, и устанавливают требования к их качеству и безопасности.

Термины и определения – по ГОСТ 30054 и ГОСТ Р 50380.

Технические условия разработаны в соответствии с ГОСТ Р 51740.

Далее в соответствии с ГОСТ Р 51740, ГОСТ 30054 и ГОСТ Р 50380 определяются требования к качеству и безопасности.

6.3.2 Требования к качеству и безопасности

6.3.2.1 Продукты должны соответствовать требованиям настоящих технических условий и изготавливаться по рецептурам и технологической инструкции с соблюдением требований к производству и специальным технологическим процессам для предприятий рыбной промышленности, установленных техническими регламентами Технического Регламента Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» (далее ТР ТС 021/2011), Технический регламент Евразийского экономического союза ТР ЕАЭС 040/2016 «О безопасности рыбы и рыбной продукции» (далее ТР ЕАЭС 040/2016) и иными нормативными правовыми актами РФ.

6.3.2.2 Рыба, рыбный пищевой фарш, тушки, куски и кусочки рыб образующиеся в процессе изготовления консервов и рыбной продукции, растительные пищевые компоненты должны быть тонко измельчены, перемешаны с добавлением или без добавления белковой пасты, томатного соуса, пищевых добавок, пряностей и фасованы в батоны из плёнки «Повиден».

6.3.2.3 Батоны с продуктом должны быть герметично упакованы и стерилизованы высоким давлением $P = 520$ МПа, в течение 15 минут при температуре 295 К.

У рыбы, направляемой на изготовление паштетов, должны быть удалены голова, внутренности, чешуя, жучки (костные образования), плавники.

6.3.2.4 По органолептическим показателям пресервы должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 1.

6.3.2.5 По физико-химическим показателям пресервы должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 6.4.

Таблица 6.4

Органолептические показатели

Наименование показателя	Характеристика и норма
Вкус	Приятный, свойственный консервам данного вида, без постороннего привкуса; слабый привкус горечи у паштетов с использованием рыбы горячего копчения
Запах	Приятный, свойственный консервам данного вида, с ароматом пряностей, компонентов, копчености, без постороннего запаха
Консистенция	Нежная, сочная, мажущаяся
Состояние	Однородная, тонко измельченная, равномерно перемешанная масса. Допускается наличие волокон. Может быть: - наличие небольшого количества отделившегося жира или масла; - наличие мелких частиц пряностей
Цвет	Однородный, от светло-серого или кремового до серого или коричневого, или оранжевого с коричневым оттенком, соответствующий цвету измельченного сырья и компонентов

Таблица 6.5

Физико-химические показатели

Наименование показателя	Норма
Массовая доля поваренной соли, %	1,0-2,0
Наличие посторонних примесей	Не допускается

6.3.2.6 Содержание токсичных элементов в пресервах не должно превышать допустимые уровни, установленные ТР ТС 021/2011, указанные в таблице 6.6.

Содержание токсичных элементов

Наименование показателя	Показатель	Примечание
Токсичные элементы:		
свинец	1,0	
Мышьяк		
Кадмий		
Ртуть		
Гистамин	100	
Нитрозамины:		
сумма НДМА и НДЭА	0,003	
Пестициды:		
Гексахлорциклогексан (α, β, γ -изомеры) ДДТ и его метаболиты	0,2	
Полихлорированные бифенилы	2,0	
сумма НДМА и НДЭА	0,003	
Радионуклиды:		
цезий-137	260 Бк/кг	
стронций-90	200 Бк/кг	

6.3.2.7 Требования к сырью

6.3.2.7.1 Все сырье, используемое для изготовления пищевой продукции, по качеству и безопасности должно соответствовать требованиям технических регламентов и других нормативных правовых актов.

Сырье, используемое для изготовления продукции должно соответствовать требованиям нормативной документации, санитарным нормам и правилам и иметь необходимую сопроводительную документацию и может иметь удостоверение качества. Сырье не должно содержать генетически модифицированных источников.

6.3.2.7.2 При изготовлении пресервов используются:

- Фарш рыбный мороженный (ставрида черноморская, килька черноморская, бычок азово-черноморский, шпрот, пузанок азовский, тюлька, хамса) отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- фарш рыбный мороженный отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- фарш сельдевый мороженный отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- фарш скумбриевый мороженный отечественного производства по ТУ 10.20.25-2021 5 действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- рыба мелкая мороженная ГОСТ 32744-2014.
- рыба мороженная по ГОСТ 32366-2013;
- скумбрия мороженная по ГОСТ 32366;
- рыба мелкая холодного копчения по ГОСТ 32911-2014
- рыба охлажденная по ГОСТ 814-96
- ставрида подкопченная отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- ставрида горячего копчения отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- соль пищевая по ГОСТ Р 51574;

- мука соевая отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

-крахмал пшеничный модифицированный отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

- комплексная пищевая добавка Ньюмил База 3М /Р1 отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

- вода питьевая по СанПиН 2.1.4.1074-01;

- масло подсолнечное по ГОСТ 1129;

- вкусоароматическая добавка Аромамикс П Тирольский отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

- аскорбиновая кислота отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

- перец черный по ГОСТ 29050;

- перец белый по ГОСТ 29050;

- орех мускатный молотый отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

- комплексная пищевая добавка РутаФиш стаб М отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

- комплексная пищевая добавка РутаФиш стаб Х отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в

установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

- комплексная пищевая добавка РутаФиш стаб 35 отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

- сахар по ГОСТ 33222;
- морковь столовая свежая - ГОСТ 1721, [ГОСТ 26767](#);
- морковь столовая сушеная - [ГОСТ 7588](#);
- лук репчатый свежий - ГОСТ 1723, [ГОСТ 27166](#);
- лук репчатый сушеный - [ГОСТ 7587](#);
- лист лавровый сухой - [ГОСТ 17594](#);
- кислота уксусная пищевая - [ГОСТ 6968](#) и нормативным документам;
- кислота лимонная пищевая - ГОСТ 908;
- натрия глутаминат - нормативным документам;
- чеснок свежий - [ГОСТ 7977](#);
- перец душистый - [ГОСТ 29045](#);
- гвоздика - [ГОСТ 29047](#);
- орех мускатный - [ГОСТ 29048](#);
- перец черный - [ГОСТ 29050](#);
- перец красный молотый - [ГОСТ 29053](#);
- кориандр - [ГОСТ 29055](#);
- масла пряностей эфирные - нормативным документам;
- экстракты пряностей - нормативным документам;
- масло эфирное укропное - нормативным документам;
- раствор масла эфирного укропного в этиловом спирте - нормативным документам.

Могут быть использованы:

- Рыба с механическими повреждениями по качеству сырья не ниже первого сорта при условии удаления поврежденных частей;

- Все сырье, используемое для производства продукции, должно соответствовать требованиям ТР ТС 021/2011, техническим регламентам на соответствующие виды продукции, ТР ЕАЭС 040/2016 «О безопасности рыбы и рыбной продукции».

- Допускается применение аналогичных видов сырья отечественного или импортного производства, не уступающих по качественным характеристикам вышеперечисленным и соответствующих требованиям действующего законодательства в области качества и безопасности сырья (и пищевых добавок) для пищевой продукции.

- Сырье, применяемое для приготовления продукции, должно соответствовать требованиям действующих санитарных правил и норм, нормативной и технической документации.

Так же требования ГОСТ Р 51740 обязывают указывать при разработке ТУ сведения о маркировке, упаковке, правил приёмки, методов контроля, транспортировки и хранения произведенной продукции. Все эти требования нашли отражение в проекте ТУ 10.20.25-2021.0001 «Паштеты рыбные для гериатрического питания» (Приложение Д)

6.4 Разработка аппаратурно-технологической схемы производства рыбоовощного паштета с использованием высокого давления

В результате проведенных нами экспериментальных и теоретических исследований атермического процесса производства рыбоовощного паштета нами была разработана аппаратурно-технологическая схема, позволяющая реализовать данный процесс.



Рис. 6.3. Аппаратурно-технологическая схема производства рыбоовощного паштета нетепловым способом с использованием ВД.

Представленная аппаратурно-технологическая схема отличается от традиционной тем, что в ней отсутствуют термическая обработка паштета с целью достижения его кулинарной готовности, а также последующее охлаждение его ледяной водой. Варка паштета острым паром в нашей схеме заменена на его обработку высоким давлением, что позволяет получить полностью готовый к употреблению продукт со сроком хранения до тридцати суток. Разработанные способ нетеплового производства рыбоовощного паштета и аппаратурно-технологическая схема производства рыбоовощного паштета с использованием высокого давления позволили разработать Технические условия ТУ 10.20.25-2021.0001 Паштеты рыбные для гериатрического питания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе предложено решение имеющей важное хозяйственное значение научно-технической и социальной проблемы повышения эффективности использования маломерной и рыбы пониженной пищевой ценности путем разработки более эффективных технологических процессов создания товарной продукции отвечающей современным требованиям рационального питания.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. На основе анализа современного состояния теории и практики в области технологии производства пищевых продуктов разработана технология производства готовых пищевых продуктов из некондиционной и маломерной рыбы азово-черноморского бассейна с использованием ВД.
2. Разработана адаптированная стратегия проведения эксперимента и предложено методико-аппаратурное обеспечение экспериментальных исследований.
3. Выявлены закономерности изменения свойств комплекса микробиологических, физико-химических, структурно-механических, органолептических и других показателей гидробионтов при обработке ВД.
4. Разработана и запатентована технология производства реструктурированной ветчинной продукции из гидробионтов с использованием ВД.
5. Разработана рецептура и технология производства рыбного паштета, показана возможность применения его в гериатрических диетах.
6. Экспериментально и теоретически доказана возможность изготовления рыбного паштета атермическим способом;
7. Разработан проект технических условий ТУ 10.20.25-2021.0001 «Паштеты рыбные для гериатрического питания».
8. Разработана аппаратурная схема и ее отдельные конструктивные элементы для реализации процесса производства готовых кулинарных изделий при помощи ВД.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Указ Президента РФ от 21 января 2020 г. N 20 "Об утверждении Доктрины продовольственной безопасности Российской Федерации" <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/73338425/>
2. Стратегия развития рыбохозяйственного комплекса до 2030 года <http://government.ru/docs/38448/>
3. Продовольственная и сельскохозяйственная организация объединённых наций. <http://www.fao.org/about/ru/>.
4. Рехина Н.И., Школьников С.С. Производство и использование рыбного фарша.// -М.: ВНИРО, 1969.
5. Васюкова А.Т. Технология и пищевая ценность кулинарных изделий из мясо-рыбного сырья: Дисс. -канд. техн наук. - М., 1984. - с.25
6. Рехина Н.И., Родригес В.Г., Зскерра М.А., Гайега Б. Использование мелких малоценных рыб для приготовления рыбных паштетов. М.: ВНИРО, 1986.
7. Васюкова А.Т. Основные тенденции в использовании мясных и мясо-рыбных фаршей. Монография. - Донецк, Донбасс, 1995.- 103 с,
8. Васюкова А.Т., Баранов В.С., Ратушный А.С. Разработка рецептур и технологии приготовления блюд из мясо-рыбного сырья./ НИИОП. Тезисы докладов. - М., 1982, с.32.
9. Васюкова А.Т. Разработка и исследование технологий комбинированных мясо-рыбных кулинарных изделий. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.18.16- технология продуктов общественного питания, Харьковская государственная академия технологии и организации питания, г. Харьков, 1996 г.
10. Рогов И.А., Горбатов А.В. Физические методы обработки пищевых продуктов. – М., «Пищевая промышленность» 1974;
11. Переработка мяса - технология настоящего и взгляд в будущее. Тезисы докладов Международной конференции. М.: ВНИИМП, 2000 г., 277 с.
12. Касьянов Г.И., Иванова Е.Е., Одинцов А.Б., Студенцова И.А., Шалак М.В. Технология переработки рыбы и морепродуктов. Ростов-на-Дону, 2001 г., 415с.
13. Мезенова О.Я., Ким И.Н., Бредихин С.А. Производство копченых пищевых продуктов. М.: Колос, 2001. 208 с.
14. Processing of marine foods. Meat Science 43: S265-8275. Elvelvoll, E.O., Sorensen, N.K., Osterud, B., orstael, Il. and Martinez, I. 1996.
15. Hoiston, J. and Slavin, J.W. 1965. Technological problems in the preservation of fish, iced fish requiring more knowledge from fundamental research. In: "Technology of Fish Utilization". Kreuzer, R. (ed) Fishing News (Bks)~ London, England, pp:41.
16. Knorr, D. 1993. Effects of high hydrostatic pressure processes on food safety and quality. Food Technology 47: 156-161.
17. Knorr, D. Advantages, opportunities and challenges of high hydrostatic pressure application to food systems // High Pressure Bioscience and Biotechnology : proc.

of the Intern. Conf. on High Pressure Bioscience and Biotechnology, Kyoto, Japan, 5-9 Nov. 1995 / ed. by R. Hayashi, C. Balny. - Amsterdam [etc.], 1996. – P. 279-287.

18. [Высокое давление – инновационные технологии 21 века в пищевых технологиях] / V. Sukmanov, J. Petrova, S. Sokolov, O. Dekan. - Bucharest : Editura Didactica si Pedagogica, 2008. – 25 s.

19. Соколов С.А. Дослідження денатурації яєчного білка під дією гідростатичного тиску і температури. Методика і техніка експерименту// Вісник Донецького національного університету економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського, серія технічні науки, №1(49)‘ 2011.

20. Сукманов В.А., Соколов С.А. Теорія та практика застосування високого тиску у харчових технологіях. Монографія, 2012 р. – Донецьк.

21. Экологически чистый энергосберегающий метод стерилизации продуктов питания сверхвысоким давлением / В. А. Сукманов, В. М. Шаталов, С. А. Соколов // Развитие, приоритеты, реализация та перспективы процесса "Давления для Европы" : сб. доп. наук.-практ. конф. / Держ. упр. екол. та природ. ресурсів України в Донец. обл., Донец. філія ДКП Мінекоресурсів. – Донецьк, 2004. – Т. 4. – С. 61-64.

22. Клейменов И.Я. Пищевая ценность рыбы. М.: Пищевая промышленность, 1971. 151 с.

23. Касьянов, Г.И. Качество рыбной продукции превышает всего / Г.И. Касьянов, А. Н. Латин // М: Пищ. пром-сть. - 2003.- № 2. - С. 40.

24. Мезенова, О. Я. О перспективных направлениях развития современной технологии гидробионтов / О. Я. Мезенова, А. Н. Ключко, Н. Ю. Ключко // Актуальные проблемы и перспективы развития агропромышленного комплекса: Материалы Межд. науч.-пр. конф., пос. Персиановский, Ростов. обл., 1 - 4 февр., 2005. - Т. 3. - Изд-во ДонГАУ.- 2005. - С. – 186 - 188.

25. Технология рыбы и рыбных продуктов: учебник для вузов / В.В. Баранов, И.Э. Бражная, В.А. Гроховский и др.; под ред. А.М. Ершова. - СПб.: ГИОРД, 2006. - 944 с.

26. Caughey G.E., Mantzioris E., Gibson R.A. et al. The effect on human tumor necrosis factor alpha and interleukin 1 beta production of diets enriched in n-3 fatty acids from vegetable oil or fish oil. Am J Clin Nutr 1996;63:116-22.

27. Васильковский В.Е., Горбач Т.А., Есипов А.В., Светашев В.И., Яцкова М.А. Препараты омега-3 жирных кислот и их применение в медицине. Тихоокеанский медицинский журнал. 2010;(2):15-19.

28. Касьянов, Г. И. Технология переработки рыбы и морепродуктов / Г. И. Касьянов, Е. Е. Иванова, А. Б. Одинцов и др. — Ростов н/Д: «МарТ» 2001.- 415

29. Рыба в диетическом питании [Электронный ресурс] <http://ribnij.narod.ru/stat3.html>

30. Диетическое питание (Dietetic nourishment) [Электронный ресурс] http://elite-life.narod.ru/dietetic_nourishment.htm

31. Шебела, К. Ю. Полезные свойства рыбы для питания / К. Ю. Шебела, Н. Ю. Сарбатова. - Текст : непосредственный // Молодой ученый. - 2014. - № 17 (76). - С. 112-115. - URL: <https://moluch.ru/archive/76/13100/> (дата обращения: 07.04.2021).

32. Huss, H. H. 1988. Fresh fish quality and quality changes: a training manual prepared for FAO/DANIA training program on fish technology and quality control. FAO fisheries Series no.29. Rome, Food and Agriculture Organization of United Nations; Danish International Development Agency, Lanham, MD; Unipub, pp.132.
33. Jhaveri, S. N., Karakoltsidis, P. A., Montecaló, J. and Constantinides, S. M. 1984. Chemical composition and protein quality of some southern New England marine species, J. Food Sci. 49: 110-113.
34. Князева Н.С., Черникова Л.В., Тришина С.М. 2004. Исследования по улучшению качества натуральных консервов из печени рыб // Научные основы совершенствования технологии рыбных продуктов. Калининград: Изд-во АтлантНИРО. С. 106-114.
35. Шаповалова Л.А. 2002. Обоснование и разработка технологии получения некоторых биологически активных соединений из гидробионтов Баренцева моря. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Москва: ВНИРО. 27 с.
36. Андреев М.П. Научное обоснование комплекса технологий пищевых продуктов из маломерных гидробионтов и вторичного сырья. Автореф. дис. д.т.н., Калининград, 2002. – 50с.
37. Промысловые рыбы России. В двух томах / Под ред. О. Ф. Гриценко, А. Н. Котляра и Б. Н. Котенёва. – М.: изд-во ВНИРО, 2006. – Т. 1. – 656с.
38. Шпаченков Ю. А., Гоголина Л. В. Структурные изменения рыбохозяйственного комплекса России на современном этапе развития экономики. – М.: ЗАО «Экон-Информ», 2011. – 368 с.
39. Промысловые биоресурсы Черного и Азовского морей / Ред. В. Н. Еремеев, А. В. Гаевская, Г. Е. Шульман, Ю. А. Загородняя; НАН Украины, Институт биологии южных морей НАН Украины. - Севастополь: ЭКОСИ- Гидрофизика, 2011.-367 с.
40. Бадмахалгаев Л. Ц., Орлова Е.А. Проблемы и перспективы функционирования рыбохозяйственного комплекса России // Вестник АГТУ. Серия: Экономика. 2012. №2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/problemy>.
41. Рыбохозяйственный комплекс России в 2008- 2010 годах (Белая книга). – М.: ВНИЭРХ, 2011. – 181 с.-i-perspektivy-funktsionirovaniya-rybohozyaystvennogo-kompleksa-rossii (дата обращения: 08.04.2021).
42. Nambudiri, D.D, 1985. Analytical Manual of Fish and Fishery Products, Kerala Agriculture University Press, Mannuthy: 41 - 67.
43. Васюкова А.Т. Разработка и исследование технологии комбинированных мясо- рыбных кулинарных изделий. Автореф. дис. д.т.н., Харьков, 1996. – 49с.
44. Запорожский, А.А. Биотехнологические методы повышения пищевой ценности мясного и рыбного сырья / А.А. Запорожский, Г.И. Касьянов // Изв. вузов. Пищ. технология. - 2007. - № 3. - С. 5 - 8.
45. Бойцова, Т.М. Современные технологии пищевого рыбного фарша и пути повышения их эффективности. - Владивосток: ДВГУ, 2002.- 156 с.

46. Богданов, В.Д. Повышение качества рыбного фарша из рыб с пониженной пищевой ценностью / В.Д. Богданов, Е.М. Пустовалова // Научные труды Даль-рыбвтуза. Т.24. – 2011 – С. 135 – 137.
47. Alasavar, C. and Taylor, T. 2002. Seafood-Quality, Technology and Nutraceutical Application, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 2002, CH.3,9, pp. 17-20, 89-90&95-98.
48. Satio, T., Arai, K., Marsuyoshim, M. A. 1959. A new method for estimation the freshness of fish, Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish. 24: 749-750.
49. Потороко, И. Ю. Товароведение и экспертиза рыбы и рыбопродуктов: Учебное пособие для студентов вузов. - Челябинск: ЮУрГУ, 2003.- 62 с.: ил. ISBN 5-696-02464-5.
50. Владимцева, Т.М. Технология рыбы и рыбных продуктов. Методы определения качества рыбной продукции [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Т.М. Владимцева; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2019. - 105 с.
51. Бабина, М. П. Определение свежести и доброкачественности мяса и рыбы : учеб. - метод. пособие для студентов по специальности 1 - 74 03 02 «Ветеринарная медицина» / М. П. Бабина, А. Г. Кошнеров, А. А. Балег. -Витебск : ВГАВМ, 2017. - 64 с.ISBN 978-985-512-963-0.
52. V.Kocherbitov, V.Veryazov, O.Söderman. Hydration of trimethylamine-N-oxide and of dimethyldodecylamine-N-oxide: An ab initio study. <https://dx.doi.org/10.1016/j.theochem.2006.12.043>
53. Биотехнология гидробионтов / Л.С. Байдалинова, В.И. Киселев, А.С. Лысова [и др.]; под ред. О.Я. Мезеновой, В.П. Терещенко. – Калининград: Изд-во КГТУ, 2004. – 460 с.
54. Рогов, И.А. Химия пищи / И.А. Рогов, Л.В. Антипова, Н.Н. Дунченко. – М.: Колосс, 2007. –853 с.
55. Ashie, I. N. A., Smith, J. P. and Simpson, B. K. 1996. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 361 (I& 2): 87-121.
56. Houjaij N. 2000. The application of high pressure treatment and its effect on the quality attributes. M.Sc Thesis, Department of Food Science and Agricultural Chemistry, Macdonald Campus of McGill University, Montreal, Quebec, Canada, pp. 14-28.
57. Мудрецова-Висс К. А. Микробиология, санитария и гигиена : [учебник для вузов по специальности 2001 "Товароведение и экспертиза товаров"] / К. А. Мудрецова-Висс, В. П. Дедюхина. - М., 2008. - 399 с. : ил., табл. - Рекомендовано МО.
58. Connell, 5.5.1961. The relative stabilities of the skeletal muscle of myosin of some animals. Biochem. J. 80503-509.
59. Мишанин Ю., Ихтиопатология и ветеринарно-санитарная экспертиза рыбы / Ю. Мишанин// СПб.: Издательство «Лань».- 2012.- 157 с.
60. Одоева Г.А., Красикова С.Н. Качество, идентификация и фальсификация рыбной продукции // Материалы VI международного научнопрактической конференции "Производство рыбной продукции: проблемы, новые технологии, качество". – Калининград.-2008. - 58-69 с.

61. Коробейник, А.В. Технология переработки и товароведение рыбы и рыбных продуктов: учеб. пособие / А.В. Коробейник. – Ростов н/Д.: Феникс, 2012. – 288 с.
62. Владимцева, Т.М. Технология транспортировки хранения живой, охлаждённой, мороженой рыбы и рыбных продуктов: метод. указания / Т.М. Владимцева; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2010. – 40 с.
63. Pederso-Menabrito, A. and Regenstein, j. M. 1988. Shelf-life extension of fresh fish- A review- Part1: Spoilage of fish. J. Food Quality. 11:117-127.
64. Pederso-Menabrito, A. and Regenstein, j. M.1990. Shelf-life extension of fresh fish- A review- Part 2: J. Food Qual. 13:129-146.
65. Kruk, M. and lee, 1982. Inhibition of Echerichia coli trimethylamine-N-oxide reductase by food preservatives, J. Food Processing, 45(3): 241-243.
66. FAO, 1995. Quality and Quality Clianges in Fresh Fish, Edited By Huss, H. H., Technological Laboratory, Ministry of Agriculture and Fisheries, Denmark, pp.195.
67. Fletcher, G.C. and Satham, J. A. 1988. Deterioration of sterile chill-stored and frozen trumpeter fish, J. Food Sci. 53(5): 1336-1339.
68. Alomirah, H. F. Proteolytic degradation products as indicators for quality assessment in meat and fish. M.Sc. Thesis, McGill University, Montreal, Canada. 1996.
69. Hobbs, G. 1982. Changes in fish after catching. In 'Fish handling and processing 2nd Ed., Aitkin, A. (Ed), Tony Research Station, Edinburgh, pp. 20.
70. Izquierdo-Pulido, M., Hatae, K. and Haard, N. F., 1992. Nucleotide catabolism and changes in texture indices during ice storage of cultured sturgeon, *Acipenser transmontanus*, J. Food Biochem., 16: 173-192.
71. Sareevoravitkul, R. 1995. The use of enzyme inhibitor and high hydrostatic pressure to formulate fish gels of superior quality. M. Sc. Thesis. Department of Food Science and Agricultural Chemistry, Macdonald Campus, McGill University, Montreal, Quebec. 'M.Sc. Thesis. pp. 122.
72. Haard, N. F.1992. A review of proteolytic enzymes from marine organisms and their application in food industry, J. Aquatic. Food Prod. Techno. 1(1):17.
73. Lyver, A. 1997. Formation, shelf-life and safety studies on value-added seafood products. M.Sc. Thesis. Department of Food Science and Agricultural Chemistry, MacDonald Campus, McGill University. Montreal, Quebec, M. Sc, Thesis, pp.200.
74. Hultin, H. O., McDonald, R. E. and Kelleher, S. D. 1982. Lipid oxidation in fish muscle microsome. In: 'Chemistry and Biochemistry of Marine Food Products' Martin, R. E. (ed), AVI Publishing, Connecticut, pp. 1-5.
75. Tsuchiya, T. 1961. Biochemistry of fish oils, In 'Fish as Food' Vol I, Borgstrom, G. (Ed), Academic Press, London, pp.221.
76. Технология рыбы и рыбных продуктов. Методы определения качества рыбной продукции [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Т.М. Владимцева; Краснояр. гос. аграр. ун-т. -Красноярск, 2019. – 105 с.
77. Khayat, A. and Schwall, D. 1983. Lipid Oxidation in seafood, Food Technol. 37:130-140.
78. Шевченко В.В. Товароведение и экспертиза качества рыбы и рыбных товаров. - М.: ПИТЕР, 2005. - 256 с.

79. Колодязная В. С. Пищевая химия: Учеб. пособие. □ СПб.: СПбГАХПТ, 1999. 140 с.
80. Голубева Л.В. Хранимоспособность пищевых продуктов // Теоретические основы пищевых технологий / Под ред. В.А. Панфилова. – М.: КолосС, 2009. – Кн. 2. – 800 с.
81. Технология переработки рыбы и морепродуктов: Учеб. пособие / Г.И. Касьянов, Е.Е. Иванова, А.Б. Одинцов, Н.А. Студенцова, М.В. Шалак. – Ростов н/Д.: Март, 2001. – 416 с.
82. Стрингер М., Денис К. Охлажденные и замороженные продукты. – СПб.: Профессия, 2004. – 496 с.
83. Кашнер, Д. Жизнь микробов в экстремальных условиях : пер. с англ. / Д. Кашнер, Д. Баросс, Р. Морита ; под ред. Д. Кашнера. – М. : Мир, 1981. - 520 с.
84. Цуранов О.А., Крысин А.Г. Холодильная техника и технология. – СПб.: Лидер, 2004. – 448 с.
85. Срок годности пищевых продуктов: Расчет и испытание / Под ред. Р. Стеле. – СПб.: Профессия, 2006. – 480 с.
86. Toyomizu, M., Hanaoka, K. and Yamaguchi, K. 1981. Effects of release of fatty acids by enzymatic hydrolysis of phospholipids on lipid oxidation during storage of fish at -5°C, *Nippon Suisan Gakkaishi*, 47(5): 615-620.
87. Барьерная технология гидробионтов: Учеб. пособие / Г.Н. Ким, Т.М. Сафронова, О.Я. Мезенова, С.Н. Максимова, И.Н. Ким; Под ред. Т.М. Сафроновой. – СПб.: Проспект Науки, 2011. – 336 с.
88. Тюльзнер М., Кох М. Технология рыбопереработки. – СПб.: Профессия, 2011. – 404 с.
89. Sikorski, Z. E. 1990. Chilling of fresh fish. In 'Seafood: Resources, Nutritional Composition and Preservation', Sikorski, Z. E. (ed), CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, pp. 93.
90. Касьянов Г.И. Способы обработки растительного и животного сырья диоксидом углерода // Сб. тр. КНИИХП «Современные технологии хранения и переработки сельскохозяйственного сырья». – Краснодар: Экоинвест, 2010. – С. 70–73.
91. Касьянов Г.И., Боковинова Т.Н., Тарасов В.Е. Диоксид углерода: производство и применение. – Краснодар: Экоинвест, 2010. – 171 с.
92. Davies, A. R. 1997. Modified atmosphere packaging of fish, In *Fish Processing Technology*, Edited by Hall, G. M., London, UK, pp.292.
93. Urbain, W. M., 1986. General effects of ionizing radiation of foods, In «Food Irradiation», Academic Press, Orlando, FL, pp. 118-123.
94. Козьмин, Г.В. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности / Г.В. Козьмин, Н.И. Санжарова, И.И. Кибина, А.Н. Павлов, В.Н. Тихонов // Достижения науки АПК. – 2015. – № 5. – С. 87–92.
95. Семенова, А.А. Применение ионизирующего излучения в мясной промышленности / А.А. Семенова, А.С. Дыдыкин, О.К. Деревицкая, М.А. Асланова, А.Л. Боро // Все о мясе. – 2019. – № 4. – С. 30-34. DOI: 10.21323/2071-2499-2019-4-30-34.

96. Ehlermann, D. A. E. and Reinacher, E. 1978. Some conclusions from shipboard experiments on the radurization of the whole fish in the Federal Republic of Germany In: Food Preservation by Irradiation, Vol. 1. International Atomic energy, Vienna, pp.321.
97. Ouattara, B. Sabato, S. F. Lacroix, M. 2000. Combined effect of antimicrobial coating and gamma irradiation on shelf life extension of pre-cooked shrimp (*Penaeus* spp.), Int. J. Food Microb. 68: 1-9.
98. Tam, H.L.A. 1961. Chemical control of microbiological deterioration. In «Fish as Food» Vol. I. Borgstrom. G, (Ed), Academic Press, New York, pp.639.
99. Sareevoravitkul, R. 1995. The use of enzyme inhibitor and high hydrostatic pressure to formulate fish gels of superior quality. M. Sc. Thesis. Department of Food Science and Agricultural Chemistry, Macdonald Campus, McGill University, Montreal, Quebec. 'M.Sc. Thesis. pp. 122.
100. Power, H. E., Sinclair, R., Sanagaon, K. 1968. Use of EDTA compounds for the preservation of haddock fillets, J. Food Qual. 11 : 117.
101. Boyd, J. W. and Southcott, B. A. 1986. Comparative effectiveness of ethylene diaminetetraacetic acid and chlortetracycline for fish preservation, J. Food Sci. 51 :347
102. Field, C. E., Pivarnik, L. F., Barnett, S. M. and Rand, A. G. 1986. Utilization of glucose oxidase for extending the shelf life of fish, J. Food Sci. 53:1336.
103. Lee, K. D, and Chang, H. W. 1990. Production of alkaline protease by *Bacillus Licheniformis* in an aqueous two phase system. J. Fermentation in Biological Engineering. 69: 291-294.
104. Eun, J. B., Hearnberger, J.O. and Kim, J. M. 1993. Antioxidation, activators and inhibitors affect the enzymatic lipid peroxidation system of catfish muscle microsomes, J. Food Sci. 58:71.
105. Kelleher, S. D., Silva, L. A., Hultin, H. O. and Wilhelm, K. A. 1992. Inhibition of lipid oxidation during processing of washed minced Atlantic mackerel. J. Food Sci. 57:1103.
106. Simpson, B. K. 1998. High Pressure Processing of Fresh Seafood. In «Process-Induced Chemical Changes in Food» by Shahidi, F. , Plenum Press, New York, 1998.CH. 7. pp. 67-78.
107. Hyashi, R. 1989. Application of high pressure to food processing and preservation: Philosophy and development. In the Engineering and Food Species, E.E.L. and Schubert, H(ed), Elsevier Applied Science, England, pp. 815.
108. Hite, B. H. 1899. The effect of pressure on the preservation of milk. West Virginia University, Agricultural Experiment Station, Morgantown, WV, Bulletin, 58: 15-35.
109. Mermelstein, N.H. 1998. High pressure processing begins, Food Tech. 52(6): 104-106.
110. Гоникберг, М. Г. Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях / Гоникберг М. Г. – М. : Химия, 1969. – 427 с.
111. Farkas, D. 1993. 'Heatless' Sterilization Food Processing, USA. 72 (8): 74-75.
112. Knorr, D. Advantages, opportunities and challenges of high hydrostatic pressure application to food systems // High Pressure Bioscience and Biotechnology : proc.

of the Intern. Conf. on High Pressure Bioscience and Biotechnology, Kyoto, Japan, 5-9 Nov. 1995 / ed. by R. Hayashi, C. Balny. - Amsterdam [etc.], 1996. – P. 279-287.

113. Knorr, D. Effects of high-hydrostatic-pressure processes on food safety and quality // Food Technology. – 1993. – Vol. 47, № 6. – P. 156-161.

114. Шаталов, В. М. Теоретическая модель воздействия сверхвысоких давлений в технологии производства продуктов питания / Шаталов В. М., Сукманов В. А., Соколов С. А. // Управление развитием сложных систем [Электронный ресурс] / Ассоц. развития образоват. и науч. сетей. – Электрон. журн. – [Донецк], сор. 2003. – Режим доступа: http://www.desa.donbass.com/html_rus/conferences/mcsd-03/fundament_2.htm. - Загл. с экрана.

115. Сукманов, В. Высокое давление – инновационные технологии 21 века в пищевых технологиях / В. Сукманов, Ю. Петрова, С. Соколов // 15th International Conference on control, development and applied informatics in business and economics (CDAIBE'08), Brasov, Romania, 10-12 Nov. 2008. – Brasov, 2008. - P. 351-366.

116. Farr, D. 1990. High Pressure Technology in the Food Industry, Trends Food Sci. Technol. 1: 14-16.

117. Ashie, I. N. A. 1996. Application of high hydrostatic pressure and alpha-macroglobulin to control post-harvest seafood texture deterioration. PhD. Thesis, Department of Food Science and Agricultural Chemistry, Macdonald Campus, McGill University, Montreal, Quebec, pp. 122.

118. Basak, S. and Ramaswamy, H. S. 1996. Ultra high pressure of orange juice: A kinetics study on inactivation of pectin methyl esterase, Food Res. Int. 29(7): 601-607.

119. Mussa, D. M, H. S. Ramaswamy and Smith, J. P, 1999. Ultra high pressure destruction kinetics of *Listeria monocytogenes* in pork, Food Prot. 62(1): 165-170.

120. Pandey, P., Ramaswamy, H. S., and St-Gelais, D. 2000. Water holding capacity and gel strength of rennet curd as affected by high-pressure treatment of milk, Food Res. Int. 33: 655-663.

121. Ohshima, T. High pressure processing of fish and fish products / Ohshima T., Ushio H., Koizumi C. // Trends in Food Science and Technology. – 1993. – Vol. 4, № 11. – P. 370-375.

122. Changes of freshness indexes and bacterial flora during storage of pressurized mackerel / Fuji T. [et al.] // J. Food Hygienic soc. of Japan. – 1994. – Vol. 35, № 2. – P. 195-200.

123. Extension of the shelf life of prawns (*Penaeus japonicus*) by vacuum packaging and high-pressure treatment / Lopez-Caballero M. E. [et al.] // J. of Food Protection. – 2000. – Vol. 63, № 10. – P. 1381-1388

124. Microbial and chemical shelf life of high pressure treated salmon cream at refrigeration temperatures / Capri G. [et al.] // Ind. Conserve. – 1995. – Vol. 70. – P. 386-397.

125. Effects of high pressurization on the growth of bacteria derived from surimi (fish paste). Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi / Miyao S. [et al.] // J. of Japan Soc. Food Science and Technology. – 1993. – Vol. 40, № 7. – P. 478-484.

126. Hurtado, J. L. Montero, P and Borderias, A. J. 2000. Extension of shelf life of chilled hake (*Merluccius capensis*) by high pressure, Food Sci. Technol. Int. 6(3): 243-249.

127. [Высокое давление – инновационные технологии 21 века в пищевых технологиях] / V. Sukmanov, J. Petrova, S. Sokolov, O. Dekan. - Bucharest : Editura Didactica si Pedagogica, 2008. – 25 s.
128. Balny, C. and Masson, P. 1993. Effects of High Pressure on Proteins, Food Res. Int. 9: 611-628.
129. Исследование физических свойств мяса, обработанного высоким давлением / С. Н. Туменов [и др.] // Разработка и внедрение высокоэффективных ресурсосберегающих технологий, оборудования и новых видов пищевых продуктов в пищевую и перерабатывающие отрасли АПК : респ. науч.-техн. конф. : тез. докл. / Киев. технол. ин-т пищ. пром-сти. – Киев, 1991. – С. 59.
130. Исследование энергозатрат на процесс обработки вареных колбас высоким давлением / Сукманов В. А., Соколов С. А., Иванченко А. В., Красногрудов А. В. // Потребительский рынок: качество и безопасность товаров и услуг : материалы IV междунар. науч.-практ. конф., 4-5 дек. 2007 г. / Орлов. гос. техн. ун-т. – Орел, 2007. – С. 165-167.
131. Heremans, K. High pressure effects on proteins and other biomolecules // Annu. Rev. of biophysics and bioengineering. – 1982. – Vol. 11, № 1. – P. 1-21.
132. Gross, M. Proteins under pressure - the influence of high hydrostatic pressure on structure, function and assembly of proteins and protein complexes / Gross M., Jaenicke R. // Europ. J. of Biochemistry. – 1994. – Vol. 221, pt. 2. – P. 617-630.
133. Cheftel, J. C. and Galilo, J. 1997. Effects of high pressure on meat: A review, Meat Sci. 46(3):211-236.
134. Heremans, K. 1992. Living systems to biomolecules. In High pressure and Biotechnology, Balny, C. Hayashi, R. Heremans, K. and. Masson, P. .I Biological (Ed.), pp. 37-44. Libbey Eurotext, London.
135. Ohnori, T., Shigehisa, T., Taji, S. and Hayashi, R. 1991. Effects of high pressure on the protease activities in meat, Agnc. Biol. Chem. 55:357-361.
136. Okamoto, M., Kawamura, Y. and Hayashi, R. 1990. Application of high pressure to food processing: textural comparison of pressure- and heat-induced gels of food proteins. Agric. Biol. Chem. 54:183-190.
137. Nagashima, Y., Ebina, H., Tanaka, M. and Taguchi, T. 1993. Effect of high hydrostatic pressure on the thermal gelation of squid mantle meat, Food Res. Int. 26(2): 119-123.
138. Chung, Y. C., Gebrehiwot, A., Farkas, D. F and Morrissey, M. T. 1994. Gelations of Surimi by High Hydrostatic Pressure, J. Food Sci. 59:523.
139. Лебедев Е.И. Безотходные технологии пищевых производств.- М.: Пищепромиздат, 2002. - 347 с.
140. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. - Л: Химия, 1981. С. 304.
141. Борисенко Л.А. Биотехнологические основы интенсификации производства мясных соленых изделий / Борисенко Л.А., Борисенко А.А., Брачихин А.А. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 163 с.

142. Антипова Л.В., Комбинированные мясные продукты с использованием добавок / Антипова Л.В., Архипенко А.А., Кульпина А.Л. // Вестник Россельхозакадемии. - 1998. - №4. - с.73-74.
143. Mandigo, R.W. Restructured meats. In R. Lawrie (Ed.), *Developments in meat science-4*. Chapter 6 (pp. 297-315). London, UK: Elsevier Science Publication. 1988.
144. Pearson, A.M., Gillett, T.A. *Processed meats* (3rd ed., pp. 417-437). New York, USA: Chapman & Hall. 1996
145. Akamittath, J.G., Brekke, C.J., & Schanus, E.Q. (1990). Lipid oxidation and color stability in restructured meat systems during frozen storage. *Journal of Food Science*, 55, 1513-1517.
146. Booren, A.M., Mandigo, R.W., Olson, D.G., & Jones, K.W.. Effect of muscle type and mixing time on sectioned and formed beef steaks. *Journal of Food Science*, 46, 1665-1672. 1981.
147. Booren, A.M., Mandigo, R.W., Olson, D.G., & Jones, K.W. (b). Vacuum mixing influence on characteristics of sectioned and formed beef steak. *Journal of Food Science*, 46, 1673-1677. 1981.
148. Huffman, D.L., Cross, H.R., Campbell, K.J., & Cordray, J.C. (1981a). Effect of salt and tripolyphosphate on acceptability of flaked and formed hamburger patties. *Journal of Food Science*, 46, 34-36.
149. Huffman, D.L., Ly, A.M., & Cordray, J.C. Effect of salt concentration on quality of restructured pork chops. *Journal of Food Science*, 46, 1563-1565, 1981.
150. Schwartz, W.C., & Mandigo, R.W. Effect of salt, sodium tripolyphosphate and storage on restructured pork. *Journal of Food Science*, 41, 1266-1269, 1976.
151. Akamittath, J.G., Brekke, C.J., & Schanus, E.Q. Lipid oxidation and color stability in restructured meat systems during frozen storage. *Journal of Food Science*, 55, 1513-1517, 1990.
152. Serrano, A., Cofrades, S., & Jimenez-Colmenero, F.Characteristics of restructured beef steak with different proportions of walnut during frozen storage. *Meat Science*, 72, 108-115, 2006.
153. Pearson, A.M., & Gillett, T.A. (1996). *Processed meats* (3rd ed., pp. 417-437). New York, USA: Chapman & Hall.
154. Raharjo, S., Dexter, D.R., Worfel, R.C., Sofos, J.N., Solomon, M.B., Shults, G.W., et al. Quality characteristics of restructured beef steaks manufactured by various techniques. *Journal of Food Science*, 60, 68-71, 1995.
155. Guenther, J.J. Method of realigning fibers in manufacturing meat products. US Patent No. 4,810,514, 1989.
156. Farouk, M.M., Zhang, S.X., & Cummings, T. Effect of muscle-fiber/fiber-bundle alignment on physical and sensory properties of restructured beef steaks. *Journal of Muscle Foods*, 16, 256-273, 2005.
157. Acton, J.C. The effect of meat particle size on extractable protein cooking loss and binding strength in chicken loaves. *Journal of Food Science*, 37, 240-243, 1972.
158. Berry, B.W., Smith, J.J., & Secrist, J.L. Effects of flake size on textural and cooking properties of restructured beef and pork steaks. *Journal of Food Science*, 62, 558-563, 1987.

159. Chesney, M.S., Mandigo, R.W., & Campbell, J.F. Properties of restructured pork product as influenced by meat particle size, temperature and comminution method. *Journal of Food Science*, 43, 1535–1537, 1978.
160. Marriott, N.G., Phelps, S.K., Costello, C.A., & Graham, P.P. Restructured steaks manufactured from prerigor beef of varying particle size. *Journal of Food Quality*, 9, 319–330, 1986.
161. Seideman, S.C., Durland, P.R., Quenzer, N.M., & Michels, J.D. Effects of hot-boning and particle thickness on restructured beef steaks. *Journal of Food Science*, 47, 1008–1009, 1982.
162. Penfield, M.P., Swanson, R.S., Mitchell, M.J., & Dorko, C.L. Restructured reindeer steaks: Effects of flake size, phosphate, and salt on sensory properties. *Journal of Food Science*, 57, 252–253, 255, 1992.
163. Noble, B.J., Seideman, S.C., Quenzer, N.M., & Costello, W.J. The effect of slice thickness and mixing time on the palatability and cooking characteristics of restructured beef steaks. *Journal of Food Quality*, 7, 201–208, 1985.
164. Small, A.D., Claus, J.R., Wang, H., & Marriott, N.G. Particle size and mixing time effects on sensory and physical properties of low-fat, high-moisture pork frankfurters. *Journal of Food Science*, 60, 40–41, 54, 1995.
165. Cofrades, S., Serrano, A., Ayo, J., Solas, M.T., Carballo, J., & Jimenez Colmenero, F. Restructured beef with different proportions of walnut as affected by meat particle size. *European Food Research and Technology*, 218, 230–236, 2004.
166. Booren, A.M., Jones, K.W., Mandigo, R.W., & Olson, D.G. Effects of blade tenderization, vacuum mixing, salt addition and mixing time on binding of meat pieces into sectioned and formed beef steaks. *Journal of Food Science*, 46, 1678–1680, 1981.
167. Ahmed, P.O., Miller, M.F., Lyon, C.E., & Reagan, J.O. Chemical, textural and sensory characteristics of precooked, restructured lamb shoulder roasts as influenced by grinding method, salt level and vacuum massage time. *Journal of Food Science*, 54, 1198–1201, 1989.
168. Sylvia, S.F. Effects of physiological state, temperature, water and extended mixing on low-fat, high added water frankfurters. M.S. thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, 1992.
169. Small, A.D., Claus, J.R., Wang, H., & Marriott, N.G. Particle size and mixing time effects on sensory and physical properties of low-fat, high-moisture pork frankfurters. *Journal of Food Science*, 60, 40–41, 54, 1995.
170. Prasad, V.S.S., Field, R.A., Miller, G.J., Williams, J.C., & Riley, M.L. Restructured mutton roast quality. *Journal of Food Science*, 52, 282–285, 1987.
171. Paterson, B.C., Jones, K.W., Gee, D.H., Costello, W.J., & Romans, J.R. Effects of rapid processing on the chemical and sensory properties of restructured steak made from bull and steer meat. *Journal of Food Science*, 52, 28–30, 1987.
172. Ensor, S.A., Sofos, J.N., & Schmidt, G.R. Effects of connective tissue on algin restructured beef. *Journal of Food Science*, 55, 911–914, 1990.
173. Penfield, M.P., Swanson, R.S., Mitchell, M.J., & Dorko, C.L. Restructured reindeer steaks: Effects of flake size, phosphate, and salt on sensory properties. *Journal of Food Science*, 57, 252–253, 255, 1992.

174. Motzer, E.A., Carpenter, J.A., Reynolds, A.E., & Lyon, C.E. Quality of restructured hams manufactured with PSE pork as affected by water binders. *Journal of Food Science*, 63, 1007–1011, 1998.
175. Andersen, H.J., & Skibsted, L.H. Oxidative stability of frozen pork patties. Effect of light and added salt. *Journal of Food Science*, 56, 1182–1184, 1991.
176. Wheeler, T.L., Seideman, S.C., Davis, G.W., & Rolan, T.L. Effect of chloride salts and antioxidants on sensory and storage traits of restructured beef steaks. *Journal of Food Science*, 55, 1274–1277, 1990.
177. Pearson, A.M., & Gillett, T.A. *Processed meats* (3rd ed., pp. 417–437). New York, USA: Chapman & Hall, 1996.
178. Su, Y.K., Bowers, J.A., & Zayas, J.F. Physical characteristics and microstructure of reduced-fat frankfurters as affected by salt and emulsified fats stabilized with nonmeat proteins. *Journal of Food Science* 65, 123–128, 2000.
179. Gormez-Guillern, C., Solas, T., & Montero, P. Influence of added salt and non-muscle proteins on the rheology and ultrastructure of gels made from minced flesh of sardine (*Sardina Pilchardus*). *Food Chemistry* 58, 193–202, 1997.
180. Huffman, D.L., Ly, A.M., & Cordray, J.C. Effect of salt concentration on quality of restructured pork chops. *Journal of Food Science*, 46, 1563–1565, 1981.
181. Ruusunen, M., & Puolanne, E. Reducing sodium intake from meat products. *Meat Science* 70, 531–541, 2005.
182. Jimenez Colmenero, F., Ayo, M.J., & Carballo, J. Physicochemical properties of low sodium frankfurter with added walnut: Effect of transglutaminase combined with caseinate, KCl and dietary fibre as salt replacers. *Meat Science*, 69, 781–788, 2005.
183. Knipe, C.L., Olson, D.G., & Rust, R.E. Effects of selected inorganic phosphates, phosphate levels and reduced sodium chloride levels on protein solubility, stability and pH of meat emulsions. *Journal of Food Science*, 50, 1010–1013, 1985.
184. Lamkey, J.W., Mandigo, R.W., & Calkins, C.R. Effect of salt and phosphate on the texture and color stability of restructured beef steaks. *Journal of Food Science* 51, 873–875, 1986.
185. Trout, G.R., & Schmidt, G.R. (1986). Effect of phosphates on the functional-properties of restructured beef rolls: the role of pH, ionic strength, and phosphate type. *Journal of Food Science*, 51, 1416–1423.
186. Shahidi, F., & Synowiecki, J. Protein hydrolyzates from seal meat as phosphate alternatives in food processing applications. *Food Chemistry*, 60, 29–32. *CyTA – Journal of Food* 161, 1997.
187. Ruusunen M, Vainionpää J, Puolanne E, Lyly , Lähteenmäki L, Niemistö M, Ahvenainen R. et al. Physical and sensory properties of low-salt phosphate-free frankfurters composed with various ingredients. *Meat Science*, 63, 9–16, 2003.
188. Pratt, D.E., Pietro, C., Porter, W.L., & Giffey, J.W. Phenolic antioxidants of soy protein hydrolysates. *Journal of Food Science*, 47, 24–25, 35 1981.
189. Chin, K.B., Keeton, J.T., Longnecker, M.T., & Lamkey, J.W. Utilization of soy protein isolate and konjac blends in low fat bologna (model system). *Meat Science*, 53, 45–57, 1999.

190. Shand, P.J., Sofos, J.N., & Schmidt, G.R. karrageenan, sodium chloride and temperature affect yield and texture of structured beef rolls. *Journal of Food Science*, 59, 282–287, 1994.
191. Ramirez, J., Uresti, R., Ter Ilez, S., & Var zquez, M. Using salt and microbial transglutaminase as binding agents in restructured fish products resembling hams. *Journal of Food Science*, 67, 1778–1784, 2002.
192. Boles, J.A., & Shand, P.J. Effect of comminution method and raw binder system in restructured beef. *Meat Science* 49,297–301. 1998.
193. Hand, L.W., Crenwelge, C.H., & Terrell, R.N. Effects of wheat gluten, soy isolate and flavorings on properties of restructured beef steaks. *Journal of Food Science*, 46, 1004–1006, 1981.
194. Kolle, D.S., & Savell, J.W. Using Activa TM TGRM to bind beef muscles after removal of excessive seam fat between the m.longissimus thoracis and m.spinalis dorsi and heavy connective tissue from within the m.infraspinatus. *Meat Science*, 64, 27–33, 2003.
195. Kuraishi, C., Sakamoto, J., Yamazaki, K., Susa, Y., Kuhara, C., & Soeda, T. Production of restructured meat using microbial transglutaminase without salt or cooking. *Journal of Food Science*, 62, 488–490, 515, 1997.
196. Nielsen, G.S., Peterson, B.R., & Müller, A.J. (1995). Impact of salt, phosphate and temperature on the effect of a transglutaminase (F XIIIa) on the texture of restructured meat. *Meat Science*, 41, 293–299.
197. Hema, K. & Shakila, R. & Shanmugam, S. & Elango, Jeevithan. (2013). Processing and storage of restructured surimi stew product in retortable pouches. *Journal of Food Science and Technology -Mysore-*. 10.1007/s13197-013-1154-0.
198. X. D. Sun (2009) Utilization of restructuring technology in the production of meat products: a review, *CyTA - Journal of Food*, 7:2, 153-162, DOI: 10.1080/19476330903010193
199. Valenzuela, Catalina & Aguilera, José. (2015). Effects of different factors on stickiness of apple leathers. *Journal of Food Engineering*. 149. 10.1016/j.jfoodeng.2014.09.029.
200. Chaijan M, Cheong L-Z, Panpipat W (2021) Rice bran oil emulgel as a pork back fat alternate for semi-dried fish sausage. *PLoS ONE* 16(4): e0250512. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0250512>
201. Jiménez Colmenero F, Serrano A, Ayo J, Solas MT, Cofrades S, Carballo J. Physicochemical and sensory characteristics of restructured beef steak with added walnuts. *Meat Sci.* 2003 Dec;65(4):1391-7. doi: 10.1016/S0309-1740(03)00061-5. PMID: 22063783
202. ГОСТ31339-2006. Рыба и рыбные продукты. Методы анализа,маркировка, упаковка: Сб. ГОСТов. М.: Стандартинформ, 2010
203. ГОСТ 7636 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа. М.: Стандартинформ, 2010.
204. ГОСТ 7631-2008. Рыба, нерыбные объекты и продукция из них. Методы определения органолептических и физических показателей. Сб. ГОСТов. М.: Стандартинформ, 2010.

205. ГОСТ ISO 3972-2014 Органолептический анализ. Методология. Метод исследования вкусовой чувствительности;
206. ГОСТ ISO 5496-2014 Органолептический анализ. Методология. Обучение испытателей обнаружению и распознаванию запахов;
207. ГОСТ ISO 11037-2013 Органолептический анализ. Руководство по оценке цвета пищевых продуктов.
208. ГОСТ 1368-2003 Рыба. Длина и масса. М.: Издательство стандартов, 2004. - 15 с.
209. ГОСТ 27082 89. Консервы и пресервы из рыбы. Метод определения общей кислотности. - Взамен ГОСТ 27082-86; введ. 14.03.89. - М.: Изд-во стандартов, 1989. - 12 с.
210. ГОСТ 27207 87. Консервы и пресервы из рыбы и морепродуктов. Метод определения поваренной соли. - Взамен ГОСТ 8756.20-70; введ. 23.02.87. -М.: Изд - во стандартов, 1987. - 9 с.
211. ГОСТ 30054-2003 "Консервы, пресервы из рыбы и морепродуктов. Термины и определения". Взамен ГОСТ 30054-93; введ. 01.01.05. - М.: Изд- во стандартов.
212. ГОСТ 26808 86. Консервы из рыбы и морепродуктов. Методы определения сухих веществ. - Взамен ГОСТ 8756.2-82; введ. 27.01.86. - М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. - 10 с.
213. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. СанПиН 2.3.2. 1078 01. - Москва: ФГУП «Интер СЭН». - 2002. - 168с.
214. Гигиенические требования к срокам годности и условиям хранения пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2. 1324 03. - Москва: ФГУП «Интер СЭН». - 2004. - 196с.
215. ГОСТ Р 51446-99. Общие правила микробиологических исследований. Продукты пищевые. М.: Изд-во стандартов, 2000. - 27 с.
216. ГОСТ 26668-85 Продукты пищевые и вкусовые. Методы отбора проб для микробиологических анализов М.: Изд-во стандартов, 2000. - 21 с.
217. ГОСТ 26669-85 Продукты пищевые и вкусовые. Подготовка проб для микробиологических анализов. - М.: Изд- во стандартов 2010.
218. ИСО 6887-83 Микробиология. Общее руководство по приготовлению разбавлений для микробиологического исследования. Сб. ГОСТов. М.: Стандартиформ, 2010
219. ГОСТ 10444.11-2013 Микробиология пищевых продуктов и кормов для животных. Методы выявления и подсчета количества мезофильных молочнокислых микроорганизмов. Сб. ГОСТов. М.: Стандартиформ, 2010
220. ГОСТ 10444.15-94 Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов. Сб. ГОСТов. М.: Стандартиформ, 2010.
221. ГОСТ 31747-2012 Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества бактерий группы кишечных палочек (колиформных бактерий). Сб. ГОСТов. М.: Стандартиформ, 2010

222. ГОСТ 30726-2001 Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества бактерий вида *Escherichia coli*. Сб. ГОСТов. М.: Стандартинформ, 2010.
223. ГОСТ 23231-2016 Изделия колбасные вареные и продукты из мяса вареные. Метод определения остаточной активности кислой фосфатазы [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200140409> (Дата обращения 10.12.2019).
224. Гаркуша, В. Б. Разработка и исследование установки для обработки продуктов питания сверхвысоким давлением : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.12 / Гаркуша В. Б. – Донецк, 2002. – 203 с.
225. Debye P. Light scattering in solutions. // Journal Appl. Phys. – 1944 – № 15. – P.338-349.
226. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. // М.: Наука, 1973. – 350 с.
227. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. //М.:Наука, 1964. – 720 с.
228. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. //М.: Изд.Московского университета, 1994. - 320 с.
229. Эйнштейн А. Собрание научных трудов // М.: Наука, 1966.
230. Дебай П. Избранные труды // Москва, 1987, С.363.
231. Дебай П. Определение молекулярного веса методом рассеяния света // Л.: Наука, 1987.
232. Д. Лакович, Основы флуоресцентной спектроскопии, М: Мир, 1986.
233. Bukin G.V. Automatized high pressure set-up for complex research of functional materials / Bukin G.V., Levchenko G.G., Kasyanov A.I. [et. al.] // Inter. conf. “Functional Materials ICFM – 2007”: abstr. book – Partenit, Ukraine, – 2007. –P. 282.
234. Вознесенский, В. А. Статистические методы планирования эксперимента / Вознесенский В. А. - М. : Статистика, 1974. - 246 с.
235. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента. – М.: Легкая индустрия, 1974. – 263 с.
236. Румшинская Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. – М.: Наука, 1971. – 192 с.
237. Полак, Б. Т. Введение в оптимизацию / Полак Б. Т. – М. : Наука, 1983. – 384 с.
238. Шашков В.Б. Ш 12 Обработка экспериментальных данных и построение эмпирических формул. Курс лекций. :Учебное пособие.- Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 150 с.
239. Беспалова, С. В. Математические модели биологических процессов : учеб. пособие / Беспалова С. В., Гусев А. А.; Донец. нац. ун-т. - Донецк: Изд-во ДонНУ, 2000. – 150 с.
240. Шаталов, В. М. Теоретическая модель воздействия сверхвысоких давлений в технологии производства продуктов питания / Шаталов В. М., Сукманов В. А., Соколов С. А. // Управление развитием сложных систем [Электронный ресурс] / Ассоц. развития образоват. и науч. сетей. – Электрон. журн. – [Донецк], сор. 2003. –

Режим доступа: http://www.desa.donbass.com/html_rus/conferences/mcsd-03/fundament_2.htm. - Загл. с экрана.

241. Изменение межмолекулярного взаимодействия как фактор инактивации микроорганизмов под давлением / Шаталов В. М., Беспалова С. В., Сукманов В. А., Соколов С. А. // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона : межведомств. сб. науч. работ / Донец. нац. ун-т. - Донецк, 2002. - № 2. - С. 246-250.

242. Knorr, D. Hydrostatic pressure treatment of food: microbiology // *New Methods of Food Preservation* / Knorr D. ; ed. Gould G. W. - Glasgow, 1995. - P. 159-175.

243. Smelt, J. P. P. M. Recent advances in the microbiology of high pressure processing // *Trends in Food Science and Technology*. - 1998. - Vol. 9, № 4. - P. 152-158.

244. Microbiological and chemical changes in high-pressure-treated milk during refrigerated storage / Garcia-Risco M. R. [et al.] // *J. of Food Protection*. - 1998. - Vol. 61, № 6. - P. 735-737.

245. Gallot-Lavallere, T. Effectiveness of high pressure treatment for destruction of *Listeria monocytogenes* in raw milk goat cheese // *Sciences des Aliments*. - 1998. - Vol. 18, pt. 6. - P. 647-655.

246. Флауменбаум Б.Л. Основы консервирования пищевых продуктов. - М.: Лёгкая и пищ. пром-ть, 1982.-268 с.

247. «Оценка некоторых пищевых добавок и контаминантов», 41 доклад объединенных экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам, Женева, «Медицина», М., 1994.

248. Атермічний спосіб виготовлення печінкового паштету з використанням високого тиску : патент 37167U Україна : МПК (2006) А 23 L 3/26 / Сукманов В. О., Соколов С. А., Севаторов М. М., Приходько І. В. ; заявник і патентовласник Донец. нац. ун-т економіки і торгівлі ім. Михайла Туган-Барановського. - № 37167 ; заявл. 03.04.2008 ; опубл. 25.11.2008., Бюл. № 22. - 4с.

249. Технология мяса и мясных продуктов / Соколов А. А. [и др.]. - М. : Пищ. пром-сть, 1970. - 740 с.

250. Физико-химические и биохимические основы технологии мясопродуктов / под ред. Соколова А. А. - М. : Пищ. пром-сть, 1965. - 118 с.

251. Kauzmann, W. Some factors in the interpretation of protein denaturation // *Adv. Protein Chem.* - 1959. - № 14. - P. 1-63.

252. Разработка экспериментального комплекса по определению физических характеристик продуктов, обработанных высоким давлением / Сукманов В. А., Соколов С. А., Дебелый В. Л., Букин Г. В. // Сб. науч. тр. Луган. нац. аграр. ун-т. Сер. Техн. науки. - Луганск, 2005. - Вып. 49. - С. 274-282.

253. Атермічний спосіб виготовлення печінкового паштету з використанням високого тиску : пат. 37167 Україна : МПК (2006) А 23 L 3/26/ В. О. Сукманов, С. А. Соколов, М. М. Севаторов, І. В. Приходько ; заявник і патентовласник Донец. нац. ун-т економіки і торгівлі ім. М. Туган-Барановського. - № 200804199 ; заявл. 03.04.2008 ; опубл. 25.12.2008, Бюл. № 22. - 4 с.

254. Мачихин Ю.А. Инженерная реология пищевых материалов / Ю.А. Мачихин, С.А. Мачихин. - М., 1981. - 243с.

255. Левіт І.Б. Методологія визначення реологічних показників печінкового паштету обробленого високим тиском / Левіт І.Б., Соколов С.А., Севаторов М.М. // Вісник східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля N 10(104).- Луганськ, 2006.
256. Hayashi, R. Application of high pressure to food processing and preservation: philosophy and development. In Use of High Pressure to Food Processing and Preservation; Engineering and Food II.; W.E.L. Spiess and H. Schubert (Ed.); Elsevier Appl. Sci.: England, p. 815-826.
257. Cheftel, J.C. High-pressure, microbial inactivation and food preservation. Food Sci. Technol. Int. 1: 75-90.
258. Serrennes, F., Chopin, C., Mastail, M. and Vallet, J.L. Influence of high pressure on texturization of coalfish (*Pollachius virens*) pulp. Sciences des Aliments 16 (3) 307-316.
259. Pérez-Mateos, M., Lourenço, H., Montero, P. and Borderías, A.J. Gelling of blue whiting muscle under the combined effects of high pressure-time-temperature. In Seafood from 25 Producer to Consumer, Integrated Approach to Quality-Proceedings of the International Seafood Conference; Luten, J.B., Oechlenschlaeger, J. and Boerresen, T. (eds.); Elsevier High pressure sardine gel... 23 Science (Ed): Amsterdam, The Netherlands (in press).
260. Ko, W.C., Tanaka, M., Nagashima, Y., Taguchi, T. and Amano, K. Effect of high pressure treatment on the thermal gelation of sardine and Alaska pollack meat and myosin pastes. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi 37: 637-642.
261. Yamamoto, K., Miura, T. and Yasui, T. Gelation of myosin filament under hydrostatic pressure. Food Struct. 9: 269-277.
262. Chung, Y.C., Gebrehiwot, A., Farkas, D.F. and Morrissey, M.T.. Gelation of surimi by 25 high hydrostatic pressure. J. Food Sci. 59: 523-524
263. Pérez-Mateos, M., Lourenço, H., Montero, P. and Borderías, A.J. Rheological and biochemical characteristics of high pressure and heated induced gels from blue whiting 5 (*Micromesistius poutassou*) muscle proteins. J. Agric. Food Chem. 45:44-49.
264. Lanier, T. and Lee, C. Surimi Technology. Marcel Dekker, Inc., New York.
265. Okazaki, E. Texturization of water soluble proteins of fish meat by high pressure 20 treatment. In High Pressure Science for Foods; R. Hayashi (Ed.); Kyoto Univer: Uji Kyoto, Japan, p. 307-313.
266. М. Рейнер. Реология М., Наука, 1965. – 187с.
267. Sherman P. Industrial Rheology. – London, New York: Academic Press, 1970. – 321 p.
268. Розробка експериментального комплексу по визначенню фізических характеристик продуктів, оброблених високим тиском / Сукманов В. А. [и др.] // Сб. науч. тр. Луган. нац. аграр. ун-та. Сер. Техн. науки. - Луганск, 2005. - Вип. 49. - С. 274-282.
269. G.V. Bukin, G.G. Levchenko, A.I. Kasyanov [et. al.], Automatized high pressure set-up for complex research of functional materials // Inter. conf. “Functional

Materials ICFM – 2007”: abstr. book – Partenit, Ukraine, 282 (2007), Патент Украины № 54309.

270. Gary, G.A.; Balasubramaniam, K.S. "Additional Notes Concerning the Selection of a Multiple-Etalon System for ATST". Advanced Technology Solar Telescope. Archived from the original on 10 August 2010. Retrieved 29 April 2012.

271. Olszak, A.G.; Schmit, J.; Heaton, M.G. "Interferometry: Technology and Applications". Bruker. Retrieved 1 April 2012

272. Ландсберг Г.С. Оптика. Издание 6-е. - М.: Наука, 2006. - 928 с

273. Соколов С.А., Севаторов Н.Н., Малич А.А. Экспериментальная оценка эффектов, возникающих при обработке рыбного фарша высоким давлением. В сборнике: Морские технологии: проблемы и решения - 2018 сборник трудов по материалам научно-практических конференций преподавателей, аспирантов и сотрудников ФГБОУ ВО «КГМТУ». Федеральное агентство по рыболовству; Керченский государственный морской технологический университет. 2018. С. 201-208.

274. Немцева М.П., Филлипов Д.В. Реологические свойства коллоидных систем : методические указания / под ред. М.В. Улитина. Иваново, 2006. 32 с.

275. Щукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М. : Высш. шк., 2007.

276. Косой, В.Д. Инженерная реология биотехнологических сред : учебное пособие [Текст] / В. Д. Косой, Я. И. Виноградов, А. Д. Малышев. - СПб. : ГИОРД, 2005. - 643 с.: ил. - ISBN 5-901065-91-3.

277. Фомин В. Н. Квалиметрия. Управление качеством. Сертификация / В. Н. Фомин. – М.: ЭКМОС. – 2000. – 320 с.

278. Калейчук М. М. Квалиметрия: учебное пособие / М. М. Калейчук. – [5-е изд., стереотип]. – М.: Издательство МГУ, 2007. – 200 с.

279. «Оценка некоторых пищевых добавок и загрязнителей», 41 доклад объединенных экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам, Женева, «Медицина», М., 1994.

280. Пат. 136071 Україна, МПК (20106.01) A23L 17/00. Спосіб виготовлення реструктурованої рибної ковбаси / Гура О.А., Соколов С.А., Севаторов М.М., Декань О.О., Афенченко Д.С., Маліч О.А. заявник і власник Гура О.А., Соколов С.А., Севаторов М.М., Декань О.О., Афенченко Д.С., Маліч О.А. –№ u201800177 ; заявл. 04.01.2018; опубл. 12.08.2019, бюл. № 15– 3 с.

АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ

**POLY-PACK**

ООО "Полю-Пак",
91033, г. Луганск, Ленинский район, ул. Цимлянская, д. 2
Телефон: +38 (0642) 33-25-25
e-mail: all@poly-pack.com.ru



В диссертационный совет Д 01.025.02 на
базе ГО ВПО «Донецкий национальный
университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского»

СПРАВКА

О внедрении результатов исследований диссертационной работы
Малича Александра Анатольевича на тему «Процесс производства
колбасных изделий из гидробионтов с использованием высокого давления»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 05.18.12 – Процессы и аппараты пищевых производств

Выдана Маличу Александру Анатольевичу в том, что предприятие
ООО «Полю-Пак» в своей деятельности готово использовать технические
разработки, принадлежащие автору диссертационного исследования
«Процесс производства колбасных изделий из гидробионтов с
использованием высокого давления». Конструктивные решения и
технологические режимы обработки, предлагаемые автором, позволят
создавать принципиально новые виды современных упаковочных
материалов, используемых при производстве пищевых продуктов
приготовленных с применением высокого давления.

Генеральный директор ООО «Полю-Пак»



Москалева Л.М.

В диссертационный совет Д 01.025.02 при
ГО ВПО «Донецкий национальный
университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского»

СПРАВКА

О внедрении результатов исследований диссертационной работы
Малича Александра Анатольевича на тему «Процесс производства
колбасных изделий из гидробионтов с использованием высокого давления»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 05.18.12 – Процессы и аппараты пищевых производств

Выдана Маличу Александру Анатольевичу в том, что предприятие
ФЛП «Привалова Н.К.» ТМ «Семь морей» в своей деятельности готово
использовать технические разработки, принадлежащие автору
диссертационного исследования «Процесс производства колбасных изделий
из гидробионтов с использованием высокого давления». Рекомендации
автора по использованию высокого давления могут быть применены для
разработки новых видов рыбных кулинарных изделий, выпускаемых
предприятием.

25.06.2021



(Подпись)

Привалова Н.К.
(Ф.И.О.)



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ЭКОНОМИКИ И ТОРГОВЛИ
ИМЕНИ МИХАИЛА ТУГАН-БАРАНОВСКОГО»

ул. Щорса, 31, г. Донецк, 83050

Тел.: +38 (062) 305-06-73

Факс: +38 (062) 304-83-16

Эл. почта: info@donnuet.education, info.donnuet@mail.ru

23.06.2021 № 02.01/1374 Диссертационный совет Д 01.025.02 на
на № _____ от _____ базе ГО ВПО «Донецкий национальный
Г _____ университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского»

СПРАВКА

о внедрении результатов исследований диссертационной работы
Малича А.А. на тему «Процесс производства колбасных изделий из гидробионтов
с использованием высокого давления», представленную на соискание ученой
степени кандидата технических наук
по специальности 05.18.12 – Процессы и аппараты пищевых производств

Результаты исследований, которые представлены в диссертационной
работе Малича А.А. «Процесс производства колбасных изделий из гидробионтов
с использованием высокого давления», используются в учебном процессе при
изложении дисциплин «Процессы и аппараты пищевых производств»,
«Технологическое оборудование пищевых производств в отрасли», «Физико-
механические свойства сырья и готовой продукции» а также «Реология пищевых
масс» для студентов направлений подготовки: 15.03.02 «Технологические
машины и оборудование», 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья»,
19.03.03 «Продукты питания животного происхождения», 19.03.04 «Технология
продукции и организация общественного питания»

Использование в учебном процессе результатов диссертационной работы
Малича А.А. является целесообразным для повышения уровня подготовки
студентов в направлении более углубленного овладения материала по технологии
применения физических методов обработки пищевых продуктов вообще и
гидробионтов в частности.



Генеральный проректор
д-р проф. _____

Л.А. Омелянович



**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ
ЛУГАНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЛУГАНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
«ЛУГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ГОУ ВО ЛНР ЛГАУ)**

91008, Луганская Народная Республика, г. Луганск, Артемовский район, городок ЛНАУ, 1
Тел.: (0642) 96-60-40. e-mail: rector@lnau.su <http://www.lnau.su>

18.06.2021 № 16/41
на № _____ от _____

В диссертационный совет Д 01.025.02 при
ГО ВПО «Донецкий национальный
университет экономики и торговли
имени Михаила Туган-Барановского»

СПРАВКА

о внедрении результатов исследований диссертационной работы
Малича А.А. на тему «Процесс производства колбасных изделий из
гидробионтов с использованием высокого давления», представленную на
соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
05.18.12 – Процессы и аппараты пищевых производств

Результаты исследований, которые представлены в диссертационной работе Малича А.А. «Процесс производства колбасных изделий из гидробионтов с использованием высокого давления», используются в учебном процессе при изложении дисциплин «Процессы и аппараты пищевых производств», «Технологическое оборудование мясной отрасли», «Реология», а также «Физико-химические основы производства мясных продуктов».

Использование в учебном процессе результатов диссертационной работы Малича А.А. является целесообразным для повышения уровня подготовки студентов в направлении более углубленного овладения материала по атермическому способу приготовления пищевых продуктов.

Проректор по научной работе часть



А.В. Худолей





МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **136071** (13) **U**
(51) МПК (2019.01)
A23L 17/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2018 00177**
(22) Дата подання заявки: **04.01.2018**
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **12.08.2019**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **12.08.2019, Бюл.№ 15**

(72) Винахідник(и):
Гура Олександр Васильович (UA),
Соколов Сергій Анатолійович (UA),
Севаторов Микола Миколайович (UA),
Декань Олексій Олексійович (UA),
Афенченко Дмитро Сергійович (UA),
Маліч Олександр Анатолійович (UA)
(73) Власник(и):
Гура Олександр Васильович,
вул. Маршала Тимошенка, 13, кв. 107, м.
Київ, 04212 (UA),
Соколов Сергій Анатолійович,
мкр. Лазурний, 28, кв. 26, м. Покровськ,
85000 (UA),
Севаторов Микола Миколайович,
вул. Пушкіна, 26, кв. 11, м. Київ, 83014 (UA),
Декань Олексій Олексійович,
вул. Леніна, 42, кв. 30, м. Селідово, 85400
(UA),
Афенченко Дмитро Сергійович,
вул. Молодіжна, 89, с. Улакли,
Великоновосілівський р-н, 85543 (UA),
Маліч Олександр Анатолійович,
вул. Чернишевського, 85, кв. 169, м. Харків,
61002 (UA)

UA 136071 U

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ РЕСТРУКТУРОВАНОЇ РИБНОЇ КОВБАСИ

(57) Реферат:

Спосіб виготовлення реструктурованої рибної ковбаси з використанням високого тиску включає пакування сировини в плівку, її обробку. Упаковану сировину занурюють в дистильовану воду, що виконує функцію середовища, що передає тиск, яка заповнює робочу камеру установки високого тиску і обробляють під тиском 400-600 МПа при температурі 3-20 °С протягом 10-20 хвилин без додавання структуроутворюючих речовин, та виключає стадію теплової обробки.

UA 136071 U

Корисна модель належить до продуктів переробки риби, а саме до фізичного способу виготовлення реструктурованих рибних ковбас, і може бути використана в рибопереробній промисловості для одержання високоякісного продукту.

В останні роки велике розповсюдження отримали формовані рибні вироби, в тому числі, рибні ковбаси (SU 384510, SU 1178395, SU2003/0198732, DE 10111941).

Так, відомий формований виріб, отриманий з рибного фаршу, в тому числі, ферментованого препаратом з нутрощів краба і молочнокислих бактерій (Патент України № 2212175).

Формовані вироби, у тому числі, ковбаси, отримані з додаванням в фаршеву суміш структуроутворюючого агенту, наприклад, препарату трансглютамінази "Активна ЕВ", зберігають монолітну структуру.

Однак формованими виробами більш високої якості, які зберігають більшу кількість поживних речовин та мають більш натуральні органолептичні показники, є рибні ковбаси, отримані без додавання структуроутворюючих речовин.

Найбільш близьким аналогом є відома ковбаса рибна копчена, виконана у вигляді оболонки, наповненої начинкою, отриманої з композиції, що складається з скибочок солоні риби розміром від 20 до 100 мм і допоміжних речовин, що включають структуроутворюючий агент (Патент RU 2311832). Як структуроутворюючий агент начинка містить м'ясо головоногих водних тварин в кількості від 8 мас. %, а також додатково карагенан, соєвий білок або крохмаль та загусник, загальна кількість яких (не рахуючи м'яса головоногих водних тварин) може досягати 18 мас. %.

Така кількість структуроутворюючих агентів забезпечує можливість отримання виробу з пружною консистенцією, тобто стійкою формою, але з очевидністю позбавляє ковбасу смаку і поживної цінності натуральної риби з-за присутності великої кількості "нерибних" компонентів.

В основу корисної моделі поставлена задача розробити спосіб виготовлення реструктурованої рибної ковбаси з використанням високого тиску без термічної обробки та додавання структуроутворюючих речовин, що дозволило б отримати ковбасу високої якості при тисках у діапазоні від 400 до 600 МПа.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що спосіб виготовлення реструктурованої рибної ковбаси з використанням високого тиску, який включає пакування сировини в плівку, її обробку, згідно з корисною моделлю, упаковану сировину занурюють в дистильовану воду, що виконує функцію середовища, що передає тиск, яка заповнює робочу камеру установки високого тиску і обробляють під тиском 400-600 МПа при температурі 3-20 °C протягом 10-20 хвилин.

Приклади конкретного виконання.

Приклад 1.

Для обробки було взято подрібнений рибний фарш (розміри шматочків 3-8 мм) з додаванням спецій, упакований в стандартну плівку "Повіден". Температура сировини на час обробки становила 5 °C.

Спосіб здійснюють таким чином: сировину, упаковану в стандартну плівку "Повіден" масою 200 г встановлюють в робочій камері установки високого тиску. Як робоче середовище в камері високого тиску використовується дистильована вода.

Обробка відбувалась при заданих параметрах: тиск (МПа) температура (°C) - час (хвил) відповідно - 600-5 - 15.

Обробка сировини високим тиском дозволяє отримати рибну ковбасу однорідної пружної консистенції, повністю готову для споживання.

Приклад 2.

Спосіб реалізується так, як описано в прикладі 1, тільки обробку проводять під тиском 500 МПа, при температурі 10 °C протягом 20 хвилин.

Приклад 3.

Спосіб реалізується аналогічно прикладу 1, тільки обробку проводять під тиском 400 МПа, при температурі 20 °C протягом 20 хвилин.

Органолептичні характеристики рибної ковбаси не зазнали змін та відповідають характеристикам рибної ковбаси, виготовленої за традиційною технологією.

Переваги запропонованого способу виготовлення реструктурованої рибної ковбаси, порівняно з відомими, полягають у наступному:

реалізація запропонованого способу виготовлення реструктурованої рибної ковбаси забезпечує отримання готового продукту високої якості з більш натуральними органолептичними показниками та зі зменшеними матеріальними та енергозатратами.

UA 136071 U

Встановлено, що режим обробки реструктурованої рибної ковбаси, який заявляється, обраний із умов, які забезпечують повну стерилізацію і збереження первинних біологічних властивостей продукту.

5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

10

Спосіб виготовлення реструктурованої рибної ковбаси з використанням високого тиску, який включає пакування сировини в плівку, її обробку, який **відрізняється** тим, що упаковану сировину занурюють в дистильовану воду, що виконує функцію середовища, що передає тиск, яка заповнює робочу камеру установки високого тиску і обробляють під тиском 400-600 МПа при температурі 3-20 °С протягом 10-20 хвилин.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ТУ 10.20.25-2021.0001

Проект

ФГБОУ ВО «КЕРЧЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МОРСКОЙ
УНИВЕРСИТЕТ»
ГОУ ВО ЛНР «ЛУГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ОКПД 2 10.20.25.119

Группа Н26 (ОКС 67.120.30)

СОГЛАСОВАНО

Ректор ГОУ ВО ЛНР ЛГАУ



В.П. Матвеев

2021 г

УТВЕРЖДАЮ

Ректор ФГБОУ ВО «КГМТУ»

Е.П. Масюткин

« ____ » 2021 г.

ПАШТЕТЫ РЫБНЫЕ

для гериатрического питания

Технические условия (проект)

ТУ 10.20.25-2021.0001

Введены впервые

Дата введения в действие

« ____ » 2021 г.

РАЗРАБОТЧИКИ:

Творческая группа:

ФГБОУ ВО «КГМТУ»

Яшонков А.А.

Соколов С.А.

ГОУ ВО ЛНР ЛГАУ

Малич А.А.

Лавицкий В.П.

Максименко А.Е.

г. Керчь
г. Луганск
2021

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1 Настоящие технические условия распространяются на паштеты рыбные, (далее по тексту пресервы), предназначены для реализации через предприятия общественного питания или в розничной торговой сети для непосредственного употребления в пищу.

1.2 Примеры записи продукции при её заказе и (или) других документах:

«Паштет рыбный. ТУ 10.20.25-2021».

1.3 Настоящие технические условия пригодны к применению при изготовлении, реализации и идентификации пресервов, и устанавливают требования к их качеству и безопасности.

Термины и определения – по ГОСТ 30054 и ГОСТ Р 50380.

Технические условия разработаны в соответствии с ГОСТ Р 51740.

Перечень документов, на которые даны ссылки в настоящих технических условиях, приведен в Приложении А.

2 ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ И БЕЗОПАСНОСТИ

2.1 Продукты должны соответствовать требованиям настоящих технических условий и изготавливаться по рецептурам и технологической инструкции с соблюдением требований к производству и специальным технологическим процессам для предприятий рыбной промышленности, установленных техническими регламентами Технического Регламента Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» (далее ТР ТС 021/2011), Технический регламент Евразийского экономического союза ТР ЕАЭС 040/2016 «О безопасности рыбы и рыбной продукции» (далее ТР ЕАЭС 040/2016) и иными нормативными правовыми актами РФ.

2.2 Рыба, рыбный пищевой фарш, тушки, куски и кусочки рыб образующиеся в процессе изготовления консервов и рыбной продукции, растительные пищевые компоненты должны быть тонко измельчены, перемешаны с добавлением или без добавления белковой пасты, томатного соуса, пищевых добавок, пряностей и фасованы в батоны из плёнки «Повиден».

2.3 Батоны с продуктом должны быть герметично упакованы и стерилизованы высоким давлением $P = 520$ МПа, в течение 15 минут при температуре 295 К.

У рыбы, направляемой на изготовление паштетов, должны быть удалены голова, внутренности, чешуя, жучки (костные образования), плавники.

2.4 По органолептическим показателям пресервы должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 1.

2.5 По физико-химическим показателям пресервы должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 2.

Таблица 1-Органолептические показатели

Наименование показателя	Характеристика и норма
Вкус	Приятный, свойственный консервам данного вида, без постороннего привкуса; слабый привкус горечи у паштетов с использованием рыбы горячего копчения
Запах	Приятный, свойственный консервам данного вида, с ароматом пряностей, компонентов, копчености, без постороннего запаха
Консистенция	Нежная, сочная, мажущаяся
Состояние	Однородная, тонко измельченная, равномерно перемешанная масса. Допускается наличие волокон. Может быть: - наличие небольшого количества отделившегося жира или масла; - наличие мелких частиц пряностей
Цвет	Однородный, от светло-серого или кремового до серого или коричневого, или оранжевого с коричневым оттенком, соответствующий цвету измельченного сырья и компонентов

Таблица 2- Физико-химические показатели

Наименование показателя	Норма
Массовая доля поваренной соли, %	1,0-2,0
Наличие посторонних примесей	Не допускается

2.6 Содержание токсичных элементов в пресервах не должно превышать допустимые уровни, установленные ТР ТС 021/2011, указанные в таблице 3.

Таблица 3- Содержание токсичных элементов

Наименование показателя	Показатель	Примечание
Токсичные элементы:		
свинец	1,0	
Мышьяк		
Кадмий		
Ртуть		
Гистамин	100	
Нитрозамины:		
сумма НДМА и НДЭА	0,003	
Пестициды:		
Гексахлорциклогексан (α, β, γ -изомеры) ДДТ и его метаболиты	0,2	

Полихлорированные бифенилы	2,0	
сумма НДМА и НДЭА	0,003	
Радионуклиды:		
цезий-137	260 Бк/кг	
стронций-90	200 Бк/кг	

2.7 Требования к сырью

2.7.1 Все сырье, используемое для изготовления пищевой продукции, по качеству и безопасности должно соответствовать требованиям технических регламентов и других нормативных правовых актов.

Сырье, используемое для изготовления продукции должно соответствовать требованиям нормативной документации, санитарным нормам и правилам и иметь необходимую сопроводительную документацию и может иметь удостоверение качества. Сырье не должно содержать генетически модифицированных источников.

2.7.2 При изготовлении пресервов используются:

- Фарш рыбный мороженный (ставрида черноморская, килька черноморская, бычок азово-черноморский, шпрот, пузанок азовский, тюлька, хамса) отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

- фарш рыбный мороженный отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

- фарш сельдевый мороженный отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

- фарш скумбриевый мороженный отечественного производства по ТУ 10.20.25-2021 5 действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

- рыба мелкая морожена ГОСТ 32744-2014.

- рыба морожена по ГОСТ 32366-2013;

- скумбрия морожена по ГОСТ 32366;

- рыба мелкая холодного копчения по ГОСТ 32911-2014

- рыба охлажденная по ГОСТ 814-96

- ставрида подкопченная отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

- ставрида горячего копчения отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;

- соль пищевая по ГОСТ Р 51574;

- мука соевая отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- крахмал пшеничный модифицированный отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- комплексная пищевая добавка Ньюмил База 3М /P1 отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- вода питьевая по СанПиН 2.1.4.1074-01;
- масло подсолнечное по ГОСТ 1129;
- вкусоароматическая добавка АромамиксП Тирольский отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- аскорбиновая кислота отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- перец черный по ГОСТ 29050;
- перец белый по ГОСТ 29050;
- орех мускатный, молотый отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- комплексная пищевая добавка РутаФиштаб М отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- комплексная пищевая добавка РутаФиштаб Х отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- комплексная пищевая добавка Рута Фиштаб 35 отечественного производства по действующей нормативной документации, утвержденной в установленном порядке или импортного производства по декларациям фирм изготовителей;
- сахар по ГОСТ 33222;
- морковь столовая свежая - ГОСТ 1721, ГОСТ 26767;
- морковь столовая сушеная - ГОСТ 7588;
- лук репчатый свежий - ГОСТ 1723, ГОСТ 27166;
- лук репчатый сушеный - ГОСТ 7587;
- лист лавровый сухой - ГОСТ 17594;
- кислота уксусная пищевая - ГОСТ 6968 и нормативным документам;

- кислота лимонная пищевая - ГОСТ 908;
- натрия глютаминат - нормативным документам;
- чеснок свежий - ГОСТ 7977;
- перец душистый - ГОСТ 29045;
- гвоздика - ГОСТ 29047;
- орех мускатный - ГОСТ 29048;
- перец черный - ГОСТ 29050;
- перец красный молотый - ГОСТ 29053;
- кориандр - ГОСТ 29055;
- масла пряностей эфирные - нормативным документам;
- экстракты пряностей - нормативным документам;
- масло эфирное укропное - нормативным документам;
- раствор масла эфирного укропного в этиловом спирте - нормативным документам.

Могут быть использованы:

- рыба с механическими повреждениями по качеству сырья не ниже первого сорта при условии удаления поврежденных частей;

Примечания:

- Все сырье, используемое для производства продукции, должно соответствовать требованиям ТР ТС 021/2011, техническим регламентам на соответствующие виды продукции, ТР ЕАЭС 040/2016 «О безопасности рыбы и рыбной продукции».

- Допускается применение аналогичных видов сырья отечественного или импортного производства, не уступающих по качественным характеристикам вышеперечисленным и соответствующих требованиям действующего законодательства в области качества и безопасности сырья (и пищевых добавок) для пищевой продукции.

- Сырье, применяемое для приготовления продукции, должно соответствовать требованиям действующих санитарных правил и норм, нормативной и технической документации.

3. МАРКИРОВКА

3. 1 Каждая единица весовой и фасованной продукции (упакованная под вакуумом или в условиях модифицированной атмосферы) и этикетка (бандероль), прикрепленная к батону или форме паштета, должны иметь маркировку в соответствии с требованиями, ГОСТ Р 51074 со следующей дополнительной информацией:

- наименование продукта с указанием "рыбный [рыбо -растительный] продукт категории (А, Б)";
- пищевая ценность в соответствии с приложением Б;
- состав продукта в соответствии с приложением В;
- пищевые добавки;

- дата упаковывания (для фасованной продукции);
- масса нетто (для фасованной продукции);
- надпись: "Упаковано под вакуумом" или "Упаковано в условиях модифицированной атмосферы" (при их наличии в упаковке);
- обозначение согласно ГОСТ 11771.;- информация о подтверждении соответствия.

Примеры маркировки наименования продукта:

"Рыбный паштет "Нежный", категории А".

"Рыборастительный паштет "Керченский", категории Б".

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

Допускается наносить информацию на специально выделенное место для маркировки на оболочке, а также наклеивать или закреплять в виде этикетки или частично наносить на чековую ленту с термоклящим слоем или клеевую ленту на бумажной основе по ГОСТ 18251.

Разрешается наносить дополнительные сведения информационного и рекламного характера, относящиеся к данному продукту.

3.2 Транспортная маркировка - по ГОСТ 14192, ГОСТ Р 51474 с нанесением манипуляционных знаков: "Скоропортящийся груз", "Ограничение температуры".

3.3 На каждую единицу транспортной упаковки наносят маркировку при помощи штампа, трафарета или наклеиванием этикетки, или другим способом с указанием дополнительной информации:

- наименования паштетов с указанием "рыбный[рыборастительный] продукт категории (А, Б)";
- числа упаковочных единиц (для фасованной продукции) или массы нетто;
- информации о подтверждении соответствия;
- сведений, позволяющих идентифицировать партию пищевой продукции.

Аналогичный ярлык вкладывают в каждую единицу транспортной упаковки. Допускается не наносить транспортную маркировку на многооборотную тару.

4. Упаковка

4.1 Паштеты выпускают в фасованном виде.

4.2 Для упаковки паштетов, в том числе под вакуумом или в условиях модифицированной атмосферы (состоящей из азота по ГОСТ 9293 и двуокиси углерода по ГОСТ 8050 или в газовые смеси) применяют упаковочные материалы: пленочные многослойные, полимерные многослойные пленки (ламинаты), многослойную термоформуемую пленку, пакеты из многослойной термоусадочной пленки, многослойные пакеты для вакуумной упаковки, пакеты из ламинатов, жесткие лотки.

4.3 Весовые паштеты выпускают:

- в оболочках целыми батонами, массой нетто от 100 до 250 г;
- в формах: металлических, термоустойчивых из полиамидных материалов, пластиковых, из ламината, керамических, из фольги, разрешенных к применению

в установленном порядке, накрытых сверху полиэтиленовой термоусадочной пленкой, массой нетто от 50 г до 250 г.

Для закрепления крышек форм применяют резиновые обхватки или формы упаковывают в упаковочные материалы.

Для паштетов, фасованных в потребительскую упаковку, используют одноразовые формы из полипропилена, или других материалов, разрешенных к применению в пищевой промышленности, с плотно прилегающими крышками, массой нетто от 50 г до 250 г.

Допускается выпуск продукции другой массы по согласованию с потребителем.

Допускается групповая упаковка паштетов под вакуумом или в условиях модифицированной атмосферы, которая может рассматриваться как потребительская с последующей реализацией без нарушения ее целостности, так и транспортная - с последующим удалением упаковки перед реализацией. После удаления транспортной упаковки паштеты хранят при температурно-влажностных режимах для весовой продукции в пределах срока годности.

4.4 Отклонения массы нетто упаковочной единицы продукта от номинальной массы должны соответствовать требованиям ГОСТ 8.579.

4.5 Фасованные паштеты укладывают в транспортную упаковку: ящики из гофрированного картона по ГОСТ 13513, полимерные многооборотные ящики по ГОСТ Р 51289; полимерные многооборотные ящики, алюминиевые, контейнеры или тару-оборудование и другие упаковочные материалы и виды упаковки, разрешенные для контакта с пищевой продукцией, обеспечивающие сохранность и качество продукции при транспортировании и хранении.

4.6 Упаковка должна быть чистой, сухой, без плесени, постороннего запаха.

4.7 Многооборотная упаковка должна иметь крышку. При отсутствии крышки допускается для местной реализации упаковку накрывать под пергаментом по ГОСТ 1760, пергаментом по ГОСТ 1341, оберточной бумагой по ГОСТ 8273 или полимерной пленкой.

Упаковка, бывшая в употреблении, должна быть обработана моющими и дезинфицирующими средствами в соответствии с санитарными правилами.

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

4.9 В каждую единицу транспортной упаковки помещают паштеты одного наименования, одной даты выработки и одного срока годности.

Допускается упаковка одного вида нескольких наименований паштетов в один ящик, контейнер или тару-оборудование по согласованию с заказчиком.

4. Правила приемки

4.1 Паштеты принимают партиями. Определение партии – по ТР ТС 021/2011 Технический регламент Таможенного союза "О безопасности пищевых продуктов" от 09.12.2011 N 880, объем выборок и отбор проб - по ГОСТ 9792, ГОСТ 18321.

4.2 Органолептические показатели определяют в каждой партии.

4.3 Порядок и периодичность контроля физико-химических, микробиологических показателей, токсичных элементов, антибиотиков, пестицидов, радионуклидов, нитрозаминов устанавливает изготовитель в программе производственного контроля. Контроль за содержанием диоксинов проводят в случаях ухудшения экологической ситуации, связанной с авариями, техногенными и природными катастрофами, приводящими к образованию и попаданию диоксинов в окружающую среду и обоснованного предположения о возможном их наличии в продовольственном сырье.

4.4 В случае разногласия по составу используемого сырья проводят идентификацию сырьевого состава продукта по ГОСТ Р 50380-92, ГОСТ 814-2019.

4.5 Контроль на наличие генетически модифицированных источников осуществляют по требованию контролирующей организации или потребителя по ГОСТ Р 52173, ГОСТ Р 52174, ГОСТ Р 53214, ГОСТ Р 53244.

5. Методы контроля

5.1 Методы отбора проб - по ГОСТ 8756.0, ГОСТ 26668.

Подготовка проб для определения физических и химических показателей - по ГОСТ 8756.0, токсичных элементов - по ГОСТ 26929, микробиологических анализов - по ГОСТ 26669.

Культивирование микроорганизмов - по ГОСТ 26670, приготовление растворов реактивов, красок, индикаторов и питательных сред для микробиологических анализов - по ГОСТ 10444.1.

5.2 Методы контроля физических, химических и органолептических показателей - по ГОСТ 8756.18, ГОСТ 26664 и в соответствии с 4.2.5, токсичных элементов - по ГОСТ 26927, ГОСТ 26930, ГОСТ 26932, ГОСТ 26933, ГОСТ 26935, ГОСТ 30178, ГОСТ 30538.

Содержание пестицидов, гистамина, нитрозаминов, бенз(а)пирена, полихлорированных бифенилов, радионуклидов определяют по методам, утвержденным нормативно-правовыми актами, действующими на территории государства, принявшего стандарт.

5.3 Анализ на промышленную стерильность проводят по ГОСТ 30425.

Анализ на возбудителей порчи проводят по ГОСТ 10444.11, ГОСТ 10444.12, ГОСТ 10444.15.

Анализ на патогенные микроорганизмы проводят в аттестованных для проведения этих исследований лабораториях по ГОСТ 10444.2, ГОСТ 10444.7, ГОСТ 10444.8, ГОСТ 10444.9.

6. Транспортирование и хранение

6.1 Паштеты выпускают в реализацию, транспортируют и хранят с температурой в центре батона от 0 °С и до 6 °С включительно, в условиях, обеспечивающих безопасность и сохранность их качества.

6.2 Сроки годности паштетов устанавливает изготовитель.

6.3 Рекомендуемые сроки годности паштетов при температуре воздуха от 0 °С до 6 °С и относительной влажности не выше 75% (кроме паштетов, упакованных в парогазонепроницаемые оболочки и/или материалы, а также упакованных под вакуумом или в модифицированной газовой среде) в зависимости от способа и вида упаковки.

7. Технологический процесс производства.

Паштеты рыбные вырабатывают в соответствии с требованиями настоящих ТУ с соблюдением СП 2.3.6.1079-01 «Санитарно-эпидемиологические требования к организации общественного питания, изготовлению и оборотоспособности в них пищевых продуктов и продовольственного сырья» утверждённых в установленном порядке.

Технологический процесс производства:

1. Приёмка сырья.
2. Подготовка сырья.
3. Отделение мяса от костей (при необходимости), измельчение.
4. Приготовление в куттере.
5. Фасовка
6. Обработка в камере высокого давления.
7. Мойка.
8. Упаковка и маркировка

Приложение А

В настоящих ТУ использованы ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 21-94 Сахар-песок. Технические условия

ГОСТ 22-94 Сахар-рафинад. Технические условия

ГОСТ 37-91 Масло коровье. Технические условия

ГОСТ 240-85 Маргарин. Общие технические условия*

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 52178-2003 "Маргарины. Общие технические условия".

ГОСТ 814-96 Рыба охлажденная. Технические условия

ГОСТ 908-2004 Кислота лимонная моногидрат пищевая. Технические условия

ГОСТ 1128-75 Масло хлопковое рафинированное. Технические условия

ГОСТ 1129-93 Масло подсолнечное. Технические условия*

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 52465-2005 "Масло подсолнечное. Технические условия".

ГОСТ 1168-86 Рыба мороженая. Технические условия

ГОСТ 1721-85 Морковь столовая свежая заготавливаемая и поставляемая. Технические условия

ГОСТ 1723-86 Лук репчатый свежий заготавливаемый и поставляемый. Технические условия

ГОСТ 2874-82 Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством*

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51232-98 "Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества".*

ГОСТ 3343-89 Продукты томатные концентрированные. Общие технические условия

ГОСТ 3898-56 Мука соевая дезодорированная. Технические условия

ГОСТ 5717.1-2003 Банки стеклянные для консервов. Общие технические условия

ГОСТ 5717.2-2003 Банки стеклянные для консервов. Основные параметры и размеры

ГОСТ 5784-60 Крупа ячменная. Технические условия

ГОСТ 5981-88 (ИСО 1361-83, ИСО 3004-1-86) Банки металлические для консервов. Технические условия

ГОСТ 6292-93 Крупа рисовая. Технические условия

ГОСТ 6968-76 Кислота уксусная лесохимическая. Технические условия

ГОСТ 7022-97 Крупа манная. Технические условия

ГОСТ 7587-71 Лук репчатый сушеный. Технические условия*

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 52622-2006 "Овощи сушеные. Общие технические условия".*

ГОСТ 7588-71 Морковь столовая сушеная. Технические условия*

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 52622-2006 "Овощи сушеные. Общие технические условия".*

ГОСТ 7699-78 Крахмал картофельный. Технические условия

ГОСТ 7825-96 Масло соевое. Технические условия

ГОСТ 7977-87 Чеснок свежий заготавливаемый и поставляемый. Технические условия

ГОСТ 7981-68 Масло арахисовое. Технические условия

ГОСТ 8756.0-70 Продукты пищевые консервированные. Отбор проб и подготовка их к испытанию

ГОСТ 8756.18-70 Продукты пищевые консервированные. Метод определения внешнего вида, герметичности тары и состояния внутренней поверхности металлической тары

ГОСТ 8807-94 Масло горчичное. Технические условия

ГОСТ 8808-2000 Масло кукурузное. Технические условия

ГОСТ 10444.1-84 Консервы. Приготовление растворов реактивов, красок, индикаторов и питательных сред, применяемых в микробиологическом анализе

ГОСТ 10444.2-94 Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества *Staphylococcus aureus*

ГОСТ 10444.7-86 Продукты пищевые. Методы выявления ботулинических токсинов и *Clostridium botulinum*

ГОСТ 10444.8-88 Продукты пищевые. Метод определения *Bacillus cereus*

- ГОСТ 10444.9-88 Продукты пищевые. Метод определения *Clostridium perfringens*
- ГОСТ 10444.11-89 Продукты пищевые. Методы определения молочнокислых микроорганизмов
- ГОСТ 10444.12-88 Продукты пищевые. Метод определения дрожжей и плесневых грибов
- ГОСТ 10444.15-94 Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов
- ГОСТ 10970-87 Молоко сухое обезжиренное. Технические условия*
- * На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 52791-2007 "Консервы молочные. Молоко сухое. Технические условия".*
- ГОСТ 11771-93 Консервы и пресервы из рыбы и морепродуктов. Упаковка и маркировка
- ГОСТ 13830-97 Соль поваренная пищевая. Общие технические условия*
- * На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51574-2000 "Соль поваренная пищевая. Технические условия".*
- ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов
- ГОСТ 17471-83 Соусы томатные. Технические условия*
- * На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 50903-96 "Консервы. Соусы овощные. Технические условия".*
- ГОСТ 17594-81 Лист лавровый сухой. Технические условия
- ГОСТ 17661-72 Тунец, парусник, макрель, марлин и меч-рыба мороженые. Технические условия
- ГОСТ 20057-96 Рыба океанического промысла мороженая. Технические условия
- ГОСТ 23285-78 Пакеты транспортные для пищевых продуктов и стеклянной тары. Технические условия
- ГОСТ 24597-81 Пакеты тарно-штучных грузов. Основные параметры и размеры
- ГОСТ 24645-81 Паста белковая мороженая "Океан". Технические условия
- ГОСТ 25292-82 Жиры животные топленые пищевые. Технические условия
- ГОСТ 26574-85 Мука пшеничная хлебопекарная. Технические условия*
- * На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 52189-2003 "Мука пшеничная. Общие технические условия".*
- ГОСТ 26663-85 Пакеты транспортные. Формирование с применением средств пакетирования. Общие технические требования
- ГОСТ 26664-85 Консервы и пресервы из рыбы и морепродуктов. Методы определения органолептических показателей, массы нетто и массовой доли составных частей
- ГОСТ 26668-85 Продукты пищевые и вкусовые. Методы отбора проб для микробиологических анализов
- ГОСТ 26669-85 Продукты пищевые и вкусовые. Подготовка проб для микробиологических анализов

ГОСТ 26670-91 Продукты пищевые. Методы культивирования микроорганизмов

ГОСТ 26767-85 Морковь столовая свежая, реализуемая в розничной торговой сети. Технические условия*

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51782-2001 "Морковь столовая свежая, реализуемая в розничной торговой сети. Технические условия".*

ГОСТ 26808-86 Консервы из рыбы и морепродуктов. Методы определения сухих веществ

ГОСТ 26927-86 Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути

ГОСТ 26929-94 Сырье и продукты пищевые. 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. Метод определения свинца

ГОСТ 26933-86 Сырье и продукты пищевые. Метод определения кадмия

ГОСТ 26935-86 Продукты пищевые консервированные. Метод определения олова

ГОСТ 27082-89 Консервы и пресервы из рыбы и морепродуктов. Методы определения общей кислотности

ГОСТ 27166-86 Лук репчатый свежий реализуемый. Технические условия*

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51783-2001 "Лук репчатый свежий, реализуемый в розничной торговой сети. Технические условия"*

ГОСТ 27207-87 Консервы и пресервы из рыбы и морепродуктов. Метод определения поваренной соли

ГОСТ 29045-91 Пряности. Перец душистый. Технические условия

ГОСТ 29047-91 Пряности. Гвоздика. Технические условия

ГОСТ 29048-91 Пряности. Мускатный орех. Технические условия

ГОСТ 29050-91 Пряности. Перец черный и белый. Технические условия

ГОСТ 29053-91 Пряности. Перец красный молотый. Технические условия

ГОСТ 29055-91 Пряности. Кориандр. Технические условия

ГОСТ 30004.1-93 Майонезы. Общие технические условия

ГОСТ 30178-96 Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов

ГОСТ 30425-97 Консервы. Метод определения промышленной стерильности

ГОСТ 30538-97 Продукты пищевые. Методика определения токсичных элементов атомно-эмиссионным методом.