

POLSKIE TOWARZYSTWO INŻYNIERII ROLNICZEJ
WYDZIAŁ INŻYNIERII PRODUKCJI I INFORMATYKI

**Metody zabezpieczania i utrwalania surowców
oraz produktów żywnościowych
– studium przypadku**

**Barbara Krzysztofik, Tomasz Dróżdż, Zygmunt Sobol
Piotr Nawara, Paulina Wrona**

Monografia

Kraków 2015

Patronat naukowy: Komitet Techniki Rolniczej PAN

Rada Naukowa Wydawnictw KTR PAN

Prof. dr hab. Janusz Haman – czł. rzecz. PAN
Prof. dr hab. Rudolf Michałek – czł. rzecz. PAN
Prof. dr hab. Małgorzata Bzowska-Bakalarz
Prof. dr hab. Jan Bronisław Dawidowski
Prof. dr hab. Józef Szlachta
Prof. dr hab. Jerzy Weres
Prof. dr hab. Zdzisław Wójcicki
Prof. Radomir Adamovsky (Rep. Czeska)
Prof. Stefan Cenkowski (Kanada)
Doc. Ing. Ján Frančák, CSc. (Słowacja)
Prof. Jürgen Hahn (Niemcy)
Prof. Dorota Haman (USA)
Doc. Ing. Zuzana Hlaváčová, CSc. (Słowacja)
Prof. Gerard Wiliam Isaacs (USA)
Prof. Vladimir Kosołapov (Rosja)
Prof. Piotr Savinykh (Rosja)
Prof. Oleg Sidorcuk (Ukraina)

Komitet Redakcyjny

Czł. rzecz. PAN prof. dr hab. inż. Rudolf Michałek – redaktor naczelny
Czł. rzecz. PAN prof. dr hab. inż. Janusz Haman
Prof. dr hab. inż. Janusz Laskowski
Prof. dr hab. inż. Maciej Kuboń – sekretarz

Recenzenci:

Prof. dr hab. Urszula Prośba-Białczyk – Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
Dr hab. inż. Ewa Wachowicz prof. PK – Politechnika Koszalińska

Redaktor naukowy: – dr hab. inż. Barbara Krzysztofik prof. UR

Projekt okładki: – dr inż. Piotr Nawara

ISBN 978-83-64377-14-3

Wydawca:

Polskie Towarzystwo Inżynierii Rolniczej, Kraków, ul. Balicka 116B

Druk i oprawa:

NOVA SANDEC

ul. Lwowska 143, 33-300 Nowy Sącz

tel. +48 (18) 547 45 45; e-mail: biuro@novasandec.pl; <http://www.novasandec.pl>

Ark. wyd. 11,7; ark. Druk. 10,0

Nakład: 200 egz.

Spis treści

PRZEDMOWA	5
SPIS WYBRANYCH POJĘĆ I TERMINÓW	7
1. WSTĘP	13
1.1. Warunki przechowywania produktów żywnościowych	16
1.2. Wpływ procesów przetwarzania na właściwości odżywcze żywności ..	20
2. CELE UTRWALANIA SUROWCÓW I PRODUKTÓW ŻYWNOŚCIOWYCH ...	23
2.1. Czynniki wpływające na trwałość surowców i produktów żywno- ściowych	24
3. METODY UTRWALANIA ŻYWNOŚCI	26
3.1. Metody fizyczne	27
3.1.1. Metody termiczne	27
3.1.2. Gazy ochronne	35
3.1.3. Obniżenie aktywności wody	35
3.2. Metody chemiczne	43
3.2.1. Utrwalanie za pomocą chemicznych środków konserwują- cych	44
3.2.2. Utrwalanie za pomocą kwasów organicznych	65
3.2.3. Utrwalanie za pomocą kwasów nieorganicznych	67
3.2.4. Wędzenie, peklowanie	67
3.3. Metody biologiczne	69
3.4. Niekonwencjonalne metody utrwalania żywności	70
3.4.1. Promieniowanie jonizujące	71
3.4.2. Promieniowanie jądrowe	74
3.4.3. Promieniowanie nadfioletowe	75
3.4.4. Drgania dźwiękowe i naddźwiękowe	76
3.4.5. Pulsujące pole magnetyczne	77
3.4.6. Pulsujące pole elektryczne (PPE)	77
3.4.7. Pulsujące światło	87
3.4.8. Wysokie ciśnienie	88
3.4.9. Impulsowe pole mikrofalowe	89
3.4.10. Stosowanie antybiotyków	89
3.4.11. Aseptyczne techniki pakowania	90
3.4.12. Grzanie oporowe	90
3.4.13. Filtrowanie	91
3.4.14. Wirowanie (baktofugacja)	91
3.4.15. Czynniki utrwalające mało agresywne lub obojętne	93
4. INTELIGENTNE OPAKOWANIA	96

5. ZASTOSOWANIE WYBRANYCH TECHNIK UTRWALANIA SUROWCÓW I PRODUKTÓW ŻYWNOŚCIOWYCH – STUDIUM PRZYPADKU	106
5.1. Zastosowanie pulsacyjnego pola elektrycznego w przemyśle rolnospożywczym	106
5.2. Zastosowanie wysokich ciśnień	115
5.3. Zastosowanie metod oporowych	116
5.4. Zastosowanie bakteriocyn klasy IIa i zdolnych do ich syntezy bakterii fermentacji mlekowej	118
5.5. Technologie przetwarzania bulw ziemniaka w kontekście bezpiecznych wyrobów pieczonych i smażonych	120
5.6. Technologia przetwarzania bulw ziemniaka na produkty smażone	136
6. BIBLIOGRAFIA	150
STRESZCZENIE	158
ABSTRACT	159

PRZEDMOWA

Każdy produkt, który trafia na półki sklepowe lub pozostaje do spożycia w późniejszym okresie czasu musi zostać uprzednio zakonserwowany. Konieczność zabezpieczenia i utrwalania żywności jest związana z rozwojem cywilizacyjnym oraz przyrostem naturalnym mieszkańców globu. Dostarczanie świeżej oraz zdrowej żywności jest problemem, jaki rozwiązano w minionych kilkudziesięciu latach w wyniku zastosowania odpowiednich metod zabezpieczenia i utrwalania.

Oprócz stosowania tradycyjnych metod znanych od stuleci, wprowadza się do przetwórstwa rolno-spożywczego alternatywne formy konserwowania żywności. Zróżnicowane warunki klimatyczne w różnych częściach kraju, relatywnie krótkotrwałe terminy zbiorów oraz systematycznie wzrastające zaludnienie większych miast (oddalonych od źródeł produkcji rolnej) stwarzają problemy w dostarczaniu świeżej żywności konsumentom. Niewłaściwe przechowywanie i transport mogą być przyczyną strat żywności przekraczających 30%.

Głównym zadaniem utrwalania żywności jest ochrona przed zepsuciem, skażeniem mikrobakteryjnym, ograniczenie niepożądanych zmian sensorycznych oraz zachowanie wysokiej wartości odżywczej.

Nowoczesne metody konserwacji żywności wynikające ze sposobu i rodzaju zjawisk fizycznych, chemicznych itp. zachodzących w produkcie spożywczym powinny zapewnić:

- wstrzymanie tkankowych procesów biochemicznych takich jak enzymatyczne brunatnienie czy autoliza,
- wstrzymanie zmian o charakterze fizycznym np. zmiany kształtu lub konsystencji,
- wstrzymanie zmian chemicznych takich jak nieenzymatyczne brunatnienie czy rozkład barwników w produkcie,
- zahamowanie rozwoju niebezpiecznych drobnoustrojów,
- zabezpieczenie przed rozwojem różnego rodzaju szkodników, np. szkodników magazynowych,
- zabezpieczenie przed zanieczyszczeniami mechanicznymi, skażeniami chemicznymi i biologicznymi, różnymi substancjami zapachowymi itp.

Jedną z głównych barier chroniących żywność przed zepsuciem i uszkodzeniem stanowi opakowanie. Popularnymi metodami są tu: zastępowanie powietrza w opakowaniu innym gazem obojętnym chemicznie lub pakowanie aseptyczne (Typrowicz, 2006).

Niniejsza monografia przedstawia metody zabezpieczania surowców i produktów żywnościowych z wykorzystaniem sposobów tradycyjnych, powszechnie znanych i stosowanych od początku dziejów ludzkości, oraz metod nowoczesnych. Zawarte

w niej materiały stanowią źródło informacji dla studentów, uczniów i producentów żywności oraz konsumentów, których niekiedy niewystarczająca w tym zakresie wiedza wypacza decyzje przy dokonywaniu zakupu przetworzonych produktów.

W ostatnim rozdziale monografii zebrano i przedstawiono najnowsze wyniki badań oraz uzyskane efekty dotyczące użycia wybranych metod utrwalania żywności. Ponadto omówiono zagrożenia wynikające z tworzenia się akrylamidu oraz sposoby jego obniżania w procesie obróbki i produkcji wybranych produktów żywnościowych.

Barbara Krzysztofik

SPIS WYBRANYCH POJĘĆ I TERMINÓW

AdduktyDNA – jedne z markerów uszkodzenia materiału genetycznego, który poprzedzają wystąpienie onkogennych mutacji. Powstają w wyniku oddziaływania na DNA wielu czynników środowiskowych m. in. promieniowania jonizującego, ultrafioletowego, zanieczyszczeń środowiska, toksyn, a także substancji endogennych, na przykład estrogenów (Postawski i in., 2007).

Akrylamid – tworzy się w reakcji pomiędzy aminokwasami (szczególnie silnie z asparaginą) i cukrami redukującymi w wyniku tzw. reakcji Maillarda. Może powstawać już w temperaturze 120°C, optimum to 140-180°C (Mottram i. in., 2002).

Aktywność wody – Aktywność wody (w skrócie aw) to stosunek częściowego ciśnienia pary wodnej nad badaną próbką do częściowego ciśnienia pary wodnej nad idealnie czystą wodą x 100.

Awidyna – to główna glikoproteina produkowana w jajowodzie ptaków, gadów i płazów, która jest gromadzona w białku ich jaj. W białku jaja kurzego awidyna stanowi około 0,05% ogólnej zawartości białek (w przybliżeniu 1,8 mg na jajko) (Sweetman i in., 1981).

Bakteriocyny – substancje toksyczne o charakterze białkowym wytwarzane przez liczne bakterie Gram- oraz Gram+, zdolne do zahamowania wzrostu organizmów pokrewnych, lub nawet do ich zabicia, są one kodowane przez plazmidy bakteriocynogenne oraz DNA chromosomalne (Gwiazdowska, Trojanowska, 2005).

Biotyna – (z greki *bios* = życie, *witamina H* lub *B₇*) – heterocykliczny organiczny związek chemiczny z grupy witamin rozpuszczalnych w wodzie (Doroszewski, 2014).

Blanszowanie – rodzaj obróbki cieplnej żywności polegający na zanurzeniu na kilkadziesiąt sekund we wrzątku i potem włożeniu do zimnej wody.

Cechy organoleptyczne – zespół cech obejmujących smak, zapach, wygląd, w tym barwę i konsystencję, kształtu, jednolitości, obecności lub braku uszkodzeń, zanieczyszczeń, szkodników itp. środków spożywczych, stopień twardości np. miękiszu chleba lub rozdrobnienia mąki, stopień wilgotności, które można wyodrębnić i ocenić przy pomocy zmysłów człowieka.

Chalazy – zwane też sznurami, skrętkami i powrózkami białkowymi są przymocowane z jednej strony do błony żółtkowej otaczającej żółtko, z drugiej do błony pergaminowej otaczającej białko. Znajdują się po obu stronach żółtka w osi jaja i służą do umocowania komórki jajowej w stałym położeniu (możliwe są dzięki nim tylko ruchy obrotowe).

Cukrzyca typu II – nazywana również cukrzycą insulino niezależną.

Cykl logarytmiczny – jeden z typów dynamiki liczebności populacji; zwiększanie się liczebności początkowo z prędkością rosnącą, a następnie malejącą w związku z napotkaniem przez populację oporu środowiska; wzrost liczebności ustaje, gdy zostaje osiągnięty poziom wyznaczony przez pojemność środowiska (zagęszczenie) (Krebs, 2011).

Dekontaminacja mikrobiologiczna – proces polegający na usunięciu i dezaktywacji substancji szkodliwej (chemikaliów, materiałów radioaktywnych, czynników biologicznych), która zagraża życiu lub zdrowiu ludzi poprzez kontakt bezpośredni lub używane sprzęty.

Elektroosmoza – osmoza, która zachodzi pod wpływem przyłożonej różnicy potencjału elektrycznego. Zjawisko to zachodzi w sposób zależny od kształtu i rodzaju ośrodka, a także rodzaju cząstek rozpuszczonych. Polega na ruchu całego ośrodka, czyli fazy rozpraszającej układu koloidowego, w stosunku do fazy rozproszonej. Zjawisko to zachodzi na błonach półprzepuszczalnych, które będąc nieprzepuszczalnymi dla fazy rozproszonej unieruchamiają ją na swej powierzchni. W tych warunkach zdolność poruszania się pod wpływem pola elektrycznego ma tylko faza rozpraszająca (Mika, 2001).

Fityniny – sole kwasów fitynowych. Występują w zbożach (szczególnie otrębach), nasionach roślin strączkowych oraz orzechach. Osłabiają wchłanianie minerałów takich jak: wapń, magnez, żelazo i cynk oraz uniemożliwiają ich wykorzystanie przez organizm.

Foliany – (folacyna, kwas foliowy) to duża grupa związków, pochodnych steryny (barwniki występujące w pyłku skrzydeł motyli) o zróżnicowanym stopniu utlenienia, wykazujących aktywność biologiczną kwasu foliowego.

Forma wegetatywna mikroorganizmów – forma spoczynkowa umożliwiająca organizmowi przetrwanie w niekorzystnych dla nich warunkach (susza, niskie temperatury).

Grej (Gy) – jednostka dawki pochłoniętej w układzie SI (Jednostka pochodna układu SI). Jest to ilość energii promieniowania (w dżulach) pochłoniętej przez kilogram materii. $1 \text{ Gy} = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ lub $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$

Irradiacja żywności – technologia konserwacji żywności, polegająca na wystawieniu jej na działanie promieniowania jonizującego, którego właściwości powodują unieszkodliwienie znajdujących się w żywności drobnoustrojów, wirusów i owadów.

Karotenoidy – grupa organicznych związków chemicznych, węglowodory nienasycone o szczególnej budowie, żółte, czerwone, pomarańczowe i różowe barwniki roślinne, występujące w chloroplastach i chromatoforach. Karotenoidy należą do naturalnych przeciwutleniaczy. Karotenoidy należą do prekursorów witaminy A i są głównym dietetycznym źródłem tej witaminy u człowieka.

Kwas foliowy – organiczny związek chemiczny z grupy witamin B. Jego nazwa pochodzi od łacińskiego słowa *folium* oznaczającego „liść”.

Liofilizacja – suszenie sublimacyjne zamrożonych substancji. W metodzie tej rozpuszczalnik jest usuwany w obniżonej temperaturze i pod zmniejszonym ciśnieniem. Umożliwia suszenie produktów termolabilnych (nieodpornych na ogrzewanie).

Likopen (*El60d*) – organiczny związek chemiczny z grupy karotenów, węglowodór nienasycony o budowie podobnej do kauczuku naturalnego. Należy do rodziny naturalnych pigmentów (karotenoidów) występujących u roślin i zwierząt. Jest jednym z przeciwutleniaczy, posiada właściwości chroniące organizm przed licznymi chorobami układu krwionośnego, a przede wszystkim przed rakiem (Statham, 2006).

Lektyna – białka lub glikoproteiny wiążące węglowodany.

Mikotoksyny – toksyny wytwarzane przez niektóre gatunki grzybów (pleśni) z rodzajów: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Rhizoctonia*, *Claviceps* i *Stachybotrys*. Optymalna temperatura w jakiej tworzą się mykotoksyny oscyluje w granicach 20–25 °C. Źródłem mykotoksyn są najczęściej zakażone produkty żywnościowe, toksynotwórcze pleśnie mogą także namnażać się w budynkach. Często są to substancje rakotwórcze i mutagenne; m.in. hamują syntezę DNA oraz powodują zmiany w metabolizmie RNA.

NIR – najmniejsza istotna różnica (ang. least significant difference – LSD).

Peklowanie – proces technologiczny, polegający na działaniu solanki lub mieszanki peklującej na mięso. Efektem tego procesu jest utrwalanie barwy, wytworzenie charakterystycznego smaku i zapachu mięsa oraz przedłużenie trwałości produktu poprzez hamowanie wzrostu bakterii chorobotwórczych i gnilnych.

ppb – jednostka małych stężeń – $1 \text{ ppb} = 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} = 1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

Punkt eutektyczny – punkt na wykresie równowagowym faz, w którym krzywa likwidusu (punkt, w którym zaczyna się przemiana cieczy w ciało stałe) ma część wspólną (styka się) z krzywą solidusu (punkt, w którym kończy się przemiana cieczy w ciało stałe). W przypadku chłodzenia układu dwuskładnikowego w punkcie tym z cieczy lub z mieszaniny ciecz–ciało stałe (zależnie od stężenia składników) powstaje mieszanina trzech różnych faz (eutektyk) (Atkins, 2001).

Radaryzacja – skuteczna metoda konserwacji żywności, niszczenia lub inaktywowania mikroflory saprofitycznej w żywności przy użyciu małej dawki promieniowania jonizującego (do 1 kGy). Stosuje się ją w celu przedłużania przydatności żywności do spożycia. Dla pełnego utrwalenia żywności stosuje się tę metodę w połączeniu z konwencjonalnymi metodami konserwowania, np. z pasteryzacją.

Reologia (od gr. *rhéos* płynący) – dział mechaniki ośrodków ciągłych zajmujący się plastycznymi deformacjami (odkształceniami) oraz płynięciem materiałów. Reologia łączy ze sobą teorię plastyczności – czyli mechanikę ciał plastycznych i mechanikę płynów nienewtonowskich. Zajmuje się zagadnieniami związanymi z odkształceniami i płynięciem rzeczywistych, spotykanych w praktyce materiałów – od stopów metali po rozrzedzone ciecze – takie jak np. piany. Reologia zajmuje się takimi ciałami jednorodnymi lub niejednorodnymi jak: pasty, breje, szlasy, pulpy, emulsje, zawiesiny ziarniste i włókniste, mieszanka betonowa, młody beton i inne masy ceramiczne, kremy, farby, kleje, lakiery, żywice, smoły, kity, grunty ziemne,

skały, nieskonsolidowane osady geologiczne, ciekłe kryształy, tworzywa sztuczne, roztwory polimerów, płyny fizjologiczne (jak krew), metale w podwyższonej temperaturze, piany czy substancje sypkie o pewnych cechach cieczy. Jednym z najważniejszych zagadnień w reologii jest empiryczne ustalanie związków konstytutywnych, czyli zależności między naprężeniem mechanicznym i wywołanym przez to naprężenie odkształceniem jako funkcji czasu (McClements, 1999).

Rozkład autolityczny – zachodzący w warunkach beztlenowych proces rozkładu związków białkowych odbywający się pod wpływem enzymów proteolitycznych wydzielanych głównie przez saprofityczne bakterie gnilne (obecne w dużych ilościach m.in. w przewodzie pokarmowym) oraz niektóre grzyby.

Autoliza – proces samoistnego rozkładu komórek i tkanek organizmu pod wpływem własnych enzymów.

Skrobia oporna – to skrobia oraz produkty jej rozkładu, które nie są trawione i wchłaniane w jelicie cienkim zdrowego człowieka. Ze względu na oporność na działanie enzymów trawiennych, jest ona zaliczana do składników nierozpuszczalnego błonnika pokarmowego (Gawęcki, Hryniewiecki, 2000).

Stabilizatory – substancje chemiczne, umożliwiające utrzymanie właściwości fizykochemicznych innych substancji, do których dodawana jest w niewielkich ilościach, zapobiegająca lub opóźniająca samorzutne i niekorzystne przemiany chemiczne, np.: żywności, leków, zawiesin, emulsji.

Studium przypadku (Case study) – jest metodą badania, w której badacz dąży do *wszechstronnego opisu pewnej zbiorowości lub jednostki* z uwzględnieniem bogatego zestawu zmiennych, gdzie interesują go zarówno wartości zmiennych, jak i zależności między nimi. Przedmiot badania ma charakter jednostkowy. Do badania przystępuje się bez wstępnych hipotez, z zamiarem dokładnego zbadania złożonego zjawiska w jego rzeczywistym kontekście (Nowak, 2010).

Suspectory – opakowaniowe materiały aktywne, stosowane są do podgrzewania produktów w kuchence mikrofalowej, np. folia PET metalizowana, którą cechuje pochłanianie energii mikrofal co powoduje miejscowy wzrost temperatury.

Synergenty – substancje, które mają za zadanie wspomagać działanie przeciwutleniaaczy. Swój cel osiągają w wyniku zwiększania jego aktywności. Posiadają zdolność do tworzenia trwałych kompleksów z metalami ciężkimi. Natomiast substancje przeciwdziałające zbrylaniu się pełnią przede wszystkim rolę pochłaniaczy wilgoci. Zaliczamy do nich na przykład kwas jabłkowy i cytrynowy oraz aminokwasy.

Tekstura – oznaka ogółu właściwości strukturalnych oraz reologicznych produktu, odbieranych przez człowieka za pomocą bodźców mechanicznych, wzrokowych i słuchowych. Jest właściwością sensoryczną, ma charakter wieloparametrowy, jest pochodną makro- i mikroskopowej struktury żywności oraz jest postrzegana przez wiele zmysłów. Składa się na nią: twardość, spójność, lepkość, sprężystość, adhezyjność, przeżuwalność i gumowatość (Surmacka-Szczesniak, 2002).

Tesla (T) – jednostka indukcji magnetycznej w układzie SI (jednostka pochodna układu SI). 1 tesla może być interpretowana jako taka wartość indukcji magnetycznej,

która na ładunek 1 C, poruszający się z prędkością $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ prostopadłe do linii pola magnetycznego, działa z siłą Lorentza o wartości równej 1 N.

Typ mąki – określany jest na podstawie zawartości w mące substancji mineralnych, np. typ 450 określa zawartość 0,45% popiołu.

Ultradźwięki (sonifikacja) – fale dźwiękowe, których częstotliwość jest zbyt wysoka, aby usłyszał je człowiek. Za górną granicę słyszalnych częstotliwości, jednocześnie dolną granicę ultradźwięków, uważa się częstotliwość 20 kHz, choć dla wielu osób granica ta jest znacznie niższa (Śliwiński, 2000).

Utrwalanie żywności – polega na zniszczeniu lub zahamowaniu rozwoju drobnoustrojów znajdujących się w surowcach lub półproduktach, ochrona przed ponownym zakażeniem, przed zanieczyszczeniami mechanicznymi i niekorzystnymi zmianami chemicznymi pod wpływem czynników zewnętrznych.

Wartość odżywcza – stopień zawartości poszczególnych składników odżywczych (np. białek, węglowodanów, tłuszczów, witamin) w produkcie. Określana procentowo lub w liczbach bezwzględnych na jednostkę wagi lub objętości. Informacja o niej powinna znajdować się na opakowaniach produktów spożywczych.

Woda lodowa – czynnik chłodzący stosowany w systemach chłodzenia (np. klimatyzacji). Może być to czysta woda lub z dodatkami przeciwko zamarzaniu, np. 30% roztwór glikolu etylenowego.

Wydajność chipsów [%] jest to udział procentowy masy uzyskanego produktu (chipsów) do masy włożonego surowca (ziemniaków).

Zabezpieczenie żywności – ochrona (izolacja) żywności przed wpływem środowiska zewnętrznego, m.in. poprzez właściwe przechowywanie, transport, składowanie i pakowanie.

Zmiany fazowe – proces termodynamiczny, polegający na przejściu jednej fazy termodynamicznej w drugą, zachodzący w kierunku zapewniającym zmniejszenie energii swobodnej układu. Należą do nich m. in. parowanie i skraplanie, krystalizacja i topnienie, sublimacja i resublimacja.

Zrównoważona dieta – dostarcza odpowiednią ilość składników odżywczych, niezbędnych do zaspokojenia potrzeb żywieniowych. Należy zachować równowagę między codzienną aktywnością a ilością kalorii, co jest niezbędne do utrzymania prawidłowego bilansu energetycznego. Zrównoważona dieta powinna być układana indywidualnie.

Żywność bezpieczna – nie powinna zawierać szkodliwych bakterii, wirusów, pasożytów czy substancji chemicznych, nie jest przyczyną (ponad 200) różnych chorób – począwszy od biegunki aż po nowotwory.

Żywność funkcjonalna – żywność, której poza podstawowym zadaniem, jakim jest odżywianie, przypisuje się psychologiczny lub fizjologiczny wpływ na ludzki organizm. Może np. obniżać poziom cholesterolu, wzmacniać układ odpornościowy, przywracać równowagę mikrobiologiczną układu pokarmowego, wspomagać leczenie zespołu jelita drażliwego, działać przeciwapalnie. Nazywana jest również żywnością probiotyczną (czyli taką gdzie wyselekcjonowane kultury bakteryjne lub drożdży działają w przewodzie pokarmowym zapewniając prawidłową florę) lub

nutraceutyczną (czyli funkcję środka spożywczego łączącego w sobie wartości żywieniowe i środków farmaceutycznych) (FAO/WHO, 2001).

Żywność wygodna – są to produkty spożywcze otrzymywane w wyniku przetwarzania surowców z wykorzystaniem operacji zalecanych przez dobrą praktykę technologiczną, które nadają wyrobom pożądaną trwałość i umożliwiają szybkie przygotowanie z nich – lub w połączeniu z innymi przetworzonymi składnikami – bezpiecznych posiłków.

1. WSTĘP

Produkcja surowców oraz produktów żywnościowych ma często charakter sezonowy, co wiąże się z koniecznością stosowania różnych metod zabezpieczających przed zmianą parametrów przedłużających jakość i bezpieczeństwo żywieniowe. Ponadto surowce przemysłu spożywczego w większości przypadków są nietrwałe. W surowcach będących materiałem biologicznym zachodzą procesy biochemiczne powodujące duże straty w czasie przechowywania.

Trwałość surowców i produktów żywnościowych jest bardzo zróżnicowana. Najmniej trwałe są surowce, które zachowują cechy organizmów żywych, np. warzywa, owoce, mięso, jaja. Trwalsze są surowce, które częściowo utraciły cechy żywych organizmów, ale zachowały naturalne właściwości, np. niektóre przetwory mleczne, mięsne, zbożowe. Największą trwałością charakteryzują się produkty żywnościowe, które wskutek różnych zabiegów technologicznych zmieniły swoją strukturę i właściwości, np.: konserwy i koncentraty.

Trwałość surowców i produktów żywnościowych może być ograniczona przez procesy:

- mikrobiologiczne;
- biochemiczne;
- fizjologiczne;
- fizyczne;
- powyższe procesy działające oddzielnie lub wspólnie (Fennema i Tannenbaum, 1985; Singh, 1994; Jay, 1996).

Procesy mikrobiologiczne w produktach żywnościowych mogą powodować ich psucie (w wyniku aktywności bakterii, pleśni i drożdży) oraz niepożądane zmiany cech sensorycznych, takie jak: zmiana tekstury, smaku, zapachu, barwy, śluzowatość i gnicie. Żywność może być niebezpieczna dla konsumenta jeszcze przed wykryciem zmian.

Procesy chemiczne i biochemiczne, które ograniczają trwałość produktu to:

- brunatnienie nieenzymatyczne (zwane reakcją Maillarda), z którym wiąże się zmiana wyglądu oraz utrata podstawowych aminokwasów (co obniża walory odżywcze);
- reakcja utleniania (szczególnie autooksydacja lipidów), co zmienia smak, barwę (m. in. poprzez utlenianie karotenoidów).

Reakcje biochemiczne związane są z aktywnością enzymów znajdujących się w surowcach biologicznych. Zależnie od rodzaju enzymów może dochodzić np. do zmian barwy, żelowania w mleku, jęlczenia, zmiany zapachu, tekstury, wartości odżywczej (Richardson i Hyslop, 1985).

Procesy fizyczne są najczęściej skutkiem nieostrożnego obchodzenia się z produktami rolno-spożywczymi podczas zbiorów, przetwarzania i dystrybucji. Najczęściej są to uszkodzenia wewnętrzne i zewnętrzne, np.: owoców, warzyw, bulw ziemniaka czy ziarna zbóż itp. Zmiany temperatury i wilgotności: odwadniają produkty, powodują pęcznienie, zmianę tekstury (np. przy przechowywaniu produktów piekarskich zawierających skrobię), zmiany fazowe.

Procesy fizjologiczne, występują głównie w czasie pozbiorowego magazynowania owoców i warzyw. Są to m.in. procesy oddychania i wydzielania etylenu. Procesy te powodują: ilościowe straty substancji zapasowych (węglowodanów, białek, tłuszczów), przyspieszają dojrzewanie, a także gorzknienie kielków, brunatnienie nerwów liściowych, powstawanie plam, rozpad tkanek.

W celu ochrony żywności przed zepsuciem poddajemy ją utrwalaniu. Proces ten pozwala jednocześnie na: zachowanie wartości odżywczej, cech organoleptycznych oraz właściwego stanu higienicznego przetwarzanego produktu (Bijok i Bijak i in., 1996).

Ochrona żywności przed zepsuciem i zabezpieczenie zapasów na zimę była podstawą poszukiwania i stosowania różnych metod konserwacji żywności już przez ludność prehistoryczną. Umiejętność wykorzystywania ognia umożliwiła człowiekowi neandertalskiemu pieczenie mięsa. Dowodzą tego ślady spalenizny na szczątkach odnalezionych kości zwierzęcych. Charakter ówczesnych polowań, zdobywanie dużych ilości mięsa jednorazowo i w znacznych odstępach czasu zmusiły do gromadzenia zapasów, zakopywania mięsa w śniegu lub wędzenia w dymie. Ślady pieca wędzarniczego datowanego na siedemdziesiąt tysięcy lat przed naszą erą, odnaleziono w czasie wykopalisk na Zwierzyńcu, dzisiejszej dzielnicy Krakowa (Łebkowski, 2002).

Na początku pierwszego tysiąclecia naszej ery, za pośrednictwem wielu plemion głównie germańskich, rozpowszechniło się kiszenie, zapewniające przechowywanie warzyw w okresie zimy.

Na przełomie XIV i XV wieku gromadzono niezbędne zapasy mięsa, które po opracowaniu zwierząt peklowano, suszono, lub solono, a później składowano do beczek.

Podczas panowania pierwszych Jagiellonów do polskich miast coraz liczniej docierali zagraniczni kupcy oferując suszone przyprawy korzenne i warzywa. Zmiany klimatyczne, liczne wojny, migracje oraz podróże dalekomorskie spowodowały, że przemysł spożywczy zaczął stosować metody pozwalające na długotrwałe przechowywanie produktów żywnościowych.

W ciągu ostatnich lat pojawiło się wiele nowych koncepcji i trendów w rozwoju produktów na rynku żywnościowym, takich jak: żywność wygodna, gotowa do spożycia (lub bardzo szybkiego i prostego przygotowania do spożycia), minimalnie przetworzona, funkcjonalna, specjalnego przeznaczenia. Pojawienie się tylu różnych typów produktów było możliwe, gdyż nastąpił rozwój dotychczasowych metod utrwalania żywności, a także opracowano nowe metody zabezpieczenia i utrwalania żywności (Łebkowski, 2002).

Rozwój chemii umożliwił wykorzystanie technologii chemicznych w przemyśle żywnościowym. Metody chemiczne rozpowszechniły się gdyż są najbardziej efektywne

i łatwe do zastosowania w konserwacji żywności. Polegają one na wprowadzeniu do surowca lub produktu żywnościowego niewielkiej ilości substancji chemicznej, która działa hamująco lub zabójczo na wzrost i rozwój drobnoustrojów. Związki chemiczne stosowane do utrwalania żywności nazywa się konserwantami chemicznymi.

Substancje dodatkowe dozwolone oznaczają takie substancje, które nie są spożywane odrębnie jako żywność, nie są typowymi składnikami żywności, których celowe użycie technologiczne w procesie produkcji, przetwarzania, przygotowania, pakowania, transportu, przechowywania powoduje określone rezultaty, takie jak:

- przedłużenie trwałości,
- zwiększenie atrakcyjności produktu,
- ułatwienie stosowania,
- przygotowanie do wykorzystania produktu,
- zapobieganie niekorzystnym zmianom barwy, smaku, zapachu, konsystencji,
- utrzymanie stałej i powtarzalnej jakości,
- ułatwienie prowadzenia procesów technologicznych,
- zwiększenie ich wydajności i efektywności, możliwość otrzymania zupełnie nowych produktów (Ustawa, 2001).

Pomimo licznych zalet i oficjalnego dopuszczenia do produkcji są prowadzone liczne badania odnośnie szkodliwości i wpływu konserwantów na organizmy żywe.

Rygorystyczne przepisy dotyczące wprowadzania substancji chemicznych do żywności oraz oczekiwania konsumentów związane ze zwiększonym zainteresowaniem zdrowym trybem życia i stosowaniem odpowiedniej diety, spowodowały rozwój prac badawczych nad nie chemicznymi metodami konserwacji żywności.

Zapotrzebowanie na żywność bezpieczną, umożliwiającą sprawne przygotowanie posiłku w dowolnym czasie i różnych sytuacjach, związanych z aktywnością człowieka, od dawna zmuszało do poszukiwania takich sposobów przetwarzania i utrwalania surowców żywnościowych, aby otrzymać wyroby wygodne i szybkie w użyciu. W historii rozwoju cywilizacji najstarszymi przykładami żywności wygodnej były np. bogate w składniki odżywcze nasiona i orzechy, mięso suszone na słońcu lub pieczone w ognisku. Obecnie żywność wygodna jest reprezentowana przez setki produktów dostępnych powszechnie i spełniających bardzo zróżnicowane oczekiwania konsumentów.

Pojęcie konserwowania żywności oznacza metody, które mają na celu zachowanie i utrzymanie jej w niezmienionym stanie poprzez zabezpieczenie przed niekorzystnym wpływem czynników chemicznych (np. utlenianie), fizycznych (np. temperatura, światło) lub biologicznych (mikroorganizmy). Utrwalanie żywności pozwala na przedłużenie okresu jej przydatności do spożycia, dzięki czemu jest ona dostępna przez cały rok, a nie tylko sezonowo. Tak więc główną funkcją utrwalania żywności jest spowolnienie procesu utraty świeżości i przydatności do spożycia oraz zapobieganie wszelkim zmianom smaku, zapachu, a w niektórych przypadkach, również wyglądu. Cel ten możliwy jest do zrealizowania poprzez zastosowanie różnych metod utrwalania żywności.

1.1. Warunki przechowywania produktów żywnościowych

Surowce i produkty żywnościowe mają bardzo zróżnicowane właściwości fizyczne oraz chemiczne, i są na ogół nietrwałe, a część z nich występuje sezonowo. Aby zapewnić w produkcji gastronomicznej ciągłość i urozmaicenie, produkty żywnościowe należy zabezpieczyć przed zepsuciem. Zadanie to spełnia przechowywalnictwo, które w skali przemysłowej i każdego zakładu gastronomicznego ma na celu stworzenie takich warunków do przechowywania żywności, aby jak najdłużej zachowała świeżość. Mimo to, w miarę upływu czasu wartość odżywcza większości środków żywnościowych ulega obniżeniu i tracą one pierwotne cechy jakościowe, toteż gospodarka magazynowa musi być przeprowadzona bardzo umiejętnie z poczuciem odpowiedzialności osób, które się nią zajmują.

Zmiany zachodzące w środkach żywnościowych podczas przechowywania

W surowcach i produktach żywnościowych, podczas ich przechowywania, zachodzi wiele procesów biochemicznych, mikrobiologicznych, chemicznych, fizycznych, które wywołują w nich zmiany jakościowe (Adamicki i Czerko, 2002). Procesy te można podzielić na:

- korzystne – takie jak: poprawa wyglądu, smaku i zapachu;
- niekorzystne – takie, które obniżają wartość odżywczą i technologiczną.

W przechowywanej żywności zachodzą następujące procesy:

- **oddychanie** – jest procesem zachodzącym w surowcach i produktach, które nie zatraciły cech żywych organizmów. Zjawisko to powoduje ubytek masy, obniżenie wartości odżywczej produktów w miarę przedłużania okresu przechowywania;
- **dojrzewanie** – tj. zmiany zachodzące skutkiem aktywności enzymów zawartych w komórkach i tkankach. Proces ten prowadzi do zmiany wyglądu, smaku i zapachu warzyw oraz owoców.

W większości przypadków (poza przedłużeniem dostępności przez dłuższy okres czasu surowców i produktów) celem przechowywania jest ograniczenie strat wynikających z procesów oddychania i dojrzewanania. Czynniki, które regulują procesy oddychania i dojrzewanania są: temperatura, zawartość tlenu i dwutlenku węgla w atmosferze przechowalni oraz wilgotność. Modyfikując te czynniki np. poprzez pakowanie próżniowe lub w atmosferze CO₂, można ograniczać procesy oddychania i dojrzewanania.

Podczas przechowywania zachodzą także procesy:

- **autoliza** – (samotrawienie), która zachodzi pod wpływem enzymów autolitycznych i prowadzi do rozkładu składników odżywczych wewnątrz komórek. Autoliza w początkowym etapie zwiększa strawność środków żywnościowych, ale dalej postępująca, przyspiesza psucie się żywności;
- **wysychanie** – zjawisko fizyczne prowadzące do utraty wody z tkanek, co powoduje wiotczenie i kurczenie się surowców oraz produktów roślinnych i zwierzęcych. Wpływa to niekorzystnie na wartość odżywczą warzyw i owoców, zmniejsza się zawartość witaminy C, obniża się jakość surowców;

- **rozwój kielków i wypuszczanie zielonych pędów** – to proces, który występuje u nasion, bulw ziemniaka i warzyw. Jest to zjawisko niepożądane i należy mu zapobiegać lub je opóźniać przez przechowywanie surowców w pomieszczeniach chłodnych i suchych.

Różne grupy żywności mają właściwe sobie cechy i wymagają odmiennych warunków przechowywania (tabele 1-4).

Tabela 1. Warunki przechowywania wybranych grup surowców i produktów żywnościowych

Warunki składowania środków żywnościowych. Pomieszczenia suche (wilgotność względna 60%, przewiewne, temp. 8 – 10°C)	Pomieszczenia wilgotne (wilgotność względna 95°C przewiewne, temp. 0 - 5°C)	Pomieszczenia suche (wilgotność względna 60%), temp. 0 - 4°C	Pomieszczenia wilgotne (wilgotność względna 90°C, temp. -18 do -26°C)
Artykuły higroskopijne:	Artykuły o dużej zawartości wody:	Artykuły łatwo psujące się:	Artykuły zamrożone:
• suche artykuły zbożowe, • pieczywo trwałe, • suche nasiona roślin strączkowych, • cukier, • susz, • używki i przyprawy, • koncentraty	• warzywa, • owoce, • ziemniaki	• tłuszcze, • czekolada, • chałwa, • mleko, • jaja, • mięso i wędliny, • drób, • orzechy	• mięso, • drób, • ryby, • mrożonki warzywne i owocowe, • inne półprodukty mrożone

(Źródło: Tyrowicz, 2006)

Tabela 2. Warunki przechowywania warzyw

Nazwa surowców	Temperatura (°C)	Wilgotność względna (%)	Czas przechowywania
Warzywa:			
Kapustne	0	85 – 90	do 4 miesięcy
Cebulowe	+1 do – 3	75 – 80	do 8 miesięcy
Korzeniowe	+2 do –0,5	90 – 95	do 4 miesięcy
Owocowe-psiankowate	+10 do –8	85 – 95	do 10 dni
Owoce:			
Ziarnkowe	+4 do +0,5	88 – 92	do 6 miesięcy
Pestkowe	0 do –0,5	85 – 90	do 4 tygodni
Cytrusowe	+10 do +1	85 – 95	do 8 tygodni

(Źródło: Tyrowicz, 2006)

Tabela 3. Warunki przechowywania wyrobów mlecznych i tłuszczu

Nazwa surowców	Temperatura (°C)	Wilgotność względna (%)	Czas przechowywania
Mleko i jego przetwory:			
Mleko świeże, śmietana	+2 do 0	80 – 85	do 48 godzin
Sery dojrzewające	+2 do 0	80 – 85	do 6 miesięcy
Mleko w proszku	+4 do 0	75 – 80	zgodnie z okresem gwarancyjnym
Tłuszcze:			
Smałec	+4 do –2	75 – 80	do 12 miesięcy
Masło	-13 do –28	75 – 80	do 8 miesięcy
Margaryna	+2 do 0	75 – 80	zgodnie z okresem gwarancyjnym

(Źródło: Typrowicz, 2006)

Przechowywanie kasz i mąki

Przetwory zbożowe są produktami mniej trwałymi niż ziarno zbóż, głównie z powodu łatwości chłonięcia wody i obcych zapachów, a także procesów utleniania. Pomieszczenia do przechowywania kasz powinny być suche, czyste o temperaturze 15°C i wilgotności względnej powietrza 60%.

Okres przechowywania kasz od momentu ich wyprodukowania wynosi:

- dla kaszy manny – 5 miesięcy,
- dla kaszy jęczmiennej – od 9 miesięcy (kasza wiejska i mazurska) do 10 miesięcy (pęczak kujawski),
- dla kaszy gryczanej – 10 miesięcy,
- dla płatków owsianych – od 4 do 6 miesięcy (Typrowicz, 2006).

Zmiany zachodzące w mące podczas przechowywania są związane z obecnością lipidów, które ulegają hydrolizie i procesom oksydacyjnym. Pod wpływem wilgoci, drobnoustrojów i tlenu mąka ulega niekorzystnym zmianom gdyż pogarszają się jej właściwości organoleptyczne i wypiekowe. Przy wyborze optymalnej wilgotności mąki należy uwzględnić czas jej magazynowania, temperaturę oraz wilgotność względną powietrza w miejscu przechowywania. Przy dłuższym przechowywaniu, nawet przy wilgotności na poziomie 13%, istnieje ryzyko psucia się mąki, które wiąże się z pojawieniem niepożądanego zapachu i smaku. Mąka sucha, o wilgotności poniżej 12%, jest także zagrożona ryzykiem psucia się zawartych w niej lipidów.

Okres przechowywania mąki chlebowej o jakości zgodnej z normą wynosi dla:

- mąki pszennej jasnej – 5 miesięcy (dla typów 450, 500, 550, 750),
- mąki pszennej ciemnej – 3 miesiące (dla typów 1400, 1850, 2000),
- mąki żytniej – 4 miesiące (Typrowicz, 2006).

Przemiany tłuszczów w czasie przechowywania

Zmiany zachodzące w tłuszczach podczas przechowywania, określane jako jęłczenie, stanowią główną przyczynę ograniczonej ich trwałości.

Zmiany zachodzące w tłuszczach w trakcie przechowywania mogą powodować procesy biochemiczne i chemiczne:

- hydrolizę,
- jęlczenie ketonowe,
- utlenianie.

Można ograniczyć niekorzystne zmiany zachodzące w tłuszczach poprzez:

- przechowywanie tłuszczu w obniżonej temperaturze,
- przechowywanie bez dostępu światła,
- stosowanie odpowiednich systemów pakowania – pakowanie próżniowe, wprowadzanie do wnętrza gazów obojętnych dla tłuszczu (azot, dwutlenek węgla), stosowanie składników wiążących tlen,
- dodawanie substancji hamujących przemianę oksydacyjną (przeciwutleniaczy).

Przechowywanie mięsa

Podstawowymi metodami utrwalania mięsa obecnie stosowanymi są: chłodzenie (na krótki czas) i zamrażanie (na długi czas). W trakcie przechowywania w chłodni czy innych urządzeniach chłodniczych nie wolno dopuścić do stykania się z sobą kawałków mięsa. W tym celu wiesza się je na hakach lub rozkłada pojedynczo na półkach (tab. 4).

Tabela 4. Warunki przechowywania mięsa

W przetwórstwie mięsnym stosuje się również inne metody przechowywania, których podstawowym zadaniem jest przedłużanie trwałości oraz nadanie określonych cech sensorycznych.	
Na krótki okres	• Chłodzenie 0-3°C, wilgotność 88-92%, • Przechowywanie w: - zaprawie z oleju lub oliwy, różnych przypraw i naturalnego kwasu, np. z cytryny, pomarańczy lub wysoko jakościowego alkoholu (od kilku godzin do kilku dni), - marynatach na bazie octu lub wina, np. bejcy (2–3 dni), - zaprawie z warzyw (1–2 dni), - kwaśnym mleku, serwatce, maślanie (2–4 dni), - pokrzywach (kilkanaście godzin), - zwilżonej octem ściereczce (do 24 godzin)
Na długi okres	• Zamrażanie - poniżej minus 26°C, - przechowywanie poniżej minus 18°C, • Peklowanie – od 5 dni do 4 tygodni, temp. 4-6°C: - na sucho, - na mokro (metodą zalewową lub nastrzykową), - mieszane: suche – zalewowe, suche – nastrzykowe, nastrzykowo – zalewowe, • Wędzenie (od kilku godzin do kilkunastu dni): - zimne (do 22°C), - ciepłe (22-40°C), - gorące (do 90°C), • Suszenie, • Liofilizacja

Źródło: Typrowicz, 2006

Przechowywanie jaj

W obrocie handlowym występują jedynie jaja świeże (do dwóch tygodni od zniesienia przez drób), które powinny być przetrzymywane w temperaturze 13°C i wilgotności 65-80%, w chłodniach lub pomieszczeniach suchych i czystych, pozbawionych obcych zapachów.

Podczas przechowywania w jajach zachodzą następujące zmiany:

- zwiększa się przepuszczalność skorupki i błon skorupkowych dla bakterii i pleśni;
- następuje utrata masy;
- powiększanie komory powietrznej;
- białko rzednie;
- chalazy wiotczeją i częściowo zanikają,
- żółtko mięknie i traci swoje centralne położenie,
- zmienia się barwa żółtka i białka,
- w wyniku procesów biochemicznych następuje rozkład białek;
- zmienia się pH treści jaja (z pH 6 w jajach świeżym do pH 9,7 w starym).

1.2. Wpływ procesów przetwarzania na właściwości odżywcze żywności

Przetwarzanie żywności może prowadzić do poprawy lub pogorszenia jej wartości odżywczych. Proste procedury przygotowywania posiłków w domowej kuchni prowadzą do uszkodzenia komórek roślinnych, co powoduje utratę cennych witamin i minerałów. Zachowanie ostrożności podczas obróbki surowców i korzystanie z różnych produktów przetworzonych może być ważnym elementem bogatej i zróżnicowanej diety dla ludzi. W przeciwieństwie do gospodarstw domowych, producenci żywności na skalę przemysłową mają dostęp do szybkich metod obróbki, które ograniczają do minimum utratę właściwości odżywczych produktów. Stosowane procesy ułatwiają uwalnianie się wartościowych składników (takich jak likopen podczas gotowania pomidorów) lub usuwanie niepożądanych elementów (np. lektyn z roślin strączkowych) (Kędzior, 2005; Szymkiewicz i in., 2007; MacEvilly and Peltola, 2003).

Witaminy i minerały

Organizm człowieka potrzebuje niewielkich ilości 13-tu witamin, by prawidłowo funkcjonować. Cztery z nich rozpuszczają się w tłuszczach (A, D, E i K), natomiast pozostałe są rozpuszczalne w wodzie (witaminy z grupy B i C). Nie ma produktu spożywczego, który by zawierał wszystkie witaminy, toteż zrównoważona i różnorodna dieta jest niezbędna z punktu widzenia odżywiania. Przetwarzanie żywności wpływa w różny sposób na poszczególne witaminy. Na przykład witaminy rozpuszczalne w wodzie są bardziej wrażliwe na gotowanie i podgrzewanie co może powodować ich częściową utratę. Procesy nietermiczne nowej generacji, takie jak grzanie oporowe lub bardzo wysokie ciśnienie, nie powodują wytrącania się witamin, ponieważ są krótko-

trwałe i nie cechuje ich zmiana temperatury. Żywność przetworzona w określonych sytuacjach zawiera czasami więcej witamin niż produkty świeże. Przykładowo, warzywa zamrożone w kilka godzin po zebraniu mają więcej witaminy C niż świeże przechowywane w niskich temperaturach, gdyż podczas przechowywania związek ten uwalnia się szybciej niż w przypadku mrożenia.

Minerały to związki nieorganiczne niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu, spożywane są w niewielkich ilościach. Tradycyjna dieta mieszana zazwyczaj zapewnia wystarczającą ilość tych składników odżywczych. Przetwarzanie żywności może mieć istotny, korzystny wpływ, na dostępność minerałów w artykułach spożywczych. Na przykład fityniany w ziarnach zbóż hamują absorpcję żelaza i cynku, ale w trakcie fermentacji uwalniane są enzymy, które rozkładają fityniany i zwiększają poziom żelaza i cynku w masie piekarskiej.

Obecnie wiele rodzajów żywności jest wzbogacanych witaminami i minerałami w ramach działań związanych z ochroną zdrowia publicznego. Płatki śniadaniowe często zawierają dodatkowe żelazo. W związku z tym produkty te stały się podstawowym źródłem żelaza w diecie młodych kobiet, ponieważ spożycie czerwonego mięsa przez te osoby spadło (czerwone mięso zawiera naturalnie wysoki poziom łatwo przyswajalnego żelaza). Niedobór żelaza jest jednym z najważniejszych problemów żywieniowych w Europie i dotyka nawet 30% młodych kobiet. W niektórych krajach płatki śniadaniowe i mąka są wzbogacane kwasem foliowym w celu uzupełnienia poziomu folianów u kobiet w wieku rozrodczym. Wynika to z faktu, że niski poziom folianów w okresie ciąży można powiązać ze zwiększonym ryzykiem wad cewy nerwowej (np. rozszczepu kręgosłupa) u nienarodzonych dzieci (<http://fitness...>).

Węglowodany i błonnik

Węglowodany i błonnik to mono- i oligosacharydy, które podczas obróbki w temperaturze zbliżonej do techniki UHT ($>135^{\circ}\text{C}$) podlegają niewielkiej degradacji, ale na jakość odżywczą żywności wpływa wiele reakcji. Niektóre cukry np. mogą zmieniać strukturę molekularną podczas podgrzewania, co korzystnie wpływa na przyswajalność produktów. Umożliwia to ograniczenie zawartości niejadalnych wielocukrów (takich jak: stachioza i rafinoza w roślinach strączkowych i innych artykułach spożywczych), które wywołują wzdęcia w przypadku nadmiernego spożycia.

Obecnie prowadzone są szeroko zakrojone badania nad wpływem obróbki surowców na rozpuszczalność oraz łatwość trawienia określonych rodzajów błonnika i skrobi lub skrobi odpornej. Trudność trawienia może być zaletą, ponieważ badania wykazały, iż powoli uwalniające się węglowodany ograniczają wzrost poziomu cukru i insuliny we krwi po posiłku. Nadmierny poziom glukozy i insuliny we krwi wiąże się z rozwojem oporności na insulinę, która jest potencjalną przyczyną cukrzycy typu II. Gotowanie pod ciśnieniem zwiększa rozpuszczalność błonnika. Błonnik rozpuszczalny, takie jak beta-glukan, mogą obniżyć poziom cholesterolu, co zmniejsza ryzyko zapałności na schorzenia układu krwionośnego (Henry and Chapman, 2002).

Tłuszcze i proteiny

Większość tłuszczów zachowuje względną stabilność w trakcie przetwarzania żywności. Jednak podczas przechowywania nienasycone kwasy tłuszczowe są podatne na utlenianie i zakwaszanie. Stosowanie metody pakowania w atmosferze modyfikowanej, stosowanie przeciwutleniaczy i aseptycznych opakowań znacznie wydłuża okres przechowywania i zapobiega wystąpieniu wymienianych problemów.

Wysokie temperatury ogólnie powodują denaturację protein, co może niekorzystnie wpływać na strukturę żywności. Proces ten jednak zapewnia korzyści dietetyczne, ponieważ ułatwia przyswajanie protein. Wyniki niedawnych badań wskazują, że nowe metody przetwarzania żywności, takie jak wysokie ciśnienie, pole elektryczne lub irradycja, wpływają na zawartość niektórych alergenów w żywności (Henry and Chapman, 2002). Niszczenie protein szkodliwych pod względem odżywczym, np. awidyny w surowych jajach, jest korzystne, gdyż umożliwia wchłanianie składników odżywczych, które w innych przypadkach są związane. Awidyna silnie wiąże się z biotyną w surowych jajach, co blokuje wchłanianie witamin z grupy B, lecz denaturacja awidyny za pomocą wysokiej temperatury powoduje rozerwanie takich wiązań.

2. CELE UTRWALANIA SUROWCÓW I PRODUKTÓW ŻYWNOŚCIOWYCH

Utrwalanie żywności ma za zadanie:

- powstrzymanie procesów biochemicznych (np. ciemnienia enzymatycznego, utleniania biologicznego, fermentacji, reakcji enzymatycznego rozpadu różnych związków organicznych oraz brunatnienia);
- niedopuszczenie do rozwoju i działalności drobnoustrojów (przez ich zabicie lub usunięcie połączone z zabezpieczeniem przed zakażeniem wtórnym) (Drużewski i Pietrzyk, 2006; Singh, 1994; MacEvilly and Peltola, 2003).

Powyższe dwa zadania związane są z inaktywacją procesów biologicznych w żywności, wymagają zastosowania metod utrwalania żywności m.in. poprzez mrożenie, apertyzację, odwadnianie lub dodawanie środków konserwujących.

Celem utrwalania żywności jest:

- wstrzymanie zmian chemicznych, przejawiających się np. autooksydacją tłuszczu, utlenianiem witamin, nieenzymatycznym brązowieniem (wymaga usuwania powietrza, daleko posuniętego odwadniania, a czasami usunięcia śladowych ilości cukru i metali ciężkich);
- wstrzymanie zmian fizycznych (np. zmian dotyczących konsystencji i struktury, jak zbrylania się, żelowania, twardnienia), proces ten wymaga stosowania odpowiednich stabilizatorów;
- zabezpieczenie przed inwazją i rozwojem różnego rodzaju szkodników, np. szkodników magazynowych (gryzoni, owadów, roztoczy itp.);
- zabezpieczenie przed zanieczyszczeniami fizycznymi, chemicznymi i pochodzenia organicznego, np. kurzem, różnymi substancjami zapachowymi i barwnymi, sierścią itd.

Ostatnie trzy zadania wymagają odpowiedniego opakowania produktów.

O ocenie metod utrwalania żywności decydują następujące kryteria:

- maksymalne przedłużenie trwałości produktów żywnościowych,
- minimalne zmiany cech organoleptycznych wyjściowych oraz walorów dietetycznych,
- szeroki zakres zastosowań praktycznych,
- możliwość obniżenia kosztów w skali przemysłowej,
- brak niepożądanych skutków ubocznych (natury zdrowotnej).

2.1. Czynniki wpływające na trwałość surowców i produktów żywnościowych

Podstawowe czynniki wpływające na przechowywane produkty i surowce są następujące:

- temperatura powietrza w przechowalni,
- wilgotność względna powietrza,
- prędkość obiegu powietrza (krotność wymiany powietrza w pomieszczeniach przechowalniczych,
- drobnoustroje,
- stan higieniczny pomieszczeń,
- światło,
- cechy charakterystyczne danego produktu,
- czas przechowywania (Adamicki i Czerko, 2002; Nawirska-Olszańska, 2011; Zina, 2008; Hajduk, 2010).

Wymienione czynniki wpływają negatywnie, ale także pozytywnie na stan końcowy przechowywanych produktów i surowców żywnościowych.

Temperatura wywiera wpływ na intensywność procesów życiowych zachodzących w środkach żywnościowych i na rozwój drobnoustrojów. Do przechowywania produktów żywnościowych stosuje się niską temperaturę, w granicach 0-8°C lub – 20°C, wyższe temperatury bowiem powodują niekorzystne zmiany konsystencji, wyglądu i innych cech fizycznych żywnościowych oraz sprzyjają rozwojowi drobnoustrojów. Zaś do przechowywania surowców żywnościowych, zaleca się temperatury przechowywania na ogół powyżej zera, w zależności od surowca i kierunku użytkowania.

Wilgotność wpływa na cechy jakościowe żywności w sposób bezpośredni i pośredni. Nadmierna wilgotność powoduje nawilżanie, zagrzewanie oraz zbrylanie żywności, obniża również trwałość opakowań przez rozklejanie torebek i rdzewienie puszek. Natomiast mała wilgotność prowadzi do wysychania, kurczenia się surowców oraz powstawanie nadmiernych ubytków masy. Pośrednio wilgotność wpływa ujemnie na przechowywaną żywność, gdyż stwarza dogodne warunki do rozwoju drobnoustrojów. Optymalna wilgotność względna powietrza dla większości produktów wynosi 80-90%. Zbyt niska wilgotność względna powietrza powoduje nadmierny ubytek masy produktu wskutek wyschnięcia (tzn. ususzenia), natomiast zbyt wysoka wilgotność sprzyja rozwojowi mikroflory.

Powietrze może wywierać wpływ dodatni i ujemny na żywność. Produkty żywnościowe, zachowujące cechy żywych organizmów, wymagają stałego dopływu i wymiany powietrza w celu podtrzymania procesów żywnościowych, zwłaszcza oddychania. Brak świeżego powietrza powoduje zamieranie komórek i szybkie psucie się surowców tej grupy. Niekorzystny wpływ wywiera szczególnie tlen zawarty w powietrzu, przede wszystkim na tłuszcz i żywność o dużej zawartości tłuszczu. Przyspiesza on procesy utleniania i jęłczenia tłuszczu oraz prowadzi do utraty niektórych witamin.

Prędkość obiegu powietrza mieści zazwyczaj się w granicach od 0,1 do 0,3 m·s⁻¹ na powierzchni produktu. Niekiedy są również stosowane prędkości przepływu w granicach 0,5-0,8 m·s⁻¹ (Boruch i Król, 1993).

Światło słoneczne działa na środki spożywcze szkodliwie, ponieważ uaktywnia enzymy, przez co przyspiesza procesy życiowe w tkankach żywności, zwłaszcza dojrzewanie i kiełkowanie. Powoduje również jęlczenie tłuszczu i niszczenie witamin. Przykładem może być mleko, które po 6 godzinnym naświetlaniu traci 66% witaminy B₂.

Czas jest czynnikiem, który dla pewnych środków żywnościowych np. warzyw, owoców, serów dojrzewających, mięs, mąki, jest konieczny do osiągnięcia lepszej jakości przez dojrzewanie. Jednak czas potrzebny do przebiegu tego procesu jest ograniczony i nie można go przedłużać, bo nawet najlepsze warunki przechowywania nie zahamują całkowicie niekorzystnych zjawisk, do jakich prowadzi zbyt długie przechowywanie. Czas trwałości produktów w stanie schłodzonym (poniżej 4°C) wynosi od kilku dni (produkty roślinne) do kilkunastu dni (produkty zwierzęce).

Drobnoustroje działające na żywność to bakterie, pleśnie i grzyby. Najliczniejszą grupę drobnoustrojów stanowią bakterie, one też stwarzają największe zagrożenie dla żywności. Pleśnie i grzyby atakują produkty żywnościowe nieodpowiednio przechowywane, zmieniając niekorzystnie ich smak i zapach. Najpewniej chroni przed ich szkodliwym działaniem utrzymanie czystości w pomieszczeniach przechowalniczych.

3. METODY UTRWALANIA ŻYWNOŚCI

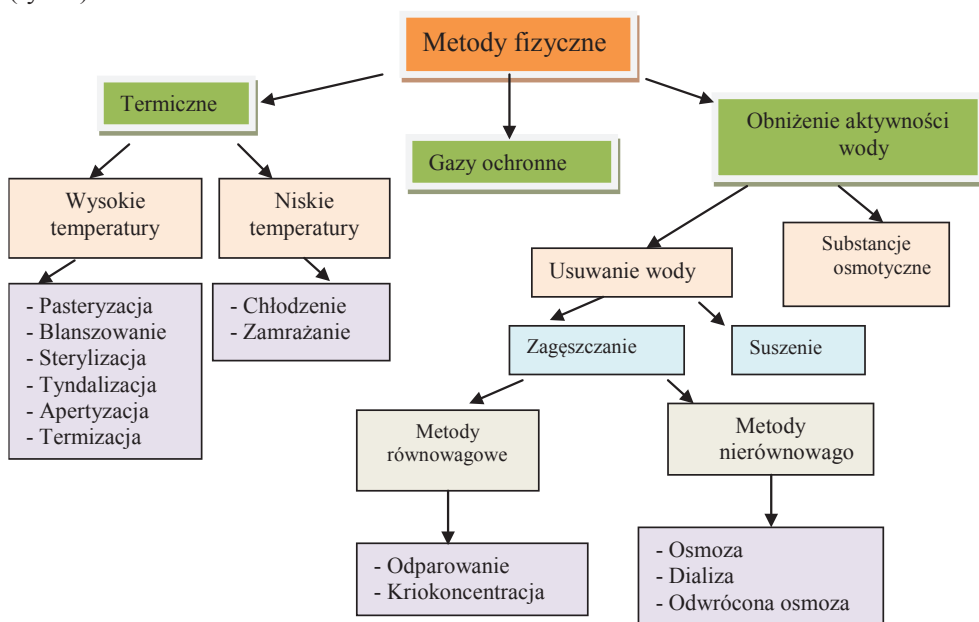
Zwiększające się możliwości techniki i nauki pozwalają na coraz lepsze zrozumienie problemu psucia się żywności, dogłębne poznanie czynników wpływających na zachodzące w żywności, złożone procesy. Ukierunkowanie badań na nowe, skuteczniejsze metody konserwacji żywności, ma na celu przedłużenie okresu przydatności do spożycia oraz skutecznie ograniczyć straty i utrzymać wysoką wartość odżywczą w trakcie przechowywania. Wprowadzenie nowych technik konserwacji do produkcji wymaga jednak dokładnej ich kontroli i badań pod kątem bezpieczeństwa zdrowotnego. Wydłużanie terminu przydatności do spożycia produkty nie powinny oznaczać się utratą wysokiej jakości. Zdobycie zaufania konsumentów przez producenta żywności gwarantuje stały i wysoki, rozłożony w latach efekt ekonomiczny. Wzrost świadomości społeczeństwa powoduje, że oczekiwania wobec żywności, w tym szczególnie odnośnie wyrobów mięsnych, ciągle rosną i jednocześnie ulegają ciągłym zmianom. Obecnie zwłaszcza w branży przetwórstwa mięsnego wzrasta zainteresowanie produktami ekologicznymi, tj. wyrobami minimalnie przetworzonymi i wyprodukowanymi zgodnie ze starymi recepturami i sposobami. Poszukiwana jest żywność wygodna, naturalna i mało przetworzona, a ponadto posiadająca właściwości prozdrowotne. Uzyskanie wszystkich tych cech w jednym produkcie spożywczym jest niezmiernie trudne i sprawia często wiele problemów producentom żywności.

Utrwalanie albo konserwowanie żywności jest to działanie zmierzające do przedłużenia trwałości żywności. Utrwalanie żywności prowadzone może być poprzez wykorzystanie trzech zasadniczych metod tj. fizycznych (poprzez oddziaływanie na żywność określonymi czynnikami zewnętrznymi), chemicznych (stosowanie związków chemicznych działających: bakteriostatycznie, bakteriobójczo, poprzez zmianę składu produktów) i biologicznych (wykorzystanie szczepów bakterii w celu zmiany składu i właściwości produktu). Ponadto coraz częściej stosowane są metody niekonwencjonalne i skojarzone, należące do nowoczesnych metod utrwalania żywności (Drużkowski i Pietrzyk, 2006; Molenda, 2007; Zina, 2008; Hajduk, 2010; AdeOmowaye i in., 2000; Oziembłowski i Kopeć, 2009).

Utrwalanie żywności ma bardzo duże znaczenie praktyczne, gdyż dzięki niej żywność w stanie prawie nie zmienionym może być przechowywana przez dłuższy czas i transportowana na większe odległości, niż żywność nie utrwalona. Pozwala łagodzić zjawisko sezonowości produkcji żywności w rolnictwie oraz daje możliwości zaopatrywania w żywność dużych ośrodków miejskich, leżących z dala od rejonów produkcji żywności. Pośrednio wpływa to także na rozwój handlu zagranicznego żywnością oraz pozwala lepiej wykorzystywać żywność w gospodarstwach domowych, turystyce, żegludze, wojsku itd.

3.1. Metody fizyczne

Utrwalanie i konserwacja produktów tą grupą metod następuje dzięki zjawiskom fizycznym, z których najczęściej wykorzystywana jest wysoka i niska temperatura, odwodnienie, jak również stosowanie substancji podnoszących ciśnienie osmotyczne (rys. 1).



Źródło: opracowanie własne

Rysunek 1. Metody fizyczne utrwalania surowców i produktów żywności

3.1.1. Metody termiczne

Ogólnie przyjmuje się, że większość drobnoustrojów powodujących psucie żywności rozwija się szybko dopiero w temperaturach powyżej 10°C. Przy schładzaniu, jako metody do utrwalania żywności, szczególną uwagę zwraca się na rozwój drobnoustrojów chorobotwórczych i psychrotrofowych. Drobnoustroje chorobotwórcze – powodujące choroby zakaźne – rozwijają się najlepiej w temperaturze ciała ludzkiego czy zwierzęcego, a więc ok. 35-40°C, jednak niektóre z nich – zwłaszcza wytwarzające toksyny i mykotoksyny – mogą się rozwijać powoli w zakresie temperatur od 3,3 do 10°C. Drobnoustroje psychrotrofowe rozwijają się szybko już w temperaturze powyżej 4,5°C, a wolny rozwój niektórych z nich może zachodzić w temperaturze do -9,5°C (Kordowska-Wiater i Łukasiewicz, 2003).

Pasteryzacja polega na ogrzewaniu produktu do temperatury nie przekraczającej 100°C (przeważnie 65-85°C). Ma ona na celu zniszczenie drobnoustrojów chorobotwórczych i unieszkodliwienie form vegetatywnych innych mikroorganizmów.

Wyróżnia się następujące sposoby pasteryzacji:

- pasteryzację niską lub długotrwałą, polegającą na ogrzewaniu w temperaturze 63-65°C w czasie 20-30 minut;
- pasteryzację momentalną, polegającą na ogrzaniu do temperatury 85-90°C i natychmiastowym schłodzeniu;
- pasteryzację wysoką, w której stosuje się ogrzewanie w temp. od 85 do prawie 100°C w czasie od co najmniej 15 s do kilku, a czasem i kilkudziesięciu minut. W wyniku pasteryzacji giną formy vegetatywne drobnoustrojów. Kwasy zawarte w niektórych produktach (owoce, niektóre warzywa) w czasie pasteryzacji stwarzają warunki do zniszczenia również przetrwalników bakterii. Ogrzewanie unieczynnia zawarte w produkcie enzymy, których działanie wpływa niekorzystnie na jakość otrzymanego wyrobu. Hermetyczne zamknięcie naczyń pozwala na utrzymanie produktu w warunkach beztlenowych i zapobiega wtórnemu zakażeniu;
- łagodne ogrzanie żywności w zakresie temperatur 65-85°C powoduje zniszczenie prawie wszystkich komórek vegetatywnych drobnoustrojów, natomiast nie niszczy form przetrwalnikowych bakterii. Pasteryzacja ma szczególne zastosowanie przy przetwarzaniu i produkcji mleka, masy jajecznej, żywności puszkowanej i butelkowanej.

Blanszowanie należy do obróbki cieplnej żywności, polega na zanurzeniu produktu na kilkadziesiąt sekund we wrzątku a następnie włożeniu do zimnej wody. Wykonuje się ją na delikatnych owocach i warzywach (np. liściach szczawiu, brokułach), także przy produkcji frytki ziemniaczanej i mięsa – które będą utrwalane za pomocą niskich temperatur.

Nie obniża ono zawartości witamin zawartych w produktach, a przed zamrożeniem pozwala na zachowanie naturalnego koloru.

Poza dezaktywacją enzymów tkankowych (denaturacja w temp 80-100°C), blanszowanie powoduje również:

- mycie surowca i zmniejszenie zakażeń mikrobiologicznych;
- usuwanie gazów z komórek oraz z przestrzeni międzykomórkowych i redukcję przez to wolnej przestrzeni po napełnieniu opakowań, jak również zmniejszenie korozji puszek;
- polepszenie struktury żywności, szczególnie odwadnianej później;
- straty rozpuszczalnych w wodzie składników odżywczych.

Blanszowanie może być wykonane:

- w parze wodnej;
- przez ogrzewanie mikrofalowe;
- metodą zanurzania (immersyjną) w gorącej wodzie, w roztworze soli lub cukru.

Sterylizacja jest procesem prowadzącym do usunięcia lub zabicia wszystkich mikroorganizmów z danego środowiska, również przetrwalników. Najczęściej stosowanym czynnikiem wyjąławiającym jest wysoka temperatura.

Sterylizacja termiczna: polega na ogrzewaniu produktu najczęściej w temperaturze 100-210°C. Steryлизację termiczną przeprowadza się stosując suche, gorące powietrze (160-180°C, przez 1-1,5 godz.), albo gorącą parą wodną w procesie tyndalizacji w 100°C, w autoklawie w temp. 121-123°C, przez 15-30 min, w nasyconej parze wodnej pod nadciśnieniem powyżej 100 kPa.

Wyróżnia się następujące metody wyjąławiania produktów żywnościowych:

- **Proces UHT (Ultra high temperature processing) (UHT)** – polega na błyskawicznym, 1-2 sekundowym podgrzaniu do temp. ponad 100 °C (135-150°C dla mleka) i równie błyskawicznym ochłodzeniu do temperatury pokojowej. Cały proces trwa 4-5 sek. Zabija to florę bakteryjną nie zmieniając walorów smakowych produktu.

Proces stosowany był początkowo w mleczarstwie, obecnie stosuje się go w szerokim zakresie produktów pakowanych aseptycznie.

- **Sterylizacja parą wodną pod ciśnieniem.** Nasycona para wodna powoduje gwałtowną hydrolizę, denaturację i koagulację enzymów i struktur komórkowych. Wyjąławianie jest rezultatem zarówno wysokiej temperatury, jak i aktywności cząsteczek wody. Zwykle stosowane temperatury sięgają 108-134°C, zaś czas wyjąławiania wynosi 15-30 minut. Aby osiągnąć taką temperaturę pary, podnosi się ciśnienie o wartość od 100 kPa w górę. Wzrost ciśnienia o jedną atmosferę powoduje podniesienie temperatury wrzenia wody o około 10 stopni Celsjusza.

Wyjąławianie parą wodną przeprowadza się w autoklawach (aparatach ciśnieniowych), wyposażonych w przyrządy do pomiaru temperatury i ciśnienia oraz odpowiednie elementy zabezpieczające (zawory). Wyjąławianie hermetycznie zamkniętych pojemników z roztworami możliwe jest dzięki temu, że doprowadzona do autoklawu nasycona para wodna oddaje im swoje ciepło utajone, ogrzewając do własnej temperatury. Roztwór w pojemniku paruje, wytwarzając "własną" parę, która jest faktycznym czynnikiem sterylizującym.

- **Sterylizacja przez sączenie.** Istotą wyjąławiania przez sączenie jest fizyczne usuwanie drobnoustrojów z roztworu lub gazu przez zatrzymanie ich na jałowym sączku membranowym (wykonanym z estrów nitrocelulozy) o średnicy porów mniejszej niż 0,2 µm. Sączki te to cienkie błony o grubości około 70-140 µm, mające kształt krążków lub arkuszy. Sączki o średnicy porów 0,22 µm usuwają z roztworu grzyby, pierwotniaki, bakterie, ich przetrwalniki oraz wirusy. Natomiast sączki o średnicy porów 0,45 µm zatrzymują tylko zanieczyszczenia mechaniczne i część bakterii.

Korzyści wynikające z tej metody są znaczące – nie zmienia się pH roztworu, nie rozpadają się jego składniki wrażliwe na temperaturę (termolabilne, na przykład witaminy), a substancje nie ulegają adsorpcji na materiale sączka.

Ten typ wyjaławiania, z racji zagrożenia wtórnym skażeniem podczas dozowania, stosuje się do wyjaławiania większej ilości płynów lub gazów tylko wówczas, gdy roztworu nie można wyjaławić termicznie – na przykład gdy jest to roztwór zawierający witaminy lub preparat biologiczny (enzymy, roztwory toksyn, surowica). Metoda ta jest natomiast popularna w jałowej recepturze aptecznej, w której wykonywany lek, w warunkach aseptycznych, przesącza się bezpośrednio do ostatecznego opakowania jednostkowego.

Naczynia plastikowe, uszkodzane przez podwyższoną temperaturę, można sterylizować chemicznie, np. stosując tlenek etylenu lub mniej szkodliwy tlenek propylenu.

Sterylizacja produktów w masie, systemem ciągłym, z błyskawicznym nagrzewaniem i chłodzeniem oraz z aseptycznym pakowaniem, nazwano fasteryzacją (fast – szybko).

Tyndalizacja, pasteryzacja frakcjonowana – metoda konserwacji żywności, która polega na trzykrotnej pasteryzacji przeprowadzanej co 24 godziny. Termin wywodzi się od nazwiska irlandzkiego uczonego Johna Tyndalla.

Mechanizm działania:

- pierwsza pasteryzacja zabija głównie formy wegetatywne, nie jest w stanie zabić niektórych form przetrwalnikowych;
- po upływie doby, pod wpływem impulsu termicznego z przetrwalników rozwijają się kolejne formy wegetatywne bakterii, które giną po drugiej pasteryzacji;
- trzecia pasteryzacja działa podobnie jak druga, zabijając ewentualne opóźnione bakterie.

Tyndalizacja wpływa na stabilność mikrobiologiczną utrwalonego produktu, ma zastosowanie przy produkcji konserw, dla których przedłuża się okres przydatności do spożycia na rok, dla mleka na kilka tygodni.

Apertyzacja jest jedną z metod sterylizacji polegającą na utrwalaniu żywności w opakowaniach hermetycznie zamkniętych i przeprowadzana w urządzeniach zwanych autoklawami. Parametry sterylizacji konserw oprócz temperatury i czasu sterylizacji, obejmują również – ze względu na proces wymiany ciepła – czas podgrzania konserwy do temperatury sterylizacji oraz czas ochładzania konserwy po sterylizacji.

W praktyce przemysłowej czas podgrzewania i chłodzenia konserw wyznacza się empirycznie. Zbyt krótkie czasy podgrzewania opakowań do temperatury sterylizacji lub zbyt szybkie schłodzenie po zakończeniu sterylizacji powodują mechaniczne uszkodzenia opakowań lub są przyczyną bombażu technicznych. Metoda jest stosowana przy produkcji konserw i słoików typu wek.

Termizacja jest procesem łagodniejszym niż pasteryzacja ogrzewanej płynnej żywności. Nie pozwala ona na skuteczne wyeliminowanie drobnoustrojów chorobotwórczych, a jej celem jest przedłużenie trwałości żywności, np. mleka surowego przez ogrzanie go w temp. 55-65°C przez około 15 s. Termizacja może być połączona z hermetycznym pakowaniem i stanowi wtedy dodatkowy, bardziej efektywny, zabieg utrwalający, np. delikatne sosy czy niektóre przetwory mleczarskie.

Ważną rolę spośród technik utrwalania żywności stanowią metody niskotemperaturowe takie jak chłodzenie i zamrażanie.

Chłodzenie to proces, w którym przy temperaturze 0°C zwiększa się trwałość produktu (spowalnia się przebieg procesów rozkładowych). Obniżenie temperatury o 10°C powoduje 2-3-krotne zahamowanie przemian zachodzących w produktach żywnościowych. Przechowywanie produktów żywnościowych schłodzonych jest bardziej zróżnicowane niż produktów mrożonych. Temperatura przechowywania (głównie produktów roślinnych) waha się w granicy od 2 do -2°C. Produktów mięsnych od 0 do -4°C jako chłodzenie, poniżej -4°C jako podmrażanie, oraz od -18 do -24°C jako mrożenie (głównie tych, które posiadają duże ilości tłuszczów). Ważne jest aby zadaną temperaturę utrzymać na stałym poziomie, gdyż wahania sprzyjają szybkiemu rozwojowi mikroorganizmów (Boruch i Król 1993).

Chłodnictwo żywności stosuje się w nim temperatury w granicach od 10°C do 0°C, niektórzy podają tu szerszy zakres temperatur, od 13-16°C do punktu zamarzania żywności, tj. do około -2°C (Typrowicz, 2006). Obniżenie temperatury o 10°C powoduje (średnio 2,5-krotne) zmniejszenie szybkości reakcji chemicznych. Ogólnie przyjmuje się, że przez obniżenie pokojowej temperatury do około 0°C zmniejsza się 5-10-krotnie szybkość przemian biologicznych surowców, półproduktów i gotowych produktów żywnościowych i w takim samym stosunku przedłuża się okres ich przydatności do przerobu czy spożycia. Nie każda żywność może być chłodzona. Jeśli temperatura owoców jest np. obniżona poniżej ich specyficznego optimum, występują tzw. uszkodzenia chłodnicze spowodowane różnymi zmianami fizjologicznymi, jak wewnętrzne lub zewnętrzne brązowienie, brak dojrzewania, plamy na skórce. Uszkodzenia obserwuje się np. w jabłkach przechowywanych w temp. niższej niż 2-3°C, w pomidorach w temp. niższej niż 7-10°C, czy bananach w temp. niższej niż 12-13°C. Bardzo ważne jest, aby schłodzenie surowców żywnościowych, w których zachodzą jeszcze procesy biologiczne, nastąpiło jak najszybciej, gdyż procesy te prowadzą z reguły do niekorzystnych zmian barwy, zapachu, struktury oraz konsystencji i innych cech organoleptycznych, a także do wydzielania się ciepła i samozagrzewania.

Jest wiele metod chłodzenia surowców roślinnych oraz zwierzęcych. Wybór metody chłodzenia jest ściśle uzależniony od właściwości surowca.

Spośród wielu metod schładzania owoców i warzyw najczęściej stosowanymi są:

- **schładzanie w komorze chłodniczej** – owoce i warzywa umieszcza się w komorze o temperaturze 0-4°C, w opakowaniach. Schładzanie trwa 18-48 godzin w zależności od temperatury początkowej, masy warzyw i szybkości cyrkulacji powietrza. Chłodzenie powietrzem wydaje się najłatwiejszą i najprostszą metodą w realizacji. Metoda ta nie uszkadza opakowań ani produktów. Jednak tego typu system posiada znaczną wadę: powolne tempo procesu oraz duży koszt energii zużywanej do schładzania. Na dodatek zimne powietrze trudno dociera do głębszych partii produktów i opakowań. Nieco lepiej schładza się surowiec rozłożony luzem na taśmie w urządzeniach przypominających tunele fluidyzacyjno-taśmowe. Przy krótkookresowym przechowywaniu produktów stosowane są temperatury od 0 do 2°C, a wilgotność względna powietrza wynosi 85-90% (Adamicki i Nawrocka, 2005);

- **schładzanie ciśnieniowe** – zasysane jest powietrze z komory przez dodatkowe wentylatory. Schładzanie trwa kilka godzin, metoda ta jest szybsza o 75-90% niż poprzednia;
- **schładzanie wodne** – woda o temperaturze bliskiej 0°C obmywa produkt i ochładza go 15 razy szybciej, niż zimne powietrze. Schładzanie wodne trwa tylko 10–30 min, ale zużywa się przy nim około 2 razy więcej energii elektrycznej niż przy powietrznym. Chłodzenie wodą ma bardzo szeroki zakres zastosowania. Przy ekonomicznej pracy urządzeń, wysoki współczynnik wymiany ciepła między wodą, a produktem pozwala uzyskać skrócony czas schładzania. Chłodzenie wodą jest wykorzystywane na liniach produkcyjnych, np.: groszku, szpinaku, fasolki szparagowej, marchwi;
- **schładzanie kruszonym lodem** – używa się maszyn dozujących do opakowań mieszaninę zimnej wody z lodem. Stosuje się przy schładzaniu wielu warzyw np.: brokułów, brukselki, cykorii liściowej, endywii, melonów, groszku zielonego, szpinaku, jarmużu. Najstarszą metodą chłodzenia surowców jest chłodzenie lodem oraz chłodzenie wodą lodową. Metoda schładzania lodem jest najpowszechniej stosowana w schładzaniu groszku zielonego, gdyż w temperaturze otoczenia, w groszku reakcje chemiczne zachodzą bardzo szybko oraz spada jego wartość. Ostatnio jednak chłodzenie groszku lodem jest krytykowane, gdyż ziarna, które wykazują nadmierną dojrzałość pękają pod wpływem spływającej po nich z topniejącego lodu wody. Dlatego też stosuje się śnieg wytwarzany w specjalnych urządzeniach, który dzięki specjalnym przewodom połączonym z wentylatorem doprowadzany jest do miejsca wykorzystania. Takie rozwiązanie możliwe jest do zastosowania warstwowego bądź powierzchniowego (Gajewski, 2000);
- **metoda schładzania wodą lodową** polega na zanurzeniu produktu w wodzie lub na spryskiwaniu produktu wodą lodową. Metoda ta pozwala osiągnąć bardzo szybki efekt schładzania. Dzięki tej metodzie istnieje możliwość nawodnienia zwiędniętych produktów. W przypadku chłodzenia przez zanurzanie, proces odbywa się na zasadzie zanurzenia produktu na początku zbiornika w kształcie podłużnej wanny, wypełnionego zimną wodą, następnie produkt znajdujący się w skrzyniach jest transportowany wzdłuż zbiornika do jego końca, gdzie następuje wyjmowanie. Metoda ta wiąże się z dużymi nakładami finansowymi dlatego też do schładzania wody wykorzystuje się kruszony lód. W przypadku spryskiwania produkt umieszczony jest na przenośniku i przechodzi pod natryskiem, z którego spryskiwana woda lodowa obmywa produkt (Idaszewska i Bieńczak, 2013; Ashree Handbook, 2006).
- **schładzanie próżniowe** – najszybsza i energooszczędna metoda schładzania warzyw o dużej powierzchni transpiracji (sałaty, szpinaku, brukselki, cykorii liściowej, endywii, kalafiorów i pieczarek). Warzywa umieszcza się w gazoszczelnym tunelu, z którego wypompowuje się powietrze, obniżając ciśnienie do około 4,6 mm słupa rtęci. Przy takim ciśnieniu woda wrze już w temp. 0°C. Silne parowanie powoduje szybką utratę ciepła i obniżenie temperatury do 0°C

(w ciągu 20-30 min) (Adamicki i Nawrocka, 2005; Grazda, 2010). Obniżone ciśnienie oraz szybkie odparowanie wody z powierzchni produktu są charakterystyczne dla chłodzenia metodą próżniową. Proces ten odbywa się w dwóch etapach. Pierwszy etap trwa 5 min. Produkt zostaje załadowany do komory chłodniczej, następnie ciśnienie wewnątrz komory zostaje obniżone aż do uzyskania najniższej wymaganej temperatury. W trakcie tego etapu odparowanie wody waha się od ok. 2 do 3-4%. Drugi etap obejmuje chłodzenie produktu aż do uzyskania odpowiedniej, pożądanej temperatury. Ciśnienie w tej metodzie odgrywa bardzo ważną rolę i wynosi ok. 610 Pa. Wartość ciśnienia nie może się obniżyć poniżej tej wartości ponieważ grozi to zamrożeniem surowca. Chłodzenie próżniowe w przemyśle zamrażalniczym jest zbyt drogie, dlatego też nie znalazło szczególnego zastosowania w praktyce (Adamicki i Nawrocka, 2005). Na każde 6 stopni spadku temperatury następuje utrata około 1% wody z tkanek.

Zamrażanie to proces, w którym stosuje się temperatury -20 do -30°C. Dzięki temu zostaje zahamowany rozwój drobnoustrojów i aktywność enzymów tkankowych (zapobieganie rozkładowi autolitycznemu) (Postolski i Gruda, 1999).

Proces zamrażania produktów żywnościowych stosowany jest zwykle w celu:

- zapewnienia trwałości produktom, które są przechowywane w niskich temperaturach,
- oddzielenie wody przy suszeniu, przy zagęszczaniu soków i innych żywnościowych produktów.

Produkty zamrożone posiadają większą trwałość niż produkty w stanie schłodzonym (Postolski i Gruda, 1999).

Zamrażanie polega na szybkim schłodzeniu produktu do temperatury -20 do -40°C i utrzymaniu jej poniżej -18°C w czasie całego okresu przechowywania produktów w chłodni. Zamrażanie wstrzymuje rozwój i działanie drobnoustrojów powodujących psucie żywności i wywołujących zatrucia. Dzięki niskiej temperaturze znacznie zwalnia się przebieg reakcji chemicznych oraz procesów enzymatycznych i biochemicznych, jakie zachodzą w żywności niezamrożonej. Zamiana wody w lód, przy jednoczesnym zwiększeniu stężenia substancji rozpuszczalnych, stwarza warunki, w których drobnoustroje nie mogą się rozwijać.

Nowoczesne zamrażalnictwo oraz chłodnictwo produktów żywnościowych wymaga w szczególności utrzymania stałej temperatury od momenty zamrożenia żywności, aż do wykorzystania jej przez konsumenta. Ogniwami takiego łańcucha chłodniczego są:

- zamrażalnictwo i chłodnictwo w punkcie skupu oraz u producenta żywności,
- zamrażalnictwo i chłodnictwo technologiczno-produkcyjne, które obejmuje procesy chłodzenia od kilku stopni powyżej 0 do ok. 0°C,
- zamrażalnictwo i chłodnictwo składowe, które obejmuje różne typy chłodni,
- zamrażalnictwo i chłodnictwo w żywieniu zbiorowym i handlu,
- zamrażalnictwo i chłodnictwo w gospodarstwach domowych,
- transport zamrażalniczy i chłodniczy (Kwaśniowski, 1997).

Nowoczesne chłodzenie produktów polega na ciągłej (bez przestojów) pracy linii przerobowych. Wymaga to zsynchronizowanej oraz sprawnej dostawy surowca aby zabezpieczyć go przed utratą świeżości. Proces technologiczny rozpoczyna się na polu celem zabezpieczenia surowców przed zepsuciem a następnie obniżenie temperatury w magazynie, w którym surowiec jest przechowywany. Jeśli schładzanie surowca roślinnego ma być skuteczne, to powinno być wykonane jak najszybciej (Gruda i Podstolski, 1999).

Zabezpieczenie odpowiedniej jakości produkcji przy przetwarzaniu surowców pochodzenia zwierzęcego, to stawia szczególne wymagania dla chłodnictwa technologicznego. Dawniej schładzanie poubojowego mięsa odbywało się w trzech oddzielnych pomieszczeniach tj.:

- przewiewnia,
- przedchłodnia,
- chłodnia właściwa.

Łączny czas chłodzenia wynosił około 48 godzin. W nowszych schematach technologicznych wyeliminowano przewiewnie przez co czas chłodzenia skrócił się do kilku nastu godzin (Kondratowicz i Burczyk, 2008).

Wyróżnia się dwa nowsze, zmodernizowane schematy chłodzenia (Lada, 2008):

- **schładzanie szybkie** – metoda ta jest jednostopniowa, polega na obniżeniu temperatury tusz zwierzęcych, powietrzem o temperaturze 0°C lub niższej i wilgotności względnej wysokiej (80-90%). Schładzanie szybkie odbywa się w schładzalnikach komorowych o okresowym działaniu,
- **schładzanie ultraszybkie** – metoda ta jest również jednostopniowa, jednak obejmuje 2-3 etapy:
 - etap I - do uzyskania temperatury w centrum tuszy 18°C,
 - etap II - ochłodzenie do ok. 4°C mierzonej w środku szynki lub udźca,
 - etap III – uzyskanie temperatury całej chłodzonej masy poniżej 0°C (wartość temperatury -18 lub -26°C).

Etapy te realizowane są kolejno w tym samym pomieszczeniu lub odrębnym, przy zróżnicowanych parametrach środowiska zewnętrznego.

Prędkość zamrażania wpływa zarówno na ilość powstających zarodków kryształów lodu jak i wzrost tych kryształów i ich charakterystyczną formę. W praktyce zamrażalniczej spotyka się trzy podstawowe typy kryształów. Są to:

- kryształy regularne heksagonalne (o podstawie sześciokątnej), w których osie symetrii wyprowadzone z zarodka krystalizacji tworzą między sobą kąt 60°. Kryształy takie powstają podczas bardzo powolnego zamrażania;
- kryształy nieregularne tzw. dendryty, które powstają podczas średnio szybkiego i szybkiego zamrażania; z ich zarodków krystalizacji wychodzi nie sześć, lecz znacznie więcej osi kryształów, tworzących między sobą różne kąty;
- kryształy kuliste tworzące się podczas szybkiego i ultraszybkiego zamrażania; z poszczególnych zarodków wychodzi bardzo wiele cienkich igieł lodowych, które w zewnętrznym zarysie przybierają kształt kuli; przy bardzo dużej prędko-

ści zamrażania igły te stają się coraz cieńsze, aż w końcu niewidoczne i kryształy stają się przezroczyste.

Podczas powolnego zamrażania roztworów wodnych w ich warstwach zewnętrznych tworzy się czysty lód, natomiast substancje rozpuszczone przechodzą w głąb naczyń i w jego części środkowej powstaje lód najbogatszy w te substancje. Im szybciej przeprowadza się zamrażanie, tym bardziej jednorodny skład ma utworzony lód.

W zamrażalnictwie od wielu lat podejmowane są wysiłki mające na celu skrócenie czasu mrożenia żywności, dążąc do uzyskania produktów mrożonych o jakości równej produktom świeżym, a także w celu obniżenia kosztów przemieszczania surowca i zwiększenia wydajności zainstalowanych urządzeń. Współczesne metody szybkiego zamrażania podzielić można na cztery grupy:

- zamrażanie w powietrzu przy zastosowaniu intensywnego obiegu ośrodka - owiewowe i fluidyzacyjne;
- zamrażanie kontaktowe w aparatach wielopłytowych, taśmowych i bębnowych;
- zamrażanie immersyjne w cieczach nie wrzących przez zanurzenie lub natrysk;
- zamrażanie immersyjne w cieczach wrzących kriogenicznych (ciekłym azocie - LNF, ciekłym dwutlenku węgla - LCO₂F i ciekłym powietrzu - LAF), a także zamrażanie w ciekłym freonie - LFF.

3.1.2. Gazy ochronne

W przemyśle spożywczym do przedłużania trwałości produktów, wykorzystuje się niektóre gazy techniczne takie jak:

- **azot** – używa się jako gazu pędnego, na przykład w pojemnikach z bitą śmietaną lub jako ochronnego podczas pakowania produktów, na przykład do przechowywania żywności czy zamrażania mięsa;
- **argon** – w przemyśle spożywczym jako ochrona przed utlenianiem;
- **dwutlenek węgla** – jako dodatek do napojów gazowanych, w procesach uzdatniania wody pitnej i neutralizacji ścieków, w chłodziwie, w postaci suchego lodu – środek czyszczący lub czynnik chłodzący w branży cateringowej czy transportowej (Szpurka, 2005) .

Szersze zastosowanie gazów ochronnych do utrwalania żywności opisano w rozdziale 3.3.15.

3.1.3. Obniżenie aktywności wody

Surowce pochodzenia roślinnego i zwierzęcego zawierają z reguły duże ilości wody. Woda powoduje zmiany fizyczne, chemiczne i biologiczne a więc wpływa na trwałość żywności. Decyduje również o szybkości reakcji a w niektórych typach reakcji jest ona wręcz niezbędna np.: w reakcji hydrolizy, do działania enzymów i do rozwoju drobnoustrojów.

Aktywność wody (a_w) – jest to stosunek prężności ciśnienia pary wodnej nad żywnością (p), do prężności (ciśnienia) pary wodnej nad czystą wodą (p_0) w tej samej tem-

peraturze. Jest to tzw. równowagowa wilgotność względna (RWW). Aktywność wody (a_w) waha się od $0 < a_w < 1$. Dla czystej wody, aktywność wody równa się 1.

RWW – jest to wilgotność względna powietrza przy której produkt ani nie zyskuje, ani nie oddaje wilgoci. Żywność tkankowa posiada $a_w > 0,98$. Koncentraty spożywcze posiadają $a_w < 0,6$, natomiast żywność przetworzona posiada a_w od 0,6 do 0,9. Wpływ temperatury na aktywność wody jest niewielki. Praktycznie wartość a_w jest wyższa niż wynikałoby to z ułamka molowego substancji rozpuszczonej.

Aktywność wody (a_w) jest ważnym czynnikiem wzrostu mikroorganizmów, odpowiada za aktywność enzymów i reakcje chemiczne. Wzrost mikroorganizmów jest całkowicie zahamowany przy aktywności wody poniżej 0,6 podczas gdy szybkość oksydacji lipidów zwiększa się zarówno przy bardzo małych jak i dużych wartościach a_w . Jako przykład znany jest fakt, że żywność utrwalona mikrobiologicznie dzięki małej zawartości wody ciągle jest wrażliwa na zepsucie enzymatyczne (Christian, 2000; Ćwiertniewski i in. 2005).

Wodę występującą w żywności dzielimy na:

- **Wodę wolną** – jest to woda, której ciśnienie (prężność pary) jest równe prężności pary nad czystą wodą. Woda ta stanowi większość tej zawartej w żywności. Przy obniżaniu zawartości wody poniżej 50% następuje ograniczenie jej dostępności, jest to tzw. **woda związana**. Dla powiązania wody z innymi składnikami wprowadzono pojęcie „aktywności wody”, którą oznacza się wzorami 1 i 2:

$$a_w = p/p_0 = \text{RWW}/100 \quad (1)$$

$$a_w = n_r / (n_s + n_r); \quad (2)$$

gdzie:

- n_r – stężenie molowe rozpuszczalnika,
- n_s – stężenie molowe substancji rozpuszczalnej.

Woda jest niezbędna do rozwoju drobnoustrojów czyli do transportu składników odżywczych do komórki, do wchłaniania tych składników, do ich metabolizmu, do wydalania produktów metabolizmu, do regulacji ciśnienia osmotycznego wewnątrz i na zewnątrz komórki. Najniższe aktywności wody, przy których mogą rozwijać się drobnoustroje wynoszą:

- bakterie - $a_w > 0,91$;
- drożdże - $a_w > 0,88$;
- pleśnie - $a_w > 0,8$.

Najmniejsze wymagania pod względem ilości wody posiadają pleśnie (np. na suchym chlebie w pierwszej kolejności wyrosną pleśnie). Wyjątek stanowią pleśnie kserofilne (*Xeromyces bisporus*), które mogą rosnąć przy $a_w > 0,605$. Wśród drożdży wyjątek stanowią drożdże osmofilne które mogą rosnąć przy $a_w > 0,61$ (*Hansenula*). Wśród bakterii wyjątek stanowią bakterie halofilne, które mogą rosnąć przy $a_w = 0,8-0,85$ w roztworach nieelektrolitów i przy aktywności 0,75 w roztworach NaCl. Drobnoustroje chorobotwórcze rosną przy $a_w > 0,85$, groźny przetrwalnikowiec (*Clostridium botulinum*) rośnie przy $a_w > 0,95$.

Odparowanie – metoda powszechnie stosowana zwiększająca zawartość suchej masy o 60-80%, max do 95%. Ma zastosowanie przy produkcji soków, przecierów, past owocowych i warzywnych, dżemów, galaretek, mleka.

Suszenie produktów ma na celu obniżenie w nich zawartości wody do 15% lub jeszcze mniej (1-3%), dzięki czemu nie mogą zachodzić procesy enzymatyczne i procesy życiowe drobnoustrojów. Suszenie jest jedną z najstarszych metod utrwalania żywności, mającą na celu zredukowanie zawartości wody w surowcu, poprzez jej wyparowanie.

Nie zabezpiecza to jednak przed utlenianiem (zwłaszcza witaminy C lub autooksydacją tłuszczu), zachodzącym nawet w żywności silnie odwodnionej, dlatego konieczne jest stosowanie odpowiednich opakowań, chroniących przed dostępem tlenu, a także szkodników, przed zawilgotnieniem i reinfekcją. W odwodnionych produktach mogą zachodzić także inne niekorzystne zmiany tj. denaturacja białka, krystalizacja pektyn i błonnika, ulatnianie się substancji zapachowych, zmiany barwy, utrata zdolności do rozpuszczania się w wodzie.

Metodą suszenia utrwała się żywność w przemyśle:

- owocowo – warzywnym (suszenie owoców, warzyw, grzybów, wyłoków jabłkowych),
- mięsnym i rybnym (suszenie chudego mięsa, np. wołowiny lub drobiu i ryb),
- mleczarskim (produkcja proszków z mleka, maślanek, serwatki i odżywek z mleka),
- jajczarskim (wyrób proszku jajowego, suszonych żółtek i albumin),
- ziemniaczanym (produkcja mączki ziemniaczanej, płatków, puree ziemniaczanego),
- zbożowo – młynarskim (produkcja płatków owsianych, ryżowych i makaronów),
- koncentratów spożywczych (wyrób koncentratów z kawy, herbaty, odżywek, suchych zup).

Suszenie można podzielić na:

- naturalne – stosowane w krajach o ciepłym klimacie, gdzie wykorzystuje się ciepło słoneczne i wiatr,
- sztuczne – przeprowadzane w naszych warunkach, w urządzeniach zwanych suszarkami lub suszarniami.

Suszenie można dodatkowo podzielić na:

- kontaktowe,
- konwekcyjne,
- promiennikowe,
- fluidyzacyjne,
- sublimacyjne,
- przeprowadzane za pomocą mikrofal.

Suszenie kontaktowe polega na przekazywaniu ciepła do produktu, poprzez bezpośredni kontakt z ogrzaną wewnątrznie metalową podłogą lub półkami. Przeprowadzane jest w suszarkach komorowych próżniowych i walcowych.

W suszeniu konwekcyjnym stosuje się owiew suszonego surowca gorącym powietrzem lub innym gazem. Z wnętrza ogrzewanego produktu usuwana jest woda, natomiast wnika w nie ciepło. Zmienia się więc jego temperatura oraz zawartość wody. W metodzie tej, stosowany ruch powietrza może odbywać się w różnych kierunkach.

Wyróżnia się cztery sposoby suszenia konwekcyjnego:

- przeciwpądowe – w którym nagrzane powietrze wchodzi do komory bądź tunełu od strony, z której wyprowadza się wysuszony materiał, (jest najczęściej stosowane),
- współpądowe – w którym ogrzane powietrze wprowadza się od tej samej strony co wilgotny materiał, stosowane w celu przyspieszenia początkowego suszenia, co przeciwdziała końcowemu zapiekaniu się produktu,
- mieszane (współpądowo – przeciwpądowe) – realizowane w suszarkach tunelowych,
- krzyżowe – ruch powietrza jest prostopadły do kierunku przesuwania się suszonego materiału.

Suszenie promiennikowe odbywa się dzięki promieniowaniu podczerwonemu będącego źródłem ciepła. Stosuje się tu suszarki tunelowe. Surowiec bardzo szybko się nagrzewa, a następnie suszy. Metodę tą można używać podczas suszenia cienkich warstw produktu (ponieważ intensywne suszenie zachodzi głównie w powierzchniowych warstwach) lub do surowców wcześniej suszonych innymi sposobami.

Suszenie fluidyzacyjne polega na przepuszczaniu od dołu strumienia ogrzanego powietrza, przez droбноziarnisty materiał. Prędkość przepływu strumienia powietrza powinna być tak dobrana, aby cała masa została uniesiona, tworząc stan fluidalny. W stanie tym suszony materiał jest intensywnie mieszany, a wszystkie cząsteczki owiewane są przez gorące powietrze. Temperatura jest taka sama w całej masie suszonego materiału. Metodą tą suszy się np. groch, rzepak, fasolę, zboża, czy owoce jagodowe i proces ten przebiega bardzo szybko. Stosuje się suszarki fluidyzacyjne.

Suszenie za pomocą mikrofal polega na wykorzystaniu pola elektromagnetycznego o dużej częstotliwości. Wewnątrz produktu wytwarza się wyższa temperatura niż na jego powierzchni. Cechą charakterystyczną tej metody jest wydzielanie ciepła w samym produkcie oraz zjawisko elektroosmozy, wywołujące ruch wody w stanie ciekłym ku powierzchni, ułatwiając jej odparowanie.

Postęp cywilizacyjny spowodował wprowadzenie do systemów suszenia nowych metod i urządzeń, tj.:

- suszenie azeotropowe polegające na dodaniu do surowca dozwolonego składnika do żywności, który będzie tworzył z wodą mieszaninę azeotropową, o temperaturze wrzenia niższej od temperatury wrzenia wody, a następnie suszeniu aż do całkowitego usunięcia składnika azeotropowego, dzięki temu uzyskuje się susz o dobrej jakości,
- suszenie w strumieniu gorącego gazu o temperaturze 1400°C, pulsującego z częstotliwością 250 Hz i płynącego z dużą szybkością, dzięki rezonansowej komorze spalania. W metodzie tej używa się bardzo rozdrobnionego materiału o zróż-

nicowanej konsystencji, który wprowadza się do strumienia gazu, gdzie zostaje bardzo szybko wysuszony,

- suszenie materiału płynnego w stanie spienionym, przeprowadzane pod normalnym lub obniżonym ciśnieniem, po wcześniejszym dodaniu do płynu gazu obojętnego, np. CO₂.
- suszenie w urządzeniach energooszczędnych, czyli suszenie w nowoczesnych, konstrukcyjnie suszarkach, umożliwiających zredukowanie strat ciepła, np. suszarka rozpyłowa (w której ciepło powietrza odlotowego, o temperaturze 80 – 100°C, jest wykorzystywane do ogrzewania zimnego powietrza wlotowego, od początkowo 10-20°C do 60-80°C). Pozwala to oszczędzić około 25-35% energii cieplnej (Sienkiewicz, 2013).

Suszenie sublimacyjne (liofilizacyjne) przeprowadza się w temperaturze poniżej 0°C i przy bardzo niskim ciśnieniu. Stosowana tu suszarka sublimacyjna to połączenie suszarki próżniowej z zamrażarką. Woda jest usuwana z zamrożonego produktu, w wyniku przemiany fazy stałej w gazową. Pomijana jest faza ciekła. Najpierw surowiec zamraża się w temperaturze od -20 do -40°C, następnie odbywa się suszenie w wysokiej próżni, przy ciśnieniu 0,13-1,3 hPa, podczas którego następuje intensywne odprowadzenie ciepła od produktu i odwodnienie. Początkowo sublimacja zachodzi na powierzchni produktu, później przesuwa się w głąb. Konieczne do poprawnego przeprowadzenia procesu jest także doprowadzenie ciepła sublimacji, będącego sumą ciepła parowania wody i utajonego ciepła topnienia lodu oraz utrzymanie różnicy ciśnień przez odprowadzenie pary wodnej i nieskrapających się oparów. Ogrzewanie jest prowadzone tak, aby produkt się nie rozmroził. Suszenie zostaje zakończone, kiedy żywność osiągnie temperaturę dodatnią. W taki sposób usuwa się około 80-95% wody. Suszenie sublimacyjne stosuje się np. do mięsa, grzybów, warzyw, owoców, ryb i innych surowców. Zachowują one pierwotne cechy fizyczne surowca. Liofilizacja owoców i warzyw polega na usunięciu z nich wody do zawartości 1-3% poprzez sublimację lodu powstałego w wyniku wcześniejszego zamrożenia surowca. Dzięki temu, że produkt jest suszony bezpośrednio ze stanu zamrożonego nie ulegają degradacji najcenniejsze jego składniki, tj.: witaminy, składniki mineralne, białka i właściwości: zapach, smak, kolor. Dobrze zachowana struktura komórkowa pozwala na szybkie ponowne uwodnienie produktu.

Suszenie liofilizacyjne chroni produkt przed kurczeniem się, a intensywność reakcji enzymatycznych, i procesów mikrobiologicznych jest nieznaczna lub praktycznie nie występuje, a ze względu na niską zawartość tlenu składniki produktu wrażliwe na utlenianie nie ulegają żadnym zasadniczym zmianom. Jedną z wad suszu otrzymanego tą metodą jest duża higroskopijność i porowatość, a w związku z tym skłonność do utleniania, dlatego też susze liofilizowane wymagają specjalnych, hermetycznych opakowań. Warunki mrożenia wpływają na jakość wysuszonych produktów. Zaleca się szybkie mrożenie surowca w niskich temperaturach, które w najmniejszym stopniu naruszają strukturę produktu. Owoce i warzywa dobrze zachowują barwę, zapach i smak, natomiast zmniejsza się zawartość składników lotnych. Strawność liofilizowanych owoców i warzyw nie różni się od strawności świeżych produktów. Wysuszone

owoce i warzywa należy pakować natychmiast po wyjęciu z komory liofilizacyjnej, najlepiej w atmosferze gazu obojętnego np. azot, dwutlenek węgla i gazy szlachetne (Cohen i Yang, 1995; Lisowa i in. 1999; Oszmiański, 2002).

Zagęszczanie, czyli koncentracja, polega na częściowym usunięciu wody z ciał płynnych, zwykle do zawartości ok. 30%. Powoduje to skoncentrowanie składników suchej substancji w mniejszej masie produktu, który nosi wtedy nazwę koncentratu. Metody stosowane do zagęszczania żywności można podzielić na takie, w których:

- zachodzi przemiana fazowa wody i maksymalne oddzielenie wody w momencie osiągnięcia równowagi fazowej tzw. koncentracji równowagowej; należą tutaj: odparowanie i kriokoncentracja (zamrożenie żywności i usunięcie z niej kryształków lodu); zagęszczanie przez wymrażanie wody i oddzielenie lodu od roztworu (maksymalne zagęszczenie wynosi 35-50%). W praktyce stosuje się dla produktów wrażliwych na wysokie temperatury (soki owocowe, produkty mleczne, kawa, herbata, piwo, wino, ocet);

Kriokoncentracja – zateżnianie wodnych roztworów przez wymrażanie rozpuszczalnika (najczęściej wody). Jest powszechnie stosowana w przemyśle spożywczym do zateżniania ciekłych produktów żywnościowych bez zniszczenia składników wrażliwych na podwyższoną temperaturę, np. białek, polifenoli lub witamin. Kriokoncentracja może być realizowana różnymi technikami (Aider, Halleux, 2008):

- w zawiesinie – wytrąca się duża liczba małych kryształów (co utrudnia ich oddzielenie od koncentratu);
- progresywna – tworzy się pojedynczy, duży kryształ rozpuszczalnika;
- eutektyczna – stosowana do wydzielania soli nieorganicznych z roztworów wodnych. Następuje równoczesna krystalizacja soli i lodu w pobliżu punktu eutektycznego i ich rozdzielenie w wyniku różnic w gęstości.

Podczas kriokoncentracji nie zachodzi przemiana faz i woda usuwana jest w tzw. koncentracji nierównowagowej; należą tutaj metody stosujące półprzepuszczalne błony (metody membranowe, jak np. odwrócona osmoza, mikrofiltracja, ultrafiltracja).

Metody osmoaktywne polegają na inaktywacji drobnoustrojów przez dodawanie do żywności substancji podwyższających ciśnienie osmotyczne. Substancjami stosowanymi do podwyższania tego ciśnienia są:

- cukier (sacharoza),
- glukoza,
- skrobia,
- syrop kukurydziany,
- glicerol,
- sól kuchenna (chlorek sodu).

Substancje stosowane do odwadniania osmotycznego powinny być nieszkodliwe, mieć akceptowalny smak i zapach oraz być stabilne w połączeniu z innymi składnikami żywności (Pan i in., 2003).

Utrwalanie przez zwiększenie koncentracji cukru

Cukier stosowany jest jako środek konserwujący w przetwórstwie owocowym. Działanie jego w walce z drobnoustrojami polega na tym, iż cukier odciąga wodę z tkanki owoców i zagęszcza tym samym soki, hamując rozwój i życie drobnoustrojów. Im więcej cukru rozpuszczonego w produkcie, tj. im wyższa jego koncentracja, tym silniej hamuje działalność enzymów i drobnoustrojów.

Koncentracja cukru powyżej 60% powoduje bardzo duże zwiększenie ciśnienia osmotycznego i działa odwadniająco na komórki drobnoustrojów (podobnie jak solenie). Dodatek cukru do żywności w ilości zapewniającej jego stężenie 25-35% w środowisku wodnym skutecznie hamuje rozwój większości bakterii, natomiast aby zahamować rozwój drożdży trzeba zwiększyć stężenie cukru do 65%, a w przypadku pleśni nawet do ok. 75-80%. Dlatego produkty w rodzaju marmolad lub marmoladek, zawierające zwykle 55-65% cukru, wymagają obsuszenia (powstania suchej skórki na powierzchni), co uniemożliwia powierzchniowy rozwój pleśni (Jarczyk i in. 1994).

Ilość cukru w produkcie wynosząca 50-67% jest wystarczająca do ochrony jego od psucia. Ilości tej nie można zwiększać bez ograniczenia, albowiem w soku komórkowym owoców może się rozpuścić tylko pewna ilość cukru a nadmiar wypada w postaci kryształków. Proces ten nazywa się to cukrzeniem lub cukrowaniem (konfitury) i ma miejsce wtedy, gdy zastosowano zbyt dużą dawkę cukru. Poza tym nadmiar cukru powoduje utratę naturalnego smaku owocu.

Jeśli owoce zawierają w sobie dużo cukru i kwasów, trwałość przetworu jest większa. Przy zbyt małym stężeniu cukru w produktach owocowych może pod działaniem drożdży dzikich zachodzić tzw. burzenie się, czyli fermentacja alkoholowa, np. w mało słodkich konfiturach, marmoladach itp.

Przy pomocy cukru utrwalą się różnorodne owoce gotowane, a nawet surowe. Ilość dodawanego cukru zależy od składu chemicznego surowców, a głównie od zawartości cukru rodzimego, kwasów, a także od techniki przerobu różnych przetworów. Dla osiągnięcia większego stężenia (koncentracji) cukru w przetworze stosuje się równocześnie odwodnienie przez wygotowanie miazg lub przetworów. Ma to szczególne zastosowanie przy wyrobie marmolad, powideł, dżemów itp. Owoce w całości utrwalane w cukrze muszą nim być w pełni nasycone. Dlatego twarde gruszki, jabłka rajske i inne twarde owoce obgotowuje się najpierw w wodzie, by tkanka zmiękła i dopiero potem gotuje powoli w syropie. Długi czas gotowania owoców z dodatkiem cukru wpływa niekorzystnie na zachowanie naturalnego aromatu, smaku, barwy, powodując ciemnienie. Dlatego stosuje się przy przyrządzaniu konfitur przerwy w gotowaniu i pozostawia owoce zanurzone w syropie w celu lepszego nasycenia nim. Aby marmolady nie były bardzo ciemne wskutek długiego ogrzewania z cukrem, zagęszcza się wprawdzie do połowy objętości sam przecier, a pod koniec dodaje sam cukier.

Utrwalanie przez solenie

Solenie żywności należy do najstarszych metod utrwalania żywności i jest dość powszechnie stosowane. Chlorek sodu (sól) ma większą zdolność hamowania rozwoju

mikroorganizmów niż cukier, dzięki zdolności dysocjacyjnej i niższej masie cząsteczkowej.

Drobnoustroje charakteryzują się różną odpornością na zasolenie. Aby zatrzymać rozwój bakterii z grupy *Coli* i niektórych gnilnych, wystarczy stężenie soli w wysokości 2%. Natomiast w przypadku bakterii fermentacji mlekowej wymagane jest stężenie 12-15%, ponieważ przy zasoleniu 3% pobudzana jest ich działalność. Mikroflora chorobotwórcza nie rozwija się przy stężeniu powyżej 10%, a drożdże powyżej 15%. Istnieją bakterie sololubne, rozwijające się dobrze przy zasoleniu 10-15% (<http://www.kierunekagro...>).

Pełne zakonserwowanie żywności, uzyskuje się więc dopiero przy stężeniu soli w granicach 18-20%. Produkty wymagają odsolenia do zawartości 1-3%, ponieważ człowiek nie może spożywać tak dużych ilości chlorku sodu.

Sól kuchenna działa na tkanki roślinne i zwierzęce, na zasadzie osmozy i dyfuzji. Powoduje odciąganie wody z komórek i stopniowe kurczenie się treści protoplazmatycznej. Prowadzi to, do utraty półprzepuszczalności błon komórkowych, w następstwie czego dochodzi do obukierunkowej dyfuzji. Sok komórkowy miesza się z solą oraz zewnętrzna solanka z sokiem komórkowym. Po kilku dniach stężenie chlorku sodu w produkcie i zalewie wyrównuje się.

Wadą solenia jest to, że dochodzi do zubożenia żywności o cenne składniki rozpuszczalne, np. sole mineralne, niektóre witaminy, a nawet białko. Zubożenie to jeszcze bardziej się powiększa, w wyniku moczenia produktu w wodzie, w celu jego odsolenia przed przygotowaniem do spożycia. Z tych względów utrwalanie poprzez solenie traci na znaczeniu i używa się ją tylko do żywności, której podstawowe składniki odżywcze są mało lub w ogóle nierozpuszczalne w wodzie.

W Polsce najbardziej rozpowszechnione jest solenie ryb, a zwłaszcza śledzi. Poza zjawiskami osmozy i dyfuzji, w czasie tego procesu w rybach zachodzą również zmiany biochemiczne (zwane dojrzewaniem) przeprowadzane są przez enzymy, które polegają na częściowym rozkładzie tłuszczów i białek. Dzięki temu ryby uzyskują lepsze walory zapachowe i smakowe.

Stosuje się również solenie warzyw i grzybów. Najbardziej nadają się do tego kurki, opieńki, rydze, borowiki i gąski oraz włoszczyzna, groszek zielony i kalafiori. Świeże grzyby najpierw się oczyszcza, myje, blanszuje, a potem soli solanką tak, aby stężenie chlorku sodu w gotowym produkcie wynosiło 12-16%. Stężenie w warzywach powinno wynosić 14-20%, aby zostały one prawidłowo utrwalone.

W ostatnich czasach utrwalanie żywności metodą solenia traci na wartości, ponieważ spożywanie dużej ilości chlorku sodu, stanowi ryzyko niektórych chorób np. nadciśnienia tętniczego krwi.

Sól kuchenna NaCl ze względu na niższą masę cząsteczkową niż sacharoza i ze względu na zdolność dysocjacji, posiada większą zdolność spowalniania rozwoju drobnoustrojów niż cukier, i tak:

- bakterie gnilne hamowane są przez 1-2% roztwór NaCl,
- paciorkowce mlekowe – pobudzane są do rozwoju przez NaCl do 3%, zaś nieco hamowane są przez 5% NaCl, wyraźnie hamowane są przez 12-15% NaCl,

- zaś drożdże hamowane są przy stężeniu 15% NaCl. Pełne zakonserwowanie produktu uzyskuje się przy stężeniu 18-20% NaCl.

Sól kuchenna (jak również cukier) w stosunku do materiału roślinnego jak również zwierzęcego, wykazuje działanie plazmolityczne. W wyniku egzoosmozy następuje:

- odciąganie H_2O z komórek,
- kurczenie się treści protoplazmatycznej,
- utrata półprzepuszczalności błon komórkowych - wynikiem tego jest obukierunkowa dyfuzja, czyli następuje mieszanie się soku komórkowego z solą i solanki z sokiem komórkowym w efekcie następuje wyrównanie stężenia NaCl w zalewie i w materiale, który zostaje zubożony w składniki mineralne. Jest to więc metoda mało racjonalna.

Przykłady zastosowania tej metody utrwalania jest użycie następujących stężeń NaCl w roztworze:

- solone śledzie – 17-25%,
- solone warzywa 16-18%,
- solone ogórki – ok. 7%,
- solone grzyby – do 16% (kurki, rydze),
- solona słonina 5-8% NaCl (<http://www.kierunekagro...>; Kowalska i Lenart, 2007).

3.2. Metody chemiczne

W metodach chemicznych wykorzystuje się związki chemiczne działające bakteriostatycznie, bakteriobójczo oraz wpływają na zmianę składu produktów.

Utrwalanie metodami chemicznymi polega na dodaniu do przetworów związków chemicznych w małych dawkach, które hamują rozwój lub niszczą drobnoustroje, a nie wpływają ujemnie na smak i zapach oraz cechy sensoryczne gotowego wyrobu oraz są nieszkodliwe dla zdrowia konsumenta.

Efekt konserwujący danego środka chemicznego może się wiązać z:

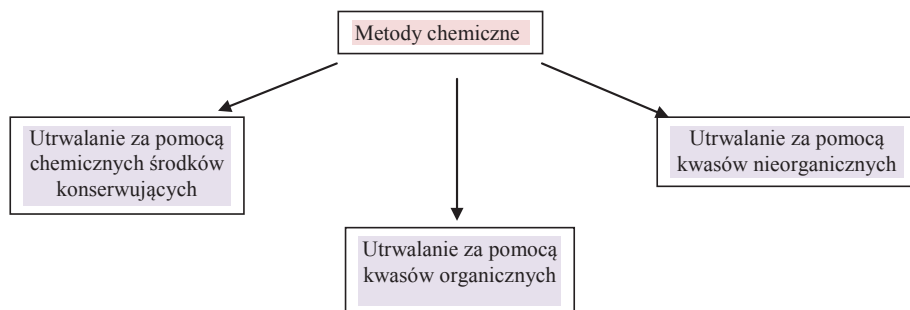
- oddziaływaniem destrukcyjnym na ścianę i błonę komórkową,
- ingerencją w mechanizm genetyczny,
- inaktywacją enzymów lub metabolitów, ważnych w procesach życiowych drobnoustrojów.

Działanie środków konserwujących, w zależności od dawki, może być:

- obojętne,
- pobudzające,
- hamujące,
- zabójcze.

Środki chemiczne działające przeciw drobnoustrojom, niszczące wszystkie organizmy nazywane są **germicydami**, środki niszczące bakterie to **bakteriocydy**, środki przeciwniłne, działające hamująco lub zabójczo na drobnoustroje to **antyseptyki**.

Substancje wyjaławiające środowisko są to **środki dezynfekujące**, środki niszczące wirusy to **wirusocydy**, a środki niszczące grzyby to **fungicydy**. Stosowane są różne metody chemiczne m.in. chemiczne środki konserwujące, kwasy organiczne i nieorganiczne (rys. 2):



Źródło: opracowanie własne

Rysunek. 2. Chemiczne metody utrwalania żywności

3.2.1. Utrwalanie za pomocą chemicznych środków konserwujących

Chemiczne środki konserwujące stosowane są w małych dawkach, używa się ich głównie do utrwalenia półprzetworów. W Polsce dozwolone są następujące konserwanty:

- **roztwór wodny lub gazowy dwutlenku siarki (SO_2)** jest stosowany do utrwalania półprzetworów owocowych (pulpy, przeciery, soki) w dawkach 0,1-0,3%. Podczas przetwarzania półprzetworów na gotowe wyroby część SO_2 samoistnie usuwa się z produktu, lecz pewna jego część pozostaje w wyrobach gotowych. Dwutlenek siarki wstrzymuje rozwój bakterii, dzikich drożdży i pleśni;
- **kwasek benzoowy ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)** jest słabo rozpuszczalny w wodzie i w związku z tym częściej używa się dobrze rozpuszczalną w wodzie sól sodową - benzoianu sodu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$). Stosowany jest m.in. do zabezpieczenia powierzchni marmolady przed rozwojem pleśni. Dozwolona dawka wynosi 0,1%. Wykorzystywany jako konserwant (zapobiega rozwojowi drożdży i bakterii) oraz aromat do wielu produktów spożywczych, np.: warzonych napojów bezalkoholowych, bezmlecznych dipów, ciast (głównie jabłecznika), gumy do żucia, soków owocowych, margaryny oraz lodów (Hassa i in., 2004; Food-Info.net; Statham, 2006);

kwasek mrówkowy E236 (CH_2O_2) jest najprostszym kwasem karboksylowym. Sole kwasu mrówkowego to mrówczany (metaniany). Występuje on m.in. we włoskach parzących pokrzyw oraz w jadzie mrówek. Ze względu na swoje właściwości grzybobójcze często wykorzystywany jako składnik preparatów grzybobójczych i zakwaszających. Często występuje w mieszaninach z innymi kwasami, bądź naniesiony na inny

nośnik. Ma szerokie zastosowanie w syntezie organicznej. W pszczelarstwie jest stosowany do zwalczania roztocza *Varroa destructor*. Kwas mrówkowy jest stosowany również jako konserwant o silnych właściwościach grzybobójczych, przy wysokich stężeniach i niskim zakresie pH zakres jego działania obejmuje również bakterie. Posiada także właściwości leczące choroby reumatyczne. Hamuje rozwój drożdży i pleśni, jest stosowany do utrwalania półprzetworów w dawkach 0,1-0,15% (Hassa i in., 2004);

- **kwask sorbowy E200 ($C_6H_8O_2$)** lub jego sole działają hamująco na rozwój drożdży i pleśni. Dozwolona dawka wynosi 0,1%. Nie jest skuteczny przeciwko bakteriom. Optymalne działanie występuje przy pH poniżej 6,5 (kwaśna i lekko kwaśna żywność).

W naturze występuje w owocach jarzębiny europejskiej, a w przemyśle uzyskuje się go na drodze syntezy. Dopuszczalne dzienne spożycie wynosi do $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Stosowany w serach, margarynach, jogurtach, pieczywach, winach i innych produktach spożywczych np.: jako konserwant oraz środek utrzymujący wilgotność (sery, serniki, mrożone pizze, owocowe nadzienia do ciast, syropy czekoladowe, a także sałatki owocowe, wyroby cukiernicze, lemoniada, skorupiaki, sok cytrynowy, alkoholowy napój jabłkowy (cydr). Poza przemysłem spożywczym dodaje się go do kosmetyków, płynów do płukania jamy ustnej, past do zębów oraz różnych maści (np. dentystycznej) (Statham, 2006; Food-Info.net).

Wpływ poziomu kwasowości (pH) na rozwój drobnoustrojów:

- optimum wzrostu większości drobnoustrojów następuje przy pH 6,5-7,5,
- zahamowanie rozwoju poszczególnych grup drobnoustrojów następuje przy pH:
 - bakterie gnilne $\leq 5,9$;
 - paciorkowce hemolityczne $\leq 5,7$;
 - bakterie masłowe $\leq 4,2$;
 - *Salmonella* $\leq 4,0$;
 - bakterie mlekowe $\leq 3,5$;
 - drożdże $\leq 2,5$;
 - pleśnie $\leq 2,0$.

Marynaty są to warzywa, grzyby lub owoce utrwalone w zalewie octowej z dodatkiem przypraw aromatycznych, soli i cukru.

Czynnikiem utrwalającym, chroniącym przed psuciem, jest kwas octowy zawarty w occie. Już 3% kwasu octowego w marynacie nie dopuszcza do rozwoju drobnoustrojów. Im jest go więcej, tym pewniejsze zabezpieczenie. Ze względu jednak na szkodliwy wpływ kwasu octowego na zdrowie, ilość jego w produktach spożywczych nie powinna wynosić więcej niż 4% (dlatego ocet tzw. stołowy ma najwyżej 4%).

Zależnie od ilości kwasu octowego w gotowych już marynatkach, można podzielić je na trzy grupy:

- marynaty tzw. łagodne, o zawartości 0,4-0,8% kwasu octowego,
- marynaty średnio kwaśne, o zawartości 1,0-1,5% kwasu octowego,
- marynaty mocne, ostre, o zawartości 1,5-3% kwasu octowego.

Marynaty łagodne i średnio kwaśne nadają się do szybkiego zużycia, na dłuższe zaś przechowywanie wymagają szczelnego, beztlenowego opakowania. Marynaty łagodne wymagają nawet pasteryzacji (np. tzw. ogórki konserwowe), gdyż zawarta w nich ilość kwasu octowego jest zbyt mała dla wstrzymania rozwoju drobnoustrojów.

Marynaty z warzyw przyrządza się bez dodatku cukru lub z małą ilością, marynaty z owoców, tzw. słodkie – z dodatkiem do zalewy 10-25% cukru.

Marynowanie – w metodzie tej czynnikiem utrwalającym jest kwas octowy, niekiedy mlekowy, cytrynowy lub jabłkowy (kwas dysocjujące umiarkowanie w wodzie) w dawce 0,4-3%. Czasami konieczna jest dodatkowa pasteryzacja, która poprawia trwałość produktów marynowanych (marynaty łagodne i średniokwaśne). Marynaty przygotowuje się z owoców (np. gruszki, śliwki) i warzyw (ogórki korniszony, cebula, dynia i inne). Do marynat owocowych i do dyni dodaje się cukru w ilości 10-12%. Marynaty owocowe (słodzone) zawierają na ogół mniej kwasu octowego niż pikle i dosładzane marynaty warzywne, które mają umiarkowany dodatek soli kuchennej.

Pozostałe konserwanty

Pod pojęciem substancje konserwujące rozumie się konserwanty chemiczne, czyli związki chemiczne, które przy dodaniu w niewielkich ilościach zwykle 0,1-0,2% powodują zahamowanie wzrostu drobnoustrojów. W dawkach stosowanych do żywności nie powodują zabicia drobnoustrojów, ich stosowanie jest ograniczone. Mogą być one dodawane tylko do niektórych produktów żywnościowych wymienionych w Rozporządzeniu (Rozporządzenie Komisji UE, 2011).

Dobrymi substancjami konserwującymi są związki chemiczne, które:

- hamują rozwój bakterii, drożdży i pleśni,
- hamują rozwój lub zniszczenie drobnoustrojów chorobotwórczych,
- wydłużają okres trwałości produktów,
- zapobiegają zmianom jakościowym produktów,
- są nietoksyczne dla człowieka,
- łatwo ulegają metabolizmowi w organizmie człowieka z pominięciem procesu detoksykacji w wątrobie,
- nie odkładają się w tkance tłuszczowej,
- są rozpuszczalne w wodzie,
- są obojętne chemicznie wobec innych składników żywności,
- zwiększają atrakcyjność i dyspozycyjność produktów dla konsumentów,
- zawartość ich nie zmienia się podczas przechowywania produktu,
- są bez smaku, zapachu i barwy,
- zwiększają asortyment produktów poprzez otrzymywanie nowych rodzajów produktów (dietetycznych, odtłuszczonych),
- są tanie.

E201 – **sorbinian sodu ($\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_2$)** - występuje w owocach europejskiej jarzębiny, lecz w przemyśle uzyskuje się w drodze syntezy. Jest środkiem konserwującym głównie przeciwko grzybom i drożdżom. Nie jest skuteczny przeciwko bakteriom. Optymalne działanie występuje przy pH poniżej 6,5 (kwaśna i lekko kwaśna żywność).

Sorbinian sodu jest często wykorzystywany, gdyż jest dobrze rozpuszczalny. Jego aktywność jest podobna do aktywności kwasu sorbowego. Dopuszczalne dzienne spożycie to do $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Spożyty, nie powoduje efektów ubocznych. Sporadycznie wywołuje reakcje alergiczne. Sorbinian sodu stosowany jest jako konserwant do sałatek owocowych, wyrobów cukierniczych, lemoniady, pieczywa, skorupiaków, soku cytrynowego, wina oraz alkoholowego napoju jabłkowego, zwanego cydrem, przy produkcji serów, margaryny i słodczy.

E202 – **sorbinian potasu ($\text{C}_6\text{H}_7\text{KO}_2$)** – przemysłowo uzyskiwany jest na drodze różnych metod chemicznych. Jest to środek konserwujący stosowany przede wszystkim przeciwko grzybom i drożdżom. Nie jest skuteczny przeciwko bakteriom. Optymalne działanie występuje przy pH poniżej 6,5 (kwaśna i lekko kwaśna żywność). Dopuszczalne dzienne spożycie nie przekracza $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Brak jest efektów ubocznych, reakcje alergiczne występują sporadycznie. U niektórych osób związek ten może wywoływać reakcje alergiczne, podrażnienia skóry, astmę oraz problemy behawioralne.

Sorbinian potasu stosowany jest jako środek konserwujący do żywności m. in. w serach i margarynach, przy produkcji pieczywa, serów i serników (oraz innych ciast i wypieków), wina, napojów gazowanych oraz czekolady. Poza przemysłem spożywczym stosuje się go w produkcji kosmetyków i papierosów. Związek ten jest często używany razem z benzoesanem sodu (Statham, 2006).

E203 – **sorbinian wapnia ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CaO}_4$)** – jest to konserwant syntetyczny stosowany przeciw grzybom i drożdżom. Optymalną aktywność wykazuje przy pH poniżej 6,5 (kwaśna i słabo kwaśna żywność). Dopuszczalne dzienne spożycie zostało ustalone do $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Raczej nie powoduje efektów ubocznych, choć zdarzały się delikatne reakcje alergiczne (Statham 2006). U niektórych osób związek ten może wywoływać kontaktową pokrzywkę, reakcje alergiczne, podrażnienia skóry, astmę oraz problemy behawioralne.

Sorbinian wapnia stosowany jest jako konserwant do pieczywa (np. chleba żytniego), serów, twarogów, napojów bezalkoholowych, syropów czekoladowych oraz serników, a także innych przetworów mlecznych. Poza przemysłem spożywczym stosuje się go w niektórych maściach oraz kosmetykach.

E210 – **kwas benzoesowy ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$)** – jest to syntetyczny konserwant produkowany z toluenu, choć występuje również w grzybach, goździkach, cynamonie, a także w owocach tj. w jagodzie, żurawinie, napojach gazowanych, majonezie, marynatach, konserwach owocowych i warzywnych sałatkach. Używany jako środek przeciw rozwojowi drożdży oraz bakterii w produktach kwaśnych. Wykorzystywany jako konserwant oraz aromat do wielu produktów spożywczych, np.: warzonych napojów bezalkoholowych, bezmlecznych dipów (sosów), ciast (głównie jabłecznika), gumy do żucia, soków owocowych, margaryny oraz lodów. Poza przemysłem spożywczym używa się go także w syntezie organicznej wielu związków (Hassa i in., 2004; Statham, 2006). Nie jest skuteczny przeciwko grzybom i w produktach o pH powyżej 5 (lekko kwaśne lub obojętne). Kwas benzoesowy i benzoesany występują w produktach kwaśnych lub słabo kwaśnych. Dopuszczalna dzienna dawka została ustalona do

5 mg·kg⁻¹ masy ciała. Brak jest efektów ubocznych dla ludzi po jego spożyciu w dopuszczalnych dawkach, czasem występują delikatne alergie.

E211 – **benzoesan sodu (C₇H₅NaO₂)** – jest to konserwant otrzymywany syntetycznie z toluenu. Benzoesan sodu jest to organiczny związek chemiczny – sól sodowa kwasu benzoesowego, stosowana jako konserwant żywności (Nawrot, 2005; Statham 2006). Ma właściwości bakteriostatyczne i fungistatyczne, hamuje rozwój drożdży, pleśni, bakterii masłowych, octowych oraz w mniejszym stopniu mlekowych. Jego aktywność zwiększa obecność dwutlenku siarki, dwutlenku węgla, soli kuchennej, cukru spożywczego, kwasu sorbinowego (lub jego soli). Występuje w postaci anionu benzoesanowego w owocach, szczególnie w jagodach oraz żurawinie. Spotykany również w grzybach, cynamonie, goździkach i niektórych produktach mlecznych (jako efekt fermentacji bakteryjnej). Stosowany jest przeciwko drożdżom i bakteriom w kwaśnych produktach, nie jest skuteczny przeciwko grzybom i w produktach z pH powyżej 5 (lekko kwaśne lub obojętne). Dopuszczalna dawka w ciągu doby wynosi do 5 mg·kg⁻¹ masy ciała. Brak efektów ubocznych, sporadycznie lekkie objawy alergii.

Benzoesan sodu jest szeroko stosowany w przemyśle spożywczym jako środek do konserwacji żywności. Pełni również rolę solubilizatora (pośrednik rozpuszczalnika) np. w połączeniu z kofeiną w preparacie *Coffeini et Natriibenzoas*.

Stosuje się go do konserwacji, między innymi (Rozporządzenie Rady Ministrów 2004):

- przetworów owocowych (dopuszczalna zawartość: 0,5 g·kg⁻¹ produktu),
- przetworów warzywnych, różnych sałatek (<1 g·kg⁻¹), koncentratu pomidorowego (1,5 g·kg⁻¹ – dotyczy półproduktu),
- konserw rybnych, ryb (<1 g·kg⁻¹), krewetek gotowanych (<2 g·kg⁻¹),
- napojów gazowanych (<0,15 g·l⁻¹),
- margaryny.

E212 – **benzoesan potasu (C₇H₅KO₂)** – do celów przemysłowych produkowany jest z toluenu. W stanie naturalnym znajduje się w owocach takich jak: jagoda, bądź żurawina. Oprócz owoców, występuje w grzybach, cynamonie, goździkach i niektórych produktach mlecznych (jako efekt fermentacji bakteryjnej). Jest to środek konserwujący używany przeciwko drożdżom, jak i bakteriom w kwaśnych produktach, nie jest skuteczny przeciw grzybom oraz w produktach o pH powyżej 5 (lekko kwaśne lub neutralne). Dopuszczalne dzienne spożycie wynosi do 5 mg·kg⁻¹ masy ciała. Nie powoduje skutków ubocznych, czasem zdarzają się alergie po jego spożyciu. Benzoesan potasu używany jest jako konserwant do dżemów, produktów do smarowania pieczywa, produktów z chili oraz wiśni pokrytych lukrem. Poza przemysłem spożywczym stosuje się go jako dodatek do niektórych kosmetyków (Statham 2006).

Jest dopuszczony do użytku w Kanadzie, Unii Europejskiej i Stanach Zjednoczonych.

E213 – **benzoesan wapnia (C₁₄H₁₀CaO₄)** – występuje w większości owoców, szczególnie w jagodach i żurawinie, znajduje się również w grzybach, cynamonie, goździkach i niektórych produktach mlecznych. W przemyśle produkowany jest z toluenu, a następnie estryfikowany. Jest to środek konserwujący stosowany przeciwko

drożdżom i bakteriom w kwaśnych produktach, nie jest skuteczny przeciwko grzybom i w produktach z pH powyżej 5 (lekko kwaśne lub obojętne). Wysokie stężenia E213 prowadzą do kwaśnego smaku produktów, co ogranicza jego zastosowanie. Dopuszczalne dzienne spożycie ustalono do $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. W wyniku spożycia E213 w organizmie może zostać uwolniona histamina, natomiast stosowany w kosmetyce może uczulać. Benzoesan wapnia stosuje się jako konserwant do warzonych napojów bezalkoholowych, soków owocowych, gum do żucia, bezmlecznych dipów, lodów oraz margaryny (Statham 2006).

E214 – para-hydroksybenzoesanetylu, etyloparaben, Ripagin A, Sorbol A ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}$) – podobnie jak benzoesan wapnia występuje w większości owoców, szczególnie w jagodach i żurawinie. Również znajduje się w grzybach, cynamonie, goździkach i niektórych produktach mlecznych. Jest to środek konserwujący stosowany przeciwko drożdżom i bakteriom w kwaśnych produktach. Nie są skuteczne przeciwko grzybom i w produktach z pH powyżej 5 (lekko kwaśne lub obojętne). Wysokie stężenia prowadzą do kwaśnego smaku produktów, co ogranicza jego zastosowanie. Dopuszczalne dzienne spożycie ustalono do $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała.

Estry kwasu benzoesowego są używane w szerokim spektrum produktów żywnościowych i kosmetykach. Dopuszczalne dzienne spożycie wynosi do $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Brak jest efektów ubocznych w stosowanym stężeniu w żywności. U niektórych osób estry kwasu benzoesowego mogą uwalniać histaminę i w ten sposób być przyczyną pseudo-alergiczných reakcji. Obecność E214 w kosmetykach może wywoływać reakcje alergiczne, które nie są związane z żywnością. Kwas benzoesowy i benzoesany mogą być spożywane przez wegan i wegetarian.

E215 – sól sodowa p-hydroksybenzoesanu etylu ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$) – ma zastosowanie w żywności np. jako żelowe powłoki przetworów mięsnych (parzonych, peklowanych lub suszonych); pasztetach, produktach mięsnych poddanych obróbce cieplnej, snek-sach zbożowych i ziemniaczanych, orzechach w polewach, wyrobach cukierniczych (z wyjątkiem czekoladowych). U osób wrażliwych może wywołać: astmę, drętwienie jamy ustnej, pokrzywkę, podrażnienia żołądka. Unikać go powinny osoby uczulone na aspirynę. Dopuszczalne dzienne spożycie wynosi do $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała.

E216 – propyloparaben, Nipasol, Sorbol P ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$) – występuje w większości owoców, szczególnie w jagodach i żurawinie. Również znajduje się w grzybach, cynamonie, goździkach i niektórych produktach mlecznych. Na skalę przemysłową produkowany jest z toluenu, a następnie estryfikowany. Jest to środek konserwujący stosowany przeciwko drożdżom i bakteriom w kwaśnych produktach. Są nieskuteczne przeciwko grzybom i w produktach z pH powyżej 5 (lekko kwaśne lub obojętne). Wysokie stężenia prowadzą do kwaśnego smaku produktów, co ogranicza ich zastosowanie. Dopuszczalne dzienne spożycie ustalono do $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała.

Jest to substancja konserwująca, która uniemożliwia rozwój i przetrwanie mikroorganizmów w czasie przechowywania produktu. Chroni również kosmetyki przed zakażeniem bakteryjnym. W kosmetykach dozwolony jest w ograniczonym stężeniu. Jego dopuszczalne maksymalne stężenie w gotowym produkcie to 0,4% w przeliczeniu na

kwasy hydroksybenzoesowe dla pojedynczego estru i 0,8% w przeliczeniu na kwas hydroksybenzoesowy dla mieszaniny estrów.

Propyloparaben jest jednym z najlepiej przebadanych konserwantów stosowanych zarówno w kosmetykach, żywności, jak i lekach, co potwierdzają najnowsze wyniki badań zatwierdzone przez Komisję Europejską. Informacje dotyczące bezpieczeństwa substancji można znaleźć również na stronie internetowej Komisji Europejskiej oraz Amerykańskiej Agencji FDA (ang. Food and Drug Administration).

E217 – Sól sodowa para-hydroksybenzoesanu propylu – występuje w większości owoców, szczególnie w jagodach i żurawinie. Również znajduje się w grzybach, cynamonie, goździkach i niektórych produktach mlecznych. W przemyśle jednak produkowany jest z toluenu, a następnie estryfikowany. Jest to środek konserwujący stosowany przeciwko drożdżom i bakteriom w kwaśnych produktach. Nie jest skuteczny przeciwko grzybom i w produktach z pH powyżej 5 (lekko kwaśne lub obojętne). Wysokie stężenia prowadzą do kwaśnego smaku produktów, co ogranicza jego zastosowanie. Dopuszczalne dzienne spożycie ustalono do $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała.

E218 – para-hydroksybenzoesan metylu, Metyl oparaben, Nipagine M, Tego-sept M ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_2\text{S}$) – występuje w większości owoców, szczególnie w jagodach i żurawinie. Również znajduje się w grzybach, cynamonie, goździkach i niektórych produktach mlecznych. W przemyśle jednak produkowany jest z toluenu, a następnie estryfikowany. Jest to środek konserwujący stosowany przeciwko drożdżom i bakteriom w kwaśnych produktach. Nie są skuteczne przeciwko grzybom i w produktach z pH powyżej 5 (lekko kwaśne lub obojętne). Wysokie stężenia prowadzą do kwaśnego smaku produktów, co ogranicza ich zastosowanie. Dopuszczalne dzienne spożycie ustalono do $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała.

E219 – sól sodowa para-hydroksybenzoesanu metylu – występuje w większości owoców, szczególnie w jagodach i żurawinie. Również znajduje się w grzybach, cynamonie, goździkach i niektórych produktach mlecznych. W przemyśle jednak produkowany jest z toluenu, a następnie estryfikowany. Jest to środek konserwujący stosowany przeciwko drożdżom i bakteriom w kwaśnych produktach. Nie jest skuteczny przeciwko grzybom i w produktach z pH powyżej 5 (lekko kwaśne lub obojętne). Wysokie stężenia prowadzą do kwaśnego smaku produktów, co ogranicza jego zastosowanie. Dopuszczalne dzienne spożycie ustalono do $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała.

E220 – dwutlenek siarki (SO_2) – jest to syntetyczny środek konserwujący i chroniący przed rozwojem bakterii, drożdży czy pleśni. Powstaje w wyniku spalania siarki. Zapobiega enzymatycznemu i bakteryjnemu rozkładowi produktów. Jest najbardziej efektywny w kwaśnych lub lekko kwaśnych produktach a nieskuteczny w produktach o pH neutralnym. Stosuje się go do soków owocowych, koncentratów i suszonych owoców. Dwutlenek siarki działa także jak środek utleniający z efektem bielącym. W związku z tym używany jest jako środek bielący w mące, a także w białym winie, gdyż stabilizuje witaminę C i zapobiega jego przebarwieniom. Dozwolona ilość do spożycia w ciągu dnia wynosi do $0,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Na skutek utlenienia może obniżyć zawartość witamin w produktach. Rozkładany jest w wątrobie do nieszkodli-

wych siarczanów i wydalany wraz z moczem. U osób cierpiących na astmę może powodować problemy w oddychaniu.

Dwutlenek siarki jest często wykorzystywany m.in. przez producentów suszonych owoców i warzyw. Proces odbywa się w specjalnych, szczelnych komorach, w których rozstawione są tace lub sita. Produkty poddane siarkowaniu gazowemu charakteryzuje jaśniejsza, atrakcyjniejsza barwa, a szczególnie widać to na przykładzie suszonych moreli – te bez dodatku chemikaliów są bardziej brązowe.

Dodatek siarki występuje również w bakaliach (zwłaszcza rodzynekach) i sokach warzywno-owocowych. Stosuje się go masowo w przemyśle winiarskim, ponieważ zapobiega rozwojowi bakterii kwasu octowego i innych szkodliwych drobnoustrojów, nie niszcząc jednocześnie drożdży winnych. Pozwala dłużej zachować aromat i kolor trunku, a najwięcej tego związku zawierają wina słodkie, najmniej – wytrawne czerwone.

Niewielka ilość tego związku nie jest toksyczna. W wysokich stężeniach (powyżej tych używanych w żywności) może powodować zaburzenia układu trawiennego. Przedawkowanie konserwowanych nim owoców suszonych czy bakalii może wywoływać nudności, wymioty i bóle głowy. Związki siarki są szczególnie niebezpieczne dla astmatyków, ponieważ mogą wywoływać bardzo silne reakcje uczuleniowe, np. problemy z oddychaniem. Nieprzypadkowo zostały niedawno umieszczone na liście składników alergizujących, opublikowanej przez Brytyjski Urząd Standardów Żywności. Dwutlenek siarki i jego pochodne potraktowano tam jako silny alergen – podobnie jak orzeszki ziemne, orzechy laskowe czy skorupiaki. Nadmiar dwutlenku siarki w spożywanych produktach może obniżać ciśnienie tętnicze, a także wywoływać zapalenie oskrzeli (<https://hipokrates2012...>). Związek niszczy również witaminy, zwłaszcza witaminy: A (niezbędna w procesie widzenia, wzmacnia układ odpornościowy, zapewnia zdrowy wygląd skóry, włosów i paznokci), B₁ (uczestniczy w procesie spalania tłuszczów, wspomaga pracę układu sercowo-naczyniowego i produkcję choline, odpowiedzialnej za dobry nastrój) oraz B₁₂ (poprawia samopoczucie, zwiększa odporność na stres, a także pomaga w prawidłowym funkcjonowaniu mózgu). Witaminy z grupy B są niezbędne do prawidłowego rozwoju systemu nerwowego płodu.

Dwutlenek siarki może też blokować przyswajanie kwasu foliowego, który zapewnia prawidłowy przebieg procesów metabolicznych, uczestniczy w powstawaniu czerwonych krwinek, a także usprawnia funkcjonowanie układu pokarmowego. Unia Europejska uruchomiła projekt, którego celem jest opracowanie nowych technik, które zastąpią kontrowersyjny związek. W zastąpieniu tego związku pod uwagę bierze się wykorzystanie ekstraktów roślinnych o wysokich właściwościach przeciwutleniających i przeciwdrobnoustrojowych, a także opracowanie metod przetwarzania i pakowania w atmosferze o obniżonej zawartości tlenu (Rozp. Komisji UE, 2014; Sowiński, 2014; <http://www.era-zdrowia...>)

E221 – **siarczyn sodu (Na₂SO₃)** – ma postać proszku o białej barwie, w środowisku kwaśnym tworzy kwas siarkawy, który jest środkiem konserwującym. Używany jest zarówno jako konserwant, utleniacz jak i środek bielący, by zapobiegać rozkładowi tkanek i przebarwieniom. Zabrania się stosować go w produktach mięsnych, ponieważ

może maskować rozkład bakteryjny, charakteryzujący się przebarwieniami. Używany także jako polepszacz do chleba, który poprzez dogłębne działanie poprawia zdolność ugniatania chleba. Występuje w żółtku jaja kurzego, sałatkach, piwie, chlebie, a także w karmelu. Ilość, jaka jest dozwolona do spożycia w ciągu dnia wynosi do $0,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Może obniżać zawartość witamin w produktach na skutek utlenienia. Jest on rozkładany w wątrobie do nieszkodliwych siarczanów i wydalany z moczem. W połączeniu z alkoholem wzmacnia symptomy „kaca”. Osoby, u których występuje brak tolerancji w stosunku do naturalnych siarczynów powinny także unikać dodatku siarczynów (E221 - 228).

E222 – **wodorosiarczyn sodu (NaHSO_3)** – podobnie jak siarczyn sodu, ma postać proszku o białej barwie. W warunkach kwaśnych tworzy kwas siarkawy, który działa jako środek konserwujący. Używany jako konserwant w niektórych produktach, a także jako środek bielenia. Wykorzystuje się go przy produkcji cebuli konserwowej, napojów alkoholowych, produktów mlecznych, soków owocowych, przecierów owocowych i warzywnych, dżemów, galaretek, suszonych owoców, żelatyny, cukru, wina, piwa, chrzanu, musztardy. Dozwolona ilość do spożycia w ciągu dnia wynosi do $0,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Może obniżyć zawartość witamin w produktach na skutek utlenienia. Jest on rozkładany w wątrobie do nieszkodliwych siarczanów i wydalany z moczem. Wodorosiarczyn sodu jest umiarkowanie szkodliwy dla zdrowia. Ogrzewany rozkłada się wydzielając szkodliwy dwutlenek siarki (SO_2). Wdychany powoduje podrażnienie dróg oddechowych, kaszel i duszności. W przypadku spożycia powoduje pieczenie w przełyku i jamie ustnej.

E223 – **pirosiarczyn sodu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)** – podobnie jak siarczyn sodu ma taką samą postać, barwę, działanie i w dużym zakresie zastosowanie. Używany jest przy produkcji cebuli marynowanej, napoi alkoholowych, pieczywa, soków owocowych, produktów ziemniaczanych itd. Dozwolona ilość do spożycia w ciągu dnia jest poniżej wartości $0,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Działa hamująco na rozwój pleśni i bakterii, słabiej na drożdże.

Silne działanie redukujące E223, powoduje wybielanie i hamuje brązowienie obieranych i krojonych owoców i warzyw. Stosowany w szerokim zakresie do utrwalania owoców, warzyw, ich soków, syropów i przetworów, herbatników, wyrobów ciastkarskich i cukierniczych, sosów, musztardy, substytutów białkowych mięsa, burgerów, ryb i owoców morza, octu, piwa, wina oraz napojów bezalkoholowych. Najczęstsze skutki stosowania lub przedawkowania mogą być przyczyną zagrażających życiu ataków astmy oraz mogą wywoływać katar sienny, chroniczną pokrzywkę i atopowe zapalenie skóry. Może też powodować bóle głowy, podrażnienie układu pokarmowego i mdłości. W następujących rodzajach produktów stwierdzono występowanie pirosiarczanu sodu: winogrona stołowe, świeże owoce liczi, borówka amerykańska (*Vaccinium corymbosum*), pieczywo, galaretki, polewy (syropy do naleśników, aromatyzowane syropy do koktajli mlecznych i lodów spożywczych), suche herbatniki, wyroby ciastkarskie i cukiernicze, koncentrat pomidorowy, ziemniaki obrane, pulpa cebuli, czosnku i szalotek, pulpa chrzanu, warzywa mrożone białe – w tym grzyby i białe nasiona roślin strączkowych, ziemniaki mrożone i głęboko mrożone, suszone grzyby,

suszone orzechy kokosowe (np. wiórki kokosowe), suszony imbir, suszone pomidory, suszone owoce i orzechy w łupinach, białe warzywa konserwowe w puszkach i słoikach, cytryny w plastrach w opakowaniach szklanych, czereśnie o białym miąższu w opakowaniach szklanych, mostarda di frutta, całe ziarna sago i kasza jęczmienna perłowa, ocet, burgery, piwo, wino, miód pitny, dżemy, galaretki, marmolady, owoce kandyzowane, świeże, gotowane, mrożone i głęboko mrożone głowonogi i skorupiaki, cynamon, musztarda, zagęszczony sok winogronowy przeznaczony do domowego wyrobu wina, orzechy marynowane (General Standard For Food, 2014).

E224 – **pirosiarczyn potasu ($K_2S_2O_5$)** – podobnie jak siarczyn sodu ma postać proszku o barwie białej, dobrze rozpuszczalny w wodzie, reagując z tlenem tworzy siarczan potasu. W środowisku kwaśnym tworzy kwas siarkawy, który jest środkiem konserwującym. Używany jako konserwant owoców i produktów owocowych, wina, miódów pitnych, surowych soków, napojów fermentowanych owocowych, owoców i warzyw suszonych, pulp, przecierów owocowych i warzywnych, chrzanu tartego, musztardy, syropów glukozowych i innych, a także jako środek bielący. Działa hamująco na rozwój pleśni i bakterii, słabiej na drożdże dzięki czemu jest stosowany w domowym winiarstwie do stabilizacji moszczów. Zawiera go cebula marynowana, wino, marynowane owoce, skorupiaki. Dopuszczalne dzienne spożycie nie powinno przekraczać $0,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Może obniżyć zawartość witamin w produktach na skutek utlenienia. Jest on rozkładany w wątrobie do nieszkodliwych siarczanów i wydalany z moczem. Łagodzi skutki „kaca”.

Dzięki działaniu redukującemu hamuje brązowienie enzymatyczne i nieenzymatyczne, powstrzymuje procesy utleniania żelaza, w winach wiąże aldehyd octowy.

Pirosiarczyn potasu powinien być przechowywany w chłodnym, suchym miejscu i zabezpieczony przed dostępem dzieci, w szczelnych opakowaniach. Produkt jest trwały, nie posiada daty ważności. Używany do konserwacji moszczu z owoców, w celu zapobiegania rozwojowi dzikich drożdży, bakterii oraz drobnoustrojów, które mogą mieć negatywny wpływ na smak wina, należy dodać pirosiarczyn potasu wymieszany w niewielkiej ilości moszczu. Dawkowanie w przypadku stabilizacji moszczu wynosi od 5 do 8 g na 100 litrów w zależności od stanu owoców.

Po zakończeniu fermentacji młodego wina służy do stabilizacji zawartości alkoholu, najczęściej po pierwszym odciągu, jeżeli chcemy zatrzymać dalszą fermentację to należy dodać 6-10 g pirosiarczynu na 100 litrów wina. Dzięki stabilizacji można otrzymać lekkie wina półsłodkie lub półwytrawne, w przeciwnym wypadku całość cukru zostanie przerobiona na alkohol i otrzyma się wino mocne. U win lekkich, przed rozlaniem go do butelek zaleca się jeszcze dodatkowe siarkowanie. Czynność ta stabilizuje mikrobiologicznie wino oraz dodatkowo je konserwuje. Dawkowanie wynosi 6-10 g pirosiarczynu na 100 litrów wina.

Środek ten bardzo dobrze nadaje się do dezynfekcji sprzętu winiarskiego. Do odkażania należy przygotować roztwór wodny o stężeniu około 2-3%. Tak przygotowanym roztworem można dezynfekować większość sprzętów wykorzystywanych w domowym winiarstwie np.: butle, butelki, korki, korki do butli, wężyki do odciągu wina. W przypadku gąsiorów, należy wlać do środka niewielką ilość roztworu wodnego pirosiarczy-

nu potasu, dobrze przemyć wewnętrzne ścianki i pozostawić balon na kilka minut zamknięty ponieważ właściwości odkażające mają opary siarki.

Pirosiarczyn potasu jest silnie toksyczny, a dopuszczalne dzienne spożycie wynosi nie więcej niż 0,7 mg na kilogram masy ciała, w przypadku dzieci dawka jest o około połowę mniejsza. Nie należy wdychać oparów, gdyż również są silnie toksyczne, mogą powodować zawroty głowy i mdłości. Dlatego wszelkiego rodzaju zabiegi z użyciem pirosiarczynu powinny być przeprowadzane w dobrze wentylowanym pomieszczeniu. W przypadku spożycia należy natychmiast udać się do szpitala, środek powoduje bowiem poparzenia przełyku oraz żołądka. W przypadku kontaktu ze skórą, miejsce należy obficie spłukać bieżącą wodą.

E225 – **siarczyn potasu (K_2SO_3)** – ma postać proszku barwy białej. Używany jako konserwant, ale także jako środek bielący w produkcji cukru. Używany w produkcji karmelu-amoniakalno-siarczynowego (E150d). Dodaje się go głównie do piwa. Dopuszczalna ilość do spożycia w ciągu dnia wynosi do $0,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Może obniżyć zawartość witamin w produktach na skutek utlenienia. Jest on rozkładany w wątrobie do nieszkodliwych siarczanów i wydalany z moczem.

E226 – **siarczyn wapnia ($CaSO_4$)** – jest to biały, nietrwały proszek. W warunkach kwaśnych tworzy kwas siarkawy, który działa jako środek konserwujący. Używany jako konserwant, ale też jako środek bielący w produkcji cukru. Zwiększa zwartość (jedność, spoistość, zwięzłość) warzyw w puszkach (z powodu zawartości wapnia). Używany do jabłecznika, cukru, soków owocowych itd. Dopuszczalne dzienne spożycie ustalono do $0,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Może obniżyć zawartość witamin w produktach na skutek utlenienia. Jest on rozkładany w wątrobie do nieszkodliwych siarczanów i wydalany wraz z moczem.

E227 – **wodorosiarczyn wapnia ($Ca(HSO_3)_2$)** – ma postać płynną w kolorze zielonkawym, który w warunkach kwaśnych tworzy kwas siarkawy, działa jako środek konserwujący głównie w produkcji piwa. Zwiększa zwartość warzyw w puszkach (z powodu zawartości wapnia) w przemyśle spożywczym wykorzystywany jest przy bieleniu cukru, produkcji warzyw i owoców konserwowych. Dopuszczalne dzienne spożycie ustalono do $0,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Jest on rozkładany w wątrobie do nieszkodliwych siarczanów i wydalany z moczem. Siarczyn wapnia może utleniać witaminy w produktach, do których został dodany, przez co zmniejsza ich ilość i dostępność dla organizmu człowieka. Może także wywoływać ataki astmy, podrażnienia żołądka i skóry.

E228 – **wodorosiarczan (IV) ($KHSO_3$) potasu, (kwaśny siarczyn potasu) ($KHSO_4$)** – ma postać proszku o białej barwie. Dopuszczalne dzienne spożycie ustalono do $0,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Jest on rozkładany w wątrobie do nieszkodliwych siarczanów i wydalany z moczem.

Stosowany jest jako przeciwutleniacz i konserwant do wina i wielu innych produktów spożywczych, takich jak: skrobia, tapioka, ziarna, suszone produkty ziemniaczane, warzywa, suszone owoce, orzechy, mięso i ryby.

E230 – **Difenyl, Bifenyl, Diphenyl ($C_{12}H_{10}$)** – jest to konserwant produkowany syntetycznie z benzenu. Występuje w postaci białego, nierozpuszczalnego w wodzie

proszku stosowanego przede wszystkim przeciwko rozwojowi grzybów z rodzaju *Penicillium*, występujących na owocach cytrusowych. Używany do dezynfekcji pojemników oraz impregnacji opakowań, w które zawijane są owoce cytrusowe. Czasami owoce zanurzane są w roztworze difenylu, który powoli wnikając przez skórę może być obecny w owocach. Dopuszczalne dzienne spożycie do $0,05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Jest on wydalany bez efektów ubocznych przez nerki, w niezmienionej postaci. Osoby, które mają styczność z dużą ilością owoców cytrusowych np. przy transporcie mogą być wrażliwe na jego działanie. Kontakt może wywołać alergię, podrażnienie oczu i nosa, wymioty oraz depresję. E230 może być toksyczny dla układu oddechowego, krwionośnego i nerwowego, a także wątroby i nerek. Wycofany z użycia jako dodatek do żywności.

E231 – **Fenyllofenol, Dowicide ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$)** – jest uzyskanym syntetycznie konserwantem produkowanym z eteru fenylu. Ma postać białego, nierozpuszczalnego w wodzie proszku. Stosowany jest przede wszystkim przeciwko rozwojowi grzybów z rodzaju *Penicillium* występujących na owocach cytrusowych, jabłkach i gruszkach. Powoli wnika przez skórę i może być obecny w owocach. Dopuszczalne dzienne spożycie wynosi do $0,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Spożycie go nie powoduje efektów ubocznych. E231 jest wydalany przez nerki w niezmienionej postaci. Nie zaleca się do stosowania w diecie dla dzieci.

E232 – **Fenilo-fenolan sodu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NaO}$)** – jest to związek otrzymywany syntetycznie z eteru fenylu. Podobnie jak E231 ma postać proszku o białej barwie, stosowany przede wszystkim przeciwko rozwojowi grzybów z rodzaju *Penicillium* na owocach cytrusowych, jabłkach i gruszkach. Jest on łatwo rozpuszczalny w wodzie, i dlatego stosowany jest do spryskiwania lub zanurzania w nim owoców. Powoli wnika przez skórę i może być obecny w owocach. Dopuszczalne dzienne spożycie wynosi do $0,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Jest on usuwany z owoców poprzez ich mycie. Skonsumowane resztki wydalone są bez efektów ubocznych przez nerki w niezmienionej postaci. Zaleca się eliminowanie go z diety dla dzieci.

E233 – **Thiabendazol, MK-360, Omnizole, Bovizole, Eprofil, Equizole, Tecto ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$)** – jest to związek organiczny chemiczny, środek grzybobójczy, pochodna benzimidazolu i tiazolu. Wykorzystywany do ochrony owoców przed grzybami (fungicydy) i pasożytami. Stosuje się go jedynie powierzchniowo, najczęściej przez spryskanie albo zanurzenie owoców w jego wodnym roztworze. Używa się go do zabezpieczania bananów, pomarańczy i innych owoców. Dopuszczalna dzienna dawka wynosi do $0,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Ulega hydrolizie w wątrobie i jest wydalany przez nerki. Nie zauważono żadnych efektów ubocznych przy dopuszczalnej dziennej dawce.

E234 – **nizyna (antybiotyk) ($\text{C}_{143}\text{H}_{230}\text{N}_{42}\text{O}_{37}\text{S}_7$)** – jest to polipeptyd, antybiotyk wytwarzany przez bakterie *Lactococcus lactisi* *Streptococcus lactis*, który zwykle wykorzystywany jest w produkcji sera (zapobiega fermentacji masłowej). Nizyna występuje w postaci krystalicznej, a jej rozpuszczalność w wodzie jest uzależniona od odczynu środowiska – im bardziej kwaśne środowisko, tym lepsza rozpuszczalność. Używana jest jako środek ochronny przeciwko gram-dodatnim bakteriom, psującym żywność. Można ją znaleźć w serze, śmietance, owocach w puszcze, itp. Maksymalna dopusz-

czalna dawka nizyny do serów Mascarpone i Clottedcream wynosi $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, a do serów dojrzewających i topionych – $12,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Dopuszczalne codzienne spożycie wynosi do $33000 \text{ jednostek} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Przez organizm człowieka jest traktowana jak białko i przyswajana przez jelito cienkie. Nizyna jako policykliczny peptyd składa się z 34 aminokwasów, wytwarzana jest w procesie fermentacji przez bakterie kwasu mlekowego *Lactococcus lactis*. Zalicza się ją do bakteriocyn, gdyż jest antybiotykiem, nie jest jednak stosowana jako lek (Shang-Te D Hsu, i in., 2004; Fernández i in., 2008).

Wrażliwość nizyny na działanie wysokiej temperatury, podobnie jak rozpuszczalność, jest uzależniona od kwasowości środowiska. Jest ona odporna na ogrzewanie w środowisku kwaśnym, natomiast w $\text{pH} > 7$, traci swoją aktywność (Brzozowska, 2004; Hajduk 2010).

Nizyna działa wyłącznie na bakterie gram-dodatnie, takie jak na przykład bakterie z rodzajów *Bacillus*, *Clostridium*, *Lactobacillus* oraz niektóre bakterie z grupy *coli*. Powoduje rozkład błony komórkowej form wegetatywnych bakterii. Nie niszczy przetrwalników (opóźnia tylko ich rozwój). Nie jest skuteczna w przypadku bakterii gram-ujemnych, ponieważ wytwarzają one nizynazę – enzym rozkładający nizynę. Stwierdzono, że leczy ona zakażenia wywołane przez bakterie odporne na antybiotyki.

E235 – pimarycyna ($\text{C}_{33}\text{H}_{47}\text{NO}_{13}$) – jest to antybiotyk produkowany przez bakterie *Streptomyces natalensis* i *Streptomyces chattanoogensis*. Używany jako konserwant, głównie przeciw grzybom. Występuje w serze, wyrobach mięsnych na powierzchni zewnętrznej, itp. Ilość E235, jaką można spożyć w ciągu doby nie powinna przekraczać $0,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Jest metabolizowana przez wątrobę i wydalana z organizmu. Nie stwierdzono efektów ubocznych w stosowanych stężeniach. Duże dawki mogą spowodować nudności, wymioty, brak łaknienia. Może też powodować podrażnienie skóry.

E237 – mrówczan sodu, sól sodowa kwasu mrówkowego (CHNaO_2) – jest to syntetyczny związek produkowany w przemyśle z wodorotlenku sodu i tlenku węgla. Naturalnie występuje w postaci kwasu mrówkowego. Stosowany jest jako środek ochronny przeciwko mikroorganizmom do soków owocowych, napoi bezalkoholowych, marynowanych warzyw itp. Ilość jaką możemy spożyć w ciągu doby nie powinna przekraczać $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. E 237 jest metabolizowany przez wątrobę i wydalan z organizmu. Wysokie jego stężenie ma właściwości moczopędne. Nie stwierdzono efektów ubocznych dla dopuszczalnych ilości spożycia mrówczanu sodu.

E238 – mrówczan wapnia, sól wapniowa kwasu mrówkowego ($\text{CaC}_2\text{H}_2\text{O}_4$) – jest to syntetyczny związek produkowany z wodorotlenku sodu i tlenku węgla. Naturalnie występuje w postaci kwasu mrówkowego (patrz E-236). Stosowany jest jako środek ochronny przeciw mikroorganizmom. Produktami konserwowanymi z użyciem E238 są soki owocowe, napoje bezalkoholowe, warzywa konserwowe, itp. Dopuszczalne codzienne jego spożycie wynosi do $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Jest metabolizowany przez wątrobę i wydalan z organizmu. Wysokie stężenie E238 ma właściwości moczopędne.

E239 – Heksametylenotetraamina, Urotropina, Heksamina, Metylenoamina ($C_6H_{12}N_4$) – jest to syntetyczny związek produkowany z formaldehydu i amoniaku. Stosowany jest jako środek ochronny przeciw grzybom. Występuje w kawiorze, serach, śledziach, marynowanych rybach. Dopuszczalne dzienne spożycie wynosi do $0,15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Metabolizowana jest przez wątrobę i wydalana z organizmu. Wysokie stężenia powodują znaczne efekty uboczne, ale nie są one nigdy osiągane w produktach żywnościowych ze względu na nadawany im smak.

E249 – Formaldehyd, Metanal, Formalina (CH_2O) – jest to syntetyczny związek otrzymywany z metanolu, w sposób naturalny powstaje również podczas wędzenia lub ogrzewania żywności bogatej w białko. Formaldehyd jest gazem stosowanym jako konserwant przeciwko bakteriom. Nie jest stosowany do żywności, ale jako środek do dezynfekcji opakowań, rur i naczyń w przemyśle spożywczym. Ma szerokie zastosowanie w przemyśle kosmetycznym. Dopuszczalne dzienne stosowanie tego związku jest ograniczone do $0,15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Jako gaz powoduje silne efekty uboczne.

E242 – Dimetylodwęglan – jest to konserwant wytwarzany chemicznie, a następnie stosowany w napojach bezalkoholowych. Jest to syntetycznie produkowana substancja konserwująca i dezynfekująca. Dimetylodwęglan jest także wykorzystywany jako inhibitor drożdży w winie. Stosowany jest do sterylizacji pojemników napełnianych napojami bezalkoholowymi, winami i koncentratami herbaty w płynie. Ulega rozkładowi, podczas którego wydzielają się śladowe ilości pestycydu.

Dimetylodwęglan dodawany do produktów spożywczych uznawany jest za środek nieszkodliwy. Stosuje się go do sterylizacji napojów na zimno. Ma on działanie grzybobójcze i bakteriobójcze i jest szczególnie użyteczny do celów ograniczania pasteryzacji. Jego stosowanie umożliwia skuteczną konserwację napojów bez zmieniania ich zapachu i smaku. Ograniczenie pasteryzacji jest ponadto bardziej opłacalne i przyjazne środowisku. Substancja ta jest obecnie dopuszczona do stosowania w kilku kategoriach napojów alkoholowych i bezalkoholowych.

Dimetylodwęglan był ostatnio oceniany przez Komitet Naukowy ds. Żywności w 2001 r. Nie ustalono dopuszczalnej dziennej dawki DMDC, ponieważ ulega on rozkładowi po rozpuszczeniu się w produkcie. Uznaje się, że substancja ta nie budzi obaw w zakresie toksykologii, ponieważ przy stosowaniu na poziomie $250 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ jest ona niestabilna i rozkłada się na substancje, pozostałości których uznawane są za nieszkodliwe. Oznacza to, że takie jego dawki nie stanowią zagrożenia dla zdrowia. Właściwe jest zatem zezwolenie na stosowanie dimetylodwęglanu do konserwacji wszystkich produktów należących do kategorii „Inne napoje alkoholowe, w tym mieszanki napojów alkoholowych z bezalkoholowymi i napoje alkoholowe o zawartości alkoholu poniżej 15%” (Rozporządzenie Komisji UE 2012).

E249, E250, E251, E252 – Azotyn potasu (KNO_2), sodu ($NaNO_2$) oraz azotan sodu ($NaNO_3$) i potasu (KNO_3) – są to naturalnie występujące minerały, które mogą być wydobywane metodą kopalnianą, lub też wytwarzany chemicznie z azotanu potasu. Białe proszki używane jako środki konserwujące przeciw *Clostridium botulinum* (bakterii wywołującej botulizm, czyli zatrucie jadem kiełbasianym) w produktach mięsnych oraz rybnych. Dopuszczalne dzienne spożycie wynosi do $0,06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy

ciała. Azotyny są prekursorami (potencjalnie rakotwórczych) nitrozoamin, które są tworzone w żołądku z azotynów i białek. Przy wysokich stężeniach mogą reagować z hemoglobina. Środki te nie są dozwolone w produktach przeznaczonych dla dzieci poniżej jednego roku. Małe dzieci mają inny rodzaj hemoglobiny, który jest o wiele bardziej reaktywny w stosunku do azotynów niż normalna hemoglobina.

Azotyny (potasu E 249 i sodu E 250) i azotany (sodu E 251 i potasu E 252) są to środki używane w przemyśle spożywczym, głównie w przetwórstwie mięsa, jako substancje konserwujące, zapobiegające rozwojowi bakterii jadu kielbasianego (*Clostridium botulinum*). Jad kielbasiany jest jedną z najsilniej trujących substancji biologicznych, jakie znamy, dlatego zapobieganie takim zatruciom jest kluczową sprawą w produkcji żywności. Procesy termiczne, którym poddaje się przetwory mięsne, zabijają znajdujące się w nich bakterie, jednak nie niszczą przetrwalników. To zadanie spełniają właśnie związki azotu. Poza tym dodawanie ich do produktów mięsnych (tzw. peklowanie) powoduje nadanie im odpowiedniego smaku, zapachu i barwy.

Azotany nie wykazują aktywności antybakteryjnej. Po dodaniu ich do żywności, musi najpierw nastąpić przekształcenie ich do azotynów.

Szczególne niebezpieczeństwo stanowią związki pochodne azotynów i azotanów, mianowicie nitrozaminy. Powstają one w dużych ilościach przy ogrzewaniu pożywienia konserwowanego związkami azotu i mają bardzo silne działanie rakotwórcze. Z tego powodu nie należy podgrzewać konserwowanych wędlin, a te używane np. do grillowania nie powinny być peklowane. Ustalona przez Światową Organizację Zdrowia, maksymalna dawka azotynów, jaką człowiek może spożywać codziennie, przez całe życie, bez uszczerbku na zdrowiu (tzw. ADI – Acceptable Daily Intake) wynosi 0,1 mg na kilogram masy ciała. W przypadku azotanów wartość ta jest nieco większa i wynosi 5 mg·kg⁻¹ masy ciała na dzień. Spożycie związków azotu nie pozostaje bez wpływu na nasze zdrowie gdyż mogą one wywołać astmę, zapalenie nerek, bóle i zawroty głowy, problemy behawioralne. Poza wymienionymi nitrozaminami, zwiększającymi ryzyko wystąpienia nowotworu, same azotyny i azotany spożyte w zbyt dużych ilościach wykazują działania niekorzystne. Przedawkowanie może spowodować uszkodzenie hemoglobiny (białka przenoszącego tlen we krwi) i następujące niedotlenienie tkanek i organów (sinicę). Szczególnie narażone są na to niemowlęta i dzieci. Ich hemoglobina jest bardziej wrażliwa na działanie azotynów / azotanów.

Nieprawidłowe nawożenie, stosowane przy uprawie warzyw powoduje, że występują w nich w dużych ilościach azotany, podobnie jak w wodzie gruntowej zanieczyszczonej nawozami. Spożycie takich warzyw i wody powoduje magazynowanie azotanów w organizmie, gdzie przekształcane są w azotyny i wykazują szkodliwe działanie.

Przekształcanie azotany – azotyny następuje również w warzywach w czasie ich przechowywania, najprawdopodobniej w skutek działania mikroorganizmów. Świeże warzywa zawierają bardzo małe ilości azotynów (Dżugan i Pasternakiewicz, 2007; Rozporządzenie Komisji UE, 2011).

E251 i E252 – **azotan sodu (NaNO₃) i potasu (KNO₃)** – są obecne w prawie wszystkich warzywach. Jest to konserwant w formie białego proszku używany przeciwko utracie naturalnej barwy produktu. Występuje w serze, mięsie i wędlinach, pizzach

itp. Dopuszczalne dzienne spożycie wynosi do $3,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Azotany nie wywołują efektów ubocznych, jednakże mogą być one przekształcone w azotyny (E250) podczas ogrzewania lub też w żołądku.

E261 i E262 – **octan potasu** ($\text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2$) i **octan sodu** ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) – jest to naturalny kwas występujący w owocach, lecz przemysłowo wytwarzany w procesie fermentacji cukru, melasy, alkoholu lub w wyniku syntezy chemicznej aldehydu octowego. Dodatek ten stosowany jest jako konserwant oraz bufor m.in. w marynowanych śledziach i grzybach. Powinien być unikany przez osoby cierpiące na nietolerancję octu. Jego dzienne spożycie ograniczono do $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała.

E263 – **octan wapnia** ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4$) – jest to naturalny kwas obecny w większości owoców. W przemyśle otrzymywany syntetycznie podczas fermentacji bakteryjnej. Octany używane są jako środki konserwujące oraz jako bufony. Octan wapnia jest głównie używany przeciw niektórym organizmom tworzącym zarodniki w chlebie. Stosuje się je także do marynat, śledzi, grzybów. Brak skutków ubocznych ich stosowania, choć powinny go unikać osoby nietolerujące octu.

E280 – **kwas propionowy** ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$) – jest to syntetyczny lub fermentacyjny konserwant stosowany głównie przeciw grzybom. Z powodu intensywnego zapachu ma ograniczone zastosowanie. Często używany jest w pieczywie, mięsie, wędlinach, pizzach, by zapobiec rozkładowi bakteryjnemu. Dodawany jest do chleba paczkowanego krojonego i chleba żytniego oraz do wyrobów ciastkarskich. Maksymalna dawka $3000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Dodawany jest również do pasz zwierzęcych jako środek przeciwplesniowy.

Bakterie propionowe należące do rodzaju *Propionibacterium* wytwarzają kwas propionowy w fermentacji propionowej i mają zdolność rozkładu cukrów, błonnika i pektyn. Guma guar oraz pektyny są znacznie szybciej metabolizowane przez bakterie jelita grubego. Wytwarzany w tym procesie kwas propionowy i kwas masłowy, korzystnie oddziałuje na organizm człowieka. Kwas propionowy sprzyja hamowaniu syntezy cholesterolu, a kwas masłowy może być stymulatorem jelitowego systemu odpornościowego. Kwas propionowy jest wchłaniany do organizmu człowieka przez drogi oddechowe, skórę i przewód pokarmowy. Wdychane pary kwasu drażnią śluzówkę jamy ustnej, oczu, nosa, górnych dróg oddechowych. Działanie kwasu propionowego może spowodować łzawienie, nieżyt nosa, kaszel, bóle w klatce piersiowej, nieżyt żołądka. Kwas propionowy w kontakcie ze skórą powoduje oparzenia. Oparzenia oczu mogą doprowadzić do utraty wzroku bez możliwości wyleczenia.

E281, E282, E283 – **propinian sodu** ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_2$), **wapnia** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_4$), **potasu** ($\text{C}_3\text{H}_5\text{KO}_2$) – jest to syntetyczny konserwant powstający na drodze fermentacji. Propinian wapnia działa jako środek antyplesniowy stosowany przy produkcji pieczywa i ciastek z czekoladą. Jego spożycie nie jest ograniczane i nieznane są efekty uboczne. Charakteryzuje się łagodnym smakiem i zapachem jest szczególnie aktywny w stosunku do bakterii *Bacillus mesentericus* i laseczki siennej *Bacillus subtilis*. Działa w środowisku kwaśnym ($\text{pH} < 5,0$), aktywność traci w $\text{pH} > 6,0$. Zapobiega także rozwojowi pleśni. Propinian sodu jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie a słabo w etanolu. Jest bezpieczny dla środowiska i szybko ulega biodegradacji. Ma nieprzyjemny zapach,

więc można go stosować tylko w minimalnych ilościach. Krystalizuje w postaci monohydratu.

E284 – **kwask borowy (H_3BO_3)** i E285 – **tetraboran sodu (boraks) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)** – są to naturalne kwasy, przemysłowo wytwarzane z boru. Używany jest jako bufor utrzymujący stałą kwasowość w produktach, a także w multiwitaminowych jako źródło minerałów. Rzadko używany w żywności, lecz często w środkach farmaceutycznych. Jego dopuszczalne dzienne spożycie wynosi do $0,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Brak znanych efektów ubocznych powstałych przez konsumpcję produktu żywnościowego zawierającego ten składnik. W środkach farmaceutycznych stężenia są o wiele większe i mogą powodować różne efekty uboczne.

E296 – **kwask L-jabłkowy ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$)** – jest kwasem naturalnym, obecnym w większości owoców oraz w wielu warzywach. Przemysłowo wytwarzany poprzez syntezę chemiczną. Jest częścią metabolizmu każdej żywej komórki. Używany jako związek aromatyzujący oraz stabilizator koloru w sokach: jabłkowym i winogronowym, dżemach, galaretkach, marmoladach i innych podobnych owocowych produktach do smarowania, łącznie z produktami niskokalorycznymi, takimi jak słodzony przecier z kasztanów, słodziki stołowe w tabletkach, pakowane nieprzetworzone i obrane ziemniaki, owoce i warzywa w puszkach i opakowaniach szklanych, sok ananasowy, tradycyjne fińskie i szwedzkie syropy owocowe, w żywności przetworzonej na bazie zbóż oraz żywności dla dzieci (tylko w celu regulacji kwasowości). Brak jest efektów ubocznych przy stosowaniu w zalecanych dawkach.

E297 – **Kwas fumarowy ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$)** – jest kwasem naturalnie występującym w wielu owocach i warzywach. Przemysłowo uzyskiwany poprzez fermentację cukrów przy pomocy grzybów, lub też poprzez syntezę chemiczną. Jest częścią metabolizmu w każdej żywej komórce. Używany jako stabilizator strukturalny w szerokim zakresie produktów, a także jako źródło kwasu w proszku do pieczenia. Nie stwierdzono efektów ubocznych przy dopuszczalnych dawkach.

Przeciwutleniacze i synergenty

W wielu produktach, zwłaszcza podczas ich przechowywania, zachodzą reakcje chemiczne powodujące obniżenie jakości żywności. Szczególnie niebezpieczne są reakcje utleniania, podczas których mogą powstać związki powodujące zmiany smaku, zapachu i barwy środków żywnościowych. Przeciwutleniacze (*antyoksydanty*, *antyutleniacze*) to grupa związków chemicznych, które same występując w małych stężeniach (w porównaniu z substancją podlegającą utlenianiu), wstrzymują lub opóźniają proces utleniania tej substancji, przez co przedłużają czas trwałości żywności. W głównej mierze przeciwutleniacze to naturalne substancje roślinne, które wspierają naturalne mechanizmy obronne komórek człowieka, ale przeciwutleniaczami mogą być także jony metali przejściowych (manganu, cynku, seleniu).

Wiele tych substancji np. utleniania tłuszczów to związki szkodliwe dla zdrowia. W niektórych produktach występują naturalne przeciwutleniacze np. tokoferole w olejach roślinnych, związki flawonoidowe w wielu warzywach, owocach i przyprawach. Inne naturalne przeciwutleniacze to: lecytyna, fosfolipidy i niektóre sterole. Stosuje się

również syntetyczne substancje przeciwutleniające, dodawane bezpośrednio do żywności. Przeciwutleniacze dodawane są najczęściej do olejów, tłuszczów oraz produktów zawierających znaczne ilości tłuszczów np. masy orzechowej; stosowane są także w przypadku produktów o niskiej zawartości wody i zawierających mało tłuszczu np. w suszonych przetworach ziemniaczanych, gumie do żucia.

Antyoksydanty występują często w suplementach diety i są powszechnie uważane za środek prewencyjny w zapobieganiu liczny chorobom takim, jak: nowotwory, choroba niedokrwienna serca a nawet choroba wysokościowa. Choć wstępne badania sugerują, że przyjmowanie antyoksydantów ma korzystny wpływ na zdrowie człowieka, nowsze badania kliniczne wykazują brak wpływu na poprawę zdrowia, a niektóre z nich donoszą o ich szkodliwości (tab. 5).

Tabela 5. Przeciwutleniacze syntetyczne najczęściej stosowane w Polsce

Przeciwutleniacz	„E”	Zastosowanie
Kwas mlekowy	270	Do olejów jadalnych
Kwas askorbinowy i jego sole	300 – 302	Przetwory owocowe, warzywne i grzybowe, susze ziemniaczane, piwo, wino, mleko w proszku, peklowane mięso, wędliny
Naturalne tokoferole	306	Oleje rafinowane, margaryna, tłuszcze cukiernicze, piekarnicze i kuchenne, smalec, przetwory zbożowe (np. płatki śniadaniowe)
Syntetyczne tokoferole	307 -309	
Galusany	310 – 312	Tłuszcze zwierzęce, suche koncentraty zup, sosów, przetwory ziemniaczane, chrupki, masy marcepanowe i orzechowe, guma do żucia
Butylohydroksyanizol (BHA)	320	Płatki i susze ziemniaczane, smalec przeznaczony do magazynowania powyżej 1 roku, gumy do żucia
Kwas cytrynowy i jego sole	330 – 332	Margaryna

Źródło: Brzozowska, 2004

Dozwolone przeciwutleniacze stosowane w przemyśle spożywczym to:

E330 – kwas cytrynowy (regulator kwasowości i stabilizator) ($C_6H_8O_7$) – jest używany jako regulator kwasowości i przeciwutleniacz w produktach spożywczych, a także jako kwasowy środek myjący w różnych procesach czyszczących. Sole kwasu cytrynowego – cytryniany – stosowane są jako leki przy niedoborze określonego pierwiastka w organizmie.

E300 – kwas askorbinowy (witamina C; substancja klarująca, regulator kwasowości i stabilizator) ($C_6H_8O_6$) – jest przeciwutleniaczem stosowanym jako dodatek do żywności. W warunkach standardowych jest białym, krystalicznym ciałem stałym. Dobrze rozpuszcza się w wodzie a roztwór ma odczyn kwasowy. Kwas askorbinowy nie jest toksyczny, ale przyjmowany w nadmiarze (dawki powyżej 2 g na dobę) może wywoływać dolegliwości żołądka, nudności, biegunkę, wymioty, wysypkę skórą, a przy radykalnym zmniejszeniu dawki może także obniżać odporność. Zazwyczaj jednak jego nadmiar wydalany jest z organizmu wraz z moczem.

E301 – askorbinian sodu (regulator kwasowości i stabilizator) ($C_6H_7NaO_6$) – jest to sól sodowa kwasu askorbinowego, który występuje w większości owoców i warzyw. Na skalę produkcyjną syntetyzowany na drodze fermentacji glukozy przez bakterie, która poprzedza chemiczne utlenianie. Używany jako przeciwutleniacz oraz jako wzmacniacz smaku przy wypieku chleba. Zapobiega brązowieniu owoców, a także tworzeniu się nitrozoamin w mięsie. Kwas askorbinowy jest witaminą C, jednakże nie może być stosowany jako dodatek do żywności, kiedy ma oznaczenie E300. Może być dawkowany bez ograniczeń przez wszystkie grupy religijne, wegan i wegetarian. Przy koncentracji obecnej w żywności, nie odnotowano efektów ubocznych.

E302 – askorbinian wapnia pełni funkcję regulatora kwasowości i stabilizator (**$C_{12}H_{14}O_{12}Ca$**) – używany do nieprzetworzonych ryb, mięczaków i skorupiaków (w tym mrożonych i głęboko mrożonych), pakowanych wyrobów mięsnych ze świeżego mięsa mielonego, mrożonych i głęboko mrożonych nieprzetworzonych owoców i warzyw, owoców i warzyw w puszkach lub słoikach, schłodzonych nieprzetworzonych owoców i warzyw gotowych do spożycia oraz pakowanych nieprzetworzonych i obranych ziemniaków, chleba produkowanego wyłącznie z mąki pszennej, wody i drożdży lub zakwasu oraz soli, żywności przetworzonej na bazie zbóż oraz żywności dla dzieci (ale tylko w celu regulacji kwasowości), napojów, soków na bazie owoców i warzyw, herbatników, sucharków.

E304 – ester kwasu tłuszczowego (palmitynowego) i kwasu askorbinowego (stabilizatory) ($C_{22}H_{38}O_7$) – jest to związki chemiczne, które stanowią połączenie dwóch kwasów czyli kwasu tłuszczowego z kwasem askorbinowym. Posiada zapach lekko cytrusowy. Jest to związek słabo rozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalny w etanolu. Stearynian askorbylu ma postać proszku, który ma barwę białą lub żółtawą. Otrzymuje się go w wyniku estryfikacji kwasu stearynowego oraz kwasu askorbinowego. Stosowany przede wszystkim w: olejach i tłuszczach pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, mleku w proszku lub mleku zagęszczonym oraz w chlebie, który powstaje wyłącznie z takich składników jak: mąka pszenna, woda i drożdże lub zakwas, sól spożywcza. Dopuszczalne dzienne spożycie wynosi $1,25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Brak jest informacji dotyczących skutków ubocznych podczas spożywania dopuszczalnej ilości.

E306 – mieszanina tokoferoli ($C_{29}H_{50}O_2$) – jest to koncentrat witaminy E, która rozpuszcza się w tłuszczach. Znajduje się w olejach nieprzetworzonych, produktach zbożowych zawierających olej. Dużo witaminy E znajduje się w kielkach pszenicy, olejach roślinnych, orzechach, ziarnach słonecznika, zielonolistnych warzywach oraz pełnym ziarnie. E306 używana jest przede wszystkim w produkcji tłuszczu, by zapobiec ich jełczeniu, a także produktach zbożowych zawierających oleje np. ciastkach, biszkoptach, herbatnikach, waflach itp. Dopuszczalne dzienne spożycie wynosi $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Brak jest informacji dotyczących skutków ubocznych podczas spożywania zalecanej ilości. Zazywanie produktów z witaminą E przez osoby w podeszłym wieku, zwiększa ich odporność. Badania przeprowadzone na palaczach wykazały, że zmniejsza się dzięki tej witaminie, ryzyko zachorowania na raka prostaty. Witamina E chroni organizm ludzki przed działaniem wolnych rodników. Łagodzi ból

przedmiesiaczkowy piersi oraz uśmierza ból nóg, który jest związany z zaburzeniami krążenia.

E307 – alfa-tokoferol – jest to syntetycznie produkowana witamina E. Przedłuża okres przydatności środków spożywczych do spożycia poprzez ochronę przed zepsuciem na skutek utleniania, jęłczenia tłuszczu czy zmian barwy. Witamina E uważana jest za jeden z najlepszych biologicznych przeciwutleniaczy. Dzięki właściwościom antyoksydacyjnym zmniejsza ryzyko rozwoju chorób sercowo-naczyniowych oraz nasilenia się procesów kancerogenezy. Spowalnia również ogólnoustrojowe procesy starzenia się organizmu, których przejawem jest m.in. spadek odporności.

E308 – gamma-tokoferol ($C_{28}H_{48}O_2$) – jest to organiczny związek chemiczny będący jedną z form witaminy E. Główną formą witaminy E jest γ -Tokoferol występujący naturalnie w roślinach, lecz ze względu na większe stężenie α -tokoferolu w tkankach ludzkich to właśnie forma alfa uważana jest za główną formę witaminy E. Jest także główną formą witaminy E występującą w olejach roślinnych wytwarzanych z kukurydzy, soi, sezamu oraz w orzechach włoskich i ziemnych, stanowi główną formę witaminy E obecnej w zrównoważonej diecie. Badania potwierdziły, że γ -tokoferol stanowi 30 – 50% witaminy E zawartej w ludzkiej skórze, mięśniach, żyłach i tkance tłuszczowej. Dzienna przyjmowana dawka γ -tokoferolu powinna zawierać się w granicach 100 – 800 mg. Jest dobrze przyswajana i w znacznym stopniu akumulowana w niektórych tkankach. γ -Tokoferol i γ -CEHC, w odróżnieniu od formy alfa, hamują aktywność cyklooksygenazy, przez co posiadają właściwości przeciwzapalne.

Badania na zwierzętach i ludziach wykazały, że stężenie γ -tokoferolu w plazmie jest odwrotnie proporcjonalne w stosunku do zachorowalności na choroby układu krążenia i raka prostaty. Ze względu na swoje właściwości kontroli wzrostu i obumierania komórek rakowych, γ -tokoferol ma potencjalne zastosowanie jako lek przeciwko rakowi (Burton, 1998; Stokel, 2011).

E309 – delta-tokoferol ($C_{27}H_{46}O_2$) – należy do grupy witamin E i jest odmianą tokoferolu. Otrzymuje się go w wyniku rozkładu, z produktów zawierających witaminę E, głównie z soi. Jest wynikiem procesu kondensacji parahydrochinowej z fitolem lub izofitolem. Postać substancji jest tłusta i oleista a barwa przechodzi od żółtej do jasnobrązowej. Stosowany jest głównie w produkcji olejów i tłuszczów pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego (z wyjątkiem oliwy z oliwek, w tym oliwy Virgin) oraz w olejów i tłuszczów pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego przeznaczonych tylko do smażenia lub zasmażek. E309 można znaleźć w produktach zbożowych zawierających te tłuszcze. Dopuszczalne dzienne spożycie wynosi $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Brak jest informacji dotyczących skutków ubocznych podczas spożywania określonej ilości.

E309 uznawany jest za nieszkodliwy w zastosowaniach spożywczych pełni funkcję ochronną w organizmie. Istnieje niebezpieczeństwo przedawkowania tylko w przypadku nadmiernego spożycia preparatów zawierających witaminę E, co może wywołać osłabienie, nudności i wymioty oraz wzdęcia. Objawy te są związane z spożyciem E309 jako syntetycznej witaminy, nie jako dodatku do żywności jako tokoferole.

E310 – galusan propylu ($C_{10}H_{12}O_5$) – ma postać proszku o barwie przechodzącej z białej do jasnokremowej, jest to związek bezzapachowy posiadający gorzki smak.

Rozpuszcza się w etanolu, słabo rozpuszczalny w olejach i tłuszczach oraz trudno rozpuszczalny w wodzie. Używany jest między innymi do: mięsa suszonego, zup w proszku, przypraw, ziemniaków poddanych suszeniu, gum do żucia oraz olejków eterycznych, używa się go do produkcji koncentratów spożywczych w tłuszczach i olejach przeznaczonych do smażenia. Dopuszczalne dzienne spożycie wynosi $1,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Brak jest informacji dotyczących skutków ubocznych podczas spożywania określonej ilości. Nie jest zalecane stosowanie E310 do żywności przeznaczonej dla dzieci.

E311 – **galusan oktylu ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$)** – jest to związek chemiczny, który jest estrem oktanolu i kwasu galusowego. Jest to ciało stałe posiadające białą barwę, używany jako przeciwutleniacz przez producentów żywności jako składnik pożywienia, zapobiega jęłczeniu produktów spożywczych. Galusan oktylu podobnie jak E310 używa się przy produkcji: suszonego mięsa, podsuszanych ziemniaków, gum do żucia, tłuszczu i olejów oraz olejków eterycznych i aromatów. Stosowany do produkcji smalcu, oleju rybiego, tłuszczu wołowego, drobiowego oraz owczego. Znajduje się również: w ciastach w proszku, oleju i tłuszczu do smażenia (z wyłączeniem oliwy z wytlóków oliwnych) oraz mięsa suszonego, zup i sosów w proszku oraz przypraw i gum do żucia. Maksymalna dzienna dawka tej substancji wynosi około $0,5 \text{ mg}$ na 1 kg masy ciała. W nadmiernych ilościach kwas galusowy może wywołać problemy żołądkowe. Poza przemysłem spożywczym galusan oktylu stosowany jest jako przeciwutleniacz w kosmetykach.

E312 – **galusan dodecyłu ($\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3$)** – ma postać proszku o barwie białej, przechodzącej w jasnokremową, strukturę krystaliczną, jest bezzapachowy, posiada charakterystyczny gorzki smak. Stosowany przy produkcji: olejów, tłuszczów, w tym margaryny. Ponadto dodaje się go do: zup w proszku, mleka w proszku, suszonego mięsa, gum do żucia, przypraw, olejków eterycznych itp. Dopuszczalne jego dzienne spożycie wynosi $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. Brak jest informacji dotyczących skutków ubocznych podczas spożywania dopuszczalnej ilości.

E315 – **kwas izoaskorbinowy ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)** – jest to dodatek do żywności, który otrzymuje się z sacharozy, ma postać proszku lub granulek o barwie białej, bez zapachu. Jego zastosowanie w produkcji spożywczej nie jest duże, chociaż używa się go do marynowania i peklowania mięs, dodaje do konserw rybnych, niektórych ryb mocno mrożonych. Inna używana nazwa E315 to kwas erytrobowy. Nie jest określone dopuszczalne dzienne jego spożycie. Brak jest informacji na temat skutków ubocznych jego spożycia.

E316 – **izoaskorbinian sodu ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_6$)** – jest to związek rozpuszczalny w wodzie, ale nierozpuszczalny w tłuszczach, otrzymywany w wyniku syntezy kwasu izoaskorbinowego (erytrobowego) oraz wodorotlenku sodu. Ma postać kryształów o białej barwie, bez zapachu i słony posmak. Podobnie jak E315 używany jest w produkcji mięs, peklowaniu oraz dodaje się go do konserw rybnych i mrożenia niektórych gatunków ryb słonowodnych. Inna nazwa E316 to erytrobat. Stwarza on stabilną barwę produktu oraz chroni przed oksydacyjnym brunatnieniem. Nie jest określone dopuszczalne dzienne spożycie. Brak informacji na temat skutków ubocznych.

E320 – butylohydroksyanizol (BHA) ($C_{11}H_{16}O_2$) – powstaje w wyniku działania para-metoksyfenolem na izobutylen, ma postać proszku o strukturze krystalicznej oraz woskowatych płatków. Posiada słaby, ledwo wyczuwalny zapach, ostry smak oraz barwę białą-żółtą. Stosowany w produkcji artykułów spożywczych takich jak: ciasta i mleko w proszku, gumy do żucia, mięso suszone, smalcu i margaryny z ponad rocznym terminem przechowywania oraz płatków i suszu ziemniaczanego oraz używany jako suplementy diety. Dopuszczalne dzienne jego spożycie wynosi $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała. BHA w połączeniu z nadmierną ilością witaminy C może przyczynić się do powstawania wolnych rodników, które są szkodliwe dla organizmu; ponieważ mogą uszkadzać komórki. Może wywierać toksyczny wpływ na nerki, wywoływać: wysypkę, pokrzywkę a czasami duszność.

E321 – butylohydroksytoluen (BHT) ($C_{15}H_{24}O$) – jest to syntetyczny przeciwutleniacz, który może być wykorzystywany przy produkcji tłuszczu oraz produktów spożywczych zawierających tłuszcz, oleje spożywcze czy smalec. Dopuszczalne dzienne spożycie tej substancji wynosi około $0,3 \text{ mg}$ na 1 kg masy ciała.

E385 – sól wapniowo-disodowa kwasuetylenodiaminotetraoctowego (CaNa_2EDTA) – jest to syntetyczny przeciwutleniacz i substancja wchodząca w reakcje z innymi konserwantami. Przedłuża okres przydatności środków spożywczych do spożycia, ochroni przed zepsuciem spowodowanym obecnością mikroorganizmów lub wzrostem ich liczebności. Sól ta stosowana jest w produkcji konserw rybnych, może być dodawana do: grzybów, roślin strączkowych, głęboko mrożonych ryb i skorupiaków oraz niskotłuszczowej margaryny. Maksymalne dopuszczalne dzienne jej spożycie wynosi $2,5 \text{ mg}$ na 1 kg masy ciała. Z uwagi na to, że substancja ta wiąże jony metali jej długotrwałe spożywanie w dużych dawkach może przyczynić się do powstawania niedoborów pokarmowych, np.: żelaza. Nadmierne jego spożycie może prowadzić do zakłócenia równowagi mineralnej, skurczów mięśni, krwimoczu, uszkodzeń nerek. Stosowana jest również jako substancja odtruwająca przy zatruciach metalami ciężkimi np. ołowiem.

3.2.2. Utrwalanie za pomocą kwasów organicznych

Czynnikiem konserwującym w marynowanych owocach i warzywach jest kwas octowy dodany do przetworów, często z domieszką kwasu mlekowego. Stężenie kwasu w marynatkach łagodnych wynosi $0,45\text{-}0,80\%$, w średnio ostrych $1\text{-}1,5\%$, w ostrych do 3% . Marynaty utrwalą się za pomocą pasteryzacji. Mają one charakter używek. Marynaty z owoców wymagają dodatku $10\text{-}25\%$ cukru, do marynat warzywnych cukier dodaje się w małych ilościach.

W stosunku do wielu gatunków bakterii i drożdży jony wodorowe wywierają działanie toksyczne, hamując ich rozwój, a przy współdziałaniu z podwyższoną temperaturą ułatwiają zabicie komórek. Stosunkowo wytrzymałe na wyższe stężenia jonów wodorowych są pleśnie.

Poza zahamowaniem rozwoju, istotne znaczenie ma także: zahamowanie procesów oddechowych w tkankach, enzymatycznych oksydacyjnych procesów tkankowych, powodujących np. utlenianie się witaminy C lub brunatnienie powierzchni, ograniczenie mięknienia i rozpad tkanek oraz niepożądanych zmian smakowo-zapachowych (Pijanowski i in. 2004).

Kwas octowy (CH_3COOH) – jest to związek organiczny z grupy kwasów karboksylowych, uzyskany na drodze syntetycznej lub fermentacji, obecny w owocach.

Stosowany jako środek konserwujący przeciw bakteriom i grzybom w: marynowanych śledziach, grzybach, a także majonezach. W wyniku syntezy organicznej, używany jest do produkcji: sztucznego jedwabiu, leków (aspiryna), niepalnej taśmy filmowej i esencji octowej, kwasu chlorooctowego, octanów, karboksymetylocelulozy, octanu celulozy, w technice grzewczej do usuwania kamienia kotłowego. W postaci kilkuprocentowego roztworu używany jest (produkt fermentacji octowej): jako ocet spożywczy do konserwacji żywności, jako składnik roztworów buforowych i wiele innych. Bardzo duże ilości kwasu octowego używane są jako rozpuszczalnik w rafinacji kwasu tereftalowego, wykorzystywanego do wielkotonażowej produkcji poli (tereftalanu etylenu) (butelki PET). Nie wpływa on niekorzystnie na nasze zdrowie, aczkolwiek powinny go unikać osoby nietolerujące octu.

Kwas mlekowy – (łac. *Acidum lacticum*; kwas 2-hydroksypropanowy) ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) – jest to organiczny związek chemiczny z grupy hydroksykwasów, obecny w skwaśniałym mleku (skąd pochodzi jego nazwa) oraz powstający w mięśniach w trakcie intensywnego wysiłku fizycznego, kiedy dochodzi do procesu beztlenowej glikolizy, zwanej fermentacją mleczanową.

Kwas mlekowy powstaje w produktach spożywczych otrzymywanych przez fermentację mlekową, nadając im charakterystyczny, kwaskowy smak. Sumaryczny przebieg fermentacji mlekowej jest identyczny z procesem niekompletnego spalania glukozy w mięśniach, choć jej mechanizm jest zupełnie inny. Kwas mlekowy w produktach spożywczych jest wynikiem fermentacji cukrów – laktozy obecnej w mleku, czy fruktozy obecnej w warzywach i owocach. Obecność kwasu mlekowego w mleku powoduje koagulację białek wchodzących w jego skład, na skutek czego mleko zmienia swoją strukturę i smak, proces ten jest masowo wykorzystywany przy produkcji: serów, jogurtów, kefiru i innych produktów mlekopochodnych. Produkowany jest w czasie fermentacji przez bakterie w żywności. Kwas mlekowy i mleczany są używane jako środki konserwujące, głównie przeciw drożdżom i grzybom. Używa się go także by zwiększyć trwałość produktów ziemniaczanych, ponieważ zwiększa trwałość przeciwutleniaczy i pektyn. Brak efektów ubocznych jego spożycia przez dorosłych lecz D- lub DL-mleczany (stereoizomery) nie powinny być podawane niemowlętom i małym dzieciom, gdyż dzieci nie mają odpowiednich enzymów, które w wątrobie rozkładają te formy mleczanów.

Kwas mlekowy powstaje też w wyniku celowej fermentacji niektórych warzyw np. ogórków i kapusty. Jego względnie duże stężenie powoduje zmianę struktury tych warzyw (ciemnienie, mięknienie, kurczenie się) i nadaje im charakterystyczny smak.

Ze względu na to, że kwas mlekowy jest dużo mniej toksyczny od octu, warzywa kwaszone fermentacyjnie są zdrowsze od warzyw kwaszonych w zalewie octowej.

W przemyśle cukierniczym jest używany do regulacji kwasowości, znajduje zastosowanie w przemyśle garbarskim i tekstylnym, zaś w pszczelarstwie jest stosowany do zwalczania roztocza *Varroa destructor*. W przemyśle chemicznym może być wykorzystywany do otrzymywania m.in. glikolu propylenowego oraz kwasu akrylowego. Prowadzone są prace mające na celu otrzymywanie z kwasu mlekowego polimerów użytecznych (polilaktydy) np. do wyrobu biodegradowalnych toreb jednorazowego użytku (z polikwasu mlekowego) (Chmiel, 1991; Royte, 2009).

Marynaty z owoców wymagają dodatku 10-25% cukru, do marynat warzywnych cukier dodaje się w małych ilościach (jedynie dla inicjacji fermentacji kwasowej).

3.2.3. Utrwalanie za pomocą kwasów nieorganicznych

Zastosowanie kwasów nieorganicznych jest bardzo ograniczone. Sprowadza się ono w praktyce do ukwaszania, a tym samym i utrwalania różnych napojów chłodzących, zwykłych i gazowanych, przez dodanie do nich kwasu o-fosforowego lub dwutlenku węgla.

E338 – **Kwas o-fosforowy (nazwa Stocka: kwas ortofosforowy (V)), (H_3PO_4)** – jest to nieorganiczny związek chemiczny z grupy kwasów tlenowych, składnik kwasów nukleinowych (Hassa 2004). Dopuszczalny jest jako dodatek do napojów typu Cola, w ilości $0,6\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ jako regulator kwasowości. Nawet w tak małej dawce może on skutecznie obniżyć pH środowiska i hamować, czy nawet uniemożliwić rozwój bakterii i drożdży. Kwas fosforowy jest stosowany głównie do wyrobu nawozów sztucznych (np. superfosfatu podwójnego). Stosowany jest też do: wytwarzania fosforanowych powłok ochronnych na metalach, do wytwarzania wielu środków farmaceutycznych, oczyszczania soków w cukrownictwie, odkamieniania armatury w ciepłownictwie, jako płyn do lutowania, w stomatologii, do wyrobu kitów porcelanowych, w lecznictwie i laboratoriach analitycznych.

3.2.4. Wędzenie, peklowanie

Wędzenie – jest to specyficzny rodzaj utrwalania mięsa, w którym produkt poddaje się działaniu ciepła i związków chemicznych zawartych w dymie otrzymanym podczas spalania drewna. Fenole i aldehydy znajdujące się w dymie spowalniają procesy autolityczne w produkcie oraz działają bakteriobójczo na mikroflorę. W czasie wędzenia obsycha powierzchnia produktu oraz osiadają na niej składniki dymu, tworząc warstwy silnie nasycone o intensywniej barwie, zapachu i połyku.

Wędzenie jest jedną z najstarszych metod zabezpieczania żywności. Polega ono na umieszczeniu żywności w tzw. wędzarni i poddaniu produktu działaniu dymu. Jest to nie tylko utrwalanie, ale również nadawanie smaku. Specyficzny smak i aromat dymu jest doceniany przez smakoszy. Czynnikiem utrwalającym jest nie tylko sam dym

(zwłaszcza substancje bakteriobójcze w nim zawarte), ale osuszanie żywności, które następuje pod wpływem wysokiej temperatury.

Dym może być wytwarzany metodą:

- żarową (ogrzewanie elektryczne lub gazowe),
- cierną (wykorzystanie ciepła tarcia),
- parową (ogrzewanie suchą przegrzaną parą),
- fluidyzacyjną (suche gorące powietrze jako nośnik ciepła).

W przemyśle mięsnym mogą być stosowane następujące metody wędzenia:

- wędzenie owiewowe – dymem zimnym, ciepłym lub gorącym,
- wędzenie elektrostatyczne,
- wędzenie z zastosowaniem preparatów dymu.

Ze względu na temperaturę dymu wędzarniczego rozróżnia się następujące rodzaje wędzenia:

- zimne – o temperaturze dymu ok. 22°C (wykorzystywane podczas wędzenia: kielbasy surowej, szynki surowej, wędzonki surowej), trwać może nawet kilka tygodni. W tym typie wędzenia żywność obsusza się najbardziej,
- ciepłe – o temperaturze dymu 25-45°C (stosowane do wędzenia: parówek, parówkowej, serdelek),
- gorące – o temperaturze dymu 45-80°C (np. szynka parzona), jest procesem krótkim (ok. 1 godziny), ale temperatura jest bardzo wysoka (dochodzi nawet do 100°C);
- pieczenie – o temperaturze dymu 75÷90°C.

Związki znajdujące się w dymie wędzarniczym to: fenol, o-krezol, ksylenom, gwa-jakol, α -naftol, kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas malonowy, kwas bursztynowy, kwas kapronowy, formaldehyd, aceton, furfural.

Smak “wędzonki” zależy nie tylko od czasu wędzenia i temperatury, ale przede wszystkim od drewna. Stosuje się drewno bukowe, lipowe, olchowe, jałowcowe, kło-nowe, dębowe. Dla nadania barwy używa się także drewna gruszy lub jabłoni.

Peklowanie polega na poddaniu mięsa działaniu mieszanki peklującej, w skład której wchodzi: sól, azotany, azotyny, cukier, kwas askorbinowy oraz inne składniki. Proces peklowania przeprowadza się metodą na sucho, na mokro i metodą mieszaną. Mięso peklowane odznacza się charakterystyczną różową barwą, utrzymującą się po ugotowaniu, przyjemnym smakiem oraz aromatem. Główne składniki mieszanki peklu-jącej (solanki) to:

- NaNO_2 (nitryl),
- NaNO_3 , KNO_3 (saletra),
- NaCl (sól kuchenna) i cukier,
- inne substancje np. zioła, wielofosforany, białka sojowe, kwas askorbinowy.

Wykorzystywane są następujące metody peklowania:

- peklowanie suche,
- peklowanie mokre (zalewowe) – w czasie peklowania na mokro należy pamiętać o konieczności przekładania mięsa w połowie okresu przeznaczzonego na pekło-

wanie ze względu na nierównomierne stężenie saletry i soli kuchennej w solance,

- peklowanie nastrzykowe – polega na wprowadzaniu solanki za pomocą specjalnych urządzeń do zewnętrznych i wewnętrznych warstw peklowanego mięsa. Metoda ta zapewnia najbardziej równomierne peklowanie mięsa.

Nowoczesne metody peklowania to:

- peklowanie z dodatkiem wielofosforantów, stosowane jest przede wszystkim przy produkcji szynek w puszkach. Peklowanie takie wpływa na zwiększenie soczystości, zmniejszenie kurczliwości mięsa w czasie sterylizacji;
- peklowanie z izoaskorbinianem ma na celu polepszenie, przyspieszenie peklowania, zabezpieczenie barwy i jakości peklowanego mięsa oraz uzyskanych przetworów;
- zastosowanie ciepłych solanek o temp. około 50°C co może skrócić czas peklowania do około 9 godzin.

3.3. Metody biologiczne

Fermentacja mlekowa ($C_6H_{12}O_6$) – jest to fermentacja węglowodanów do kwasu mlekowego odbywająca się pod wpływem działania bakterii fermentacji mlekowej. Fermentacja ta odgrywa kluczowe znaczenie przy produkcji wielu przetworów mlecznych i ma zastosowanie:

- podczas kiszenia ogórków, kapusty, buraków ćwikłowych, oliwek,
- w przemyśle mleczarskim do produkcji fermentowanych i dietetycznych napojów mleczarskich (jogurtów, kefirów, mleka kwaszonego, maślanki, śmietany),
- w produkcji twarogów, serów dojrzewających, kazeiny, laktozy,
- w przemyśle mięsnym,
- w przemyśle piekarniczym.

Fermentacja alkoholowa ($C_6H_{12}O_6$) – jest to rodzaj fermentacji, podczas której z węglowodanów pod wpływem enzymów wytwarzanych przez drożdże powstaje etanol i dwutlenek węgla oraz produkty uboczne:

- aldehyd octowy,
- mieszanina alkoholi od C_3 do C_5 ,
- glicerol,
- estry.

Fermentacja octowa (tlenowa) – polega na utlenianiu etanolu poprzez aldehyd do kwasu octowego przy użyciu bakterii octowych. Pożywką mogą być:

- „zacier octowy” tj. 6-12% roztwór etanolu plus składniki odżywcze,
- wino wykorzystywane do produkcji octu winnego.

Zaletą fermentacji octowej jest:

- utrwalenie produktu spożywczego,
- nadanie produktom korzystnych cech organoleptycznych,

- zwiększenie właściwości prozdrowotnych,
- otrzymanie związków chemicznych, spożywczych metodami biologicznymi.

Fermentacja propionowa ($3\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$) (bakterie propionowe) – występuje podczas dojrzewania serów podpuszczkowych (edamskiego, goudy). Bakterie propionowe mają zdolność wytwarzania witaminy B₁₂. Sole kwasu propionowego są stosowane jako dodatek w piekarnictwie i cukiernictwie, a także w przechowywalnictwie zbóż i pasz.

Kiszenie – Czynnikiem utrwalającym podczas kiszenia jest kwas mlekowy wytwarzany przez bakterie kwasu mlekowego z cukru znajdującego się w produkcie. Oprócz bakterii kwasu mlekowego w procesie kiszenia biorą udział również inne bakterie i drożdże wytwarzające alkohol. Trwałość produktów kiszonych uzyskuje się przy pH poniżej 3,5 oraz kwasowości ogólnej 1-1,8%. Powstający w czasie fermentacji mlekowej kwas mlekowy chroni produkt przed gniciem, nie zabezpiecza natomiast przed pleśnieniem.

Kiszonki należy chronić przed rozwojem pleśni przez odcięcie dostępu tlenu i stosowanie możliwie niskiej temperatury przechowywania (0-10°C). Do produktów przeznaczonych do kiszenia dodaje się soli kuchennej nie tylko ze względów smakowych. Pobudza ona wydzielanie soku, co przyspiesza jego mieszanie się z płynem zewnętrznym. Sól kuchenna dodana w ilości około 3% przyspiesza rozwój bakterii kwasu mlekowego i osłabia działalność bakterii niepożądanych. Kwaszenie (kiszenie) warzyw jest oparte na procesie fermentacji mlekowej, w wyniku której część cukrów zawartych w warzywach przekształca się w kwas mlekowy, co stwarza niekorzystne warunki do rozwoju drobnoustrojów gnilnych, a jednocześnie nadaje utrwalonym surowcom charakterystyczne, cenione przez konsumentów właściwości sensoryczne. Kiszenie świeżych owoców, a szczególnie warzyw umożliwia wykorzystanie ich w ciągu całego roku. Ze względu na skład chemiczny, kiszonki wytwarza się przede wszystkim z takich warzyw, jak kapusta, ogórki, marchew, pomidory i buraki, rzadziej z owoców np. jabłek. Podczas kiszenia barwniki antocyjanowe i karotenoidy nie ulegają zmianom, natomiast chlorofil ulega przemianie w feofitynę. Zmianie ulega także smak produktu końcowego. Zawartość witamina C pozostaje na poziomie 60-80%. Kiszony zawierają w swoim składzie acetylocholinę, która reguluje ciśnienie krwi oraz działa pozytywnie na mikroflorę przewodu pokarmowego. Podczas kiszenia kapusty białej, czerwonej i buraków stwierdza się dużą redukcję poziomu azotanów, przy niewielkim wzroście azotynów.

3.4. Niekonwencjonalne metody utrwalania żywności

Są to metody nietypowe, z reguły nowoczesne, z wykorzystaniem najnowszych urządzeń technicznych. Należą do nich m.in.: promieniowanie jonizujące, promieniowanie jądrowe, promieniowanie nadfioletowe, drgania dźwiękowe i naddźwiękowe, pulsujące pole elektryczne, pulsujące światło, wysokie ciśnienie, impulsowe pole mikrofalowe, stosowanie antybiotyków, aseptyczne techniki pakowania, grzanie oporo-

we, filtrowanie, wirowanie, użycie gazów szlachetnych, biokonserwacja, metoda oligodynamiczna.

3.4.1. Promieniowanie jonizujące

Możliwości wykorzystania promieniowania jonizującego do utrwalania żywności datują się od lat trzydziestych, a ich podstawą była dostrzeżona przez Roentgena zdolność głębokiego przenikania przez niezbyt gęste ośrodki materialne wykrytych przez niego w 1895 r. promieni X oraz stwierdzone w dalszych licznych badaniach niszczące działanie tego promieniowania w stosunku do organizmów żywych. Możliwość wykorzystania promieni X badano w Anglii po 1930 r. w ramach Food Investigation Board (Lea, Haines, Coulson), a następnie (po 1940 r.) w Ameryce, w wielu ośrodkach, zwłaszcza w Massachusetts Institut of Technology (MIT) pod Bostonem, przy szerokim współudziale Kwaternistrzostwa Armii Stanów Zjednoczonych. Od ok. 1955 r. badania nad radiacyjnym utrwalaniem żywności zaczęły się rozwijać w wielu krajach (zwłaszcza w byłym ZSRR), także obecnie zagadnienia te są stosunkowo dobrze poznane. Zgodnie ze stanowiskiem ekspertów FAO/WHO żywność utrwalana radiacyjnie dawkami do 10 kGy nie kryje w sobie niebezpieczeństwa toksycznego oddziaływania w stosunku do człowieka oraz zwierząt wyższych. Czynniki ograniczającymi szersze zastosowanie tych metod w przemyśle spożywczym są czynniki natury ekonomicznej, a nie higienicznej, czy technicznej.

Działanie niszczące promieniowania jonizującego na mikroorganizmy jest spowodowane przez reaktywne jony (wolne rodniki), wytwarzane w żywności w czasie radiacji. Jony te uszkadzają błonę komórkową i aparat enzymatyczny, a przez to cały proces metaboliczny. Uważa się, że zastosowanie nawet wysokich dawek napromieniowania nie powoduje w żywności tworzenia się substancji toksycznych dla ludzi. Występują jednak wyraźne zmiany organoleptyczne i chemiczne, obniżając wartość konsumpcyjną i odżywczą żywności.

Praktyczne zastosowanie promieniowania jonizującego znalazły tylko dawki średnie i małe, ze względu na wyraźnie niekorzystne oddziaływanie na cechy organoleptyczne i wartość odżywczą dużych dawek promieniowania. Dawki średnie, tj. od 1 do 10 kGy, są wykorzystywane przede wszystkim do przedłużenia trwałości w czasie przechowywania mięsa, ryb, owoców, warzyw i innych produktów spożywczych, czyli w tzw. raduryzacji. Zastosowanie średnich dawek powoduje zmniejszenie o kilka cykli logarytmicznych ogólnej liczby drobnoustrojów oraz hamuje rozmnażanie, a przyspiesza obumieranie pozostałych przy życiu komórek. W produktach raduryzowanych nie są zniszczone wszystkie drobnoustroje i enzymy, dlatego w celu pełniejszego utrwalenia żywności raduryzację stosuje się w połączeniu z innymi metodami konserwowania, jak chłodzenie, solenie, pasteryzacja, wędzenie itp. Średnie dawki, które działają destrukcyjnie na drobnoustroje w poważnym stopniu zmniejszają, a niekiedy eliminują ryzyko zatrucia pokarmowego, gdyż powodują redukcję bakterii chorobotwórczych, takich jak: *Salmonella*, *Staphylococcus* i innych oraz przyczyniają się do ograniczenia produkcji toksyn, np. jadu kiełbasianego. Napromieniowanie drobnoustrojów zmniej-

sza także ich odporność na termiczne i chemiczne niszczenie, co jest wykorzystywane w skojarzonych metodach utrwalania żywności.

Małe dawki, do 1 kGy, są wykorzystywane do zwiększenia trwałości niektórych produktów rolnych, zapobiegania chorobom pasożytniczym i zatruciom pokarmowym.

Przykłady zastosowania małych dawek promieniowania jonizującego:

- hamowanie kiełkowania ziemniaków – stosuje się w kilkunastu krajach. Ogólnie straty ziemniaków napromieniowanych dawką 0,1 kGy w czasie wielomiesięcznego przechowywania w piwnicach są ponad 2 razy mniejsze od strat ziemniaków nienapromieniowanych;
- utrwalanie cebuli. Badania wykazały, że zastosowanie dawki 0,1 kGy zmniejsza o 40-50% straty ponoszone przy 8-miesięcznym przechowywaniu cebuli;
- radiacyjna dezynsekcja ziarna konsumpcyjnego i paszowego zbóż;
- radiacyjne utrwalanie: przypraw, słoju jęczmiennego, suszonych warzyw itp.;
- niszczenie pasożytów chorobotwórczych w surowcach i produktach spożywczych, np. niszczenie włośnicy w mięsie;
- pełne zabicie larw otorbionych. Wymaga dawki 0,8-1 kGy, natomiast dawka w zakresie 0,1-0,2 kGy wystarcza już do sterylizacji płciowej pasożytów otorbionych.

Zgodnie z europejskim prawem żywnościowym (1999/2/WE i 1999/3/WE) obróbka produktu spożywczego za pomocą promieniowania jonizującego jest dozwolona wyłącznie po spełnieniu następujących warunków:

- występuje uzasadniona potrzeba techniczna,
- obróbka nie stwarza zagrożenia dla zdrowia,
- przetwarzanie zapewnia korzyści konsumentom,
- metoda nie jest używana jako substytut procedur higienicznych i zdrowotnych lub sprawdzonych metod produkcji przemysłowej bądź rolnej.

W celu zapewnienia zgodności z prawem europejskim żywność poddana irradacji lub zawierająca składniki, który tym zabiegom były poddawane powinna zostać opatrzona odpowiednimi informacjami na etykietach.

Praktyczne wykorzystanie promieniowania jonizującego

Na świecie jest kilka tysięcy pracujących akceleratorów elektronów, w tym ponad sto pracuje dla potrzeb utrwalania żywności. W tym samym celu wykorzystywanych jest 170 źródeł kobaltowych. Wykorzystywane w nich promieniowanie jonizujące ma zastosowanie do zwalczania szkodników i pasożytów, inaktywacji organizmów patogennych, po sterylizację wybranych artykułów żywnościowych (rys. 3).



(Źródło: Migdał i Gryczka, 2007)

Rysunek 3. Widok urządzenia do utrwalania promieniowaniem jonizującym.
Głowica kieruje odchyloną wiązkę promieni z akceleratora na pojemniki
znajdujący się poniżej na podajniku rolkowym

W Polsce, w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej (ICHTJ) działa Pilotowa Stacja Radiacyjnego Utrwalania Płodów Rolnych. Podstawowym celem jej budowy było stworzenie w Polsce możliwości rozwoju techniki akceleratorowej dla potrzeb przemysłu rolno-spożywczego. Stacja wyposażona jest w liniowy akcelerator elektronów „Elektronika” – urządzenie radiacyjne, pozwalające uzyskać wiązkę elektronów o energii 10 MeV i mocy średniej 10 kW. Dzięki tym parametrom możliwe jest prowadzenie procesu w skali przemysłowej. Rocznie w ICHTJ poddaje się zabiegowi dekontaminacji mikrobiologicznej kilkaset ton przypraw, suszonych warzyw i grzybów.

Poniżej znajduje się lista wybranych ośrodków prowadzących dekontaminację środków spożywczych na skalę przemysłową w Europie:

- Polska – Instytut Chemii i Techniki Jądrowej Warszawa;
- Belgia- IBA Mediris;
- Niemcy – Gamma Service Produktbestrahlung GmbH;

- Niemcy – Beta-Gamma Service GmbH&Co. KG, Wiehl;
- Niemcy – IsotronDeutschland GmbH;
- Hiszpania – Inomed S.A.;
- Francja – dopuszczone do stosowania tych metod wszystkie zakłady;
- Holandia – ISOTRON w Ede i Etten-Leur.

3.4.2. Promieniowanie jądrowe

Promieniowanie jądrowe umożliwia, oprócz redukcji drobnoustrojów i ich form zarodnikowych obecnych w żywności, zapobieganie kiełkowaniu roślin, przedłużając tym samym znacząco okres składowania np. ziemniaków, cebuli czy czosnku. Z tego względu w Japonii już od 1973 roku napromieniają się ziemniaki na skalę przemysłową (Moskal, 2010). Napromieniowanie umożliwia znaczące wydłużenie okresu przechowywania owoców, przedłuża ich czas dojrzewania i dodatkowo zapobiega rozwojowi muszek owocowych. Żywność można konserwować przez naświetlanie promieniowaniem γ emitowanym przez promieniotwórczy kobalt ^{60}Co lub cez ^{137}Cs (Moskal, 2010) (tab. 6).

Tabela 6. Przykładowe oddziaływanie promieniowania ^{60}Co , ^{137}Cs

Rodzaj artykułu	Cel promieniowania	Dawka (kGy)
Ziemniaki	Hamowanie kiełkowania	0,025-0,10
Cebula		do 0,06
Czosnek		0,03-0,15
Pieczarki	Zahamowanie wzrostu i starzenia się grzybów	1,0
Przyprawy suche	Obniżenie zanieczyszczeń biologicznych	10,0
Grzyby suche		1,0
Suszone warzywa		1,0

Źródło: Zina, 2008

Przy napromieniowaniu prawdopodobieństwo uszkodzenia molekuly DNA w wirusie, bakterii czy insekcie jest znacznie większe niż prawdopodobieństwo zniszczenia cząsteczek cukru czy białka, ponieważ molekuly DNA składają się ze znacznie większej liczby atomów. Dodatkowo DNA organizmów żywych w napromieniowanej żywności podlega utlenieniu rodnikami OH, które powstają w ciągu reakcji chemicznych w wyniku jonizacji cząsteczek wody. Dlatego molekuly istotne do życia mikroorganizmów mogą być uszkodzane zarówno na skutek bezpośredniego zrywania wiązań pomiędzy atomami, jak również na skutek jonizacji molekuł z otoczenia, z którymi następnie wchodzi w reakcje chemiczne. Ogólnie: im większe molekuly tworzą genomy danego organizmu, tym większa jest szansa jego śmiertelnego uszkodzenia przy zadanej dawce napromieniowania. Dawka śmiertelna dla bakterii posiadających krótsze łańcuchy DNA jest większa niż dawka dla większych pasożytów.

Metoda radiacyjna dezynsekcji produktów spożywczych, tak jak każda inna, ma swoje zalety i wady. Można oczekiwać, że z uwagi na zalety metoda ta w przyszłości

znajdzie szerokie zastosowanie, zastępując insektycydy gazowe – fumiganty. Z uwagi na kontrowersje, jakie budzi proces radiacyjnej obróbki żywności, a w szczególności ze względu na obowiązujące przepisy w poszczególnych krajach, rozwinęły się metody wykrywania napromieniowanej żywności. Zastosowanie tych metod pozwala na kontrolowanie pod tym względem prawie wszystkich produktów żywnościowych. Samodzielne Laboratorium Identyfikacji Napromieniowania Żywności w IChTJ jest przygotowane do prowadzenia badań kontrolnych w oparciu o pomiary EPR, pomiary termoluminescencji, uszkodzeń DNA i analizy węglowodorów, postępując zgodnie z systemem jakości według normy PN-EN-45001 i przewodnika ISO/IEC Nr 25.

3.4.3. Promieniowanie nadfioletowe

Bakteriobójcze właściwości promieniowania nadfioletowego znane są od dawna. Od niepamiętnych czasów światło słoneczne (którego część widma, niedostrzegalna dla oka, przypada na te promienie) jest wykorzystywane do celów dezynfekcyjnych i leczniczych.

Promieniowanie nadfioletowe charakteryzuje się słabą przenikliwością w ośrodkach nieprzeźrystych, w związku z tym, a priori można przyjąć, że w przypadku takich substancji, jak stałe produkty spożywcze, promieniowanie to można wykorzystać tylko do powierzchniowego naświetlenia. Z uwagi na specyficzne właściwości promieniowania nadfioletowego wyróżnia się trzy zakresy długości fal:

- zakres bliski 315-400 nm, pobudzający ciała do świecenia,
- zakres średni 280-315 nm, katalizujący reakcje chemiczne i biologiczne,
- zakres daleki 150-280 nm, charakteryzuje się właściwościami bakteriobójczymi.

W analizie chemicznej wykorzystuje się zjawisko, w którym związki węgla o charakterze nienasyconym, w przeciwieństwie do związków nasyconych, wykazują selekcyjną absorpcję promieniowania nadfioletowego. Umożliwia to np. śledzenie rozwoju procesów autooksydacji w tłuszczach lub ilościowe oznaczanie wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, jak kwas: linolowy, linolenowy lub arachidowy. Białka również charakteryzują się zdolnością absorpcji promieniowania nadfioletowego. Absorpcja oznacza wprowadzenie do cząsteczek kwantów o stosunkowo dużej energii, z czym wiąże się m. in. stan wzbudzenia atomów i łatwość ich reagowania. W stosunku do drobnoustrojów mogą to być zmiany nie wywołujące jeszcze śmierci komórek, jednak u organizmów wyższych może to oznaczać poważne uszkodzenie powierzchniowych części komórek.

Zastosowanie promieniowania nadfioletowego

Promieniowanie nadfioletowe charakteryzuje się słabą przenikliwością w ośrodkach nieprzeźrystych i dlatego wykorzystuje się je głównie do naświetlania powierzchniowego. Drobnoustroje wykazują zróżnicowaną wrażliwość w stosunku do nadfioletu o odpowiedniej częstotliwości drgań. Spośród bakterii szczególnie niską odporność wykazuje *Escherichia coli*.

Źródłami promieniowania nadfioletowego mogą być:

- lampy rtęciowe (najczęściej stosowane);
- łuki elektryczne, lampy o wyładowaniu gazowym.

Promieniowanie nadfioletowe stosowane jest do:

- niszczenia mikroflory na powierzchni mięsa i ryb, przypraw korzennych, cukru używanego do konserw, owoców;
- przeciwdziałania pleśnieniu serów;
- wyjaławiania wody, a szczególnie do odkażania pomieszczeń przemysłowych aparatury i urządzeń technicznych, pojemników.

Mleko może być poddane naświetleniu promieniowaniem nadfioletowym głównie w celu zwiększenia w nim zawartości witaminy D. Proces ten zachodzi wskutek fotochemicznego przekształcenia cholesterolu w 7-dehydrocholesterol i w końcu w kalcyferol (witaminę D₃). W skali przemysłowej stosowano dotychczas naświetlenie mleka promieniami nadfioletowymi w celach pasteryzacyjnych (Ekopartner, 2007).

3.4.4. Drgania dźwiękowe i naddźwiękowe

Fale akustyczne lub dźwiękowe mają charakter falowania mechanicznego, podłużnego, które jest słyszalne przez człowieka w granicach od około 20 do 20 000 drgań na sekundę. Powyżej tego zakresu częstotliwości (tj. powyżej 20-30 kHz) mówimy o falach naddźwiękowych (supersonicznych), niesłyszalnych przez człowieka, zdolnych jednak do wywoływania zmian (zwykle destrukcyjnych) w żywych komórkach. Fale naddźwiękowe są wykorzystywane do homogenizacji zawiesin, do oczyszczania powietrza z dymów (np. przy wędzeniu). Już w latach trzydziestych próbowano stosować ultradźwięki do niszczenia drobnoustrojów podczas konserwacji żywności, zwłaszcza mleka, uzyskując zniszczenie 80-90% mikroflory. Badania prowadzone w środowiskach naturalnych lub na zawiesinach czystych kultur potwierdzają duży stopień oddziaływania mechanicznego na zniszczenie drobnoustrojów, a nawet wirusów.

Ultradźwięki skutecznie niszczą drobnoustroje powyżej częstotliwości 100 tys. Hz. Kawitacja polega na powstawaniu w cieczy pod wpływem ultradźwięków pulsujących pęcherzyków próżniowych lub wypełnionych parą nasyconą, lub gazem rozpuszczonym w cieczy. Pojawiają się one w wyniku lokalnych rozerwań ośrodka pod wpływem dużych sił rozciągających. Pęcherzyki kawitacyjne mogą rozrastać się i pulsować w sposób wymuszony w następnych fazach fali ultradźwiękowej (kawitacja nieinercyjna) lub zapadać się w fazie zagęszczenia fali, wytwarzając nagłe zmiany ciśnienia, będące źródłem lokalnych fal uderzeniowych (kawitacja inercyjna), a także w określonych warunkach powodować powstawanie krótkotrwałych, lokalnych błysków sonoluminescencyjnych. Warunkiem koniecznym do wystąpienia kawitacji w roztworze jest osiągnięcie i przekroczenie pewnego progu natężenia ultradźwięków, tzw. progu kawitacji. Wartość ta zależy od rodzaju cieczy i częstotliwości oraz od obecności w cieczy cząsteczek gazu i mikroskopijnych zanieczyszczeń, które stanowią podłoże powstawania pęcherzyków kawitacyjnych. W przemyśle spożywczym wykorzystuje się kawitację do zapobiegania zlepianiu się i wytrącaniu cząsteczek białka. Ultra-

dźwięki na poziomie 20 tys. Hz i połączenie z wysoką temperaturą nazywane są termo-sonifikacją, zaś połączenie ultradźwięków, temperatury i ciśnienia nosi nazwę termo-termo-sonifikacja.

Ultradźwięki o częstotliwości 100 tys. Hz wytwarza się za pomocą płytki kwarcu umieszczonej w zmiennym polu elektrycznym. Dotychczas nie wprowadzono urządzeń ultrasonicznych do utrwalania żywności, ponieważ ultradźwięki są zawodne jako czynnik niszczący. Ponadto wszystkie drobnoustroje mają ujemne oddziaływanie na cechy fizyczne traktowanych ośrodków (w wyniku ich obecności następuje wzrost lepkości soków, zmiany denaturacyjne w białkach), co hamuje skuteczne działanie ultradźwięków.

3.4.5. Pulsujące pole magnetyczne

Badania potwierdziły inaktywujące działanie silnego pola magnetycznego (5-50 T) w stosunku do wegetatywnych form drobnoustrojów. Czas trwania impulsu wynosił od 10 μ s do 1 ms, natomiast częstotliwość ze względu na niebezpieczeństwo nadmiernego nagrzewania się produktu wynosiła maksymalnie 500 MHz (Oziembłowski i in., 2012). Sposób działania zmiennego pola magnetycznego nie został jeszcze dokładnie przebadany. Jedną z teorii mówi, że polega on na przeniesieniu energii przez paramagnetyczne molekuly do cząsteczki DNA i niszczeniu wiązań chemicznych, w wyniku czego komórka zostaje zniszczona w sposób nieodwracalny. Mało jest jeszcze informacji na temat wpływu pulsacyjnego pola magnetycznego na składniki chemiczne żywności i jakość produktu. Metoda znajduje się na etapie badań doświadczalnych. Podczas eksperymentów przeprowadzonych na soku pomarańczowym i jogurcie uzyskano redukcję liczby bakterii wynoszącą od 1 do 3 cykli logarytmicznych. Temperatura utrwalanych produktów wzrastała przy tym od 2 do 5°C. Zmiany jakości sensorycznej produktów wykrywane były w niewielkim zakresie. Jednym z możliwych zastosowań tej metody jest dodatkowa obróbka pasteryzowanych i zapakowanych produktów spożywczych w celu przedłużenia ich trwałości. Zaletą jest niskie zapotrzebowanie na energię.

3.4.6. Pulsujące pole elektryczne (PPE)

Metoda ta polega na obróbce cieczy przepływającej między dwiema elektrodami za pomocą krótkich impulsów pola elektrycznego o wysokim napięciu (10–50 kV·cm⁻¹). Ciepło nie jest wytwarzane przy użyciu elektryczności, a drobnoustroje są eliminowane poprzez uszkodzenia ścian i błon komórkowych narażonych na impulsy o wysokim napięciu. Technika PEF jest najczęściej stosowana do obróbki produktów mrożonych i dodatków do żywności. Ze względu na krótki czas (poniżej 1 sekundy) PEE nie powoduje podgrzania artykułów spożywczych. Brak wzrostu temperatury podczas oddziaływania PEF jest decydujący w przypadku stosowania tej metody w odniesieniu do tradycyjnych procesów obróbki termicznej, które niszczą składniki odżywcze wrażliwe na ciepło.

Pulsacyjne pole elektryczne (PEF) jest nietermiczną metodą utrwalania żywności, gdyż wykorzystuje krótkie impulsy energii elektrycznej dla inaktywacji drobnoustrojów i powoduje minimalny negatywny wpływ na cechy jakościowe żywności.

Technologię PEF uważa się za alternatywę dla tradycyjnych metod obróbki termicznej, m.in. z tego względu, że oddziaływanie to ma dużo mniejszy wpływ na pogorszenia właściwości sensorycznych utrwalanych produktów (Quass, 1997). Technologia PEF jest korzystna w porównaniu do obróbki cieplnej, ponieważ inaktywuje mikroorganizmy w stosunkowo niskiej temperaturze pozwalając utrzymać oryginalny kolor, smak, teksturę i wartość odżywczą żywności. Większość badań nad oddziaływaniami PEF analizuje ich wpływ na inaktywację drobnoustrojów w mleku, wyrobach mlecznych, produktach z jaj, sokach i innych płynnych środkach spożywczych (Maged i in., 2012).

Większość prac badawczych poświęconych jest wpływowi pola PEF na mikroorganizmy i ich inaktywację, natomiast stosunkowo niewiele prac dotyczy innych parametrów produktów żywnościowych.

W ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie zastosowaniem pulsacyjnych pól elektrycznych (PEF) w przetwórstwie żywności. Oddziaływania PEF okazały się bardzo skuteczne dla inaktywacji drobnoustrojów, powodując jednocześnie zwiększenie wydajności tłoczenia i ekstrakcji soku z roślin spożywczych, jak również intensyfikację odwadniania i suszenia żywności (Barbosa-Cánovas i in., 1998; Barsotti i in., 1999; Estiaghi i in., 1999; Vorobiev i in., 2008; Bazhal, 2001; Taiwo i in., 2002; Wouters i in., 2001).

Technologia PEF jest obecnie uważana za jedną z najbardziej obiecujących metod inaktywacji mikroorganizmów w żywności. Pola elektryczne w zakresie $5\text{--}50\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ generowane przez zastosowanie krótkich impulsów wysokiego napięcia pomiędzy dwoma elektrodami, powoduje inaktywację drobnoustrojów w temperaturze dużo niższej, aniżeli stosowanej w klasycznej obróbce termicznej.

Dokładny mechanizm oddziaływania pola elektrycznego na inaktywowanie mikroorganizmów nie został jeszcze w pełni wyjaśniony i jest przedmiotem badań, niemniej jednak można stwierdzić, że głównym czynnikiem prowadzącym do redukcji liczby drobnoustrojów jest mikroporacja ich błony komórkowej.

Nietermiczne procesy utrwalania żywności zyskały na znaczeniu jako alternatywne do tradycyjnych metod utrwalania. Jest to spowodowane między innymi rosnącym zapotrzebowaniem na żywność o wysokiej wartości odżywczej

Soki pomarańczowe i jabłkowe należą do żywności najczęściej poddawanej oddziaływaniom PEF. Cechy sensoryczne soków są bardzo dobrze zachowane, a ich trwałość jest przedłużona. Oddziaływaniom PEF poddaje się również takie produkty jak: jogurty, sosy, mleko, sok pomidorowy (Min i in., 2003), sok z marchwi, groszku (Vega-Mercado i in., 1996), masę jajową (Martí'n-Belloso i in., 1997), i inne płynne produkty jajczarskie.

W większości przypadków konserwacja żywności polega na hamowaniu aktywności mikroorganizmów przez czynniki, które mają wpływ na zmniejszenie lub likwida-

cję wzrostu i przetrwania mikroorganizmów, takich jak: temperatura, aktywność wody, dodatek konserwantów, pH czy atmosfera zmodyfikowana.

Aby zakwalifikować daną metodę jako alternatywną do dotychczas stosowanych powinna ona być skuteczna i mieć pozytywny wpływ na jakość utrwalanych produktów przy jednoczesnym utrzymaniu kosztów w granicach opłacalności danej technologii. W ostatnich latach wiele prac poświęcono technologiom, które ukierunkowane są na inaktywację mikroorganizmów w niższych temperaturach niż zwykle stosowane w konwencjonalnych metodach obróbki cieplnej (Lado i in., 2002). Zastosowanie pulsacyjnych pól elektrycznych, o wysokiej intensywności i czasie trwania od mikrosekund do milisekund, może powodować czasowe lub trwałe uszkodzenie przepuszczalności błon komórkowych. Skutki oddziaływania PEF na błony komórkowe były tematem prac badawczych w takich dziedzinach nauki jak: biologia komórki, biotechnologia, medycyna czy technologia żywności (Zimmermann, 1986; Palaniappan i in., 1990; Ho, i Mittal, 1996; Prassanna i Panda, 1997).

Technologia PEF umożliwia dezaktywację wegetatywnych komórek bakterii i drożdży w różnych produktach spożywczych, jednak metoda ta nie jest skuteczna w odniesieniu do form przetrwalnikowych. Oddziaływania PEF pozwalają zmniejszyć zużycie energii w procesach technologicznych przetwarzania żywności, a stosowanie technologii PEF pozwala na częściowe zastąpienie konwencjonalnych metod obróbki cieplnej płynnych produktów spożywczych, takich jak: soki owocowe, mleko i masa jajowa w ramach „teorii płotkowej” czyli zastosowanie różnych metod utrwalania ukierunkowanych na konkretne drobnoustroje i bakterie (Mertens i Knorr, 1992; Bendicho i in., 2002; Hodgins i in., 2002).

Podstawową zasadą oddziaływania PEF jest stosowanie krótkich impulsów pól elektrycznych o wysokim natężeniu rzędu $10\text{--}80 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ i z czasem trwania od mikrosekund do milisekund. Proces jest oparty na oddziaływaniu elektrycznych impulsowych prądów dostarczanych do produktu wprowadzanego między zestaw elektrod. Zastosowane napięcie powoduje powstanie wysokiego pola elektrycznego, które doprowadza do inaktywacji drobnoustrojów. Kształt impulsu podczas oddziaływań PEF może być np. prostokątny bądź zanikający wykładniczo.

Skuteczność metody przy inaktywacji drobnoustrojów zależy od wielu czynników związanych z technicznymi parametrami oddziaływań PEF, rodzajem mikroorganizmów czy właściwościami fizykochemicznymi produktu żywnościowego, którego utrwalanie dotyczy. Jednym z najważniejszych parametrów jest natężenie pola elektrycznego definiowane jako iloraz przyłożonego napięcia i odległości pomiędzy elektrodami, według wzoru (3):

$$E = \frac{U}{d} \quad (\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}) \quad (3)$$

gdzie:

- E – natężenie pola elektrycznego ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$),
- U – przyłożone napięcie (V),
- d – odległość pomiędzy elektrodami (cm).

Innym parametrem używanym przy zastosowaniu stacjonarnej komory oddziaływań PEF jest „energia w impulsie”, którą można wyliczyć na podstawie wzoru (4):

$$W = \sigma \cdot \tau \cdot E^2 \quad (\text{J} \cdot \text{ml}^{-1}) \quad (4)$$

gdzie:

- W – energia w impulsie ($\text{J} \cdot \text{ml}^{-1}$)
- σ – konduktywność produktu, ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
- τ – czas trwania impulsu, (s)
- E – natężenie pola elektrycznego, ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$)

W przypadku zastosowania oddziaływań PEF w przepływie dla obliczenia energii dostarczonej do układu można wykorzystać poniższy wzór (5):

$$W = \frac{U \cdot I \cdot \tau \cdot f}{v} \quad (\text{J} \cdot \text{ml}^{-1}) \quad (5)$$

gdzie:

- W – energia dostarczona do układu, ($\text{J} \cdot \text{ml}^{-1}$)
- U – napięcie, (V)
- I – natężenie (A)
- τ – długość impulsu, (s)
- f – częstotliwość impulsów PEF, (Hz)
- v – przepływ produktu, ($\text{ml} \cdot \text{s}^{-1}$)

Celem umożliwienia porównań pomiędzy oddziaływaniami PEF na produkty w przepływie i stacjonarne (nie będące w przepływie) można wyliczyć średnią ilość impulsów na jednostkę objętości PPV w odniesieniu do produktów w przepływie (wzór 6):

$$PPV = \frac{n \cdot f \cdot V}{v} \quad (\text{szt.} \cdot \text{ml}^{-1}) \quad (6)$$

gdzie:

- PPV – średnia liczba impulsów na jednostkę objętości,
- n – ilość komórek oddziaływań PEF,
- f – częstotliwość impulsów PEF, (Hz)
- V – objętość komory oddziaływań, (ml)
- v – przepływ produktu, ($\text{ml} \cdot \text{s}^{-1}$)

Złożoność procesu PEF powoduje, że wraz ze wzrostem zmiennych branych pod uwagę przy tego typu oddziaływaniach, rośnie ilość i złożoność wzorów, zarówno teoretycznych jak i empirycznych. Przedstawione powyżej zależności nie wyczerpują oczywiście wszystkich teoretycznych aspektów związanych z pulsacyjnymi polami elektrycznymi.

Prototypowe urządzenie laboratoryjne do generowania PEF

Widok stanowiska badawczego Ertec SU-1 do oddziaływań PEF w Katedrze Technologii Surowców Zwierzęcych i Zarządzania Jakością Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu przedstawia rys. 4.



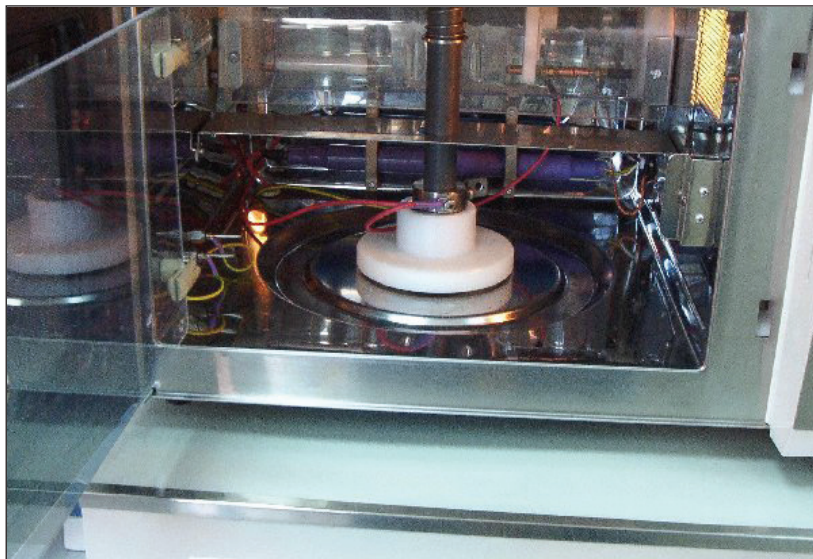
Źródło: Oziębłowski i inni, 2013

Rysunek 4. Widok przyrządu i celki przepływowej

Parametry techniczne urządzenia SU-1:

- napięcie robocze 0-30 kV regulowane co 100 V,
- energia impulsu do 120 J,
- pojemność kondensatora 0,25 mF,
- sterowanie z komputera PC w środowisku Windows lub praca w trybie manualnym,
- celka sterylizacyjna stacjonarna o pojemności 20 ml lub celka przepływowa o pojemności 5 ml,
- pompa dozująca perystaltyczna, sterowana z komputera,
- wyzwalanie impulsów pojedynczych lub praca ciągła w zaprogramowanych cyklach,
- maksymalna częstotliwość impulsów 1 Hz,
- 16 poziomów zabezpieczeń użytkownika przed porażeniem elektrycznym.

Wnętrze prototypowego przyrządu SU-1 przedstawione jest na rys. 5-7, a schemat układu elektrycznego generatora na rys. 8.



Źródło: Oziembłowski i inni, 2013

Rysunek 5. Zdjęcie wnętrza przyrządu Ertec SU-1



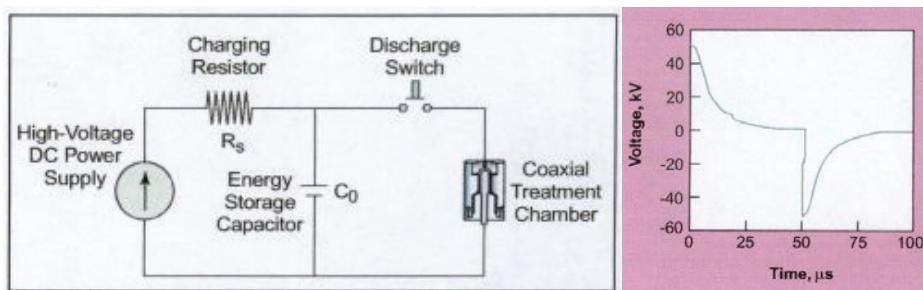
Źródło: Oziembłowski i inni, 2013

Rysunek 6. Zdjęcie celek wyposażenia przyrządu Ertec SU-1



Źródło: Oziembłowski i inni, 2013

Rysunek 7. Ogólny widok stanowiska i panelu sterowania przyrządu



Źródło: Oziembłowski i inni, 2013

Rysunek 8. Schemat układu elektrycznego generowania impulsów PEF o kształcie „wykładniczym” (kształt bipolarnego impulsu typu „wykładniczego”)

Inaktywacja drobnoustrojów podczas oddziaływań PEF

Mechanizm inaktywacji drobnoustrojów pod wpływem PEF nie jest do końca wyjaśniony. Istnieją różne teorie próbujące wyjaśnić to zjawisko. Jedna z nich (Prassanna i Panda, 1997) zakłada, że oddziaływanie na komórkę napięciem wyższym od jej naturalnego potencjału, wynoszącym ok. 1 V, powoduje jej uszkodzenie, które może być odwracalne lub nieodwracalne (zależy to m.in. od natężenia pola elektrycznego oraz liczby i czasu trwania impulsów). Uszkodzona błona komórkowa jest w większym stopniu przepuszczalna dla małych cząsteczek, co ułatwia wyrównywanie ciśnienia osmotycznego pomiędzy środowiskiem zewnętrznym a zawartością komórki.

Może to powodować jej pęcznienie i ewentualne zniszczenie błony komórkowej, co w konsekwencji prowadzi do śmierci danej komórki. Mechanizm ten często nazywany jest elektroporacją (Vega-Mercado i in., 1996), ponieważ prąd elektryczny jest

przyczyną powstawania „porów” na powierzchni komórki. Krótki czas oddziaływania impulsami PEF w przedziale 20 μs – 10 ms przy natężeniu pola elektrycznego w zakresie 1-10 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ może być niewystarczający dla inaktywacji drobnoustrojów. Powstałe zmiany strukturalne w błonie komórkowej mogą być odwracalne. Wydłużenie czasu oddziaływania impulsami PEF do 15 ms, przy tych samych zakresach natężenia pola elektrycznego, prowadzi już do nieodwracalnych zmian w błonie komórkowej (Prassanna i Panda, 1997).

Drobnoustroje są odporne do pewnych granic na zewnętrzny wpływ napięcia elektrycznego. Zależy to od właściwości ich błony komórkowej (np. grubości), ale również od wielkości i kształtu samego mikroorganizmu. W celu obliczenia krytycznego natężenia pola elektrycznego E_C ($\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$) proponuje się zależność opisaną wzorem 7 (umożliwiającego wyindukowanie potencjału membranowego V_M (V), przy którym następuje uszkodzenie błony komórkowej mikroorganizmu wynoszącego często ok. 1 V), (Merten i Knorr, 1992).

$$E_C = \frac{V_M}{f \cdot a} \quad (\text{V} \cdot \text{m}^{-1}) \quad (7)$$

gdzie:

- E_C – krytyczne natężenie pola elektrycznego ($\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$),
- V_M – potencjał membranowy (V),
- f – współczynnik kształtu (-),
- a – promień komórki (m).

Współczynnik f dla drobnoustrojów o kształcie kulistym przyjmuje wartość 1,5. W przypadku mikroorganizmów o wydłużonym kształcie, współczynnik f wylicza się z poniższej zależności (wzór 8):

$$f = \frac{L}{L - 0,33d} \quad (-) \quad (8)$$

gdzie:

- f – współczynnik kształtu (-),
- L – długość komórki (m),
- d – szerokość komórki (m).

Istnieje kilka matematycznych modeli próbujących opisać inaktywację drobnoustrojów po zastosowaniu pulsacyjnych pól elektrycznych. Jednym z nich jest model Hulsheger’a (wzór 9):

$$S / S_0 = (t / t_C)^{-(E - E_C) / k} \quad (-) \quad (9)$$

gdzie:

- S – ilość żywych drobnoustrojów po oddziaływaniach PEF,
- S_0 – ilość żywych drobnoustrojów przed oddziaływaniem PEF,
- t – czas oddziaływania PEF, tj. liczba impulsów PEF przemnożona przez czas trwania 1 impulsu,
- t_C – krytyczna długość czasu trwania oddziaływań PEF (s),

- E – natężenie pola elektrycznego ($\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)
- E_C – krytyczne natężenie pola elektrycznego, ($\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)
- k – stała charakterystyczna dla danego mikroorganizmu.

Przedstawione równania pokazują skuteczność oddziaływań PEF, która jest zależna od wielu zmiennych. W praktyce stopień redukcji poszczególnych drobnoustrojów wynosi do kilku cykli logarytmicznych. Istotnym jest nie tylko rodzaj mikroorganizmu, ale też produkt spożywczy, którego utrwalanie dotyczy. Gram-dodatnie komórki wegetatywne są bardziej odporne na PEF niż bakterie Gram-ujemne, a drożdże wykazują większą wrażliwość niż bakterie. Jak do tej pory nie potwierdzono skuteczności metody PEF w przypadku przetrwalników. W odniesieniu do form wegetatywnych skuteczność metody jest w wielu przypadkach niewystarczająca, w związku z tym zastosowanie ma „teoria płotkowa”, według której w utrwalaniu żywności można zastosować kilka czynników utrwalających celem osiągnięcia należytego poziomu bezpieczeństwa mikrobiologicznego produktu (Mertens i Knorr, 1992). Dla zwiększenia bezpieczeństwa mikrobiologicznego produktu żywnościowego utrwalanego pulsacyjnymi polami elektrycznymi stosuje się równolegle inne metody, takie jak: zastosowanie wysokich ciśnień hydrostatycznych (HHP), promieniowanie jonizujące, wykorzystanie ultradźwięków (Bendicho i in., 2002), stosowanie różnych wartości pH i aktywności wody (Ho i Mittal, 1996), dodatków chemicznych (Barsotti i Cheftel, 1999; Estiaghi i Knorr, 1999; Oziembłowski i in., 2005), mikrofiltracji (Barbosa-Cánovas i in., 1998), czy mano-termo-sonikacji (Taiwo i in., 2002). Zastosowanie różnych sposobów utrwalania względem tego samego produktu może przynieść efekt synergistyczny, gdyż każda z metod w inny sposób oddziałuje na błonę komórkową drobnoustroju.

Oddziaływaniom PEF towarzyszy ogrzewanie produktu, zgodnie z zasadą, że im więcej energii dostarczymy do układu w jednostce czasu, tym wyższa będzie temperatura końcowa tego układu. Zjawisku temu można przeciwdziałać poprzez chłodzenie produktu lub też pozwolić, aby miał miejsce kontrolowany wzrost temperatury do pewnego poziomu. W takim przypadku wzrost temperatury można świadomie wykorzystać jako wspomagający czynnik utrwalania zgodnie z „teorią płotkową” (Barbosa-Cánovas i in., 1998; Barsotti i Cheftel, 1999; Estiaghi i Knorr, 1999).

Czynniki wpływające na utrwalanie PEF

W celu oceny możliwości wykorzystania technologii PEF jako procesu utrwalania należy oszacować jej skuteczność. Konieczne jest zbadanie i potwierdzenie wpływu najważniejszych czynników wpływających na inaktywację drobnoustrojów, między innymi samego fizycznego zjawiska PEF. Do czynników wpływających na skuteczność impulsowego pola elektrycznego w technologii utrwalania żywności można zaliczyć czynniki techniczne, biologiczne i fizyczne. Każda w/w grupa czynników jest związana zarówno z typem sprzętu, jak i typem mikroorganizmu, przeciwko któremu stosuje się oddziaływanie PEF.

Czynniki techniczne

Szereg czynników podczas oddziaływań PEF może wpływać na skuteczność procesu. Czynniki te są: natężenie pola, czas oddziaływania, temperatura obróbki, kształt impulsu, rodzaj oraz etap rozwoju badanych mikroorganizmów. Skuteczność inaktywacji mikroorganizmów zwiększa się wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego, powyżej krytycznego potencjału błony komórkowej (Angersbach i Knorr, 1997).

Ważne jest, aby natężenie pola elektrycznego było równomiernie rozmieszczone w obszarze badawczym, aby osiągnąć skuteczne utrwalanie. Napięcie pola elektrycznego mniejsze niż $8 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ zwykle nie ma istotnego wpływu na inaktywację mikroorganizmów (Ade-Omowaye i in., 2000). Wymagane natężenie pola elektrycznego do inaktywacji mikroorganizmów żywności mieści się w zakresie $12\text{--}45 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Czas utrwalania jest określany jako czas, w którym mikroorganizmy są poddane działaniu pola. Zakres natężenia pola zależy od liczby i szerokości zastosowanych impulsów a czas oraz natężenia pola elektrycznego są głównymi czynnikami determinującymi skuteczny efekt utrwalania PEF.

Badania nad inaktywacją mikroorganizmów przez PEF prowadzi się w zakresie częstotliwości od 1 do 500 Hz. Czas utrwalania PEF jest obliczany jako iloczyn liczby impulsów i czasu ich trwania. Wzrost każdej z tych zmiennych zwiększa skuteczność inaktywacji drobnoustrojów. Dobrze zrozumienie zasad technologii PEF jest niezbędne do kompleksowej analizy tego procesu. Kształt impulsu pola elektrycznego jest jedną z najważniejszych cech opisujących utrwalanie pulsacyjnym polem elektrycznym. Najczęściej spotyka się wykładniczy lub prostokątny kształt impulsu. Wygenerowanie fali wykładniczej odbywa się poprzez baterię kondensatorów połączonych szeregowo z rezystorem, co jest prostszym rozwiązaniem niż wygenerowanie fali prostokątnej. Aby uzyskać jak największą skuteczność utrwalania pole w obszarze roboczym powinno mieć rozkład równomierny.

Czynniki biologiczne

Czynniki biologiczne, które obejmują poszczególne cechy mikroorganizmów, ich stan fizjologiczny oraz fazę wzrostu są czynnikami określającymi skuteczność i przydatność oddziaływań PEF. Podatność mikroorganizmu na utrwalanie PEF zależy od takich czynników jak: stan mikroorganizmu, rozmiar, kształt, gatunek i jego faza wzrostu. Gram-dodatnie komórki roślinne są bardziej odporne na PEF niż bakterie Gram-ujemne, a drożdże wykazują większą wrażliwość niż bakterie. Skuteczność oddziaływań PEF jest udowodniona w odniesieniu do komórek roślinnych, natomiast w przypadku form zarodnikowych metoda PEF nie ma wysokiej skuteczności. Przeprowadzone badania, które wykazały skuteczność utrwalającą pulsacyjnych pól elektrycznych odnoszą się głównie do soków owocowych i masy jajowej.

Czynniki fizyczne

Wpływ PEF na żywność i surowce przemysłu rolno-spożywczego związany jest również z właściwościami fizycznymi produktów przeznaczonych do utrwalania. Najważniejszymi czynnikami w systemie PEF są: natężenie pola elektrycznego, liczba impulsów, kształt fali, szerokość impulsu, czas obróbki i temperatura utrwalania. Enzymy i białka są zwykle bardziej odporne na natężenie pola elektrycznego oraz ilość podawanych impulsów niż mikroorganizmy. Wymaga to dalszych badań, w szczególności odnośnie wartości pH, temperatury i rezystancji składu produktów oraz białek.

Fizyczne i chemiczne właściwości produktów spożywczych są zdolne silnie wpływać na skuteczność inaktywacji drobnoustrojów podczas utrwalania PEF (Rastogi i in., 1999, Makarski, 2009). Doświadczalne określenie tych parametrów będzie miało duże znaczenie dla konstrukcji i produkcji prototypowych urządzeń. Do takich parametrów należy zaliczyć: przewodność, rezystywność, właściwości dielektryczne, siłę jonową, pH itp.

Technologia PEF od pewnego czasu stosowana jest również w alternatywnych dziedzinach, takich jak: suszenie, modyfikacje aktywności enzymów, badania ich wpływu na strukturę stałych i półstałych produktów spożywczych, jak również w oczyszczaniu ścieków.

Badania prowadzone na różnych surowcach roślinnych, takich jak: ziemniaki (Taiwo i in., 2002), kokosy (Ade-Omowaye i in. 2002), marchew, mango (Estiaghi i Knorr, 1999), oraz plastry jabłek wykazały wzrost wydajności procesu odwadniania o 20-30% pod wpływem niskiego natężenia pola elektrycznego. Skuteczność PEF wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, która powinna być określona indywidualnie dla różnych rodzajów produktów, tak jak pH czy zawartość wody.

3.4.7. Pulsujące światło

Pulsujące światło generowane jest przez gazową lampę ksenonową, która emituje impulsy światła o czasie ok. 300 milisekund i długości fali w zakresie od ultrafioletu do podczerwieni, tj. od około 200 do 1100 nm. Intensywność światła przekracza 20 000 razy intensywność światła słonecznego. Impulsy świetlne niszczą na powierzchniach opakowań czy narządzi bakterie, przetrwalniki bakterii, zarodniki pleśni oraz wirusy.

Światło pulsujące jest znacznie bardziej efektywne niż światło stałe a efekt inaktywacji jest słabszy w płynach nieprzezroczystych. Celem uniknięcia utleniania tłuszczu w produktach mięsnych można stosować specjalne filtry eliminujące fale świetlne w zakresie UV (ultrafiolet), jednakże fale w zakresie światła widzialnego znacznie mniej efektywnie niszczą bakterie niż fale w zakresie UV. Optymalnym rozwiązaniem może być użycie fal świetlnych na granicy zakresu UV-A o długości 315-400 nm.

Metoda ta polega na emitowaniu błysków światła białego (20% promieniowania UV, 50% światła widzialnego i 30% podczerwieni) o intensywności 20 000 razy większej niż jasność światła słonecznego na powierzchni Ziemi. Typowa częstotliwość

pulsowania wynosi 1–20 błysków na sekundę. W przypadku mięsa, ryb i produktów piekarskich prowadzi to do znacznego ograniczenia liczby drobnoustrojów na powierzchni. Technika ta jest doskonałym rozwiązaniem stosowanym podczas dezynfekcji opakowań i najskuteczniejsza w przypadku gładkich i czystych powierzchni (Pysz i in. 2006).

3.4.8. Wysokie ciśnienie

Już przed około stu laty stwierdzono po raz pierwszy, że za pomocą wysokiego ciśnienia można inaktywować drobnoustroje. Pierwsze produkty spożywcze utrwalone tą metodą (przetwory owocowe i soki) pojawiły się na rynku japońskim dopiero na początku lat 90 ubiegłego wieku. Produkt umieszczony był w komorze ciśnieniowej i poddawany ciśnieniu hydrostatycznemu rzędu od 1000 MPa.

Nowoczesne, alternatywne technologie utrwalania żywności są w głównej mierze oparte na koncepcji „minimalnego przetwarzania”. Zaletą żywności utrwalonej metodą HPP (High Pressure Processing) jest wysoka jakość zdrowotna i trwałość oraz zachowanie naturalnych walorów odżywczych i cech sensorycznych w porównaniu z produktami utrwalonymi metodami klasycznymi. Warunkiem przydatności i potencjalnego wykorzystania technologii wysokociśnieniowej do utrwalania żywności jest ustalenie takich parametrów procesu kompresji, które nie powodują obniżenia wartości odżywczej i cech sensorycznych produktu oraz zachowują jego jakość i trwałość. Za pomocą wysokiego ciśnienia hydrostatycznego można niszczyć formy wegetatywne drobnoustrojów. Mechanizm działania nie został jeszcze do końca wyjaśniony, decydującą rolę odgrywają: zmiany morfologiczne (deformacja i zniszczenie struktury błony komórkowej, zmiany w jądrze komórkowym) oraz wpływ na aktywność enzymów. Efekt letalny działania wysokiego ciśnienia jest różny w zależności od gatunku i formy drobnoustrojów. Drożdże i pleśnie są stosunkowo podatne na działanie ciśnienia, podczas gdy przetrwalniki bakteryjne i wirusy można inaktywować stosując dopiero bardzo wysokie ciśnienie (ponad 1000 MPa).

Wysokie ciśnienie powoduje denaturację białek, dysocjację i jonizację układów wodnych oraz zachodzą reakcje chemiczne. Niewiele jest informacji na temat zmiany wartości odżywczej produktów spożywczych. Przebadano zmiany zawartości niektórych witamin podczas pasteryzacji soków owocowych i warzywnych a badania wykazały, że wysokie ciśnienie w dużym stopniu chroni witaminy, powoduje znaczne spowolnienie procesu autooksydacji kwasów tłuszczowych w układzie modelowym, natomiast w produktach poddanych działaniu wysokiego ciśnienia można obserwować procesy przeciwne.

W przypadku technologii, żywność poddawana jest działaniu ciśnienia w zakresie 100-1000 MPa zwykle w ciągu 5-20 minut. Ma ona wiele zalet, do których należą: usuwanie drobnoustrojów, modyfikowanie biopolimerów (np. przy żelowaniu) oraz zachowanie właściwości, m.in. koloru, smaku i składników odżywczych. Wynika to z wyjątkowej możliwości bezpośredniego wpływania na wiązania niekowalentne (wodorowe, jonowe i hydrofobowe) bez naruszania wiązań kowalentnych i bez emisji

ciepła. W związku z tym stosowanie metody zapewnia nie tylko utrzymanie zawartości witamin, barwników i składników smakowych, ale także wyeliminowanie drobnoustrojów lub enzymów, które skracają okres przydatności do spożycia z powodu zepsucia.

W celu opracowania warunków prowadzenia procesu ciśnieniowania trzeba uwzględnić następujące parametry (Pietrzyk, 2010 Żyngiel i Kolenda, 2009. Hyć i in., 2005):

- temperaturę początkową,
- czas niezbędny do osiągnięcia pożądanego ciśnienia,
- temperaturę procesu,
- wysokość i czas działania ciśnienia (czas liczony od zakończenia kompresji do momentu rozpoczęcia dekompresji),
- czas dekompresji,
- pH,
- aktywność wody.

3.4.9. Impulsowe pole mikrofalowe

Jedną z bardziej interesujących metod utrwalania żywności jest impulsowe pole mikrofalowe. Wyniki badań nad żywnością dowodzą, że to właśnie nietermiczne metody konserwacji zapewniają wysokie bezpieczeństwo mikrobiologiczne, nie powodując strat składników odżywczych i substancji funkcjonalnych. W przeciwieństwie do tradycyjnych technik konwekcyjnych lub opartych na przewodnictwie, tego typu obróbka polega na podgrzewaniu żywności za pomocą promieniowania. Mikrofałe przenikają przez wodę, ale nie przez szkło lub plastik, a także odbijają się od powierzchni metalowych a żywność jest podgrzewana poprzez oscylację cząsteczek wody. Właściwe podgrzanie i bezpieczna obróbka wymagają mieszania, ponieważ nawodnienie żywności jest zazwyczaj nierównomierne. Zastosowanie mikrofal umożliwia szybkie podgrzanie żywności bez dużej ilości wody, co ogranicza utratę właściwości odżywczych w porównaniu z innymi sposobami gotowania.

3.4.10. Stosowanie antybiotyków

Powstają nowe metody konserwacji, nie wymagające użycia sztucznych konserwantów. Do takich należy np. tzw. bioprotekcja. Bioprotekcja polega na dodaniu do chronionego produktu specjalnej mieszanki mikroorganizmów, które pasożytują na szkodliwych mikroorganizmach – bakteriach gnilnych, a są obojętne dla człowieka. W ten sposób powstrzymany zostaje rozwój niepożądanych mikroorganizmów, czyli uzyskuje się ten sam efekt, jak przy konserwantach chemicznych. Za procesy gnilne i fermentacyjne żywności oraz jej zanieczyszczenie odpowiedzialne są różne patogeny, takie jak: *Escherichia coli*, *Listeria*, *Salmonella*, czy też powszechnie występujące grzyby. Jest możliwe stosowanie niektórych kultur bakterii w celu zabezpieczania np. owoców przed działaniem niepożądanych drobnoustrojów, które polega na inhibicji

szkodliwych kultur w obecności bakterii kwasu mlekowego. Metoda ta ma szereg ograniczeń w stosowaniu, ale jej rozwój i udoskonalenie wydaje się kwestią czasu.

Bioprotekcja zapobiega rozwojowi bakterii patogennych. Stosowana jest głównie w przemyśle mięsnym i przy produkcji dań gotowych a dzięki niej można obniżyć ilość stosowanych konserwantów chemicznych. Bioprotekcja jest znana od lat, ale dopiero od stosunkowo niedawna wykorzystywana jest przemysłowo, metoda ta nie jest jeszcze rozpowszechniona.

3.4.11. Aseptyczne techniki pakowania

Aseptyczne pakowanie żywności stosuje się zamiennie jako: aseptyczne utrwalanie żywności, modyfikacja klas, metody N.F. Apperta (apertyzacja) i polega na pakowaniu wyjałowionej i ochłodzonej żywności do sterylnych opakowań, w warunkach aseptycznych. Wyjałowienie produktu (zwykle płynnego lub półpłynnego) następuje błyskawicznie w wymiennikowym systemie cieplnym (w wymiennikach rurowych, płytowych, z bezpośrednim wtryskiem pary). Utrwalonym i schłodzonym produktem napelnia się w warunkach aseptycznych opakowania jednostkowe (głównie kartonowe, a także z tworzyw) oraz w przypadku półproduktów opakowania większe (np. worki wielowarstwowe o pojemności 5 – 250 kg). W praktyce przemysłowej możliwe jest aseptyczne napelnianie i składowanie półproduktów (soki, przeciery owocowe) w zbiornikach metalowych o pojemności 1000 t i więcej, a także ich stopniowe aseptyczne opróżnianie. W Polsce najbardziej rozpowszechnione jest aseptyczne pakowanie soków owocowych i mleka w opakowania zgrzewalne wielowarstwowe (polimery, aluminium, papier), co wymaga stosowania specjalnych urządzeń do formowania opakowań, ich wyjaławiania, napelniania wyjałowionym i schłodzonym produktem oraz zamykania.

3.4.12. Grzanie oporowe

W tym procesie obróbki termicznej ciepło jest wytwarzane wewnątrz za pomocą prądu przemiennego przechodzącego przez żywność działającą jak opornik. Grzanie oporowe jest również zwane grzaniem opornościowym. Technika ta nie zależy od przesyłania energii za pośrednictwem cząsteczek wody i stanowi znaczący postęp w dziedzinie wydajnego podgrzewania żywności nierozdrobnionej o niewielkiej zawartości wody. Jest to krótkoterminowa metoda uzyskiwania wysokiej temperatury (HTST), co zmniejsza ryzyko zbyt długiej obróbki cieplnej i potencjalnej utraty właściwości odżywczych. Metoda ta nie narusza struktury produktów delikatnych, np. truskawek, co należy uznać za jej zaletę.

3.4.13. Filtrowanie

Kolejną metodą wyjaławiania produktów jest sączenie roztworów przez tzw. filtry bakteriologiczne. Do produkcji tego typu filtrów wykorzystuje się:

- ziemię okrzemkową (tzw. filtry Berkefelda),
- nieglazurowaną porcelanę (filtry Chamberlanda),
- oraz szkło porowate.

Przy stosowaniu tej metody należy jednak pamiętać, że płyny jałowione poprzez filtrowanie, choć są pozbawione bakterii, to nie zawsze są pozbawione wirusów, nie można więc ich nazwać jałowymi.

Filtracja błonowa jest techniką wykorzystującą barierę fizyczną, którą stanowi porowata membrana lub filtr, dla separowania cząstek w środowisku płynnym. Cząstki są rozdzielane z użyciem ciśnienia ze względu na różnice w ich wielkości i kształcie, na co pozwala użycie membran z różną wielkością porów.

Wykorzystuje się wiele odmian filtracji błonowej:

- odwrotna osmozę,
- nanofiltrację,
- ultrafiltrację,
- mikrofiltrację.

Wszystkie te metody służą do separacji lub koncentracji określonej substancji ze środowiska płynnego.

3.4.14. Wirowanie (baktofugacja)

Baktofugacja jest procesem umożliwiającym wydzielenie komórek bakterii ze strumienia cieczy w procesie wirowania. Podobnie jak we wszystkich procesach wirowkowych, wydzielanie drobnoustrojów jest oparte na wykorzystaniu różnicy gęstości ośrodka ciekłego i komórek bakterii. Gęstość komórek mikroorganizmów jest większa niż fazy wodnej. Prawdopodobnie ta odnosi się do form przetrwalnikowych, trudnych do dezaktywacji w procesach cieplnych, dlatego usuwanie bakterii z mleka w wirówkach jest szczególnie korzystne podczas wyrobu serów długo dojrzewających i produktów o długim okresie przechowywania (np. mleko UHT, proszek mleczny). Proces baktofugacji nie jest równoważny procesowi pasteryzacji, pomimo że w niektórych przypadkach liczba usuniętych drobnoustrojów może wynosić około 99%. Prawdopodobnie przeprowadzona pasteryzacja daje pewność, że wszystkie zawarte w surowcu drobnoustroje chorobotwórcze zostały zabite, natomiast żaden proces mechaniczny takiego efektu nie gwarantuje. Wirówki usuwające drobnoustroje, pierwotnie powstały z przeznaczeniem do oczyszczania mleka a obecnie są one również wykorzystywane do rozdzielania i koncentrowania zawiesin bakteryjnych różnego pochodzenia.

Rozdzielanie składników za pomocą siły odśrodkowej, wielokrotnie większej niż siła grawitacji (5-10 tys. przyspieszeń ziemskich), oparte jest na fizycznym prawie Stokesa. Do określenia prędkości osadzania kuleczek tłuszczowych można wykorzystać równanie Stokesa, w którym ciężenie ziemskie zastąpiono przyspieszeniem:

$$u_o = \frac{1}{18} \omega^2 R \frac{\rho_s - \rho}{\eta} d^2 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (10)$$

gdzie:

- u_o – prędkość osadzania ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
- ω – prędkość kątowna ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)
- R – odległość cząstki od osi obrotu (m)
- ρ_s – gęstość fazy tłuszczowej ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
- ρ – gęstość osocza mleka ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
- η – lepkość osocza mleka ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
- d – średnica cząstek fazy rozproszonej (kuleczek tłuszczowych) (μm).

Wydzielanie drobnoustrojów z mleka odbywa się w wirówkach talerzykowych o specjalnej konstrukcji bębna. Duża gęstość komórek w porównaniu z gęstością fazy wodnej sprawia, że komórki zachowują się w przestrzeniach międzypłaskowykowych podobnie do zachowania cząstek stałych w wirówkach sedimentacyjnych. Wzbogacona w bakterie frakcja cieczy tworząca koncentrat bakteryjny, przepływa w kierunku zewnętrznego obwodu bębna podobnie do przepływu mleka odtłuszczonego w wirówkach separacyjnych, zaś pozbawiony bakterii strumień cieczy kieruje się do osi obrotu. Skuteczne usunięcie drobnoustrojów ze strumienia zasilającego wymaga ciągłego odprowadzania na zewnątrz frakcji o dużej liczbie bakterii. W przeciwnym razie wzrost stężenia komórek w peryferyjnej części bębna skutecznie blokuje dopływ nowych cząstek, prowadząc do ustalenia się stanu równowagi. W przypadku wirowania mleka, obecność skoncentrowanej zawiesiny bakteryjnej w bębnie może być nawet przyczyną wtórnego skażenia nowych partii mleka. Dlatego też pierwsze wirówki do usuwania drobnoustrojów z mleka (tzw. baktofugi) miały na obwodzie bębna dysze, pozwalające na ciągły odpływ koncentratu bakteryjnego. Były to maszyny o stosunkowo małej wydajności przepływu i w ostatnich latach zostały wyparte przez wirówki z bębniem samooczyszczającym się, posiadające wydajność przepływu do $50 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

W nowoczesnych wirówkach wydzielających bakterie ciecz płynie przez bęben podobnie, jak w wirówkach odtłuszczających do mleka. Inne jest jednak rozmieszczenie otworów w talerzach, ponieważ płaszczyzna rozdziału znajduje się dalej od osi obrotu. Odmienna jest też konstrukcja talerza rozdzielczego, będącego odpowiednikiem talerza śmietankowego w wirówkach odtłuszczających. Dzięki temu powstaje przestrzeń pozwalająca na odprowadzanie koncentratu bakteryjnego podobne do rozwiązań odpływu mleka odtłuszczonego. Silnie skoncentrowana zawiesina komórek bakterii jest cyklicznie usuwana z bębna, jak we wszystkich wirówkach samooczyszczających się.

Wirówka oddzielająca bakterie z mleka zawsze jest instalowana w linii technologicznej wraz z płytowym wymiennikiem ciepła, gdyż proces rozdziału najkorzystniej przebiega w temp. $55\text{--}60^\circ\text{C}$. W tym zakresie temperatur lepkość mleka jest już stosunkowo niska, a zmiany we frakcjach białkowych jeszcze nie zachodzą. Wydzielony z mleka koncentrat bakteryjny oraz szlam wyrzucany z bębna podczas jego otwarcia mają stosunkowo dużą zawartość suchej substancji, tj. $12\text{--}14\%$, z czego $6\text{--}8\%$ stanowią substancje białkowe. Uzasadnione jest zatem poddanie tej cieczy procesowi sterylizacji

i zawrócenie jej do procesu technologicznego. Mieszanina szlamu i koncentratu usuniętego z wirówki odpływem fazy ciężkiej jest kierowana do zbiornika, skąd przetłacza się ją do ciśnieniowego sterylizatora zbiornikowego wypełnionego parą. Tu koncentrat osiąga temp. 130- 135°C, a czas przetrzymania wynosi około 5 s. Sterylny koncentrat miesza się następnie z oczyszczonym mlekiem opuszczającym wirówkę i przepływa do wymiennika płytowego, gdzie następuje pasteryzacja i dalsza obróbka cieplna jak podczas przerobu zwykłego mleka.

Ilość koncentratu bakteryjnego wraz ze szlamem najczęściej wynosi od 2,5 do 3,5% ilości mleka podawanego do wirówki, z czego 85% to koncentrat odprowadzany z bębna rurociągiem, a pozostałe 15% – szlam wyrzucany podczas częściowego opróżniania bębna. Szczegółowe badania przebiegu procesu oczyszczania mleka z drobnoustrojów wykazują, że większość wydzielonych komórek bakterii znajduje się w szlamie, natomiast zawartość bakterii w koncentracie odbieranym z króćca odpływowego jest zbliżona do tej zawartej w mleku surowym. Obecność koncentratu w bębnie jest jednak niezbędna, gdyż pełni on funkcję płynu transportującego bakterie do przestrzeni szlamowej, dlatego niekiedy stosuje się recyrkulację koncentratu i powtórne jego mieszanie z mlekiem dopływającym do wirówki. W takiej sytuacji najczęściej rezygnuje się ze sterylizacji szlamu i zawracania sterylizatu do mleka oczyszczonego. Wybór sposobu odbioru koncentratu bakteryjnego z wirówki i jego obróbki cieplnej zależy od kierunku dalszego przerobu mleka.

3.4.15. Czynniki utrwalające mało agresywne lub obojętne

Substancje mało agresywne lub obojętne jako czynniki utrwalania żywności to:

- gazy jako czynniki konserwujące żywność,
- tłuszcz jako czynnik utrwalający,
- alkohol etylowy.

Metody utrwalania żywności za pomocą tlenu:

- **metoda Hofiusa** – polega na przechowywaniu mleka w odpowiednim hermetycznym pojemniku pod ciśnieniem 0,8-1,0 MPa tlenu, w temp. 6-10°C. W ten sposób mleko, bez wyraźniejszych zmian, daje się przechować przez 4-5 tygodni;
- **metoda Richtera** – polega na ogrzewaniu mleka do temp. 58°C i przetrzymaniu go w tej temperaturze przez 5 godzin, po czym następuje schłodzenie i przechowywanie mleka pod ciśnieniem 1 MPa tlenu.

Tłuszcz jako czynnik utrwalający:

Drobnoustroje nie mogą rozwijać się w środowisku składającym się z czystego tłuszczu, gdyż do swego rozwoju wymagają wody. Operacje technologiczne, w których następuje koncentracja tłuszczu w żywności kosztem zawartości i dostępności w niej wody, jak np.: zmaślanie, smażenie w tłuszczu, przygotowanie niektórych warzyw

w tłuszczu, ogranicza rozwój drobnoustrojów i zwiększa trwałość mikrobiologiczną produktu.

Metody konserwowania za pomocą etanolu można podzielić na następujące grupy:

- **naturalne** – polegają na wytworzeniu alkoholu w produkcie w wyniku fermentacji alkoholowej, np. podczas produkcji wina;
- **sztuczne** – polegają na dodaniu 96% spirytusu w celu utrwalenia np. podczas produkcji soków owocowych przy otrzymywaniu tzw. morsy;
- **kombinowane** – metoda ta łączy naturalne i sztuczne konserwowanie, np. poprzez doprowadzenie win spirytusem do około 21% objętości etanolu w celu nadania im m.in. wyższej trwałości lub wczesne zahamowanie procesu fermentacji soku gronowego znacznym dodatkiem alkoholu w produkcji tzw. misteli (dodatek nieprzefermentowanego soku z winogron) używanej do dosładzania win deserowych.

Utrwalanie przez usunięcie określonych składników niezbędnych dla rozwoju drobnoustrojów

Do kategorii tego rodzaju metod można zaliczyć odpowietrzenie w apertyzacji i wszelkie metody związane z odwadnianiem, a więc różne systemy koncentracji i suszenia żywności, w których bezwarunkową lub warunkową trwałość produktu uzyskuje się dzięki usunięciu lub obniżeniu do granicy krytycznej dwóch podstawowych czynników potrzebnych do rozwoju drobnoustrojów – tlenu i wody.

Usunięcie składnika mineralnego lub organicznego z produktu poddawanego konserwacji w celu uniemożliwienia rozwoju drobnoustrojów, mogłoby być interesujące pod względem teoretycznym, jednak praktycznie oznaczałoby zubożenie wartości odżywczej utrwalonego w ten sposób produktu. Z tego powodu metoda ta znajduje zastosowanie tylko do produktów o charakterze używek.

Skojarzone albo kombinowane metody utrwalania żywności

Są to metody (procesy technologiczne), w których wykorzystuje się kilka czynników konserwujących równocześnie (oziębienie, ogrzewanie, odwodnienie, zakwaszanie itd.), przy czym czynniki te mogą występować jednocześnie, bądź następować po sobie, stanowiąc kolejne bariery, przeciwdziałające szkodliwemu działaniu drobnoustrojów i innych czynników destrukcyjnych. Metoda kombinowana, nazywana też technologią płotków daje dobre wyniki w utrwalaniu żywności, gdyż wykorzystuje się w niej bardzo skuteczne sumaryczne działanie wielu czynników konserwujących, z których każdy oddzielnie nie jest w stanie zagwarantować pożądanej trwałości i jakości żywności (Nawirska-Olszańska, 2011).

Biokonserwacja

Biokonserwacja polega na dodatku szczepu kultur bakteryjnych w celu uzyskania pożądanych cech organoleptycznych i wydłużenia trwałości. Do produkcji serów,

jogurtów, kielbas dojrzewających dodaje się homofermentatywne bakterie kwasu mlekowego (na etapie pozyskiwania farszu), które wydłużają okres trwałości.

Rola dodatków biokonserwujących:

- **kwas mlekowy** zakwasza środowisko, stanowi mikroflorę antagonistyczną dla innych kultur bakteryjnych, ma zdolność wytwarzania bakteriocyn;
- **bakteriocyny** – są to kilkupeptydowe związki, w dużej mierze termostabilne, mogące hamować rozwój *Listeria monocytogenes* i *Staphylococcus aureus*. W tej grupie związków znajduje się wiele kultur startowych, których wybór należy do producenta wyrobów gotowych;
- ***Lactobacillus sakei* – sakacyna, *Lactobacillus curvatus* – kurwacyna** – są to jedne z bardziej termostabilnych bakteriocyn używane w produkcji kielbas parzonych.

Metoda oligodynamiczna

Polega na dodawaniu śladowych ilości srebra (katadynizacja) i złota. Stosowana w napojach, piwach, sokach. Charakteryzuje ją niska skuteczność zabezpieczenia produktów. Metoda oligodynamiczna obecnie nie jest stosowana.

4. INTELIGENTNE OPAKOWANIA

Przemysł opakowaniowy w ostatnich czasach rozwija się bardzo intensywnie. Związane jest to głównie z zaawansowaną technologią, która umożliwia badania nowych typów opakowań na całym świecie. W wyniku tego powstają opakowania nowej generacji, które pozwalają utrzymać a nawet poprawić jakość pakowanego produktu, co jest dużą zaletą szczególnie w przemyśle spożywczym. Doskonałym przykładem są opakowania aktywne i inteligentne.

Postęp w dziedzinie technologii: żywności, biotechnologii, materiałoznawstwie, towaroznawstwa i technologii opakowań umożliwia opracowanie nowych opakowań, które odpowiadałyby wymaganiom stawianym zarówno przez producentów, jak i konsumentów. Głównym zadaniem opakowania jest zachęcenie potencjalnego klienta do zakupu towaru oraz zabezpieczenie go przed niekorzystnymi zmianami. Jednakże coraz częściej mówi się o tzw. opakowaniach funkcjonalnych, które nie tylko informowałyby konsumenta, ale również wyręczałyby go we wszystkich możliwych czynnościach. Dotyczy to głównie dbania o jakość zapakowanego produktu, a więc opakowanie powinno być aktywne i inteligentne. Istotną różnicą między opakowaniami tradycyjnymi a aktywnymi jest nie tylko ochrona zapakowanego produktu (jaką było do tej pory) ale także aktywną formę, umożliwiającą tym samym kontrolę jakości towaru. Sposoby, za pomocą których opakowanie może interweniować są wielorakie i obejmują szerokie jego spektrum, np.: od kontroli temperatury podczas gotowania w mikrofalach do kontroli dojrzewania owoców. Opakowania aktywne kontrolują także stan jakościowy i ilościowy atmosfery wewnątrz opakowania i za pomocą specjalnych składników są zdolne do usunięcia niepotrzebnych gazów np.: tlenu. Interakcja produkt – opakowanie jest bardzo istotna i stanowi szansę na przedłużenie wysokiej jakości produktu (Cichoń i Lesiów, 2013; Lesiów i Kosiorowska, 2006, Martyn i Targowski, 2010).

Techniki pakowania – składowanie w modyfikowanej i kontrolowanej atmosferze

Takie techniki dotyczą kontrolowanych zmian atmosfery, w której żywność jest przygotowywana, pakowana lub przechowywana, w celu niedopuszczenia do rozwoju flory bakteryjnej. Należą do nich technika MAP (*Modified Atmosphere Packaging*) oraz CAP (*Controlling Atmosphere Packaging*).

MAP można zdefiniować jako „zamknięcie artykułów spożywczych w opakowaniach nieprzepuszczających gaz, w których środowisko gazowe zostało zmienione”. Zazwyczaj stosuje się takie gazy, jak tlen, dwutlenek węgla i azot. Przykładem techniki MAP jest pakowanie próżniowe lub wprowadzanie innego gazu podczas pakowania. W ostatnim czasie metoda MAP znajduje zastosowanie w przypadku pakowania ak-

tywnego, które polega na stałych zmianach atmosfery w okresie przydatności produktu do spożycia. Można np. stosować pochłaniacze tlenu lub folie emitujące dwutlenek węgla. Ograniczenie poziomu tlenu i równoczesne zwiększenie zawartości dwutlenku węgla prowadzi do zahamowania rozwoju drobnoustrojów.

Przykładami tzw. produktów nieoddychających są mięso, ryby i sery. Wymagają one folii o bardzo niskiej przepuszczalności gazowej w celu utrzymania pierwotnej mieszanki gazowej wewnątrz opakowania. W przypadku produktów oddychających, takich jak: owoce i warzywa, związek między nimi a opakowaniem jest bardzo ważny. Możliwe jest dostosowanie przepuszczalności gazowej folii do właściwości produktów, dzięki czemu mieszanka w opakowaniu zachowuje swoje właściwości, a okres przydatności do spożycia ulega przedłużeniu.

Artykuły spożywcze należy dostosować do zmieniającego się stylu życia i potrzeb konsumentów tworząc produkty „na wynos” łatwe do przygotowania i konsumpcji, o przedłużonym okresie trwałości, świeżości i wyglądu. Technologia MAP (Modified Atmosphere Packaging) łączy wszystkie te zalety.

Jakość artykułu spożywczego w kontakcie z powietrzem ulega pogorszeniu w skutek oddziaływań fizycznych, enzymatycznych, mikrobiologicznych i biochemicznych. Pakowanie w atmosferze ochronnej (MAP) polega na zastąpieniu powietrza w opakowaniu z produktem spożywczym specjalnym gazem lub mieszaniną gazów posiadających właściwości ochronne. Technologia MAP jest stosowana w celu eliminacji lub ograniczania psucia produktów i poprawienia ich wyglądu zewnętrznego. Pośród rozwiązań firmy ALIGAL opracowano specjalną rodzinę produktów przeznaczonych dla pakowania w atmosferze ochronnej.

Pakowanie w atmosferze ochronnej koncentruje się na produktach spożywczych o konsystencji stałej lub półpłynnej. Dla produktów płynnych stosuje się inertyzację. Jest to proces usuwania powietrza bądź innych mieszanin gazów reaktywnych z zamkniętej objętości składowania materiałów sypkich lub ciekłych celem zastąpienia ich gazem lub mieszaniną gazów obojętnych (argon, azot, dwutlenek węgla), nie wchodzących w reakcje ze składowanym ładunkiem. Jednym z głównych celów inertyzacji jest zapobieganie potencjalnym eksplozjom, ale oprócz tego wykorzystuje się ją również do przedłużania okresu składowania surowców i produktów, które w normalnych warunkach szybciej ulegałyby różnym procesom biochemicznym.

Technologia MAP pozwala na:

- zachowanie widocznej i odczuwalnej jakości produktu (wygląd, kolor, tekstura oraz smak), jak również niewidocznych aspektów jakościowych (zabezpieczenie przed działaniem mikroorganizmów),
- przedłużenie okresu przydatności do spożycia,
- obniżenie zawartości konserwantów, co czyni produkty bardziej „naturalnymi”.

Technologia MAP eliminuje lub redukuje potencjalną możliwość zepsucia się produktów. Można ją zastosować do:

- produktów świeżych takich, jak: mięso, wyroby garmazeryjne, pizza, wyroby piekarskie i cukiernicze, sery, przetworzone warzywa oraz dania gotowe,
- produktów suchych takich, jak: orzeszki ziemne, mleko w proszku, kawa.

Aby skorzystać z technologii MAP producent żywności winien posiadać maszynę do pakowania oraz zastosować specjalne opakowanie (tzw. barierowe) a odpowiedni gaz oraz optymalizacja parametrów MAP zapewniają maksymalne zabezpieczenie produktów.

Technologia MAP jest obecnie stosowana na całym świecie i stanowi preferowane rozwiązanie w zakresie pakowania produktów spożywczych.

CAP jest to pakowanie w atmosferze gazów kontrolowanych takich jak: dwutlenek węgla i azot, najczęściej stosowanych przy pakowaniu w tacki styropianowe i opakowania foremkowe. Metoda pakowania w atmosferze kontrolowanej polega na wtłaczaniu do opakowania CO₂ i N₂, a następnie szczelnego zamykania poprzez zgrzewanie, co umożliwia zachowanie atmosfery kontrolowanej w czasie przechowywania. Metoda przedłuża znacznie okres przydatności do spożycia bez zmieniania naturalnych właściwości żywności.

Do pakowania w technologii MAP i CAP wykorzystuje się całą gamę gazów firmy ALIGAL, które obejmują czyste gazy lub ich mieszaniny dobrane w odpowiednich proporcjach.

Należą do nich: azot, dwutlenek węgla, tlen, argon, podtlenek azotu.

Azot (N₂)

Azot jest używany głównie w celu wyparcia i zastąpienia tlenu w opakowaniach przed ich zamknięciem a także zapobiega on utlenianiu barwników, aromatów lub kwasów tłuszczowych. Azot jest gazem obojętnym, bez zapachu i o słabej rozpuszczalności w wodzie i tłuszczach, nie posiada właściwości bakteriostatycznych.

Dwutlenek węgla (CO₂) E290

Dwutlenek węgla jest konserwantem hamującym rozwój bakterii, pleśni i grzybów, szczególnie przy braku tlenu w otoczeniu. Efekt taki uzyskuje się przy 20% koncentracji CO₂ w atmosferze pakowania. Dwutlenek węgla nie ma żadnego wpływu na organizmy patogenne. Gaz ten jest łatwo rozpuszczalny w wodzie i tłuszczach. W przypadku braku właściwej kontroli CO₂ właściwość ta może przyczyniać się do powstawania delikatnego smaku kwaśnego. Może to również powodować zapadnięcie się opakowania, co może być efektem zarówno zamierzonym, jak i niepożądanym.

Dwutlenek węgla (tlenek węgla (IV) (CO₂, CO) to syntetyczny konserwant, w naturze występuje w postaci gazu, który jest produkowany w procesach metabolicznych. Używany: w napojach gazowanych, a także podczas pakowania w zmodyfikowanej atmosferze oraz jako propelent (gaz pędny) w instalacjach, ciekły dwutlenek węgla. Stosuje się go w przemyśle spożywczym: do zapewnienia świeżości produktów żywnościowych, szybkiego oziębiania mrożonek, usuwania tłuszczu ze smażonych potraw (np. chipsów) i kofeiny z kawy, do produkcji sody stosowanej w przemyśle szklarskim, a także środków piorących do gaszenia pożarów, jako tzw. suchy lód w przemyśle chłodniczym. Efekty uboczne związane z jego stosowaniem są nieznane.

Dwutlenek węgla stosuje się do różnych napojów gazowanych (np. wody sodowej, wód mineralnych). W roztworach alkoholowych wysyconych CO₂ dodatkowe konserwujące działanie spowodowane jest połączeniem CO₂ i alkoholu.

Zestalony dwutlenek węgla jest to suchy lód, stosowany w chłodnictwie, gdyż m. in. wydłuża czas przechowywania warzyw i owoców.

Tlen (O₂)

W większość przypadków tlen jest niepożądanym składnikiem atmosfery opakowania. Jednak w niektórych aplikacjach tlen jest składnikiem mieszaniny gazów. Tlen jest w szczególności stosowany dla podtrzymania czerwonego koloru świeżego mięsa. Zapobiega również rozwojowi organizmów beztlenowych (stąd wykorzystuje się go do pakowania świeżych ryb).

Argon (Ar)

Argon jest gazem obojętnym, bez smaku i zapachu. Jest cięższym gazem od azotu i jest stosowany do ochrony wrażliwych produktów, np. wina. Jest dwa razy bardziej rozpuszczalny niż azot choć ma te same właściwości co azot i nie ma wpływu na mikroorganizmy. Argon może być zastosowany w technologii MAP do tych samych aplikacji co azot. Jego rozpuszczalność i właściwości budowy molekularnej sprawiają, że może być zastosowany do ochrony warzyw spowalniając w pewnych warunkach ich reakcje metaboliczne i oddychanie.

Podtlenek azotu (N₂O)

Ma właściwości spieniące i jest używany głównie do tworzenia piany w aerozolu. Podobnie jak dwutlenku węgla ma działanie bakteriostatyczne i hamuje rozwój grzybów, nie zakwasza jednak produktu. Zapobiega wydzielaniu etylenu podczas dojrzewania owoców. Podtlenek azotu jest jednym z gazów powodujących efekt cieplarniany.

Opakowanie aktywne powstało, by spełniać wysokie wymagania konsumentów związane między innymi z przedłużeniem okresu ważności produktu, polepszeniem jego właściwości organoleptycznych oraz ochroną. Aby móc spełnić te zadania, opakowania aktywne zawierają szereg specyficznych dodatków. Na pierwszym miejscu zajmują pochłaniacze tlenowe, jednakże lista dodatków stale się powiększa, a wśród nich można wyróżnić:

- substancje produkujące lub absorbujące CO₂,
- substancje antymikrobiologiczne,
- regulatory etylenu,
- regulatory pary wodnej,
- technologię OTC (*Taste and Odour Control* – (Kontrolowanie Smaku),
- absorbery światła,
- folie zabezpieczające barwę produktu,
- susceptory (Begley i in. 1990; Labuza i Meister, 1992).

Pochłaniacze tlenu

Pochłaniacze tlenu stanowią szeroką rodzinę dodatków, których nadrzędnym celem jest kontrola zawartości tlenu wewnątrz opakowania. Ich głównym zadaniem jest redukcja tlenu do takiej ilości, która zapewnia zapakowanemu produktowi najwyższą jakość. W literaturze spotyka się często podobne określenia: antyoksydanty, absorbery czy "przechwytywacze" tlenu. Nie są one jednak względem siebie synonimami co wyjaśniono w dalszej części opracowania.

Antyutleniacze

To związki, które są rozpuszczalne w tłuszczach i reagują z rodnikami lipidowymi lub peroksydowymi i w wyniku utleniania tworzą związki nieszkodliwe. Do klasycznych antyoksydantów lipidowych należą: BHA – hydroksyanizol butylu, BHT – hydroksytoluen butylu i PG – galusan propylu.

Pojęcie absorberów tlenowych powinno odnosić się wyłącznie dla przechwytywania tlenu podczas reakcji fizycznych. W praktyce jednak fizyczne pochłanianie tlenu jest niemożliwe i przyjęło się stosować to pojęcie dla wszystkich związków, które umożliwiają eliminację tlenu jednocześnie zapobiegając reakcjom utleniania w zapekowanym produkcie.

Przechwytywacze tlenu są często mylone z antyutleniaczami. Przechwytywacze działają jednak zanim tlen zdąży dotrzeć do produktu. Należą do nich β – karoten, α – tokoferol oraz rozpuszczalny w wodzie kwas askorbinowy i jego pochodne, który jest efektywny w środowisku wilgotnym.

Pochłaniacze tlenu są to najbardziej neutralne związki i obejmują wszystkie, które mają zdolność usuwania tlenu z opakowania. Jako pochłaniacze tlenu stosuje się łatwo ulegające utlenieniu związki chemiczne (sproszkowane żelazo, kwas askorbinowy, nienasycone kwasy tłuszczowe, nienasycone węglowodory), enzymy (oksydaza glukozowa, oksydaza alkoholowa) lub światłoczułe barwniki, związki podsiarczynowe, substancje organiczne typu redukcyjnego i inne. Pochłaniacze tlenu mogą być użyte w formie saszetek, etykiet przylepianych do wewnętrznej ścianki opakowania lub są one wbudowane w materiał opakowaniowy albo unieruchomione w materiale opakowania (np. enzymy utleniające). Zastosowanie pochłaniaczy tlenowych otwiera możliwość zredukowania tlenu do minimum.

Poza pochłaniaczami tlenu stosowane są także: pochłaniacze wilgoci i związków zapachowych (tab. 7).

Efektywność poszczególnych rodzajów pochłaniaczy tlenu zależy także od czynników zewnętrznych takich jak: temperatura czy wilgotność. Im wyższe są te parametry, tym tempo reakcji większości absorberów rośnie. Związki żelazawe należą do bardziej trwałych pochłaniaczy, które zostały wprowadzone na rynek przez japońską firmę Mitsubishi Gas Chemical Co. W ślad za Japonią poszły Stany Zjednoczone, wypuszczając na rynek absorber o nazwie Freshpax (Multisorb Technologies Inc.), Francja – ATCO (*Standa Industrie*) oraz Finlandia – CIOCA. Wszystkie typy pochłaniaczy mogą

być umieszczone w opakowaniu w dwojaki sposób – albo w oddzielnej saszetce zawierającej aktywny proszek, albo połączone z folią opakowaniową.

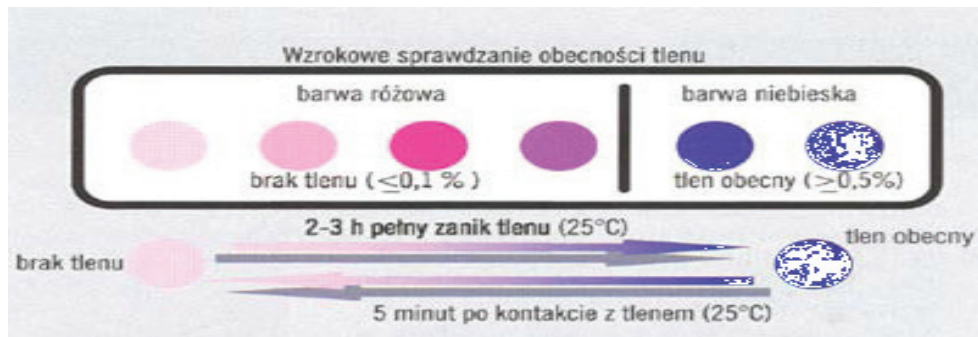
Tabela 7. Przykłady zastosowań różnych pochłaniaczy

Rodzaj pochłaniacza	Związki	Zastosowanie
Pochłaniacze tlenu	Związki żelazowe, kwas askorbinowy, sole metali, oksydazy glukozowe	Ser, pieczywo, słodczy, orzechy, mleko w proszku, kawa, herbata, fasola, zboże, mięso
Pochłaniacze wilgotności	Żel silikonowy, glicerol	Pieczywo, mięso, ryby, drób, warzywa i owoce
Pochłaniacze CO ₂	Wodorotlenek wapnia, sodu lub potasu	Palona kawa
Pochłaniacze etylenu	Tlenek glinu, aktywny węgiel, nadmanganian potasu	Owoce (jabłka, morele, banany, awokado), i warzywa (marchew, ziemniaki, pomidory, ogórki)
Pochłaniacze związków zapachowych	Kwas cytrynowy, estry celulozowe, poliamid	Produkty łatwo ulegające utlenianiu, np. tłuszcze w produktach rybnych, soki owocowe

(Źródło: Rozporządzenie Komisji (WE) nr 450/2009 z dnia 29 maja 2009 r. w sprawie aktywnych i inteligentnych materiałów i wyrobów do kontaktu z żywnością)

Najnowszym odkryciem są pochłaniacze tlenu umieszczane w postaci małej uszczelki ulokowanej w zamknięciu. Informują one oparametrach atmosfery wewnątrz opakowania i o jego szczelności (Cichoń, Miśniakiewicz 2000; Kondratowicz, Kościelak 2005; Kozak, Cierpiszewski 2010a; Opakowania...2009). Dla opakowań inteligentnych powszechnie jest stosowana etykieta informująca o zawartości tlenu wewnątrz opakowania, tj. ageless eye (niestarzące się oko) (rys. 9). W odniesieniu do tej etykiety, w obecności tlenu, zachodzi reakcja oksydacyjno-redukcyjna i wskaźnik wskazuje odpowiednio zaprogramowany wynik. Duża zawartość tlenu wskazuje na możliwą nieszczelność opakowania lub na nadmierne zanieczyszczenie bakteryjne. Polega to na zmianie barwy wraz ze zmianą stężenia tlenu w opakowaniu (Cichoń, Miśniakiewicz 2000; Czaja 2004; Drzewińska 2010; Korzeniowski 2000; Kozak, Cierpiszewski 2010a; Opakowania...2009; Otle, Yalcin 2008).

Podczas stopniowego usuwania tlenu z opakowania powstaje podciśnienie, w wyniku którego może nastąpić wgniecenie ścianki opakowania. Wskazane jest zatem, aby przy jednoczesnym zmniejszaniu się ilości tlenu spowodować wydzielanie CO₂. Takie zdolności posiadają niektóre absorbery tlenowe (Freshilizer C), które produkują się na bazie węgla żelazowego lub mieszaniny kwasu L – askorbinowego z kwaśnym węglanem sodowym. Ten rodzaj opakowania aktywnego stosowany jest do pakowania kawy.



Źródło: Cichoń, Miśniakiewicz 2000

Rysunek 9. Optyczny wskaźnik obecności lub braku tlenu w opakowaniu, tzw. ageless eye

Ponadto wykorzystuje się:

- regulatory pary wodnej (rys. 10),
- absorbery światła,
- folie zabezpieczające barwę produktu,
- substancje antymikrobiologiczne.



Źródło: Cichoń, Miśniakiewicz 2000

Rysunek 10. Pochłaniacz i detektor wilgoci

Kontrola etylenu

Usuwanie etylenu z opakowania jest bardzo popularne przy pakowaniu niektórych owoców i warzyw. Owoce i warzywa, które dojrzewają podczas magazynowania są bardzo wrażliwe na obecność etylenu, który przyspiesza ich proces dojrzewania, powodując w efekcie zepsucie. Niektóre z nich mogą wytwarzać etylen samoistnie (np.: jabłka) i z tego względu zawartość etylenu powinna być kontrolowana za pomocą związków chemicznych. Wśród nich ważną rolę odgrywają nadmanganian potasu (KMnO_4), oraz szaszetki silikonowe.

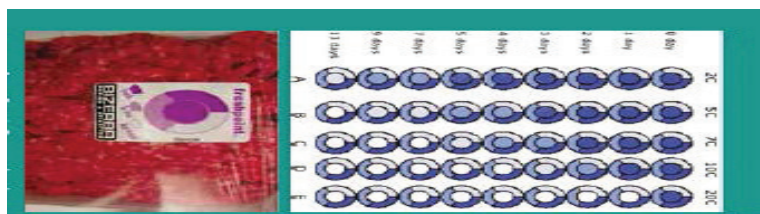
Materiały opakowaniowe

Skuteczność działania aktywnych składników opakowania jest ściśle uzależniona od stosowanego materiału. Doświadczenia wykazały, że im większa barierowość mate-

riału opakowaniowego (określa się ją jako zdolność materiału do ograniczania przepuszczalności par i gazów), tym lepsza ochrona przed niepożądanymi gazami wewnątrz opakowania. Materiały dla opakowań aktywnych nie muszą spełniać zbyt wygórowanych wymagań. Najczęściej są to tradycyjnie używane folie lub innego rodzaju opakowania (np. puszki metalowe). Najbardziej odpowiednie są materiały o dobrej barierowości wobec gazów. Prowadzone są liczne badania nad wynalezieniem odpowiedniej bazy technologicznej dla aktywnych folii polimerowych. Takie folie powinny być odpowiednio: mocne, nieprzepuszczalne oraz zawierać odpowiednią ilość aktywnych składników z wysoką mobilnością dyfuzyjną i zdolnością do uwalniania się z folii. Ze względu na bardzo dobre właściwości, PVC (polichlorek winylu) mógłby odgrywać kluczową rolę, jednakże jego toksyczność skłania producentów do użycia zdrowszych odpowiedników tj., EVOH (żywice kopolimerowe alkoholu etylowinyloвого) lub PS (polistyren). Bardzo szerokie zastosowanie mają także różnego rodzaju laminaty: PE/PET, OPP/PE (folia propylenowa jednoosiowo orientowalna/polietylen) pokryty PVDC (dwuosiowo orientowana folia poliestrowa z powłoką PVDC przeznaczona jest dla elastycznych opakowań wymagających najwyższej bariery oraz długiego okresu trwałości) oraz PET/PE/PA/PE (politereftalen propyli/polietylen/poliamidy/polietylen).

Opakowania inteligentne

Równocześnie z opakowaniami aktywnymi rozwinęły się tzw. opakowania inteligentne, czyli indykatorowe. Ich zadaniem jest informowanie potencjalnego nabywcy o stanie jakościowym zapakowanego produktu. Przydatność do spożycia jest monitorowana na wskaźnikach bazujących na zmianie barwy, która może następować w sposób ciągły, np. w przypadku określenia dawki cieplnej, jaką otrzyma produkt podczas transportu i przechowywania lub skokowy, np. w przypadku detekcji powstających nieszczelności.

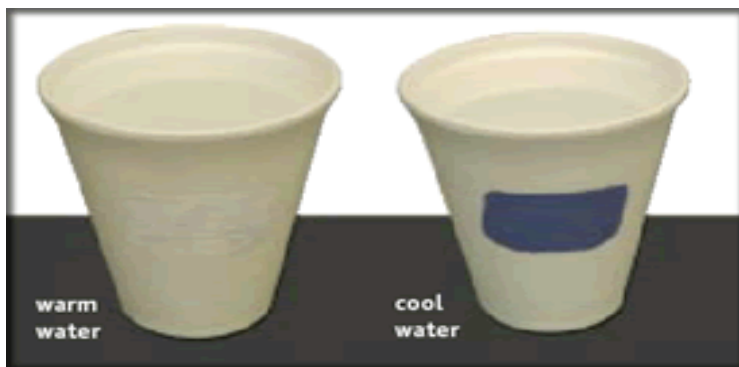


Źródło: Cichoń, Miśniakiewicz 2000

Rysunek 11. Systemy indykatorowe temperatury dla łatwo psujących się produktów

W Polsce stosowanie indykatorów powoli zaczyna odgrywać istotną rolę marketingową dla producentów produktów żywnościowych. Pionierem w tej dziedzinie są Browary Żywiec, które zastosowały farbę termo-chromową informującą konsumenta o odpowiedniej temperaturze piwa do spożycia. W momencie osiągnięcia pożądanej

temperatury na białym pasku pojawia się napis „Idealna temperatura do spożycia”. Coraz większe zainteresowanie tymi typami opakowań wykazują przedstawiciele sieci logistycznych, w których za pomocą elektronicznego chipu produkt jest monitorowany przez całą dobę (rys. 11 i 12).



Źródło: Cichoń, Miśniakiewicz 2000

Rysunek 12. Wskaźnik idealnej temperatury do spożycia

Zastosowanie opakowań aktywnych w przemyśle spożywczym szczególnie rozpowszechniło się w Stanach Zjednoczonych, Japonii i Australii głównie ze względu na istniejące w tych krajach prawne regulacje dotyczące tego typu opakowań. W Europie nadal trwają badania naukowe prowadzone pod kątem wpływu wystąpienia ewentualnych problemów zdrowotnych i higienicznych. Poza tym, nie ma odpowiedniej ustawy w prawie UE regulującej zastosowanie tych materiałów. Niemniej jednak zastosowanie systemów aktywnych obejmuje coraz większą liczbę produktów.

Są wśród nich: owoce, warzywa, sery żółte, pieczywa.

Owoce i warzywa. Ze względu na dużą wrażliwość na warunki atmosferyczne produkty te wymagają specjalnej ochrony przed szkodliwymi gazami. Dużym powodzeniem cieszy się folia, która zmienia swoją przepuszczalność wraz ze zmianą temperatury (folie sprytne);

Sery żółte. Opakowanie aktywne wytwarza odpowiednie warunki pH i aktywności wodnej. Dzięki temu unika się mikrobiologicznego zepsucia sera. Jednocześnie, stosując pochłaniacze tlenu lub światła można zapobiec zmianom smaku;

Chleb. Atmosfera wewnątrz opakowania powinna zapobiegać rozwojowi pleśni ze względu na specyficzne właściwości chleba. Pomimo, że przemywanie CO₂, który ma właściwości bakteriobójcze wykazuje dość dobre efekty, o wiele lepsze wyniki otrzymywane są podczas użycia pochłaniacza tlenu.

Obiecującą technologią produkcji aktywnych opakowań do żywności jest nasycanie materiału opakowaniowego substancjami antybakteryjnymi. Do antybakteryjnych, aktywnych opakowań żywności zaliczamy te, które poprzez modyfikowanie warunków środowiska powstrzymują wzrost mikroorganizmów, zawierają antybakteryjne skład-

niki, które uwalniane są do środowiska opakowania lub bezpośrednio na produkt lub zawierają unieruchomione substancje o działaniu antybakteryjnym. W ten sposób można przeciwdziałać wzrostowi niepożądanych mikroorganizmów na powierzchni produktu lub ten wzrost kontrolować. Przyczynia się to do wydłużenia okresu przydatności do spożycia i/lub do polepszenia mikrobiologicznego bezpieczeństwa żywności. Zatem stopniowe uwalnianie składnika antybakteryjnego jest korzystniejsze aniżeli zanurzanie czy spryskiwanie powierzchni mięsa roztworem zawierającym substancje o działaniu antybakteryjnym. Obecnie uwaga badaczy jest zwrócona na ocenę skuteczności nasycania materiałów opakowaniowych naturalnymi substancjami antybakteryjnymi lub substancjami o działaniu przeciwutleniającym, substancjami tymi są między innymi: ekstrakty z nasion grejpfruta, olejki roślinne oraz bacteriocyny (nizyna). Antybakteryjne folie stosowane są do pakowania mięsa, ryb oraz drobiu.

Specjalną grupą zastosowań opakowań aktywnych są kuchenki mikrofalowe. Folie są połączone z tzw. suspektorami, które absorbują energię mikrofalową i przekształcają ją w ciepło. W ten sposób produkt pozostaje chrupiący i brązowieje w miejscu zetknięcia się filmu z produktem. Dodatkowo stosuje się systemy samo – otwierające, które regulują wilgotność, eliminując jednocześnie parę wodną.

5. ZASTOSOWANIE WYBRANYCH TECHNIK UTRWALANIA SUROWCÓW I PRODUKTÓW ŻYWNOŚCIOWYCH – STUDIUM PRZYPADKU

W rozdziale tym zaprezentowano wyniki badań naukowych dotyczących zabezpieczenia żywności z zastosowaniem wybranych (wcześniej opisanych) metod utrwalania surowców i produktów spożywczych. Szerzej omówiono zastosowanie: pulsacyjnego pola elektrycznego, wysokich ciśnień, metod oporowych, bakteriocyn klasy IIa i zdolnych do ich syntezy bakterii fermentacji mlekowej, technologii przetwarzania bulw ziemniaka w kontekście bezpiecznych wyrobów pieczonych i smażonych.

5.1. Zastosowanie pulsacyjnego pola elektrycznego w przemyśle rolno-spożywczym

Głównym powodem stosowania pulsacyjnych pól elektrycznych w przemyśle rolno-spożywczym jest konieczność inaktywacji poszczególnych drobnoustrojów w celu zapewnienia bezpieczeństwa żywności, jak również uzyskania zadowalającego okresu przydatności produktów do spożycia. W stosunku do poszczególnych asortymentów żywności problemem mogą być różne drobnoustroje. Często jednak działania utrwalające żywność kieruje się przeciwko takim bakteriom jak m.in. *Salmonella* spp. (Barsotti i Cheftel, 1999; Estiaghi i Knorr, 1999; Bazhal, 2001; Martí'n-Belloso i in., 1997), *Listeria* spp. (Taiwo i in., 2002), *Escherichia coli* spp. (Martí'n-Belloso i in., 1997), *Campylobacter* spp. (Wouters i in., 2001).

Oprócz względów bezpieczeństwa, które są pierwszoplanowe, istotnym jest fakt, że metody nietermiczne, w tym PEF, w znacznie mniejszym stopniu obniżają właściwości funkcjonalne i reologiczne niektórych produktów spożywczych, takich jak np. płynna masa jajowa (Kopeć i Oziębłowski, 2009). Również właściwości sensoryczne finalnych produktów są zazwyczaj lepsze niż podobnych produktów utrwalanych klasycznymi metodami termicznymi.

Literatura przedmiotu podaje różne próby zastosowania pulsacyjnych pól elektrycznych razem z innymi czynnikami zmierzającymi do wydłużenia trwałości produktu spożywczego, czego przykładem może być utrwalanie płynnej masy jajowej metodą kombinowaną (Oziębłowski i in., 2005). Stwierdzono, że masę można przechowywać do 20 dni w 4°C jeżeli uprzednio zastosuje się dodatek 0,15% kwasu cytrynowego oraz oddziaływania PEF o natężeniu pola elektrycznego 30 kV·cm⁻¹, zaś sumaryczny czas trwania 266 impulsów PEF będzie wynosił 489 μs. Energia dostarczona do układu

wynosi wówczas $6331 \text{ J} \cdot \text{ml}^{-1}$. Zwiększając dodatek kwasu cytrynowego do poziomu 0,5% przy jednoczesnym zmniejszeniu energii dostarczonej do układu za pomocą PEF do poziomu $357 \text{ J} \cdot \text{ml}^{-1}$ (30 impulsów o łącznym czasie 55 μs przy $E=30 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$) można uzyskać jeszcze dłuższy okres przechowywania masy jajowej, tj. 30 dni w temperaturze 4°C (Oziębłowski i in., 2005). Przykład ten wskazuje, że podczas utrwalania żywności należy tak dobierać różne czynniki utrwalające, aby uzyskać założony efekt w sposób możliwie optymalny.

W przemyśle piwowarskim również podejmowane są próby wykorzystania pulsacyjnych pól elektrycznych, w kierunku określenia ich wpływu na drożdże *Saccharomyces cerevisiae* oraz bakterie *Lactobacillus plantarum*, *Bacillus subtilis* czy *Salmonella* spp. (Bazhal, 2001). Prowadzi się także badania mające określić przydatność metody w procesie wytwarzania wina (Vorobiev i Lebovka, 2008), czy też ustalenia optymalnych parametrów mających na celu zmianę struktury mięsa, np. drobiowego (Angersbach i Knorr, 1997).

Badania prowadzone są także na surowcach roślinnych, takich jak: ziemniaki (Ade-Omowaye i in., 2000), kokosy (Rastogi i in., 1999), marchew (Taiwo i in. 2002), mango (Ade-Omowaye i in., 2002), czy plastry jabłek, gdzie wykazano wzrost wydajności procesu odwadniania o 20-30% pod wpływem niskiego natężenia pulsacyjnych pól elektrycznych. Skuteczność PEF wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, która powinna być określona indywidualnie dla różnych rodzajów produktów, w kontekście takich wartości jak pH czy zawartość wody.

Zainteresowanie przemysłu spożywczego nowymi nietermicznymi metodami ma również podłoże ekonomiczne (Quass, 1997). Jest wysoce prawdopodobne, że w najbliższych latach nietermiczne metody utrwalania płynnych produktów spożywczych będą coraz tańsze, przy zachowaniu tego samego poziomu bezpieczeństwa mikrobiologicznego, jaki zapewniają obecnie metody klasyczne. Sytuacja taka w dobie silnej konkurencji sprawi, że czynnik ekonomiczny będzie prawdopodobnie jednym z ważniejszych powodów coraz większego zainteresowania producentów żywności tymi metodami.

Technologia pulsacyjnych pól elektrycznych została zbadana i sprawdzona w odniesieniu do takich produktów jak: soki, mleko, jogurt, zupy i masa jajowa. Zastosowanie obróbki PEF jest ograniczone do wyrobów spożywczych, bez pęcherzyków powietrza z niską przewodnością elektryczną. Bardzo dobre wyniki uzyskano również dla utrwalania soków owocowych o niskiej lepkości i małej przenikalności elektrycznej, takich jak: pomarańczowy, jabłkowy i żurawinowy.

Maksymalny rozmiar cząstek cieczy poddawanej oddziaływaniom PEF jest ograniczony rozmiarami i przepustowością obszaru roboczego. Prowadzone badania wpływu PEF na produkty w stanie stałym takie jak np.: buraki cukrowe, wykazały zwiększenie wydajności procesu.

Aspekty ekonomiczne oraz wydłużenie terminu przydatności do spożycia, jak również zachowanie wysokich walorów sensorycznych produktów są głównymi przesłankami do coraz częstszego stosowania technologii PEF w przemyśle rolno-spożywczym (Oziębłowski i in., 2005). Każda nowa technologia skierowana jest do określonej

grupy produktów, na które działa w szczególny sposób. Wśród nowych metod utrwalania żywności, pulsacyjne pola elektryczne są jedną z najbardziej obiecujących.

Zastosowanie PEF jest szczególnie obiecujące dla utrwalania soków cytrusowych, w szczególności dezaktywacji mikroorganizmów powodujących utratę przydatności do spożycia, prowadząc do inaktywacji związków smakowych, takich jak bakterie kwasu mlekowego (powodują śluzowacenie soków dyfuzyjnych) (Kopeć i Oziembłowski, 2009). Badania nad PEF spowodowały powstanie pierwszych prototypów urządzeń mogących mieć zastosowanie w przemyśle. Oprócz Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, innym prototypem PEF, w większej skali półprzemysłowej dysponuje Politechnika Berlińska. Urządzenie posiada szczytową wartość napięcia 20 kV, średnią moc 7 kW i moc produkcyjną 2 ton·h⁻¹. System zaprojektowany został do utrwalania zacierów owocowych.

Wiele badań mikrobiologicznych wskazuje na efektywność tych nowych metod utrwalania żywności w utrzymywaniu na dobrym poziomie cech sensorycznych produktów.

Niewiele wiadomo natomiast o zmianach chemicznych zachodzących w składnikach produktów płynnych takich jak np. masa jajowa pod wpływem PEF.

Celem eksperymentu przeprowadzonego przez Oziembłowskiego i in. (2005) było zbadanie zmian w profilu kwasów tłuszczowych w liquid whole eggs (LWE) po działaniu PEF. Do badań użyto różnych parametrów PEF. LWE została poddana działaniu PEF w różnych wariantach parametrycznych. LWE niepoddana działaniu PEF była przechowywana w standardowych warunkach. Przeprowadzono następnie badań porównawcze próbek poddanych i nie poddanych oddziaływaniu PEF.

- Jaja były zbierane od 35-tygodniowych kur należących do Lohmann Brown. LWE była przygotowywana przez homogenizację białka i żółtka jaja kurzego w homogenizatorze Büchi Mixer B-400 przez 2 sekundy na 9000 rpm (obrotów/minutę). Pulsacyjne pole elektryczne było generowane przez generator-Ertec SU-1a. W badaniach 5 wariantów parametrycznych działania PEF zostało zastosowanych przy użyciu metodologii RSM. Są to tak zwane "krzywe odpowiedzi" zrealizowane metodą "Response Surface Methodology" w programie Statistica 10.0, indeksy^{a,b} oznaczają wyniki dla grup jednorodnych.

Zostały użyte dwie niezależne zmienne: natężenie pola elektrycznego (kV·cm⁻¹), ilość impulsów elektrycznych, (-) (tab. 8).

Zmienną zależną (lub "odpowiedzią" w leczeniu PEF) był profil kwasów tłuszczowych w LWE, tj. nasyconych kwasów tłuszczowych (C14: 0, C15: 0, C16: 0, C17: 0, C18: 0, C20: 0), jednonienasyconych kwasów tłuszczowych (C16: 1 C17: 1 C18: 1 cis C18: 1 trans, C20: 1), ω-6 wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (C18: 2, C20: 2, C20: 3 C20: 4), wielonienasyconych kwasów tłuszczowych ω-3 (C18: 3, C20: 5, C22: 6), całkowita (ω-6 i ω-3) ilość wielonienasyconych kwasów tłuszczowych, stosunek ω-6 i ω-3 (tj. ω-6/ω-3). Pięć wariantów modelu RSM zostało wybranych do następnych kombinacji zmiennych niezależnych.

- Parametry PEF: 1) E = 12,50 (kV·cm⁻¹), n = 100 (-); 2) E = 12,50 (kV·cm⁻¹), n = 250 (-); 3) E = 25,00 (kV·cm⁻¹), n = 175 (-) (centralny punkt) 4) E = 37,50 (kV·cm⁻¹), n = 100 (-); 5) E = 37,50 (kV·cm⁻¹), n = 250 (-)

Tabela 8. Kodowane i niekodowane zmienne działania PEF na różnych poziomach

Zmienne		-1	0	+1
E	Siła pola elektrycznego ($\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$)	12,50	25,00	37,50
n	Ilość impulsów (-)	100	175	250

Lipidy ekstrahuje się z homogenicznych ciekłych próbek jaj za pomocą mieszaniny chloroform: metanol (2:1 objętościowo).

Ekstrakt lipidowy (około 50 mg) został rozpuszczony w objętości 4 ml 0,5 molo-wego metanolowego roztworu wodorotlenku sodu i ogrzewany do wrzenia pod chłód-nicą zwrotną przez 2 min. Następnie dodano 4 ml BF_3 (roztwór 14% w metanolu) i mieszaniny ponownie ogrzewano do temperatury wrzenia pod chłodziwą zwrotną przez 2 min. Roztwór po metylacji został schłodzony i ekstrahowany przy użyciu 6 ml heksanu. Ekstrakty heksanowe wysuszone stosując bezwodny siarczan magnezu i od-parowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałości rozpuszczono w 1,5 ml heksa-nu. Przygotowane estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) analizowano metodą chromatografii gazowej (GC serii Agilent 6890N), stosując 88% cyjanopropyl i 12% kolumnę arylpolisiloxane (HP-88, 100 m, 0,25 mm, 0,25 μm) oraz detektor MS (Agi-lent 5973 Detektor MS). Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu programu Statistica 10,0 do obliczenia istotności różnic pomiędzy grupami ($p < 0,05$) oraz dla analizy wykresów RSM reprezentujących uzyskane wyniki.

Profil kwasów tłuszczowych przed i po poddaniu działaniu PEF został przedsta-wiony w tabeli 9. Zostało udowodnione, iż działanie PEF miało istotny wpływ na większość badanych parametrów. Nie wykazano istotnej statystycznie różnicy dla ilo-sci jednonienasyconych kwasów tłuszczowych przed i po działaniu PEF (41,278-43,812%). Ilość C18:1 trans-, jednonienasyconych kwasów tłuszczowych, znanych ze swojego potencjalnego szkodliwego wpływu na zdrowie, pozostała również na podob-nym poziomie i nie odnotowano statystycznie istotnej różnicy między próbką kontrol-ną i próbkami LWE po działaniu PEF.

Najniższe parametry działania PEF (i.e. $E=12,50 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ and $n=100$) skutkowały statystycznie istotnym zmniejszeniem poziomu nasyconych kwasów tłuszczowych z 32,027% (kontrola) do 30,125%, co może być postrzegane pozytywnie z dietetycz-ne-go punktu widzenia. Nie zaobserwowano podobnego efektu dla wyższych parametrów pola zastosowanych podczas działania PEF (4 odrębne warianty). Wysoka liczba im-pulsów elektrycznych ($n=250$) i niska wartość siły pola elektrycznego ($E=12,50$) skut-kowały statystycznie istotnym zmniejszeniem ilości wielonienasyconych kwasów tłuszczowych z 27,75 do 23,80%. Ilość wielonienasyconych kwasów tłuszczowych dla $E=12,50$ i $n=250$ – 23,80% – zależność również istotnie statystycznie różniącą się w porównaniu z próbkami poddawanych działaniu najsilniejszego pola PEF ($E=37,5$), dla 100 i 250 impulsów: odpowiednio 27,41% i 27,53%. Podobna zależność została zaobserwowana dla ω -6 wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (21,18% to najniż-sza wartość zarejestrowana dla $E=12,50 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ i 23,78% jako najwyższa wartość zaobserwowana dla $E=37,50 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ przy 100 i 250 impulsach).

Tabela 9. Profil kwasów tłuszczowych w próbkach masy jajecznej poddanych działaniu PEF (n=2)

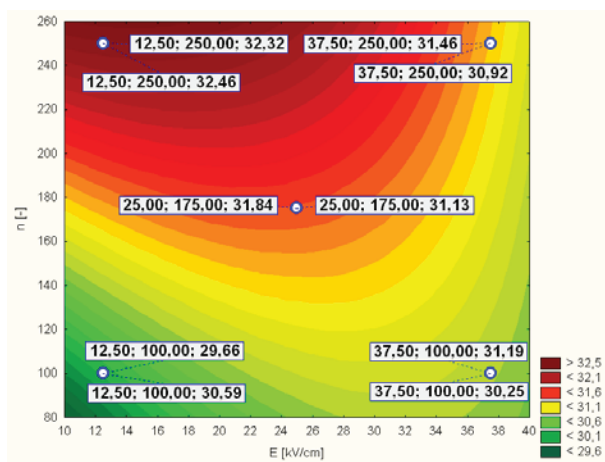
Kwasy tłuszczowe	Kontrola	E=12,50 (kV·cm ⁻¹) n=100	E=12,50 (kV·cm ⁻¹) n=250	E=25,00 (kV·cm ⁻¹) n=175	E=37,50 (kV·cm ⁻¹) n=100	E=37,50 (kV·cm ⁻¹) n=250
C14:0	0,233	0,244	0,224	0,257	0,234	0,245
C15:0	0,076	0,065	0,069	0,073	0,069	0,067
C16:0	22,363	21,727	22,935	22,067	21,251	21,750
C17:0	0,270	0,234	0,247	0,197	0,201	0,273
C18:0	9,048	7,843	8,883	8,876	8,954	8,842
C20:0	0,037	0,012	0,029	0,017	0,011	0,010
Kwasy nasycone ogółem	32,027 ^b	30,125 ^a	32,387 ^b	31,487 ^b	30,720 ^{ab}	31,187 ^b
C16:1	1,576	1,612	1,966	1,542	1,497	1,612
C17:1	0,063	0,046	0,059	0,056	0,068	0,058
C18:1 <i>cis</i>	36,926	39,978	40,308	38,735	38,653	39,441
C18:1 <i>trans</i>	1,468 ^a	1,474 ^a	1,256 ^a	1,305 ^a	1,476 ^a	1,621 ^a
C20:1	0,190	0,188	0,223	0,197	0,169	0,167
Kwasy jednoniena- syczne ogółem	40,223 ^a	43,298 ^a	43,812 ^a	41,835 ^a	41,863 ^a	41,278 ^a
C18:2	22,493	20,547	19,616	21,187	21,833	21,415
C20:2	0,172	0,589	0,211	0,199	0,633	0,786
C20:3	0,112	0,097	0,120	0,123	0,099	0,093
C20:4	1,208	1,078	1,234	1,218	1,215	1,223
ω ₆ - wielonienasyco- ne kwasy ogółem	23,985 ^b	22,311 ^{ab}	21,181 ^a	22,727 ^{ab}	23,780 ^b	23,517 ^b
C18:3	2,499	3,076	1,351	2,680	2,224	2,553
C20:5	0,041	0,038	0,050	0,044	0,029	0,022
C22:6	1,225	1,152	1,219	1,227	1,384	1,443
ω ₃ - wielonienasyco- ne kwasy ogółem	3,765 ^{ab}	4,266 ^b	2,620 ^a	3,951 ^{ab}	3,637 ^{ab}	4,018 ^{ab}
Kwasy wieloniena- syczne ogółem	27,750 ^b	26,577 ^{ab}	23,801 ^a	26,678 ^{ab}	27,417 ^b	27,535 ^b
Poziom ω ₆ /ω ₃	6,371 ^b	5,230 ^a	8,084 ^c	5,752 ^{ab}	6,538 ^b	5,853 ^{ab}

Źródło: Oziembłowski i in., 2014

Znacząca różnica w stosunku ω₆/ω₃ została zaobserwowana pomiędzy wariantami, gdzie została użyta najniższa siła PEF (E=12,5 kV). poziom 5,23 dla 100 impulsów oraz 8,08 dla 250 impulsów. Wydaje się, że najsłabsze działanie PEF (E=12,5 kV, n=100) skutkuje najlepszymi wynikami stosunku ω₆/ω₃ w badanym materiale próbek masy jajowej.

Statystyczna istotność w analizach RSM w odniesieniu do tabeli i wykresów Pareto (rys. 13-18) była obserwowana dla wszystkich badanych parametrów.

Udowodniono, iż ilość impulsów pola elektrycznego n (L) (gdzie L to liniowy współczynnik) statystycznie istotnie ($p=0,0124$) wpłynęła na ilość nasyconych kwasów tłuszczowych (wykres 1). Siła pola elektrycznego (L) była jedynym znaczącym czynnikiem dla jednonienasyconych, nienasyconych i ω -6nienasyconych kwasów tłuszczowych, gdzie $p=0,025$, $0,028$ oraz $0,020$, odpowiednio dla powyższych (rys. 14, 15, 16). Zależność pomiędzy siłą pola elektrycznego i ilością impulsów oraz ilość impulsów pola elektrycznego jako samodzielny czynnik znacząco wpłynęły (rys. 17) na ilość ω -3- wielonienasyconych kwasów tłuszczowych ($p=0,003$ i $0,021$, odpowiednio dla powyższych).

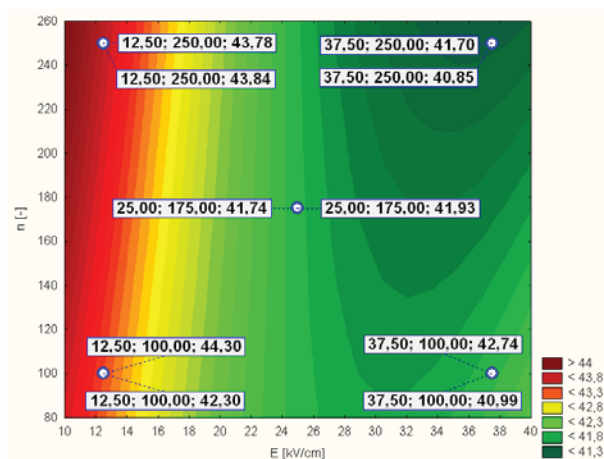


(Źródło: Oziębłowski i in. 2014)

Rysunek 13. Wykres przedstawiający wpływ parametrów PEF (siły pola i ilości impulsów) na zawartość procentową nasyconych kwasów tłuszczowych w próbkach masy jajowej (opis w tabeli 9)

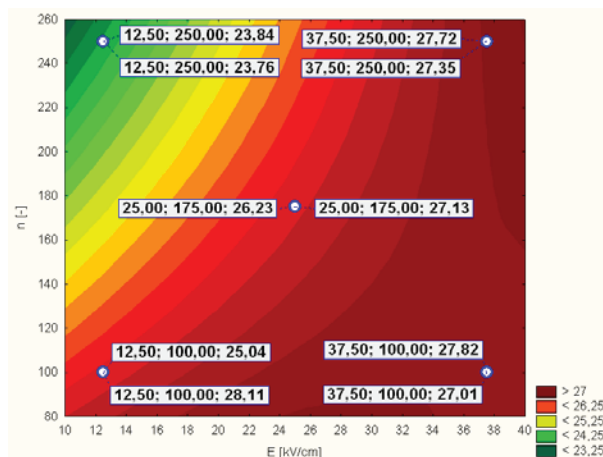
Siła pola elektrycznego, dla liniowego i wykładniczego (Q) współczynnika, ilość impulsów pola elektrycznego n (L) oraz interakcja między siłą pola i n (L) znacząco wpłynęły na stosunek ω -6/ ω -3 (rys. 18), gdzie $p=0,025$, $0,009$, $0,001$ i $0,000$, odpowiednio dla powyższych.

Te same litery w prawym górnym rogu oznaczają wartości nie różniące się statystycznie. ($p>0,05$)



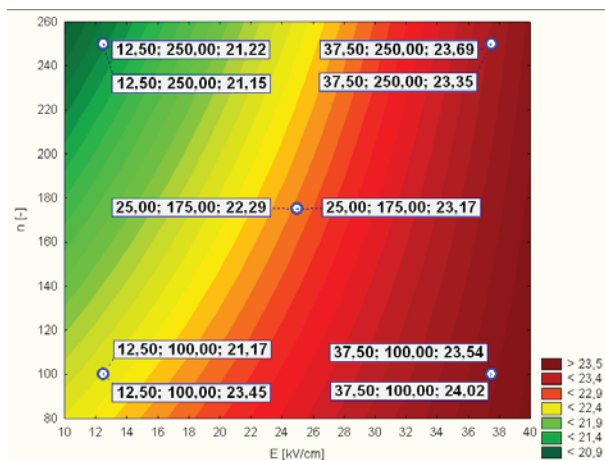
Źródło: Oziębłowski i in. 2014

Rysunek 14. Wykres przedstawiający wpływ parametrów PEF (siły pola i ilości impulsów) na zawartość procentową jednonienasyconych kwasów tłuszczowych w próbkach masy jajowej



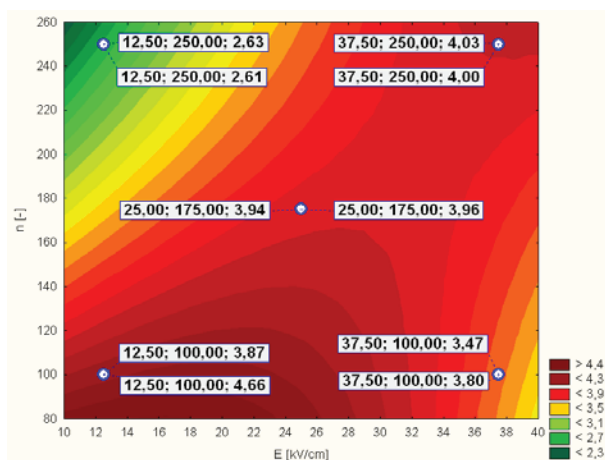
Źródło: Oziębłowski i in. 2014

Rysunek 15. Wykres przedstawiający wpływ parametrów PEF (siły pola i ilości impulsów) na zawartość procentową wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w próbkach masy jajowej



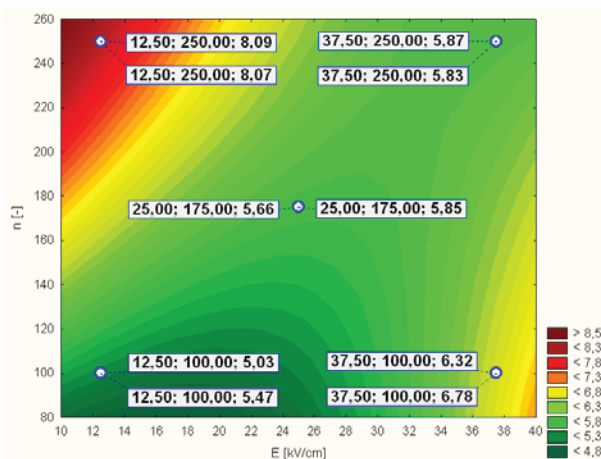
Źródło: Oziembłowski i in. 2014

Rysunek 16. Wykres przedstawiający wpływ parametrów PEF (siły pola i ilości impulsów) na zawartość procentową ω -6 wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w próbkach masy jajowej



Źródło: Oziembłowski i in. 2014

Rysunek 17. Wykres przedstawiający wpływ parametrów PEF (siły pola i ilości impulsów) na zawartość procentową ω -3 wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w próbkach masy jajowej



Źródło: Oziembłowski i in. 2014

Rysunek 18. Wykres przedstawiający wpływ parametrów PEF (siły pola i ilości impulsów) na stosunek $\omega-6/\omega-3$ kwasów tłuszczowych w próbkach masy jajowej

Nie stwierdzono statystycznie istotnej różnicy dla ilości jednonienasyconych kwasów tłuszczowych przed i po działaniu PEF. Niemniej jednak, wszystkie parametry dla kwasów tłuszczowych uległy zmianie pod wpływem PEF w różnych wariantach wartości pola i ilości zastosowanych impulsów, co stwierdzono w oparciu o wyniki RSM. Badania dowiodły, iż badane parametry działającego PEF istotnie wpłynęły nie tylko na redukcję mikroflory bakteryjnej, ale również na zmiany w składzie chemicznym badanego produktu.

Pulsacyjne pole elektryczne (PEF) jest nietermiczną metodą utrwalania żywności, alternatywną do tradycyjnych metod obróbki termicznej. Skuteczność metody udowodniona została w odniesieniu do wegetatywnych form drobnoustrojów, szczególnie w ramach kombinowanej metody płatkowej, tzn. równoległego zastosowania różnych niekonwencjonalnych metod utrwalania żywności. W odniesieniu do przetrwalników bakterii metoda PEF nie jest tak skuteczna.

System PEF najczęściej składa się z generatora impulsów wysokiej mocy, obszaru działania (pracy), wskaźników prądu, napięcia i kształtu sygnału. Zazwyczaj obszar roboczy składa się z dwóch elektrod umieszczonych równolegle, gdzie materiał izolacyjny stanowią utrwalane produkty. Oddziaływania pulsacyjnych pól elektrycznych polegają głównie na wytwarzaniu krótkich impulsów pól elektrycznych pomiędzy dwiema równoległymi elektrodami.

Technologia PEF wykorzystuje bardzo krótkie impulsy (od mikro do milisekund), przy natężeniu pola elektrycznego od 10 do 80 kV·cm⁻¹, które stosuje się do utrwalania produktów żywnościowych w temperaturze pokojowej, z możliwością stosunkowo umiarkowanego ich podgrzania.

Badania nad pulsacyjnymi polami elektrycznymi wykorzystywanymi do utrwalania surowców i produktów żywnościowych prowadzi się na całym świecie. Większość dotychczasowych badań przeprowadzanych głównie w warunkach laboratoryjnych przyniosła obiecujące wyniki, co skutkowało pojawieniem się coraz większej ilości urządzeń prototypowych ukierunkowanych głównie na utrwalanie soków oraz masy jajowej.

5.2. Zastosowanie wysokich ciśnień

Wykorzystanie **wysokich ciśnień** znalazło potwierdzenie w badaniach Żyngiel i wsp. (2009). Przedmiotem badań były soki surowe przecierowe i soki przecierowe utrwalone, uzyskane z wybranych odmian świeżej marchwi jadalnej. Próby surowych soków przecierowych z marchwi utrwalono metodą HPP z zastosowaniem zróżnicowanych parametrów procesu kompresji (ciśnienie/czas/temperatura). 350 MPa/20'/20°C, 350 MPa/20'/40°C, 400 MPa/20'/20°C, 400 MPa/20'/40°C, 500 MPa/10'/20°C, 500 MPa/20'/20°C i 600 MPa/10'/20°C. Utrwalone soki przechowywano w temperaturze 4-6°C przez okres 3 miesięcy. Analizy wybranych wskaźników chemicznych w sokach surowych oraz sokach utrwalonych techniką wysokich ciśnień na każdym etapie badań wykonano zgodnie z wymaganiami PN i PN-EN. Autorzy stwierdzili, że zastosowanie metody HPP wpływa korzystnie na zachowanie trwałości i wybranych cech jakości utrwalonych soków przecierowych z marchwi przechowywanych do miesiąca w warunkach chłodniczych.

Pietrzak (2010) przedstawił możliwości zastosowania technologii wysokich ciśnień w produkcji żywności wygodnej z mięsa drobiowego w celu zagwarantowania jej bezpieczeństwa i wysokiej jakości. W przypadku wyrobów mięsnych typu żywność wygodna, metoda utrwalania polegająca na działaniu wysokiego ciśnienia hydrostatycznego wydaje się interesującym sposobem wydłużenia okresu jego przydatności do spożycia, dotyczy to zwłaszcza szczególnie zapakowanych produktów, które mogą być wtórnie zanieczyszczone podczas porcjowania lub plasterkowania. Na skutek niewłaściwej obróbki technologicznej, zanieczyszczeń krzyżowych lub nieprawidłowego przechowywania w produktach tego typu, zwłaszcza z mięsa drobiowego, mogą rozwijać się drobnoustroje chorobotwórcze, które są groźne szczególnie dla ludzi o obniżonej odporności, dzieci, osób starszych i kobiet w ciąży. Wysokie ciśnienia mogą być wykorzystane do inaktywacji tych niebezpiecznych dla człowieka mikroorganizmów.

Dzięki zastosowaniu wysokiego ciśnienia, jako alternatywnej metody pasteryzacji, można w istotny sposób ograniczyć termiczne oddziaływanie na produkt, ponieważ nie powstaje gradient temperatury pomiędzy warstwą powierzchniową a warstwami wewnętrznymi produktu. Podczas szybkiego wzrostu ciśnienia uzyskuje się niemal równomierny rozkład temperatury, nawet w produktach o dużej objętości. Należy jednak pamiętać o tym, że w wyniku działania wysokich ciśnień temperatura produktu wzra-

sta, w przypadku przetworów mięsnych średnio o ok. 3-7°C na 100 MPa, co ma istotne konsekwencje w zakresie sterowania przebiegiem procesu.

Hać-Szymańczuk i wsp. (2005) zbadali wpływ wysokiego ciśnienia na wybrane cechy jakościowe i trwałość polędwicy sopockiej oraz surowej polędwicy wędzonej. Wyprodukowano polędwice z 20-procentowym nastrzykiem solanki w stosunku do masy produktu. Próbkę gotowego wyrobu porcjowano, pakowano próżniowo, poddawano działaniu wysokiego ciśnienia 600 MPa przez 30 min w temp. pokojowej (20±2°C) i przechowywano przez 0, 6 i 8 tygodni w warunkach chłodniczych (4-6°C).

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że zastosowanie wysokiego ciśnienia wydłużyło trwałość polędwicy sopockiej do 6 tygodni przechowywania w warunkach chłodniczych, bez pogorszenia smaku, zapachu i konsystencji. Jakość mikrobiologiczna próbek surowej polędwicy wędzonej, poddanych działaniu wysokiego ciśnienia była lepsza, ponieważ podczas przechowywania nie rozwijały się drobnoustroje mezofilne, psychrofilne i kwaszące. Niestety zastosowanie obróbki wysokociśnieniowej spowodowało niekorzystne zwiększenie ilości wycieku wymuszonego w opakowaniu, zarówno w próbkach polędwicy sopockiej, jak i surowej polędwicy wędzonej oraz znaczące rozjaśnienie barwy surowej polędwicy wędzonej.

5.3. Zastosowanie metod oporowych

Jako przykład stosowania metod oporowych należy wyróżnić obróbkę i zabezpieczenie mleka oraz przedłużanie jego trwałości. Najstarszą metodą utrwalania mleka jest pasteryzacja, która polega na podgrzewaniu mleka w temperaturze 60-100°C. Proces eliminuje aktywność enzymów peroksydazy i katalazy, co powoduje wyginiecie drobnoustrojów chorobotwórczych, przy jednoczesnym zachowaniu smakowych i odżywczych właściwości przetworów. Najczęściej stosuje się podgrzewanie do temperatury w okolicach 72°C, przez kilkanaście sekund. Obecnie stosuje się dwa zasadnicze procesy pasteryzacji: wysoką krótkotrwałą (HTST – ang. *High Temperature Short Time*) polegającą na podgrzaniu mleka w temp. 72-75°C przez 15-25 sekund oraz wysoką momentalną (VHT – ang. *Very High Temperature*) polegającą na podgrzaniu mleka w temperaturze 80-90°C przez 2-25 sekund. W wyniku pasteryzacji otrzymujemy mleko świeże z kilkudniowym okresem przydatności do spożycia oraz koniecznością przechowywania go w lodówce.

Kolejnym procesem utrwalania mleka jest proces sterylizacji. Najstarszym sposobem sterylizacji w pojemnikach jest sterylizacja długotrwała lub LTS (ang. *Long Time Sterilization*). Odbывается w specjalnych urządzeniach – autoklawach. Proces może być ciągły lub okresowy. Produkt zapakowany w szczelne opakowania jest poddawany działaniu pary wodnej znajdującej się pod ciśnieniem.

Proces UHT (ang. *Ultra High Temperature* lub *Ultra Heat Treat*) należący do procesów sterylizacji, pozwala na redukcję liczby vegetatywnych i przetrwalnikowych form drobnoustrojów oraz enzymów do poziomu zapewniającego długotrwałe, kilkumiesięczne przechowywanie, bez obawy zmian jakościowych produktu. Niemniej jed-

nak po otwarciu opakowania mleko należy wstawić do lodówki. Tak przechowywane nadaje się do spożycia przez co najmniej 48 godzin.

Metoda UHT polega na ogrzewaniu mleka w temperaturze 135-150°C przez 2-9 sekund i natychmiastowym schłodzeniu do około 20°C. Do produkcji mleka UHT nadaje się tylko surowiec najwyższej jakości, pozyskiwany w sposób higieniczny, szybko schłodzony po udoju i możliwie szybko poddany przetwarzaniu. Podczas utrwalania mleka tą metodą w substancjach mineralnych i tłuszczach zawartych w mleku nie zachodzą niekorzystne zmiany. Dzięki temu mleko UHT jest pełnowartościowym produktem, który z powodzeniem może zastąpić świeże mleko, tym bardziej że można je spożywać bez przegotowania.

Tabela 10 przedstawia wpływ różnych rodzajów obróbki cieplnej na rozwój drobnoustrojów w obrabianym mleku (Ziajka, 1997, 2008).

Tabela 10. Wpływ różnych rodzajów obróbki cieplnej na rozwój drobnoustrojów w obrabianym mleku

Temperatura (°C)	Czas (s, min)	Nazwa procesu	Działanie
62-65	15-20 s	Termizacja	Zniszczenie bakterii psychrotrofowych
65	30 min	Pasteryzacja niska	Zniszczenie ok. 90% wegetatywnych form drobnoustrojów;
72-75	15-20 s	długotrwała, Pasteryzacja niska krótkotrwała,	
82-95	15-20 min	Pasteryzacja wysoka	Zniszczenie wszystkich wegetatywnych form i niektórych przetrwalników
10-115	20-30 min	Sterylizacja konwencjonalna LTS,	Zniszczenie wszystkich wegetatywnych form i przetrwalników w większym zakresie niż podczas pasteryzacji VHT
115	3 s	Niskotemperaturowa obróbka UHT,	
135	16 s	Długoczasowa obróbka UHT,	Zniszczenie wszystkich form drobnoustrojów
140	1-2 s	Obróbka UHT	
150	0,8 s	Obróbka UHT (proces francuski)	

Alternatywą dla procesu pasteryzacji i UHT jest proces mikrofiltracji mleka, zakończony pasteryzacją, prowadzony w łagodniejszych warunkach. Skuteczność redukcji bakterii z wykorzystaniem mikrofiltracji jest podobna, a w niektórych przypadkach wyższa niż w procesie pasteryzacji mleka. Metoda ta zwana Extended Shelf Life (ESL) została wprowadzona do stosowania w 1994 roku w USA i wielu krajach Europy Zachodniej, gdzie do dzisiaj mleko mikrofiltrowane cieszy się dużą popularnością. Metoda ESL oznacza produkcję, w wyniku której uzyskujemy mleko o wydłużonym okresie trwałości. Polega ona na wydłużeniu terminu przydatności produktu ponad okres, jaki gwarantuje tradycyjna pasteryzacja tego typu produktów dostępnych w sprzedaży. Technologia mikrofiltracji umożliwia usunięcie zanieczyszczeń mikrobiologicznych

i zredukowanie liczby bakterii o 99,99% w mleku surowym. Mleko oczyszczone w procesie mikrofiltracji na membranach ceramicznych jest następnie poddawane pasteryzacji, ale już w najniższej z możliwych temperatur, tj. w 72°C.

Mikrofiltracja pozwala na usunięcie bakterii i ich zarodników z mleka, które są zbyt duże, by przejść przez zastosowaną membranę. Mikrofiltrację można zatem stosować jako prekursora pasteryzacji pozwalającego na przedłużenie trwałości produktów przy standardowych technikach pasteryzacji.

5.4. Zastosowanie bakteriocyn klasy IIa i zdolnych do ich syntezy bakterii fermentacji mlekowej

Bakteriocyny kasy IIa mogą być stosowane do utrwalania żywności narażonej na zakażenia bakteriami *Listeria monocytogenes*. Szczególnie duże nadzieje wiąże się z możliwością wykorzystywania ich do poprawy bezpieczeństwa mikrobiologicznego żywności minimalnie przetworzonej, do której należy wiele produktów mlecznych, mięsnych oraz owocowo-warzwywnych (cyt. Sip i in., 2009). W badaniach nad zastosowaniem bakteriocyn klasy IIa wykazano, że związki te w wielu produktach, zwłaszcza w: kielbasach, mięsie mielonym, serach, łososiach wędzonych na zimno oraz owocach morza, trwale lub przejściowo redukują liczebność chorobotwórczych dla człowieka bakterii *Listeria monocytogenes* (tab. 11). Wysoka odporność bakteriocyn klasy IIa na działanie temperatury oraz stabilność w środowisku o zróżnicowanym pH sprawiają, że związki te są zdolne do antagonistycznego działania na bakterie *Listeria* w szerokim zakresie temperatur i są jednocześnie przydatne do ochrony produktów o zróżnicowanym odczynie. Produkty te bez wpływu na aktywność bakteriocyn mogą być ponadto poddawane nawet drastycznej obróbce termicznej. Przykładowo, dobrze rozpuszczalna w wodzie mundticyna (Bennik i in., 1998) i bawarycyna A (Larsen i in., 1993) wytrzymują ogrzewanie odpowiednio 15-to i 60-minutowe w temperaturze 100°C. Dodatkowo mundticyna zachowuje aktywność w środowisku o pH od 1 do 11, a bawarycyna A w zakresie pH od 1,3 do 9,7 (Settanni i Corsetti, 2008).

Tabela 11. Przykłady wykorzystania bakteriocyn bakterii fermentacji mlekowej klasy IIa oraz zdolnych do ich syntezy drobnoustrojów jako czynników zabezpieczających żywność przed rozwojem niepożądanych bakterii

Bakteriocyna	Producent	Utrwalany produkt	Efekt działania
Pediocyna PA-1	<i>Pediococcus acidilactici</i> PAC 1.0	Kielbasy suche	Redukcja liczebności komórek <i>Listeria monocytogenes</i> o co najmniej 1 cykl log (max 1,6);
		Kielbaski drobiowe	Redukcja liczebności komórek <i>Listeria</i> o co najmniej 1 cykl log. (max 2,6);
		Ser dojrzewający	Redukcja liczebności <i>S. ureus</i> , <i>Listeria monocytogenes</i> i <i>E. coli</i> ;
		Frankfurterki	Hamowanie wzrostu <i>Listeria monocytogenes</i> przez 12 dni (w temp. 25°C) lub 12 tyg. (w temp. 4 i 10 °C)

Bakteriocyna	Producent	Utrwalany produkt	Efekt działania
Pediocyna AcH	<i>Lactobacillus plantum rum</i> WHE 92	Plasterkowana i pakowana próżniowo gotowana kielbasa	Redukcja liczebności <i>Listeria monocytogenus</i> z 2,7 cykli log. do <2 cykli log w ciągu 6 dni przechowywania w temp. 6°C
		Ser maziowy	Usunięcie <i>Listeria monocytogenus</i> przez surowy ekstrakt bakteryjny (inokulum $7 \cdot 10^2$ jtk·ml ⁻¹ solanki)
		Ser Munster	Hamowanie <i>Listeria monocytogenus</i> przez bakteriocynę rozpyloną na powierzchni sera
Piscikocyna Via i VIb	<i>Carnobacterium piscicola</i> VI	Łosoś wędzony zimno pakowany próżniowo	Obniżenie komórek <i>Listeria monocytogenus</i> o około 1 cykl log.
		Szynka	Trwała redukcja liczebności <i>Listeria monocytogenus</i> 10^3 jtk·g ⁻¹ do poziomu poniżej wykrywalności
		Ser Camembert	Hamowanie wzrostu <i>Listeria monocytogenus</i> w pierwszym tygodniu dojrzewania serw oraz opóźnienie namnażania się bakterii w kolejnych etapach tego procesu
Leukocyna A	<i>Leuconostoc gelidum</i> UAL-187	Mięso wołowe pakowane próżniowo	Opóźnienie procesów psucia przez <i>Listeria sake</i> do 8 tyg. w temp. 2°C
Barwarcyna MN	<i>Lactobacillus sakei</i> MN	Kawałki wołowiny	Redukcja liczebności <i>Listeria monocytogenus</i> o co najmniej 1 rząd wielkości w temp. 4°C
Sakacyna P	<i>Lactobacillus sakei</i> LB790	Plastry kureczaka pakowane próżniowo	Przy dawce $3,5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ hamowanie wzrostu <i>Listeria monocytogenus</i> przez 4 tyg. w temp. 10°C
		Łosoś wędzony na zimno, pakowany próżniowo	Przy dawce $3,5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ bakteriobójcze działanie względem <i>Listeria monocytogenus</i> przez 21 dni w temp. 10°C
Enterocyna A	<i>Bnterococcus faecium</i> CTC 492	Suche kielbasy fermentowane	Obniżenie liczebności bakterii <i>Listeria</i> o ok. 1 cykl log, działanie w połączeniu z enterocyną B
Diwercyna V41	<i>Carnobacterium dioergens</i> V41	Przetwory mięsne	Redukcja liczebności <i>Listeria innocua</i> w stopniu zależnym od rodzaju mięsa, działanie połączone z enterocyną B
		Plastry łososia wędzonego na zimno	Długotrwałe zabezpieczenie produktu przed rozwojem <i>Listeria</i> , przechowywanego w warunkach chłodniczych
Sakacyna A	<i>Lactobacillus sakei</i> Lb 06	Surowe kielbasy wieprzowe	Redukcja liczebności <i>Listeria</i> o 1 rząd wielkości w ciągu doby
		Mielone mięso wołowe	Hamowanie rozwoju <i>Listeria</i> przez 6 dni w temp. 8°C

Bakteriocyna	Producent	Utrwalany produkt	Efekt działania
		Plasterkowane, próżniowo pakowane kielbasy typu Bologne	Ograniczenie wzrostu <i>Listeria</i> przez ponad 3 tyg. w temp 7°C
Barwarcyna A	<i>Lactobacillus bauvaricus</i> MI 401 (obecna nazwa LB. sakei)	Solone krewetki	Przedłużenie trwałości z 10 do 16 dni

5.5. Technologie przetwarzania bulw ziemniaka w kontekście bezpiecznych wyrobów pieczonych i smażonych

Bezpieczeństwo żywności powinno zapewnić prawidłowe funkcjonowanie organizmu człowieka. Europejska polityka ochrony zdrowia ludzi i zwierząt, a także stan fitosanitarny roślin na każdym etapie produkcji i przetwarzania jest traktowany priorytetowo w kontekście zdrowia publicznego i sprawnej gospodarki. Obecnie prowadzona polityka Unii Europejskiej skupia się na ochronie zdrowia poprzez uwzględnienie całego łańcucha powiązań w sektorze rolno-spożywczym, który obejmuje wszystkie etapy produkcji od hodowli po konsumpcję.

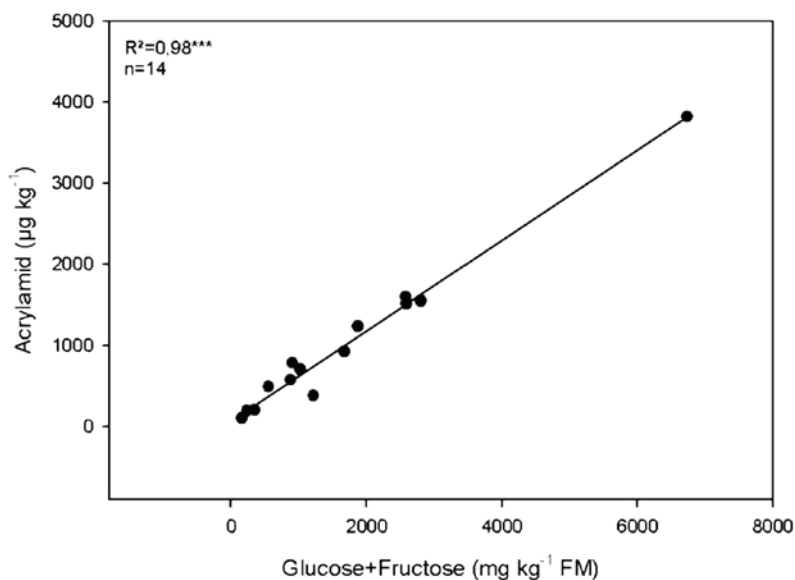
Problem bezpieczeństwa żywności obejmuje między innymi monitorowanie, ograniczanie lub eliminowanie substancji szkodliwych zawartych w żywności, które potencjalnie są niebezpieczne dla zdrowia ludzi. Jedną z odkrytych ostatnio substancji, działającą neurotoksycznie i kancerogennie, potencjalnie zagrażającą zdrowiu, a pobieraną przez człowieka z żywnością jest akrylamid. Dotychczasowe, skoncentrowane badania nad tym problemem pozwoliły znaleźć przyczynę narażenia ludzi na działanie akrylamidu. Określono również mechanizm powstawania tego związku, wskazano najistotniejsze czynniki oddziałujące na jego powstawanie.

Akrylamid – substancja niedawno odkryta w żywności, potencjalnie zagrażająca zdrowiu człowieka. Powstawanie i zawartość akrylamidu w żywności

Akrylamid (AA) (2-propenamid, C_3H_5NO) jest substancją bez smaku i zapachu, krystaliczną, łatwo rozpuszcza się w wodzie, etanolu i acetonie. Jej gęstość wynosi $1,122 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ w temperaturze 30°C. Produkowany jest przemysłowo na drodze hydrolizy akrylonitrylu i jest wykorzystywany do otrzymywania poliakrylamidu. Temperatura topnienia akrylamidu wynosi 84,5°C a temperatura wrzenia (przy ciśnieniu 101,3 kPa) wynosi 192,6°C. Akrylamid może być lekko kwaśny lub lekko zasadowy. Jest substancją bardzo ruchliwą w glebie i ulega szybko biodegradacji (Szczerbina, 2005; Żyżelewicz i in., 2010). Poliakrylamid jest wykorzystywany w przemyśle papierniczym (w produkcji papieru opakowaniowego), kosmetycznym, włókienniczym (w produkcji tkanin syntetycznych), jako wypełniacz filtrów do oczyszczania wody. Akrylamid naturalnie nie występuje w przyrodzie. Nie jest pobierany również przez rośliny ze związkami pokarmowymi. Organizm człowieka narażony jest na działanie tego związ-

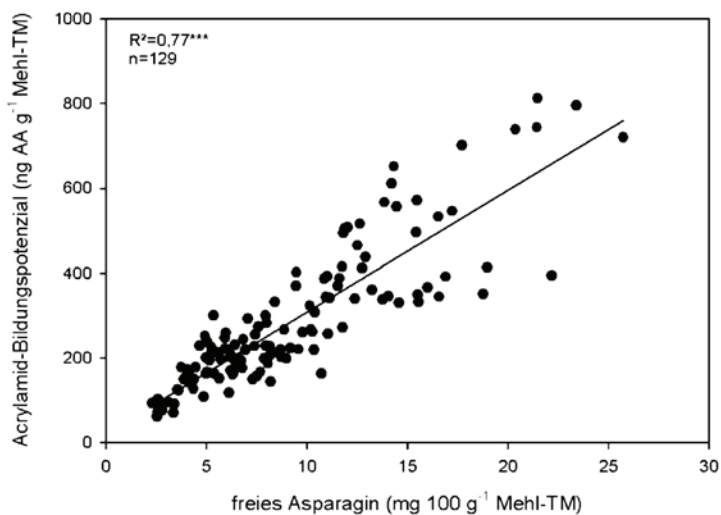
ku głównie poprzez pobranie drogą pokarmową z żywnością, rzadziej drogą oddechową lub poprzez skórę. Dotychczasowe badania wskazują, że mechanizm powstawania akrylamidu w żywności nie jest całkowicie wyjaśniony. Najczęściej przypuszcza się, że jest on jednym z produktów reakcji Maillarda; nieenzymatycznego brunatnienia, która zachodzi pomiędzy cukrami redukującymi – glukozą, fruktozą a wolną asparaginą (Becalski i in., 2004; Friedman, 2003; Mojska i in., 2006, 2008, 2009; Szczerbina, 2005; Weber i in., 2007; Żyżelewicz i in., 2010) (rys. 19-22).

Akrylamid uważany jest od kilku lat za jedną z najnowszych, odkrytych w żywności substancji neurotoksycznych i kancerogennych. Pierwsze badania skażenia ludzi akrylamidem podjęto w Szwecji, po wycieku tego związku do środowiska. Podjęto wówczas badania kliniczne mające wskazać stopień zagrożenia tą substancją dla ludzi znajdujących się na tym terenie. Próbką kontrolną w badaniach byli ludzie z terenu, na którym skażenie nie wystąpiło. Wyniki badań były zaskakujące, gdyż nie stwierdzono istotnych różnic w pobraniu akrylamidu, pomiędzy próbką z terenów skażonych a próbką kontrolną. Wyniki tych badań wskazywały na inne źródło pochodzenia akrylamidu w próbce kontrolnej niż zakładało doświadczenie. Późniejsze intensywne badania tego problemu wskazały, że głównym źródłem akrylamidu w organizmie człowieka jest żywność (Svensson i in., 2003).



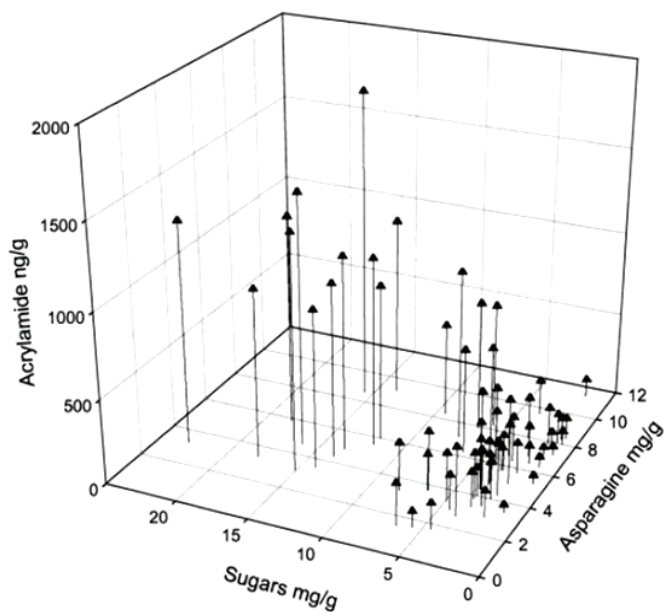
Źródło: Weber i in., 2007

Rysunek 19. Korelacja pomiędzy stężeniem cukrów redukujących a zawartością akrylamidu po podgrzewaniu przez 40 min w 120°C próbek z 14 odmian ziemniaka



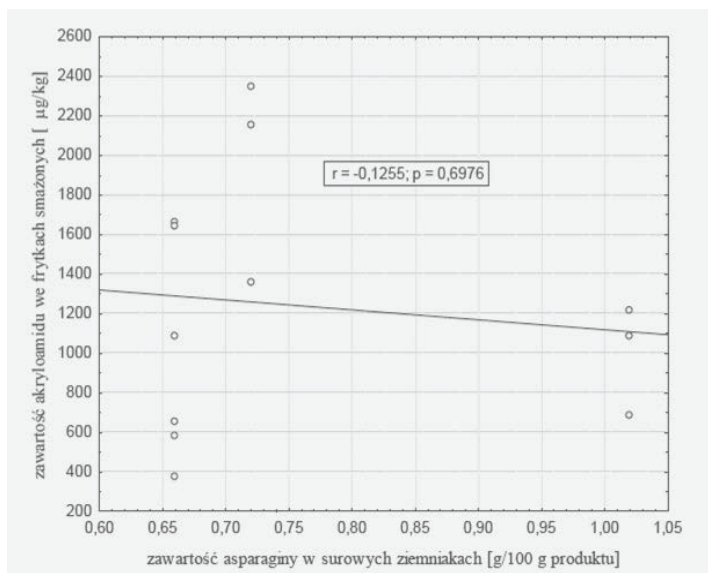
Źródło: Weber i in., 2007

Rysunek 20. Korelacja pomiędzy stężeniem wolnej asparaginy zawartej w mące pszennej a zawartością akrylamidu dla 16 odmian pszenicy



Źródło: Becalski i in., 2004

Rysunek 21. Stężenie akrylamidu we frytkach jako funkcja stężeń cukrów redukujących i wolnej asparaginy zawartej w surowej masie bulw ziemniaka



Źródło: Mojska i in., 2008

Rysunek 22. Zależność pomiędzy zawartością akrylamidu we frytkach a poziomem asparaginy w surowych ziemniakach

Potencjalne zagrożenie dla zdrowia człowieka, wynikające z pobrania akrylamidu z żywności

Wzrost zainteresowania oddziaływaniem akrylamidu na organizm człowieka przypada na koniec ubiegłego i ostatnie lata obecnego wieku. Akrylamid już 1994 roku został sklasyfikowany przez Międzynarodową Agencję do Badań nad Rakiem jako substancja potencjalnie rakotwórcza dla ludzi (Żyżelewicz i in., 2010). Badania eksperymentalne, które przeprowadzono na zwierzętach ujawniły dodatnią korelację pomiędzy spożywaniem smażonych i pieczonych potraw (w których skład wchodzi cukry redukujące i wolna asparagina) a poziomem adduktów tj. związków, które powstają z połączenia akrylamidu z hemoglobiną. Wskazały one, że toksyczne działanie akrylamidu wywołuje w postaci monomeru a nie spolimeryzowany. Akrylamid, który zostaje pobrany głównie drogą pokarmową jest metabolizowany w organizmie i następnie wydalany częściowo z moczem (Szczerbina, 2005). Głównym organem do biotransformacji tego związku w organizmie jest wątroba. Literatura naukowa w tym zakresie przedstawia, że biotransformacja akrylamidu zachodzi zarówno *in vivo* jak również *in vitro* (Żyżelewicz i in., 2010). Uważa się, że akrylamid ma niską reaktywność w stosunku do DNA, natomiast glicydamid, który jest wynikiem metabolicznej konwersji akrylamidu, jest bardziej reaktywny i tworzy addukty DNA. Dlatego też glicydamid uważa się za mutageny, gdyż może uszkadzać chromosomy i wywoływać mutacje genów. Na tym etapie badań nie ma jednak jednoznacznych dowodów na to,

że pobranie akrylamidu z żywnością przyczynia się do powstawania nowotworów u ludzi. Wykazano natomiast jednoznacznie, że stosowanie diety zawierającej akrylamid wywołuje u zwierząt doświadczalnych tworzenie się nowotworów w wielu organach: tarczycy, jądrach, płucach, skórze (Żyżelewicz i in., 2010). Żyżelewicz i in. (2010) podają również, że badania prowadzone przez Hogervorsta i współpracowników potwierdzają jednak dodatnią korelację pomiędzy poborem akrylamidu w diecie a występowaniem nowotworu piersi u kobiet. Badania te przeprowadzono u 374 kobiet, u których wykryto raka piersi. Wyniki tych badań wskazują na zależność poziomu adduktów hemoglobiny z akrylamidem a występowaniem nowotworu. Potwierdzone również zostało neurotoksyczne oddziaływanie akrylamidu na organizm człowieka. Długotrwałe oddziaływanie akrylamidu na organizm ludzki może spowodować wyniszczenie systemu nerwowego co odbywa się to poprzez zahamowanie neuroprzekazników i transportu aksonalnego.

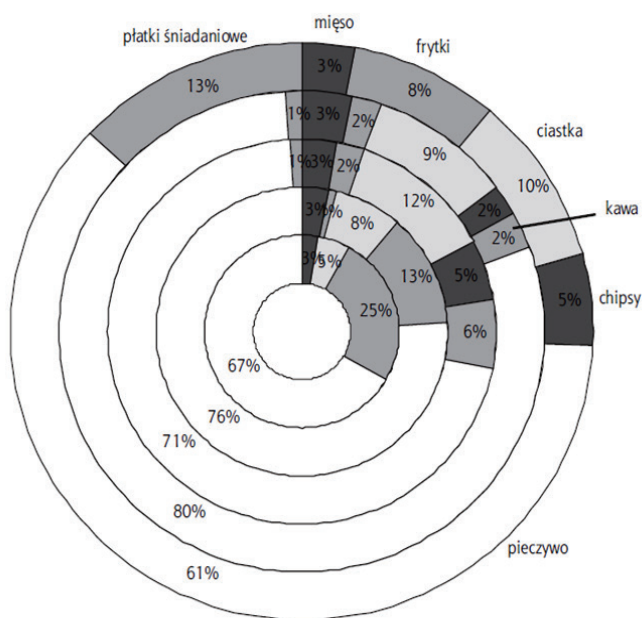
Cummins i in. (2008) podają, że wartością zagrażającą potencjalnie człowiekowi jest pobranie $1 \mu\text{g AA}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. (masy ciała) na dobę. Badania prowadzone nad pobraniem tego związku wskazują na różne ich wartości, od takich które są poniżej dopuszczalnej normy i takie, które tę normę przekraczają. Mojska i in. (2006) przedstawiają, że Naukowy Komitet do Spraw Żywności Unii Europejskiej ustalił, iż $10 \mu\text{g AA}\cdot\text{kg}^{-1}$ masy ciała na dobę stanowi dopuszczalną dawkę akrylamidu dla człowieka. Z badań Bekasa i in. (2009) wynika, że średnie dzienne pobranie akrylamidu (badania na próbie 582 osób pracujących umysłowo) wynosi $1,2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. $\cdot\text{doba}^{-1}$, co stanowiło niewielkie przekroczenie dopuszczalnej normy. Dybing i in. (2005) przedstawiają, że średnie dzienne pobranie akrylamidu (badania przeprowadzone w różnych krajach Europy w latach 2002-2004) zawiera się w zakresie od 0,28 do $1,4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. $\cdot\text{doba}^{-1}$. Najmniejsze pobranie odnotowano w Szwajcarii ($0,28 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. $\cdot\text{doba}^{-1}$ u osób w przedziale wiekowym 16-57 lat), większe w Szwecji, Norwegii, a największe we Francji $1,4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. $\cdot\text{doba}^{-1}$ (wśród dzieci 2-14 lat), Niemczech $1,1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. $\cdot\text{doba}^{-1}$ (wśród młodzieży 15-18 lat), Holandii $1,04 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. $\cdot\text{doba}^{-1}$ (wśród dzieci 1-6 lat). Mojska i in. (2006) przedstawiają na podstawie badań wykonanych w Polsce, że średnie dzienne pobranie akrylamidu z chipsów wynosi 0,03 (0,93 wśród spożywających, w wieku 1-96 lat), 0,31 (2,60 wśród spożywających, w wieku 7-9 lat) i 0,25 (1,88 wśród spożywających, w wieku 10-12 lat) $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. $\cdot\text{doba}^{-1}$ (tab. 12).

Tabela 12. Średnie dzienne szacowane pobranie akrylamidu z dietą

Kraj	Pobranie ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. $\cdot\text{doba}^{-1}$)
Szwecja:	0,54-0,62 (17-70 lat)
Norwegia:	0,53 (16-79 lat – mężczyźni); 0,50 (16-79 – kobiety)
Holandia :	0,48 (1-97 lat); 1,04 (1-6 lat); 0,71 (7-18 lat)
Francja:	0,50 (>15 lat); 1,40 (2-14 lat)
Szwajcaria:	0,28
Polska:	0,03 (0,93 wśród spożywających) (1-96 lat); 0,31 (2,60 wśród spożywających) (7-9 lat); 0,25 (1,88 wśród spożywających) (10-12 lat); jako źródło uwzględniono pobranie z chipsów

Źródło: Mojska i in., 2006

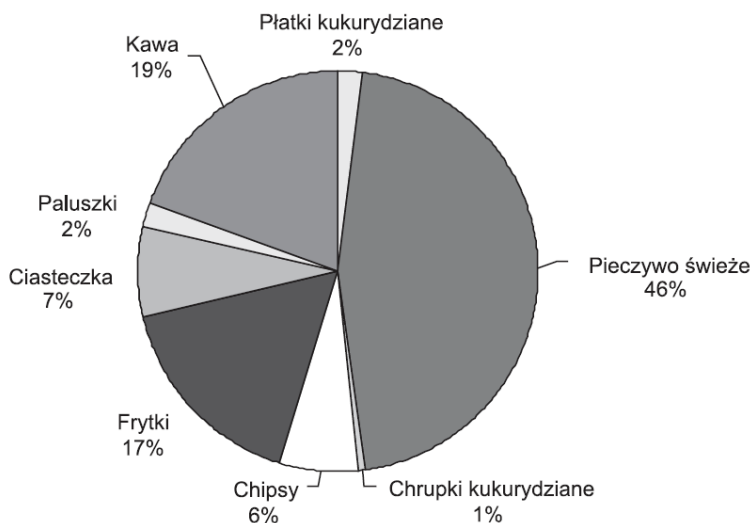
Jankowska i in., (2009) (rys. 23) w prezentowanych badaniach wskazują, że największy udział procentowy w ogólnym spożyciu akrylamidu ma pieczywo (we wszystkich badanych grupach wiekowych 6-60), następnie płatki śniadaniowe (w grupie dzieci). Poszczególne pierścienie tego wykresu przedstawiają procentowy udział głównych grup produktów, z których pobierany jest akrylamid przez osoby w różnym wieku. Pierścień zewnętrzny przedstawia procentowy udział produktów dla grupy dzieci w wieku 6-13 lat. Następne pierścienie w kierunku do środka odpowiadają grupom wiekowym kolejno: młodzież 14-19 lat, dorośli 20-30, 31-41, 42-60 lat. Badania w grupie dzieci zaprzeczają obiegowej opinii, że chipsy są głównym składnikiem diety wpływającym na całkowite pobranie akrylamidu. Autorzy tych badań sugerują jednocześnie promowanie zróżnicowanego i zrównoważonego odżywiania z udziałem dużej ilości warzyw i owoców oraz zalecają ograniczenia spożycia produktów poddanych obróbce w wysokiej temperaturze.



Źródło: Jankowska i in., 2009

Rysunek 23. Udział najważniejszych produktów w pobraniu akrylamidu dla różnych grup wiekowych

Podobne wyniki uzyskali Mojska i in., (2009) (rys. 24) dla populacji polskiej w wieku 1-96 lat. Największe pobranie akrylamidu z diety dotyczyło pieczywa świeżego, to ono zdaniem autorów stanowi główne jego źródło. Ponad połowę mniejsze dzienne dawki pobrania przez badanych, pochodziły z kawy i frytek.



Źródło: Mojska i in., 2009

Rysunek 24. Udział najważniejszych produktów w pobraniu akrylamidu dla populacji polskiej w wieku 1-96 lat

Ważnym również czynnikiem decydującym o pobraniu akrylamidu, mogącym zwiększać ryzyko zagrożenia dla zdrowia ludzi jest mała wiedza i niska świadomość o jego oddziaływaniu na organizm ludzki. Z badań Śmiechowskiej (2010) przeprowadzonych wśród mieszkańców województwa pomorskiego wynika, że świadomość respondentów w tym zakresie jest bardzo mała. Na przykład, na pytanie „czy uważasz, że w Twojej żywności mogą występować toksyczne związki chemiczne?” aż 31% respondentów odpowiedziało, że raczej nie występują. Również na to pytanie aż 26% odpowiedziało, że nie wie i nie zastanawiało się nad tym i tylko 5% stwierdziło, że wie i jest zaniepokojone tą sytuacją. Na pytanie „Czy spożywanie produktów zawierających dioksyny lub/i akrylamid jest zdrowe?” aż 44% respondentów odpowiedziało, że nie wie, tylko 12%, że zdecydowanie nie, raczej tak odpowiedziało aż 23%, nikt nie odpowiedział, że zdecydowanie tak. Na pytanie czy wypełniona ankieta spowodowała zainteresowanie wymienionymi związkami, tylko 4% odpowiedziało, że „tak ponieważ nic o nich nie wiedzieli”. Aż 32% odpowiedziało, że nie, ponieważ ich to nie interesuje i aż 29% odpowiedziało również, że nie, ponieważ nie mają na to czasu.

Produkty spożywcze zawierające znaczne ilości akrylamidu

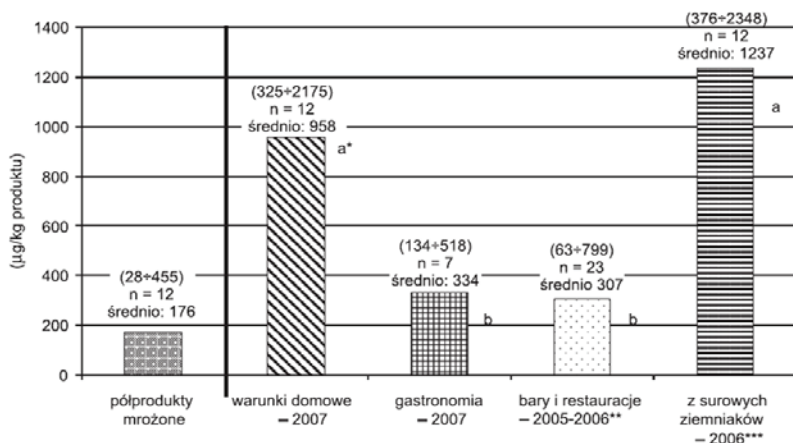
Najwięcej akrylamidu zawierają produkty pochodzenia roślinnego, a wśród nich produkty uzyskiwane z ziemniaków, obrabiane cieplnie w temperaturze powyżej 120°C – smażone, pieczone, ekstrudowane. Do tych produktów zalicza się przede wszystkim chipsy, frytki, placki, zapiekanki, chrupki.

Zawartość akrylamidu we frytkach, chipsach, chrupkach, plackach, według różnych danych literaturowych, zmienia się w szerokim zakresie (tab. 13).

Tabela 13. Zawartość akrylamidu w produktach z ziemniaka

Produkt	Zawartość akrylamidu ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Źródło
Chipsy	50-3770	Dybing i in., 2005
Chipsy	352-3647	Mojska i in., 2006
Chipsy	113-3647	Mojska i in., 2009
Chipsy	113-1974	Mojska i in., 2011
Chipsy	170-3700	Szczerbina, 2005
Chipsy	121-3680	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Chipsy, chrupki	170-3700	Friedman, 2003
Frytki	200-1200	Friedman, 2003
Frytki	5-2228	Dybing i in., 2005
Frytki	200-12000	Szczerbina, 2005
Frytki – gastronomia	134-518	Gielecińska, Mojska, 2009
Frytki – gastronomia	63-779	Mojska i in., 2009
Frytkigotowe do spożycia	130-735	Mojska i in., 2011
Frytki z wstępnie podsmażane i obróbione zgodnie z zaleceniami	157-2175	Mojska i in., 2011
Frytki – warunki domowe	325-2175	Gielecińska, Mojska, 2009
Frytki – z półproduktów w domu	292-2175	Mojska i in., 2009
Frytki – z surowych ziemniaków	376-2348	Gielecińska, Mojska, 2009
Frytki – z piekarnika	212-1000	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Frytki – z piekarnika i frytkownica – porównanie	250-1000	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Placki ziemniaczane	15-2779	Dybing i in., 2005
Placki ziemniaczane	210-1900	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004

Z przedstawionych wyników badań wynika, że główne źródło pobrania akrylamidu z produktów otrzymanych z ziemniaka koncentruje się na frytkach i chipsach. Te produkty są dość często spożywane i zawierają najwięcej tego związku (tab. 13) (rys. 23, 24). Badania Gielecińskiej, Mojskiej (2009) wskazują, że największe zagrożenia wśród frytek stanowią te przyrządzane z ziemniaków surowych w warunkach domowych (rys. 25). Powodowane jest to, między innymi przez: zły stan surowca (zazwyczaj przekroczona graniczna zawartość cukrów redukujących będąca efektem niewłaściwego przechowywania ziemniaków w przechowalniach, a również i w domu), stosowanie zbyt wysokiej temperatury smażenia i nieuzasadnione wydłużenie czasu obróbki termicznej.



Źródło: Gielecińska, Mojska, 2009

Rysunek 25. Średnia zawartość akrylamidu w frytkach w zależności od miejsca obróbki termicznej i stanu półproduktów

Mniejszą niż produkty z ziemniaków ilość akrylamidu zawierają: pieczywo chrupkie, pieczywo świeże, płatki śniadaniowe, popcorn, płatki, chrupki kukurydziane, krakersy, prele, paluszki, ciastka, czekolada, kawa, orzechy prażone, masła i przetwory z orzechów, sosy i przyprawy.

Zawartość akrylamidu w innych produktach przedstawiono w tab. 14.

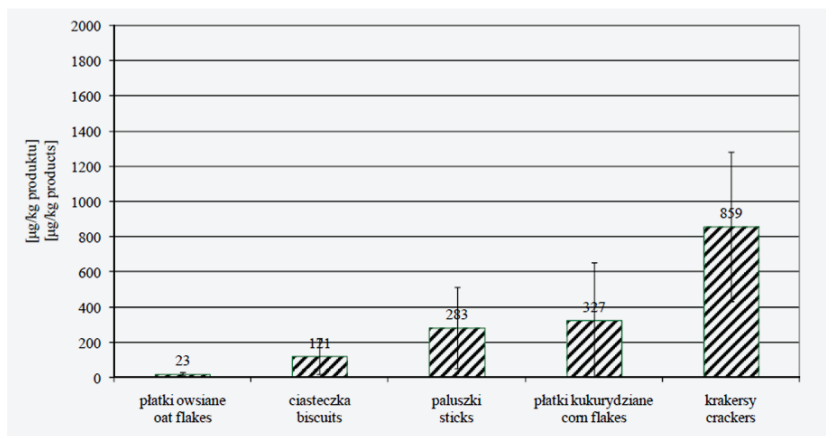
Tabela 14. Zawartość akrylamidu w pozostałych produktach spożywczych

Produkt	Zawartość akrylamidu (µg·kg ⁻¹)	Źródło
Pieczywo chrupkie	315-727	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Pieczywo chrupkie	65-1271	Mojska i in., 2009
Pieczywo chrupkie	800-1200	Friedman, 2003
Produkty zbożowe – płatki śniadaniowe, popcorn, ryż preparowany	15-820	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Produkty zbożowe i musli	11-1057	Dybing i in., 2005
Produkty zbożowe śniadaniowe	30-1346	Friedman, 2003
Płatki owsiane	11-41	Mojska i in., 2009
Chrupki kukurydziane	124-300	Mojska i in., 2009
Płatki, chrupki kukurydziane	34-416	Friedman, 2003
Przekąski, krakersy, prele	80-1843	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Przekąski inne niż z ziemniaka	30-1915	Friedman, 2003
Krakersy	566-2017	Mojska i in., 2009
Paluszki	71-879	Mojska i in., 2009

Produkt	Zawartość akrylamidu ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Źródło
Paluszki	62-879	Mojska i in., 2011
Paluszki, przekąski	12-1243	Dybing i in., 2005
Płatki kukurydziane	55-498	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Płatki kukurydziane	70-1186	Mojska i in., 2009
Płatki kukurydziane	15-414	Mojska i in., 2011
Chleb, pieczywo	208	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Pieczywo świeże	35-110	Mojska i in., 2009
Pieczywo świeże	0-432	Dybing i in., 2005
Pieczywo pszenno – żytnie	<10-99	Mojska i in., 2011
Pieczone produkty: bułeczki, pieczywo, ciasta, ciasteczka, prele	70-430	Friedman, 2003
Żywność dla dzieci – herbatniki, Kaszki	0-370	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Żywność dla dzieci i niemowląt	0-130	Dybing i in., 2005
Pierniki	30-273	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Pierniki	90-1660	Friedman, 2003
Czekolada mleczna	19-770	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Wyroby czekoladowe	0-909	Dybing i in., 2005
Dietetyczne ciasteczka świąteczne	60-2500	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Ciasteczka czekoladowe	62-1774	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Ciasteczka	48-672	Mojska i in., 2009
Ciasteczka	50-175	Graf i in., 2006
Herbatniki, krakersy	30-3200	Friedman, 2003
Herbatniki, biszkopty, suche ciasteczka, w tym dla niemowląt	37-1178	Mojska i in., 2011
Kawa	100-700	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Kawa palona	61-699	Mojska i in., 2011
Kawa (2 łyżeczki)	5-14 $\mu\text{g}\cdot 0,25\text{ l}^{-1}$ naparu	Mojska i in., 2009
Kawa parzona	3-13 $\mu\text{g}\cdot 0,25\text{ l}^{-1}$ naparu	Dybing i in., 2005
Kawa mielona	37-539	Dybing i in., 2005
Kawa mielona	179-351	Friedman, 2003
Czekolada do picia	15-90	Friedman, 2003
Kawa zbożowa, namiastki kawy	420-2350	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Prażone migdały	320	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Prażone migdały	260	Friedman, 2003

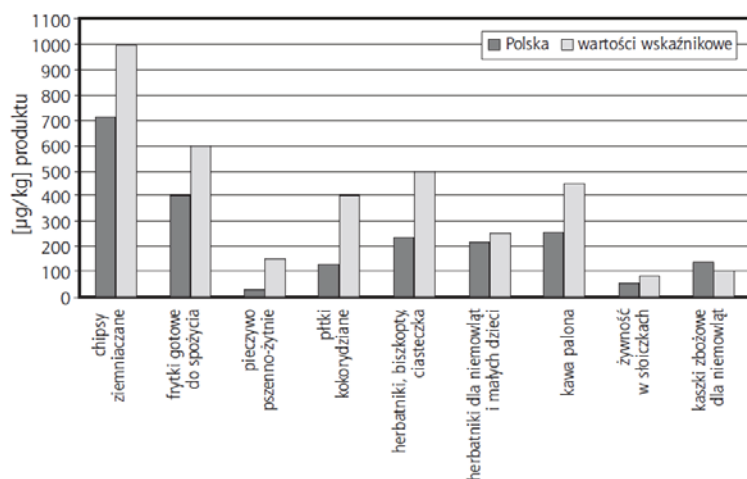
Produkt	Zawartość akrylamidu ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Źródło
Orzechy i masła	0-457	Dybing i in., 2005
Orzechy i masła	64-457	Friedman, 2003
Orzeszki ziemne powlekane	140	Friedman, 2003
Karmel	881	http://www.math.uni-bremen.de/riskom/pqra_ws_2004
Sosy i przyprawy	0-151	Dybing i in., 2005
Konserwowane owoce i warzywa	0-1925	Dybing i in., 2005
Szparagi zapiekane	143	Friedman, 2003
Koncentrat zupy cebulowej	1184	Friedman, 2003
Żywność w słoiczkach dla niemowląt i małych dzieci	<25-162	Mojska i in., 2011
Kaszki zbożowe dla niemowląt i małych dzieci	17-296	Mojska i in., 2011

Wyniki polskich badaczy, pracujących nad tym problemem są zbieżne z cytowanymi powyżej wartościami zawartości akrylamidu w produktach, a to potwierdza wagę tego zagadnienia w kontekście bezpieczeństwa żywności (rys. 26, 27).



Źródło: Mojska i in., 2008

Rysunek 26. Średnia zawartość akrylamidu w wybranych grupach produktów zbożowych, pobranych z rynku na terenie całej Polski



Źródło: Mojska i in., 2011

Rysunek 27. Zawartość akrylamidu w wybranych polskich produktach na tle wartości wskaźnikowych

Mojska i in., (2011) porównali uzyskane wyniki z wartościami wskaźnikowymi Komisji Unii Europejskiej w sprawie dochodzeń dotyczących poziomu akryloamidu w żywności z roku 20011(rys. 27). Wartości wskaźników Komisji Unii Europejskiej w sprawie dochodzeń dotyczących poziomu akryloamidu w żywności z roku 2013 przedstawiono w tabeli 15.

Wartości wskaźnikowe dla akrylamidu powstały w wyniku Zaleceń Komisji z dnia 8 listopada 2013 r. w sprawie dochodzeń dotyczących poziomów akryloamidu w żywności.

Komisja Europejska uwzględniając Traktat o funkcjonowaniu Unii Europejskiej, w szczególności jego art. 292, przedstawia następująco:

1. Od 2002 r. przemysł spożywczy, państwa członkowskie i Komisja prowadzą intensywne prace nad badaniem sposobów powstawania akryloamidu i zmniejszeniem jego poziomów w przetworzonych środkach spożywczych.
2. Organizacja FoodDrinkEurope, która reprezentuje europejską branżę producentów żywności i napojów, opracowała zestaw narzędzi (1) zawierający wskazówki, z których producenci żywności mogą korzystać wybiórczo, zgodnie ze swoimi szczególnymi potrzebami, aby obniżyć poziom akryloamidu w swoich produktach. Ponadto opracowano krótkie broszury z informacjami o najważniejszych narzędziach dla każdego sektora. W pracach tych uczestniczyły organy regulacyjne, które zapewniły także stosowne wsparcie.

3. Okazało się, że poziom akryloamidu w niektórych środkach spożywczych był znacznie wyższy niż w porównywalnych produktach należących do tej samej kategorii produktów. Komisja uznała więc za wskazane, aby właściwe organy państw członkowskich przeprowadziły dochodzenia, badając metody produkcji i przetwórstwa stosowane przez podmioty prowadzące przedsiębiorstwa spożywcze. W tym celu dnia 10 stycznia 2011 r. Komisja wydała zalecenie w sprawie dochodzeń dotyczących poziomów akryloamidu w żywności (2) („zalecenie z 2011 r.”).
4. W zaleceniu z 2011 r. zachęca się państwa członkowskie do przeprowadzenia dochodzenia, jeżeli poziom akryloamidu stwierdzony w danym środku spożywczym przekracza wartości wskaźnikowe określone w załączniku do tego zalecenia.
5. W latach 2007–2009 państwa członkowskie monitorowały poziomy akryloamidu w żywności na podstawie zalecenia Komisji nr 2007/331/WE (3), a od 2010 r. na podstawie zalecenia Komisji nr 2010/307/UE (4). Monitorowanie to dotyczy tych środków spożywczych, w przypadku których stwierdzono wysokie poziomy akryloamidu lub stanowią źródło znacznej części akryloamidu pobieranego z dietą przez ludzi.
6. Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA – *European Food Safety Authority*) dokonał zestawienia wyników monitorowania z lat 2007–2010 w sprawozdaniu naukowym pt. „Aktualizacja danych dotyczących poziomów akryloamidu w żywności pochodzących z monitorowania w latach 2007–2010” (5) z dnia 18 października 2012 r. EFSA stwierdził, że brak jest spójnej tendencji do spadku poziomu akryloamidu we wszystkich grupach żywności. Poziom tej substancji spadł tylko w przypadku kilku kategorii żywności, podczas gdy w przypadku innych kategorii odnotowano wzrost tego poziomu.
7. W oparciu o wyniki dochodzeń uzyskane w latach 2011 i 2012 oraz na podstawie wyników monitorowania uzyskanych w ramach zastosowania zaleceń Komisji 2007/331/WE i 2010/307/UE należy odpowiednio zmienić niektóre wartości wskaźnikowe określone w załączniku do zalecenia z 2011 r.
8. Należy zatem zastąpić zalecenie z 2011 r. nowym zaleceniem
9. Dochodzenia powinny nadal obejmować Analizę Zagrożeń i Krytycznych Punktów Kontroli (HACCP) lub podobny system podmiotu prowadzącego przedsiębiorstwo spożywcze (1), aby zbadać wraz z podmiotem prowadzącym przedsiębiorstwo spożywcze, czy określono odpowiednie etapy procesu przetwórczego, na których może powstawać akryloamid, i czy wprowadzono odpowiednie środki w celu ich kontroli. Właściwe organy powinny przy tym ocenić, w jakim zakresie podmiot prowadzący przedsiębiorstwo spożywcze zastosował obecnie znane możliwości zminimalizowania poziomów akryloamidu, np. te zaproponowane w kodeksie postępowania dotyczącym akryloamidu przyjętym przez Komisję Kodeksu Żywnościowego i w „zestawie narzędzi” dotyczących akryloamidu opracowanym przez FoodDrinkEurope.
10. Wartości wskaźnikowe określone w niniejszym zaleceniu mają jedynie na celu wskazanie na potrzebę dochodzenia. Nie stanowią one progów bezpieczeństwa.

W związku z powyższym należy podejmować działania egzekwujące prawo lub wydawać wczesne ostrzeżenia wyłącznie w oparciu o rzetelną ocenę ryzyka przeprowadzoną w poszczególnych przypadkach, a nie tylko dlatego, że wartość wskaźnikowa została przekroczona.

11. W oparciu o wyniki dochodzeń uzyskane w latach 2013 i 2014 na podstawie niniejszego zalecenia, w oparciu o wyniki monitorowania uzyskane na podstawie zalecenia 2010/307/UE oraz w oparciu o wyniki przeprowadzonej przez EFSA (*European Food Safety Authority*) zaktualizowanej oceny ryzyka dotyczącej obecności akryloamidu w żywności Komisja oceni sytuację po udostępnieniu oceny ryzyka przez EFSA i zdecyduje, czy potrzebne są inne odpowiednie środki,

PRZYJMUJE NINIEJSZE ZALECENIE:

1. Państwa członkowskie, z aktywnym udziałem podmiotów prowadzących przedsiębiorstwo spożywcze, prowadzą dalsze dochodzenia dotyczące metod produkcji i przetwórstwa stosowanych przez producentów żywności w przypadkach, gdy poziom akryloamidu w środku spożywczym, zbadany w ramach monitorowania zgodnie z zaleceniem 2010/307/UE, przekracza wartość wskaźnikową dla akryloamidu określoną dla danej kategorii żywności w załączniku do niniejszego zalecenia.
2. Do celów pkt 1 poziom akryloamidu ocenia się bez uwzględniania niepewności pomiaru analitycznego.
3. Dochodzenia, o których mowa w pkt 1, powinny obejmować weryfikację stosowanych przez podmiot prowadzący przedsiębiorstwo spożywcze procedur opartych na Analizie Zagrożeń i Krytycznych Punktów Kontroli (HACCP), tak aby sprawdzić:
 - a) czy w ramach HACCP lub podobnego systemu podmiot prowadzący przedsiębiorstwo spożywcze określił odpowiednie etapy procesu przetwórczego, które mogą prowadzić do powstawania akryloamidu; oraz
 - b) czy podmiot prowadzący przedsiębiorstwo spożywcze wprowadził odpowiednie środki ograniczające.
4. W ramach dochodzeń, o których mowa w pkt 1, należy w szczególności ustalić, w jakim zakresie podmiot prowadzący przedsiębiorstwo spożywcze zastosował obecnie znane możliwości zminimalizowania poziomów akryloamidu, np. te zaproponowane w kodeksie postępowania dotyczącym akryloamidu przyjętym przez Komisję Kodeksu Żywnościowego i w „zestawie narzędzi” dotyczących akryloamidu opracowanym przez FoodDrinkEurope.
5. Państwa członkowskie powinny przekazać swoje ustalenia Komisji do dnia 31 października 2014 r. i 30 kwietnia 2015 r.
6. Niniejsze zalecenie zastępuje zalecenie z dnia 10 stycznia 2011 r. w sprawie dochodzeń dotyczących poziomów akryloamidu w żywności.

Tabela 15. Wartości wskaźnikowe dla akrylamidu w oparciu o dane EFSA z monitorowania w latach 2007–2012

Środek spożywczy	Wartość wskaźnikowa $\mu\text{g/kg}$	Uwaga
Frytki w postaci gotowej do spożycia	600	Produkt sprzedawany w postaci gotowej do spożycia, zgodnie z definicją w części C pkt 1 załącznika do zalecenia 2010/307/UE
Chipsy ziemniaczane z ziemniaków świeżych i z masy ziemniaczanej	1000	Produkt w postaci, w jakiej jest sprzedawany, zgodnie z definicją w części C pkt 2 i pkt 10 załącznika do zalecenia 2010/307/UE
Krakersy ziemniaczane		
Pieczywo świeże		
a) pieczywo pszenne	80	Produkt w postaci, w jakiej jest sprzedawany, zgodnie z definicją w części C pkt 4 załącznika do zalecenia 2010/307/UE
b) pieczywo świeże inne niż pieczywo pszenne	150	
Płatki śniadaniowe (z wyjątkiem płatków owsianych)		Produkt w postaci, w jakiej jest sprzedawany, zgodnie z definicją w części C pkt 5 załącznika do zalecenia 2010/307/UE
– produkty na bazie otrębów i pełnoziarniste produkty zbożowe, dmuchane ziarna (dmuchane tylko wtedy, gdy są tak oznakowane);	400	
– produkty na bazie pszenicy i żyta (*)	300	
– produkty na bazie kukurydzy, owsa, orkisz, jęczmienia i ryżu (*)	200	
Herbatniki i wafle	500	Produkt w postaci, w jakiej jest sprzedawany, zgodnie z definicją w części C pkt 6 załącznika do zalecenia 2010/307/UE
Krakersy z wyjątkiem krakersów ziemniaczanych	500	
Pieczywo chrupkie	450	
Pierniki	1000	
Produkty podobne do innych produktów tej kategorii	500	
Kawa palona	450	Produkt w postaci, w jakiej jest sprzedawany, zgodnie z definicją w części C pkt 7.1 załącznika do zalecenia 2010/307/UE
Kawa rozpuszczalna (kawa instant)	900	Produkt w postaci, w jakiej jest sprzedawany, zgodnie z definicją w części C pkt 7.2 załącznika do zalecenia 2010/307/UE
Substytuty kawy		Produkt w postaci, w jakiej jest sprzedawany, zgodnie z definicją w części C pkt 7.3 załącznika do zalecenia 2010/307/UE
a) substytuty kawy głównie na bazie zbóż	2 000	
b) inne substytuty kawy	4 000	
Żywność dla dzieci inna niż przetworzona żywność na bazie zbóż (**)		Produkt w postaci, w jakiej jest sprzedawany, zgodnie z definicją w części C pkt 8 załącznika do zalecenia 2010/307/UE
a) niezawierająca śliwek	50	
b) zawierająca śliwki	80	

Środek spożywczy	Wartość wskaźnikowa µg/kg	Uwaga
Herbatniki i sucharki dla niemowląt i małych dzieci	200	Produkt w postaci, w jakiej jest sprzedawany, zgodnie z definicją w części C pkt 9.1 załącznika do zalecenia 2010/307/UE
Przetworzona żywność na bazie zbóż dla niemowląt i małych dzieci (**), z wyjątkiem herbatników i sucharków	50	Produkt w postaci, w jakiej jest sprzedawany, zgodnie z definicją w części C pkt 9.2 załącznika do zalecenia 2010/307/UE

(*) Produkty zbożowe inne niż oparte na zbożach pełnoziarnistych lub na otrębach. O zaliczeniu do danej kategorii decyduje zboże występujące w największej ilości.

(**) Zgodnie z definicją w art. 1 ust. 2 lit. b) dyrektywy Komisji 2006/125/WE z dnia 5 grudnia 2006 r. w sprawie przetworzonej żywności na bazie zbóż oraz żywności dla niemowląt i małych dzieci (Dz.U. L 339 z 6.12.2006, s. 16).

(***) Zgodnie z definicją w art. 1 ust. 2 lit. a) dyrektywy 2006/125/WE.

Źródło: Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 301/15, 12.11.2013

Z przeglądu literatury wynika, że zawartość akrylamidu, i jego pobranie z żywnością jest bardzo zmienne co do ilości i produktu, w którym występuje. Z grupy wszystkich produktów można wyodrębnić takie, które zawierają duże ilości niebezpiecznej substancji lecz potencjalne ich pobranie dla całej populacji w diecie codziennej jest małe (chipsy, frytki, placki ziemniaczane). Można również wskazać produkty zawierające mniejszą ilość akrylamidu, ale występują one dużo częściej w diecie np. chleb, pieczywo chrupkie, kawa, produkty zbożowe, a zatem pobranie z nich akrylamidu będzie znaczące. Potencjalne zagrożenie dla zdrowia człowieka wynikać może z ilości spożywania tych produktów, częstości występowania ich w diecie, sposobu przyrządzania potraw oraz konfigurowania diety (Jankowska i in. 2009).

Składniki najczęściej stosowanych diet

Z badań (CBOS, 2010) wynika, że 69 % Polaków (według własnej oceny) odżywia się zdrowo i aż 7% deklaruje, że bardzo zdrowo, z tego 80% ta deklarują kobiety i 73% mężczyźni. Z tych badań wynika również, że między posiłkami 3% badanych codziennie spożywa chrupki, chipsy i słodycze, 11% kilka razy w tygodniu, 16% kilka razy w miesiącu. Słodycze i pieczywo cukiernicze kilka razy dziennie spożywa 3% badanych, codziennie 21%, kilka razy w tygodniu 32%. Ze względów zdrowotnych ważne jest również miejsce spożywania posiłku, ponieważ z tym wiąże się najczęściej fakt samodzielnego lub niesamodzielnego, przygotowania pożywienia. Osoby samodzielnie przygotowujące posiłki mogą w większym stopieniu decydować o składzie i sposobie przygotowania ich przygotowywania, a to ma realny wpływ na to czy spożywana żywność jest bezpieczna. Aż 90% Polaków deklaruje, że w dni powszednie i 97% w dni wolne, zjada posiłki w domu. Zdaniem Kapki-Skrzypczak i in. (2012) badania powyżej przedstawione nie pokrywają się z rzeczywistymi zachowaniami żywieniowymi Polaków. Polacy zbyt mało spożywają warzyw i owoców, ryb, produktów mlecznych,

a zbyt dużo mięsa, słodczy, słodkich napojów i pieczywa cukierniczego. Około 14% ankietowanych deklarowało, że produkty mączne, pieczywo, kasze je kilka razy dziennie, codziennie je 63%, kilka razy w tygodniu 15%. Słodczy i pieczywo cukiernicze kilka razy dziennie spożywa 2% osób, codziennie 18%, kilka razy w tygodniu 35%. Zdaniem aż 88% badanych Polaków, spożycie produktów mącznych, pieczywa, kasz jest na poziomie zalecanym, także spożycie słodczy i pieczywa cukierniczego podobnie ocenia 64% respondentów (CBOS, 2010). W odniesieniu do ilości posiłków, to 54% twierdzi, że nie ogranicza się i je tyle, ile chce. Z badań przeprowadzonych na grupie pracowników umysłowych (Bekas, 2009) wynika, że 51,2% badanych codziennie pije kawę, a 22,8% pije 3 razy w tygodniu. Według tych samych badań 62% badanych spożywa chipsy sporadycznie, a tylko 3% spożywa je codziennie. Spośród badanych 10% respondentów spożywa frytki codziennie, 5,5% kilka razy w tygodniu, a 28,5% kilka razy w miesiącu (Bekas, 2009). Według Rocznika Statystycznego Rolnictwa (2010) przeciętne miesięczne spożycie wybranych artykułów spożywczych w 2009 roku na jednego mieszkańca Polski wynosiło: pieczywo i produkty zbożowe 8,75 kg (w tym pieczywo 6,04 kg, kasze i płatki 0,2 kg), owoce 4,07 kg, warzywa 13,21 kg (w tym ziemniaki 7,09 kg), cukier, dżem, miód, czekolada, wyroby cukiernicze 2,44 kg (w tym cukier 2,07 kg), kawa 0,18 kg, herbata 0,06 kg, woda mineralna 2,04 l, soki owocowe i warzywne 0,62 l.

Powyższe dane wskazują, że produkty które potencjalnie mogą zawierać akrylamid są dość często spożywane, a zatem mogą stanowić zagrożenie zdrowotne.

5.6. Technologia przetwarzania bulw ziemniaka na produkty smażone

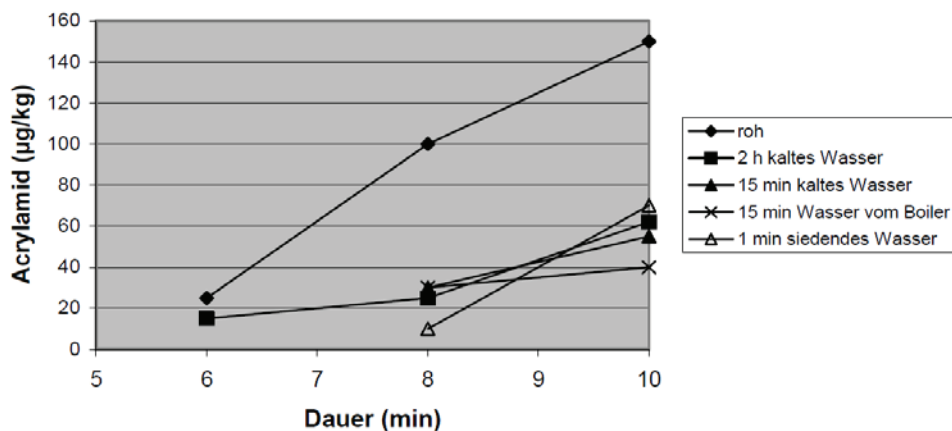
Obróbka wstępna

Badania wskazują, że obróbka wstępna w procesie przetwarzania: separacja zanieczyszczeń, obieranie, krojenie bulw ziemniaka nie mają wpływu na zawartość akrylamidu w produktach smażonych.

Wymywanie cukrów redukujących w operacjach o temperaturze wody niższej niż blanszowanie

Zdania na temat skuteczności wymywania cukrów redukujących, w wodzie o temperaturze niższej temperatura blanszowania, z półproduktów przeznaczonych na wyroby smażone – frytki, chipsy, są podzielone, chociaż większość badaczy uzyskała w badaniach nad tym problemem pozytywne wyniki. Tylko niektórzy twierdzą, że efekt moczenia półproduktów w wodzie przed smażeniem nie ma znacznego wpływu na tworzenie się akrylamidu w produktach. Pozostali utrzymują, że podczas tego procesu następuje rozpuszczanie glukozy i fruktozy w wodzie i w ten sposób wymywane są one z zewnętrznej warstwy półproduktów. Z badań Pedreschi i ni. (2004) wynika na przykład, że półprodukty w kształcie plastrów moczone w wodzie przez 40 i 90 min traciły odpowiednio 25 i 32% glukozy. Również inne cukry redukujące takie jak fruk-

toza i sacharoza podlegały podobnym tendencjom. Natomiast zawartość wolnej asparaginy nie zmieniała się pomimo długiego czasu prowadzonego zabiegu wymywania (90 min). Uzyskane produkty z zastosowaniem procesu wymywania cukrów redukujących w cytowanym doświadczeniu zawierały średnio 30% mniej akrylamidu. Podobne wyniki dotyczące redukcji akrylamidu uzyskali inni badacze, zmniejszając jego zawartość o 50% w wyniku moczenia półproduktów w wodzie destylowanej przez 1 godzinę (Jung i in., 2003). Matthaues i in. (2004) wskazują, że 69% zmniejszenie zawartości akrylamidu w produktach uzyskano w wyniku moczenia półproduktów przez 15 min w wodzie o temperaturze 50°C. Z badań prowadzonych przez Belvoirpark Kantionales Labor Zürich, (2003) wynika, że zabieg wymywania cukrów redukujących z półproduktów z ziemniaka jest skuteczny i przynosi wymierne obniżenie zawartości akrylamidu w produktach (frytkach). Skuteczność wymywania cukrów redukujących jest porównywalna pomiędzy takimi zabiegami jak: moczenie w zimnej wodzie destylowanej słupków z bulw ziemniaka przez 2 h i 15 min, jak również przez 15 min w ciepłej wodzie oraz blanszowanie w wodzie przez 1 min przy temperaturze bliskiej wrzenia (rys. 28). A zatem niskotemperaturowy zabieg (niskoenergetyczny) ekstrakcji cukrów redukujących jest skuteczną alternatywą dla blanszowania jako narzędzia do obniżenia zawartości akrylamidu w produktach.



Źródło: Belvoirpark Kantionales Labor Zürich, 2003

Rysunek 28. Wpływ czasu smażenia na zawartość akrylamidu w frytkach dla różnych sposobów ekstrakcji cukrów redukujących z półproduktów

Podobne wyniki badań dotyczące wymywania, przez moczenie w wodzie o temperaturze otoczenia, cukrów redukujących i ograniczenia zawartości akrylamidu w produktach smażonych z ziemniaka uzyskali (Pedreschi i in., 2004). Badania te wskazują, że moczenie półproduktów w postaci krążków, w wodzie destylowanej przez 40 i 90 min powoduje obniżenie cukrów redukujących odpowiednio do 0,39

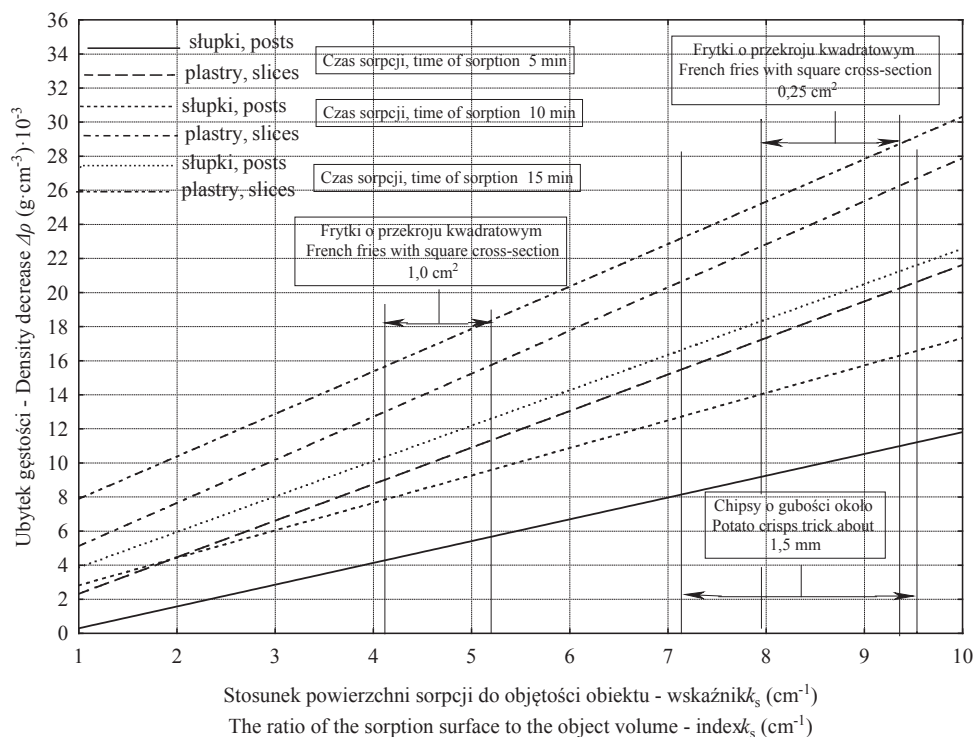
i $0,37 \text{ mg} \cdot 100^{-1} \text{ mg}$ suchej masy z zawartości $51 \text{ mg} \cdot 100^{-1} \text{ mg}$ w próbie kontrolnej. Jednocześnie zabieg ten nie spowodował obniżenia zawartości asparaginy. Badania efektu wymywania cukrów redukujących w tym doświadczeniu poprzez analizę zawartości akrylamidu w produktach wskazują, że efektywne obniżenie zawartości akrylamidu w produktach nastąpiło przy temperaturze smażenia 170 i 190°C. W tym przypadku stosując temperaturę 170°C zawartość AA obniżyła się z $2100 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ dla próby kontrolnej do $1800 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ dla próby, w której zastosowano wymywanie przez 40 min do $1400 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ przy czasie wymywania 90 min. Przy temperaturze smażenia 190 uzyskano odpowiednio dla kontroli $4700 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, przy wymywaniu cukrów przez 40 min – $4300 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, i przy czasie 90 min – $4100 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Pedreschi i in., 2004).

Blanszowanie

Blanszowanie jest zabiegiem polegającym na poddaniu półproduktów działaniu wrzącej wody lub pary, czasami wody z dodatkiem dwutlenku siarki albo siarczynów. Zabieg ten ma głównie na celu zapobieganie enzymatycznemu ciemnieniu półproduktów podczas wykonywanych operacji technologicznych. Innym ważnym aspektem tego zabiegu jest ograniczenie również ciemnienia nieenzymatycznego, wynikającego z faktu wymywania cukrów redukujących z powierzchni półproduktów. Ograniczona zawartość cukrów redukujących w półproduktach osłabia udział reakcji Maillarda i obniża stopień ciemnienia produktu, a to według najnowszej wiedzy sprzyja zmniejszeniu zawartości akrylamidu w produktach. Zastosowanie blanszowania zazwyczaj powoduje zmianę konsystencji i smaku smażonych produktów, zwiększa zawartość oleju (głównie w chipsach), powoduje wypłukiwanie cukrów redukujących (co jest pozytywnym zjawiskiem) oraz witaminy C. Zwiększa również koszty wytwarzania produktu. Procesy technologiczne nie wszystkich produktów wymagają tego zabiegu. Najczęściej blanszowanie stosuje się w produkcji frytek, natomiast raczej unika się jego udziału w produkcji chipsów, chyba że surowiec na chipsy nie odpowiada normatywnym wskazaniom dotyczącym zawartości glukozy i fruktozy. Badania prowadzone przez Pedreschi i in. (2007a) efektu blanszowania na półproduktach w postaci słupków potwierdzają przydatność tego zabiegu do obniżenia poziomu glukozy a dla niektórych kombinacji temperatury i czasu zabiegu również do zmniejszenia stężenia asparaginy. Największe obniżenie stężenia glukozy i asparaginy w półproduktach uzyskano dla kombinacji zabiegu 50°C/80 min oraz 70°C/45 min. Natomiast stosowanie temperatury i czasu zabiegu na poziomie 50°C/40 min; 70°C/10 min; 90°C/3 min i 90°C/10 min nie spowodowały zmian w stężeniu glukozy i asparaginy lub zmiany te były bardzo małe. W prowadzonym doświadczeniu uzyskano wyraźną odpowiedź na obniżenie stężenia glukozy i asparaginy w stosunku do zawartości akrylamidu w produktach. Dla kombinacji zabiegu blanszowania 50°C/80 min oraz 70°C/45 min zawartość akrylamidu w frytkach na poziomie $1000\text{--}2400 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ była najmniejsza i stanowiła 20-50% zawartości akrylamidu dla pozostałych kombinacji, w których zastosowano blanszowanie. W produktach, z których nie wymywano glukozy i asparaginy zawartość akrylamidu wynosiła od $3600\text{--}4600 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ odpowiednio dla temperatury smażenia 170 i 190°C (Pedreschi i in., 2007a).

Skutki wymywania cukrów redukujących

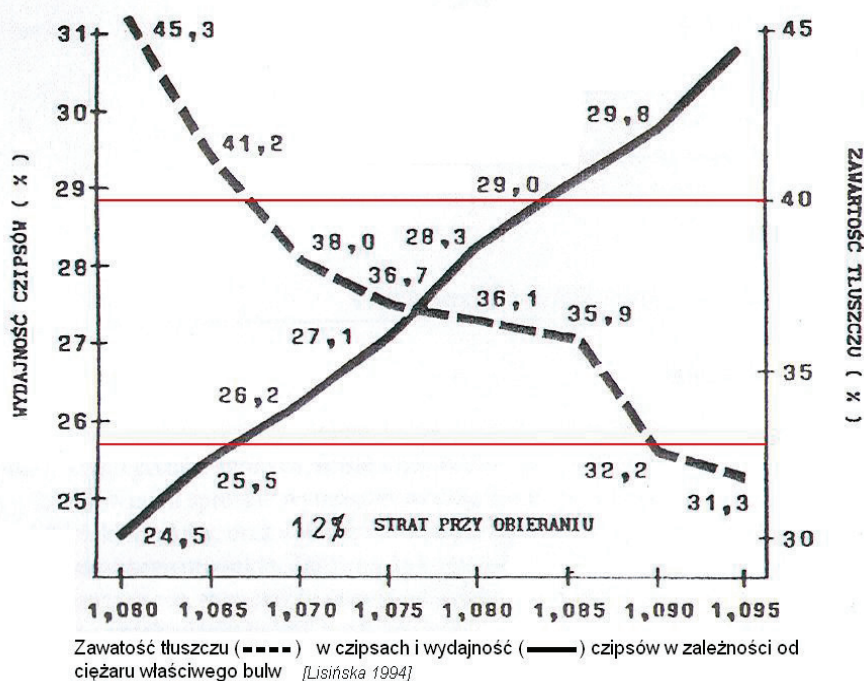
Zanurzone półprodukty z ziemniaka na frytki lub chipsy dynamicznie sorbuje wodę. Następuje wymywanie z ich warstwy zewnętrznej cukrów redukujących i wolnych ziaren skrobi z otwartych komórek, asorbowana woda zmniejsza gęstość półproduktów. Na dynamikę zmian gęstości przez półprodukty ma wpływ temperatura sorbowanej wody, czas sorpcji, wiek fizjologiczny bulw. Również kształt i wymiar półproduktów (z których wynika stosunek powierzchni sorpcji do objętości obiektu) ma wpływ na przebieg procesu sorpcji wody, a to rzutuje na ich gęstość (rys. 29) (Sobol 2006 a, b; 2007, 2010).



Źródło: Sobol, 2007

Rysunek 29. Ubytek gęstości półproduktów na skutek sorpcji wody

Zmiana gęstości półproduktów według Lisińskiej (1994) wpływa na zawartość tłuszczu oraz wydajność chipsów (rys. 30).



Źródło: Lisińska, 1994, modyfikacja Sobol

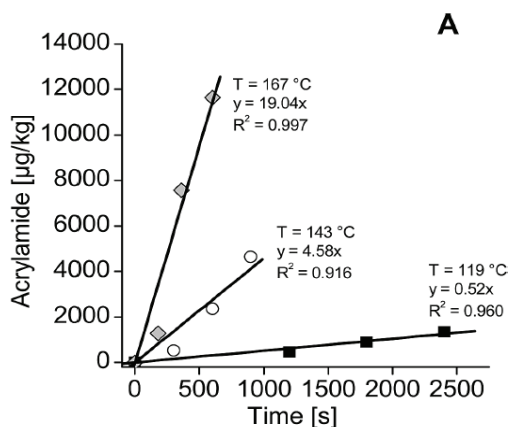
Rysunek 30. Wpływ gęstości bulw ziemniaka na zawartości tłuszczu oraz wydajności chipsów

Według wielu autorów, migracja tłuszczu do produktu podczas smażenia przebiega głównie za pomocą dwóch mechanizmów. Pierwszy związany jest z ciągłą absorpcją tłuszczu wynikającą z wymiany masy wody zawartej w półprodukcie a tłuszczem, w którym następuje obróbka. Polega to na tworzeniu się kanalików w strukturze komórkowej półprodukту, wskutek gwałtownego parowania wody, w które bezpośrednio po usunięciu wody wnika tłuszcz. Drugi mechanizm zachodzi bezpośrednio po zakończeniu obróbki cieplnej i polega na wchłanianiu tłuszczu znajdującego się na powierzchni produktu do przestworów kapilarnych, w wyniku powstającego podciśnienia podczas etapu schładzania (Aguilera, Gloria-Hernandez 2000; Bouchon, Aguilera 2001; Bouchon i in. 2001; Dana, Saguy 2006; Pedreschi i in. 2005a, 2008). Jednak Dana, Saguy (2006) wskazują również, że istotnym parametrem decydującym o zawartości tłuszczu całkowitego w produkcie jest stan powierzchni surowca lub półprodukту, czyli zawartość środków powierzchniowo czynnych, sorbujących tłuszcz. Zatem całkowita zawartość tłuszczu w produktach smażonych jest wypadkową oddziaływania przedstawionych powyżej zjawisk, na przebieg których będzie wpływać zabieg wy-

mywania cukrów redukujących z półproduktów. Istotna jest zawartość wody w półproduktach (gęstość półproduktów, która zmienia się np. na skutek sorbowania wody) oraz stan powierzchni półproduktów po wymyciu (lub nie) czyli ilość wolnych ziaren skrobi w wyniku zabiegu ekstrakcji cukrów redukujących.

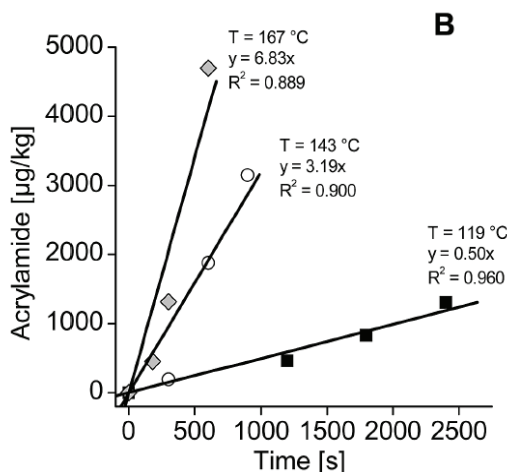
Temperatura i czas obróbki cieplnej

Badania prowadzone nad mechanizmami powstawania akrylamidu, różnymi czynnikami modyfikującymi proces, prowadzą do jednej konkluzji, że zarówno zwiększanie temperatury obróbki jak i wydłużanie czasu jej trwania zwiększa stężenia akrylamidu w produktach (Amrein i in., 2006; Belvoirpark Kantonal Labor Zürich, 2003; Granda i in., 2004; Tajner-Czopek 2008). Amrein i in., 2006 swoje doświadczenia nad tym problemem prowadzili w zamkniętym reaktorze, gdzie jako materiał badawczy stosowali liofilizowaną, rozdrobnioną masę bulw ziemniaka, w której celowo zmieniano wilgotność. W próbach, w których zastosowano mniejszą wilgotność (11,7%) uzyskano (statystycznie istotną) większą zawartość akrylamidu w stosunku do prób o wilgotności (21,7%) (rys. 20, 21). Zwiększenie temperatury obróbki z 119 do 167°C powodowało wzrost zawartości akrylamidu od 4 do 12 krotnie w zależności od zastosowanych wilgotności w próbach (rys. 31, 32). Wzrost wilgotności próbek przyczynił się do obniżenia temperatury ich obróbki w ostatniej fazie (część energii zużyta została na odparowanie większej masy wody w porównaniu z próbami o wilgotności 11,7%), a zatem zmniejszyła się energia aktywacji akrylamidu. W każdym przypadku prowadzonego doświadczenia wzrost czasu obróbki prowadził do wzrostu stężenia akrylamidu.



Źródło: Amrein i in., 2006

Rysunek 31. Wpływ czasu i temperatury obróbki cieplnej na zawartość akrylamidu w sproszkowanej próbce bulw ziemniaka dla wilgotności wsadu 11,7%



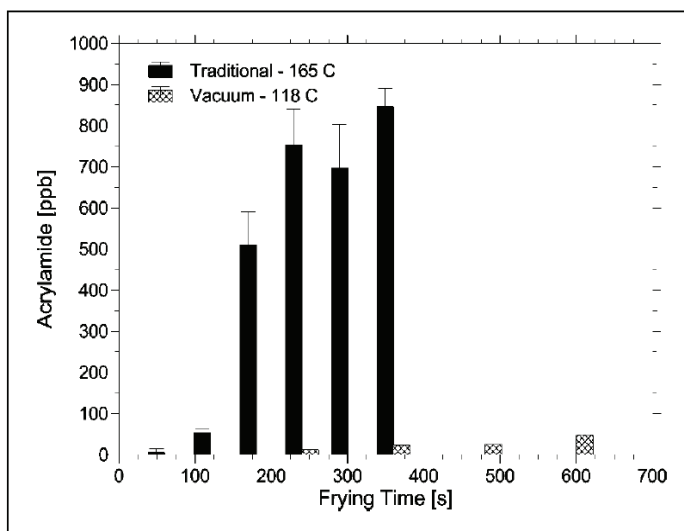
Źródło: Amrein i in., 2006

Rysunek 32. Wpływ czasu i temperatury obróbki cieplnej na zawartość akrylamidu w sproszkowanej próbce bulw ziemniaka dla wilgotności wsadu 21,7%

Przedstawione wartości stężeń akrylamidu w chipsach (rys. 33) wskazują na znaczną przewagę metody podciśnieniowej smażenia chipsów nad metodą tradycyjną, w głębokim tłuszczu przy udziale ciśnienia atmosferycznego. Zawartość akrylamidu w badanych produktach smażonych w podciśnieniu stanowiła zaledwie 5-10% w stosunku do metody tradycyjnej. W metodzie tradycyjnej wraz ze wzrostem czasu obróbki następowało dynamiczne zwiększenie stężenia AA z 50 ppb po 100 s aż do 850 ppb po 400 s. Takiego wzrostu stężenia AA nie odnotowano w metodzie podciśnieniowej.

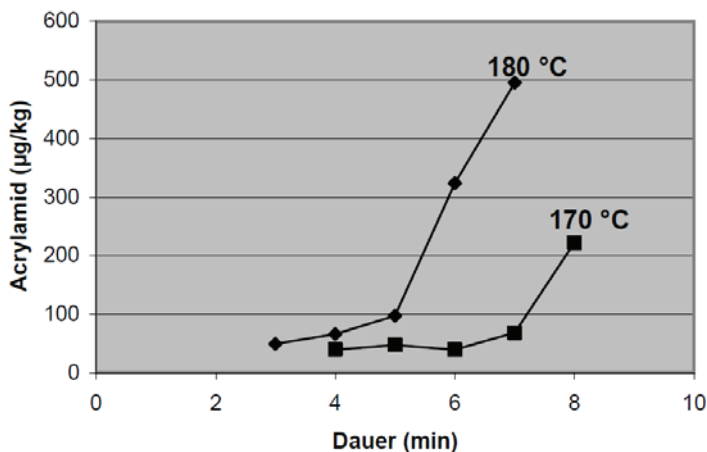
Badania prowadzone przez Belvoirpark Kantonalen Labor Zürich, (2003) wyraźnie wskazują, że główne tworzenie akrylamidu przypada na końcowy etap smażenia. Często jest to okres poza technologicznym wskazaniem. W przeprowadzonym doświadczeniu stosując temperaturę smażenia frytek 180°C uzyskano właściwą jakość organoleptyczną po 4,5 min, a przy temperaturze 170°C taki sam efekt osiągnięto po 6 min (rys. 34). W obydwu przypadkach po osiągnięciu czasów obróbki, po których uzyskano pozytywne cechy organoleptyczne nastąpił wyraźny przyrost stężenia AA.

Podobne zależności otrzymano w wyniku pieczenia zamrożonych frytek (po pierwszym stopniu smażenia) w piekarniku (rys. 35). Zastosowanie wyższej temperatury obróbki i dłuższego czasu powodowało zwiększenie zawartości akrylamidu w produktach gotowych do spożycia.



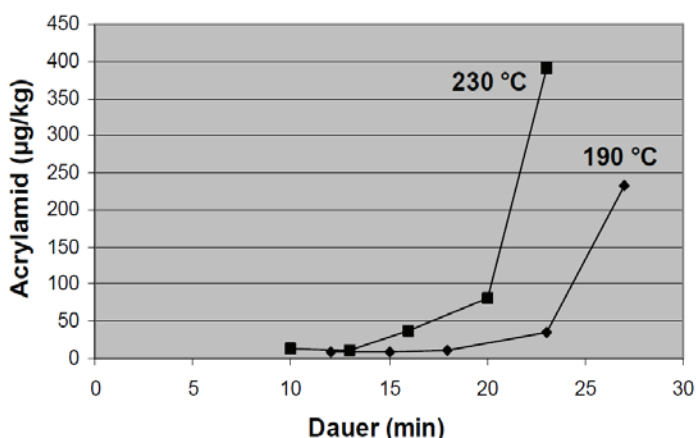
Źródło: Granda i in., 2004

Rysunek 33. Stężenie akrylamidu w chipsach smażonych tradycyjnie w głębokim tłuszczu i w warunkach podciśnienia



Źródło: Belvoirpark Kantonales Labor Zürich, 2003

Rysunek 34. Wpływ czasu smażenia na zawartość akrylamidu w frytkach dla różnych temperatur obróbki

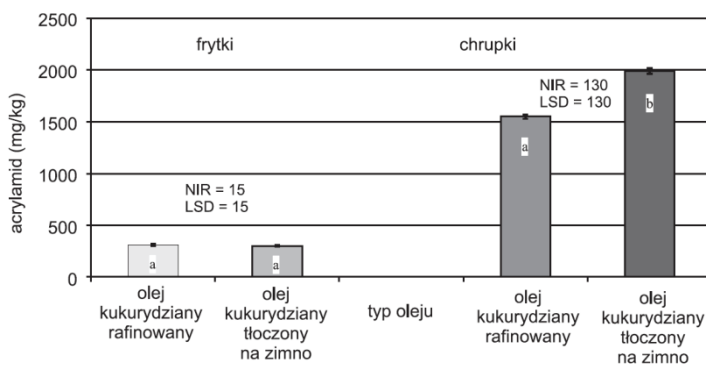


Źródło: Belvoirpark Kantonales Labor Zürich, 2003

Rysunek 35. Wpływ czasu smażenia na zawartość akrylamidu w frytkach dla różnych temperatur obróbki

Rodzaj stosowanego tłuszczu

Badania nad oddziaływaniem stosowanego tłuszczu, na powstawanie akrylamidu w wyrobach smażonych, należą do mniejszości w porównaniu z analizą oddziaływania pozostałych czynników. Według Tajner-Czopek i in (2009) na zawartość akrylamidu w smażonych produktach przekąskowych istotny wpływ ma typ zastosowanego oleju w procesie. Badania te wskazują, że do smażenia powinno używać się olej rafinowany a nie tłoczony na zimno (rys. 36). Według tych badań smażone chrupki w oleju rafinowanym zawierały o 22% mniej akrylamidu niż te same produkty smażone w oleju tłoczonym na zimno. Zawartość akrylamidu w chrupkach była 6 razy wyższa od wartości w frytkach.

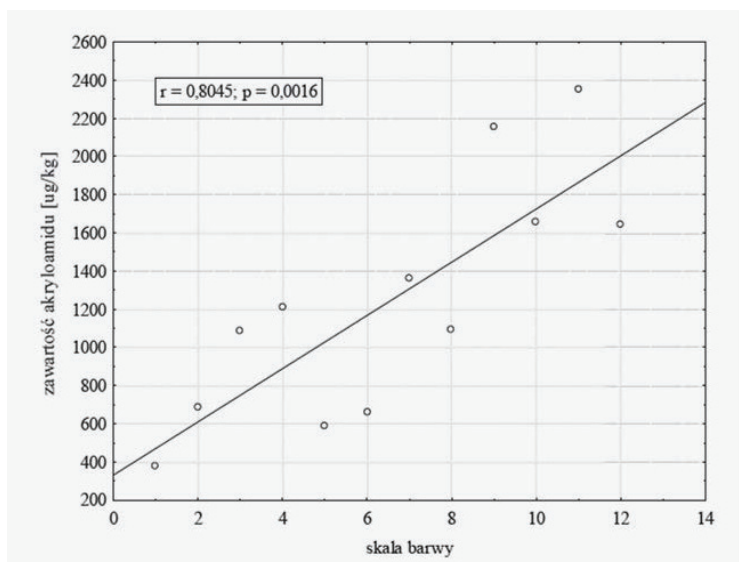


Źródło: Tajner-Czopek, 2009

Rysunek 36. Wpływ stosowanego oleju na zawartość akrylamidu w produktach smażonych z ziemniaka

Barwa produktu a zawartość akrylamidu

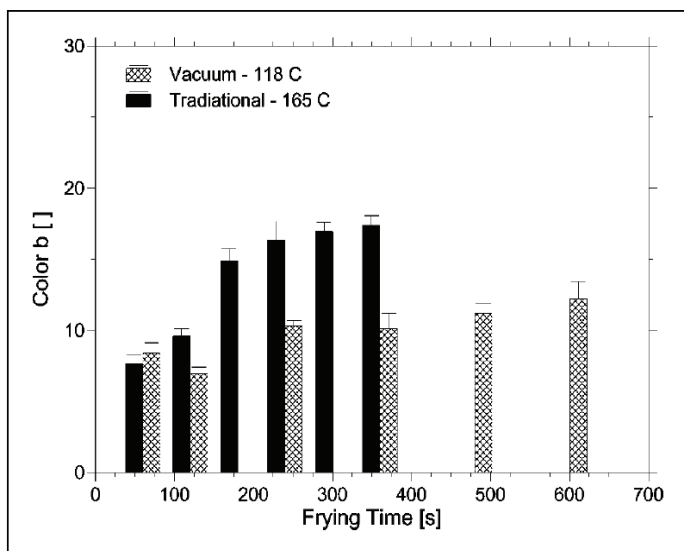
Jedną wspólną cechą, świadczącą o poziomie akrylamidu w produktach (szczególnie z ziemniaków) jest ich barwa. Barwa produktu jest dodatnio skorelowana z zawartością tego związku. Im ciemniejsza barwa tym większe stężenie tego związku (Gruzińska, Zgórska, 2008; Pedreschi i in. 2005b, 2006, 2007b; Tajner-Czopek i in., 2009). Mojska (2008) (rys. 37) przedstawia zależność zmian zawartości akrylamidu we frytkach w zależności od intensywności ich barwy. Wraz ze wzrostem intensywności barwy rośnie zawartość akrylamidu w badanym produkcie.



Źródło: Mojska, 2008

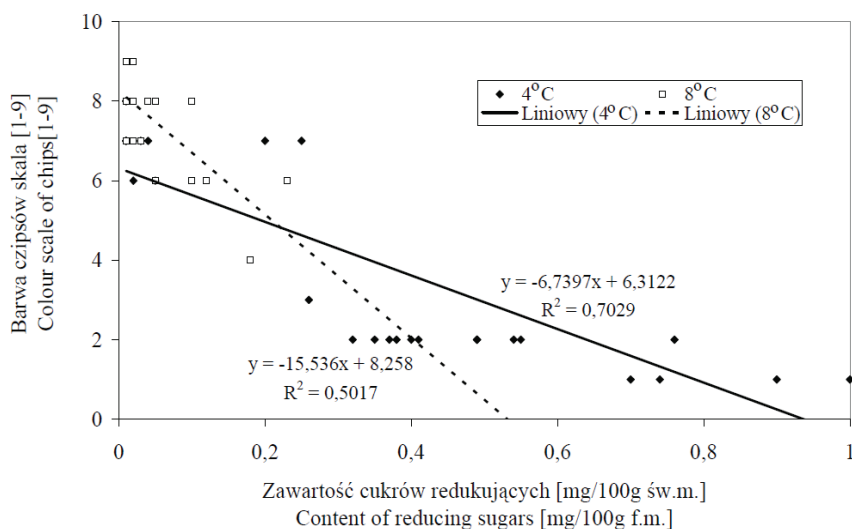
Rysunek 37. Zależność pomiędzy zawartością akrylamidu a intensywnością barwy we frytkach

Granda i in. (2004), w swoich badaniach nad efektami smażenia chipsów w sposób tradycyjny i z zastosowaniem podciśnienia badali również oddziaływanie czasu obróbki cieplnej na intensywność barwy uzyskanych produktów (rys. 38). Wraz ze wzrostem czasu smażenia wzrastała intensywność barwy (produkty miały ciemniejszą barwę) podobnie jak zwiększała się zawartość akrylamidu wraz z wydłużającym się czasem obróbki cieplnej (rys. 33). Z podstawionych zależności na rys. 38 wynika również, że stosując metodę smażenia w warunkach podciśnienia uzyskuje się produkty o jaśniejszej barwie a zatem o mniejszej zawartości AA.



Źródło: Granda i in., 2004

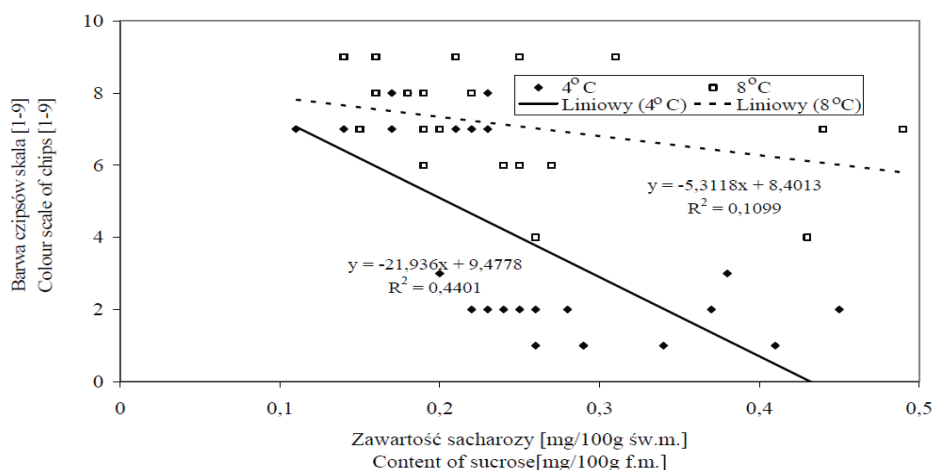
Rysunek 38. Barwa chipsów smażonych tradycyjnie w głębokim tłuszczu i w warunkach podciśnienia



Źródło: Grudzińska, Zgórska, 2004

Rysunek 39. Zależność barwy chipsów od zawartości cukrów redukujących w surowcu

Grudzińska, Zgórska (2004) badały wpływ zawartości cukrów redukujących i sacharozy zawartych w bulwach ziemniaka na barwę chipsów (rys. 39, 40). Barwa oceniana była w skali od 1 do 9, w której najgorszą oceną była wartość 1 przypisywana próbom o najintensywniej zabarwionym (najciemniejszym). Wraz ze wzrostem zawartości cukrów redukujących spada indeks oceny wyrobów a zatem uzyskane produkty posiadają coraz ciemniejszą barwę. Oddziaływania sacharozy na zmianę barwy chipsów ma podobny trend, ale przy przedstawionych liniach regresji uzyskane współczynniki korelacji są bardzo małe (rys. 40), a zatem wyjaśnienie przebiegu zależności jest mało prawdopodobne.

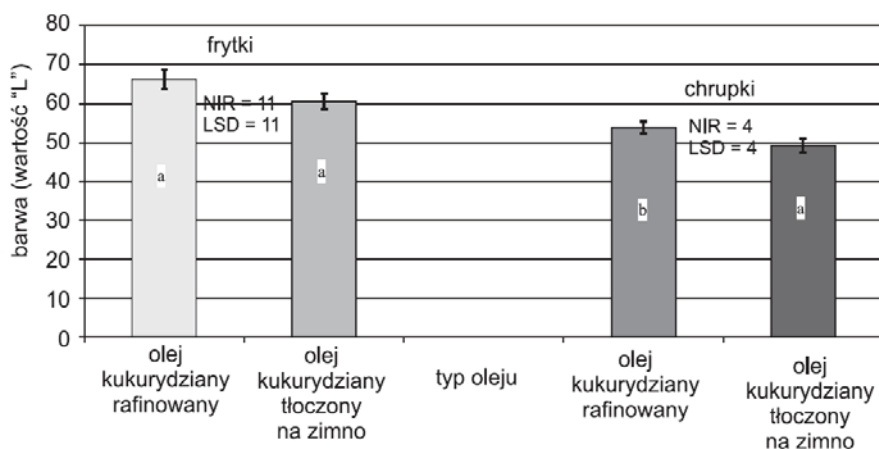


Źródło: Grudzińska, Zgórska, 2004

Rysunek 40. Zależność barwy chipsów od zawartości sacharozy w surowcu

Tajner-Czopek i in. (2009) przeprowadziły również analizę oddziaływania użytego oleju do smażenia przekąsek z ziemniaka na barwę produktu przedstawioną wartością L (opisującą jasność barwy) (rys. 41). Z przedstawionych zależności wynika, że frytki posiadały jaśniejszą barwę niż chrupki oraz zastosowany do smażenia olej rafinowany powodował mniejsze zbrunatnienie produktów niż olej tłoczony na zimno. Podobny trend w tych samych badaniach uzyskano analizując oddziaływanie użytego oleju do smażenia na zawartość akrylamidu w przekąskach. Zatem również to doświadczenie potwierdza ścisłą korelację pomiędzy zawartości AA w produktach a ich barwą.

Brak oznaczeń zawartości akrylamidu w produktach, to o możliwym zagrożeniu dla zdrowia ludzi pobraniem z żywności akrylamidu, dodatnia korelacja, na wysokim poziomie, stężenia AA i barwy jest przydatna praktycznie dla oceny zagrożenia. Wszyscy stosujący w swojej diecie produkty bogate w węglowodany (ziemniaczane lub mączne), smażone i pieczone mogą podejmować świadomą decyzję o rezygnacji ze spożycia danego produktu lub potrawy.



Źródło: Tajner-Czopek i in., 2009

Rysunek 41. Barwa produktów przekąskowych smażonych z ziemniaka w zależności od typu użytego oleju

Niektóre zabiegi zmniejszające stężenie akrylamidu w produktach zbożowych

Poszukiwanie rozwiązań problemu zawartości akrylamidu w żywności odbywa się wielotorowo. Rozważa się na przykład zamianę niektórych składników w produkcji żywności. Graf i in. (2006) przedstawiają, że wymiana w składzie wodorotlenku amonu na wodorotlenek sodu w produkcji biszkoptów zmniejsza aż o 70% zawartość AA. Również zastosowanie sacharozy zamiast syropu cukrowego przyniosło podobny efekt. W tym samym doświadczeniu zastosowanie kwasu winowego zmniejszyło zawartość AA o jedną trzecią. Fan, Mastovska (2006) przedstawiają, że próba oddziaływania na żywność zawierającą akrylamid promieniowaniem jonizującym w celu zmniejszenia jego zawartości nie powiodła się.

Podsumowanie

Największe stężenie akrylamidu występuje w produktach wytworzonych z ziemniaków, przygotowanych na bazie obróbki wysokotermicznej (120-200°C). Akrylamid tworzy się w wyniku reakcji Maillarda, która zachodzi pomiędzy cukrami redukującymi – glukozą, fruktozą a wolną asparaginą (Friedman, 2003; Mojska i in., 2006, 2009; Szczerbina, 2005). W produktach z bulw ziemniaka, decydujące znaczenie ma zawartość cukrów redukujących w surowcu, temperatura obróbki i czas obróbki. Według Cummins (2008) zawartość akrylamidu w chipsach jest dodatnio skorelowana z zawartością w surowcu glukozy (współczynnik korelacji dla tej zależności wyniósł $r = 0,54$), z zawartością fruktozy ($r = 0,52$). Czas smażenia skorelowany jest z zawarto-

ścią akrylamidu na poziomie $r = 0,42$ a temperatura smażenia koreluje dodatnio z zawartością tego związku przy $r = 0,35$. Wynika, że im większa zawartość w surowcu cukrów redukujących, dłuższy czas smażenia i wyższa temperatura obróbki, tym większe ryzyko występowania akrylamidu w chipsach. Ujemne korelacje natomiast zachodzą pomiędzy zabiegami technologicznymi zmniejszającymi zawartość cukrów redukujących w półproduktach takimi jak: blanszowanie, moczenie, mycie oraz smażeniem wstępnym a zawartością akrylamidu w produkcie. Dla blanszowania współczynnik korelacji r wyniósł $-0,25$; moczenia $r = -0,14$; mycia $r = -0,13$; smażenia wstępnego $r = -0,12$ (Cummins, 2008). Wszystkie wymienione zabiegi, stosowane w produkcji chipsów polepszają ich jakość poprzez ograniczenie stężenia akrylamidu.

Omówione w pracy przykłady zastosowania wybranych technik utrwalania surowców i półproduktów mają wymierny pozytywny wpływ na trwałość i jakość końcową produktów spożywczych.

6. BIBLIOGRAFIA

- Adamicki F., Czerko Z. (2002). *Przechowywalność warzyw i ziemniaka*. PWRiL, Warszawa, ss. 324 ISBN: 83-09-01766-9.
- Adamicki F., Nawrocka B. (2005). *Metodyka Integrowanej Produkcji Marchwi*. Państwowa Inspekcja Ochrony Roślin i Nasiennictwa Główny Inspektorat, Warszawa.
- Ade-Omowaye B.I.O., Taiwo K., and Knorr D. (2002). Use of pulsed electric field pretreatment to improve dehydration characteristics of plant based foods, *Trends Food Sci. Technol.*, 12, 285-295.
- Aguilera J.M., Gloria-Hernandez H. (2000). Oil Absorption During Frying of Frozen Parfried Potatoes. *Journal of Food Science*, Vol.65, 3, 476-479.
- Aider M., de Halleux D. 2008. Production of Concentrated Cherry and Apricot Juices by *Cryoconcentrated Technology*. LWT, 17, 1-8.
- Amrein T.M., Limacher A., Conde-Petit B., Amado R., Escher F. (2006). Influence of Thermal Processing Conditions on Acrylamide Generation and Browning in a Potato Model System. 5910 *J. Agric. Food Chem.*, 54, 5910-5916.
- Angersbach A., and Knorr D. (1997). *High intensity electric field pulses as pretreatment for affecting dehydration characteristics and rehydration properties of potato cubes*, *Nahrung*, 55, 143-146.
- Ashree Handbook (2006). *Refrigeration*.
- Atkins P.W. (2001). *Chemia fizyczna*. Wydawnictwo Naukowe PWN, ISBN 83-01-13502-6.
- Barbosa-Cánovas G.V., Gómez-Nieto M.M., Pothakamury U.R., Swanson B.G. (1998). Preservation of Foods with Pulsed Electric Fields, *Academic Press*. London.
- Barsotti L. & Cheftel J.C. (1999). Food processing by pulsed electric fields. II. Biological aspects. *Food Review International*. 15(2), 181-213.
- Bazhal M.I. (2001). *Etude du mecanisme d'electropermeabilisation des tissus vegetux. Application ii l'extraction du jus des pommes*. These de Doctorat, Universite de Technologie de Compiègne, France.
- Becalski A., Lau B.P.Y., Lewis D., Seaman S. W., Hayward S., Sahagian M., Ramesh M., Leclerc Y. (2004). Acrylamide in French Fries: Influence of Free Amino Acids and Sugars. *J. Agric. Food Chem.*, 52, 3801-3806.
- Begley T. H., Dennison, Hollifield (1990). Migration into food of polyethylene terephthalate (PET) cyclic oligomers from PET microwave susceptor packaging. *Food Additives and Contaminants*, 7(6), 797-803.
- Bekas W., Kowalska D., Łobacz M., Kowalski B. (2009). Pobór akryloamidu w diecie przez przedstawicieli wybranej grupy pracowników umysłowych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, XLII, 3, 491-497.
- Belvoirpark Zürich, Kantonales Labor Zürich (2003). *Hintergründe zu den Tipps zu Pommes frites mit minimierter Acrylamid-Belastung*, 1-14.
- Bendicho S., Barbosa-Cánovas G.V., Martin O. (2002). Milk processing by high intensity pulsed electric fields, *Trends Food Sci. Technol.* 13(617), 195-204.
- Bennik M.H.J., Vanloo B., Brasseur R., Gorris L.M.G., Smid E.J. (1998). *Biochim. Biophys. Acta*, 1373, 47-58.
- Bijok B.; Bijak F.; Dąbek A. (1996). *Surowce i technologia żywności*. Warszawa, WNT.
- Boruch M., Król B. (1993). Procesy technologii żywności, *Skrypt dla szkół wyższych*, PŁ, Łódź, 254.

- Bouchon P., Aguilera J.M. (2001). Microstructural analysis of frying potatoes. *International Journal of Food Science and Technology*, 36, 669-676.
- Bouchon P., Hollins P., Pearson M., Pyle D.L., Tobin M.J. (2001). Oil Distribution in Fried Potatoes Monitored by Infrared Microspectroscopy. *Journal of Food Science*, Vol. 66, 7, 918-923.
- Brzozowska A. (2004). *Toksykologia Żywności*. Warszawa: Wydawnictwo SGGW, 85-86. ISBN 83-7244-564-8.
- Burton G.W. (1998). *Human plasma and tissue alpha-tocopherol concentrations in response to supplementation with deuterated natural and synthetic vitamin E*. „*American Journal of Clinical Nutrition*” 67, 669-684.
- CBOS (2010). *Zachowania i nawyki żywieniowe Polaków*, BS/150/, Warszawa.
- Chmiel A. (1991). *Biotechnologia. Podstawy mikrobiologiczne i biochemiczne*. PWN Warszawa ISBN 83-01-10320-5.
- Christian J. (2000). Drying and Reduction of Water Activity, in The microbial safety and quality of food, Lund B.M., Baird-Parker T.C., Gould G.W.(eds.), *Aspen Publishers*, 146-175.
- Cichoń M., Lesiów T. (2013). Zasada działania innowacyjnych opakowań inteligentnych w przemyśle żywnościowym. *Artykuł przeglądowy. Nauki Inżynierskie i Technologiczne*. 2,9, 9-32.
- Cichoń Z., Miśniakiewicz M., (2000). *Analiza tendencji w opakowalnictwie żywności uwarunkowanych zmieniającymi się wymaganiami rynkowymi*, „Opakowanie” 10, 5-7.
- Cohen J.S., Yang T.C.S., (1995). Progress in food dehydration. *Trends in Food Science & Technology*, 6, 20-25.
- Cummins E., Butler F., Gormley R., Brunon N. (2008). A methodology for evaluating the formation and human exposure to acrylamide through fried potato crisps. *Elsevier LWT*, 41, 854-867.
- Ćwiertniewski K., Polak E., Egierski K. (2005). Aktywność wody parametr trwałości produktów spożywczych, *Przem. Spoż.*, 5, 16-19.
- Czaja N., *Inteligentne opakowania*, „Packaging Polska” 2004, 1.
- Dana D., Saguy I. S. (2006). Review. Mechanism of oil uptake during deep-fat frying and the surfactant effect-theory and myth. *Advances in Colloid and Interface Science* 128-130, 267-272.
- Doroszewski W. (red.). Biotyna. W: *Słownik języka polskiego PWN* (on-line). (dostęp 2014-10-28).
- Drużkowski M., Pietrzyk S. (2006). Nowoczesne metody utrwalania żywności. *Laboratorium* (8-9), 32
- Drzewińska E., (2010). *Opakowania aktywne i inteligentne*, „Przegląd Papierniczy” 8, 11-12.
- Dybing E., Farmer P.B., Andersen M., Fennell T.R., Lalljie S.P.D., Müller D.J.G., Olin S., Petersen B.J., Schlatter J., Scholz G., Scimeca J.A., Slimani N., Törnqvist M., Tuijelaars S., Verger P. (2005), Human exposure and internal dose assessments of acrylamide in food. *Food and Chemical Toxicology*, 43 365-410.
- Dyrektywy 1999/2/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 22 lutego 1999 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich dotyczących środków spożywczych oraz składników środków spożywczych poddanych działaniu promieniowania jonizującego (*Dz. Urz. WE L 66 z 13.03.1999, str. 16; Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne*, rozdz. 13, t. 23, 236).
- Dyrektywy 1999/3/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 22 lutego 1999 r. w sprawie ustanowienia wspólnotowego wykazu środków spożywczych oraz składników środków spożywczych poddanych działaniu promieniowania jonizującego (*Dz. Urz. WE L 66 z 13.03.1999, str. 24; Dz. Urz. UE Polskie wydanie specjalne*, rozdz. 13, t. 23, str. 244).
- Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 301/15, 12.11.2013*. Zalecenie Komisji z dnia 8 listopada 2013 r. w sprawie dochodzeń dotyczących poziomów akryloamid w żywności.
- Dżugan M., Pasternakiewicz A. (2007). Ocena dziennego pobrania azotanów z wyrobami mięsnymi i wodą pitną. *Proceedings of ECOpole*. 1/2, 129-131.
- Estiaghi M.N., Knorr D. (1999), Method for treating sugar beet, *International Patent* Nr WO 99/6434.
- Fan X., Mastovska K. (2006). Effectiveness of Ionizing Radiation in Reducing Furan and Acrylamide Levels in Foods. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 8266-8270.

- FAO/WHO. (2001). Health and Nutritional Properties of Probiotics in Food including Powder Milk with Live Lactic Acid Bacteria. *Report of a Joint FAO/WHO Expert Consultation on Evaluation of Health and Nutritional Properties of Probiotics in Food Including Powder Milk with Live Lactic Acid Bacteria*.
- Fennema O.R., Tannenbaum S.R. (1985). Introduction to Food Chemistry. *Food Chemistry*, Fennema O.R. (Ed), Marcel Dekker, Inc., New York, 1-23.
- Fernández L., Delgado S., Herrero H., Maldonado A. i inni. (2008) *The Bacteriocin Nisin, an Effective Agent for the Treatment of Staphylococcal Mastitis During Lactation*. *Journal of Human Lactation* 24(3), 311-316.
- Friedman M. (2003). Chemistry, Biochemistry, and Safety of Acrylamide. *A Review. J. Agric. Food Chem.*, 51, 4504-4526.
- Food-Info.net* (dostęp 12.05.2015).
- Gajewski M. (2000). Przygotowanie warzyw nietrwałych do przechowywania. *Hasło ogrodnicze-Warzywnictwo*, 11, 10-11.
- Gawęcki J., Hryniewiecki L. (red.). (2000).: *Żywnienie człowieka. Podstawy nauki o żywieniu*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, ISBN 83-01-13294-9.
- Gielecińska I., Mojska H. (2009). Ocena zawartości akryloamidu w frytkach ziemniaczanych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, XLII, 3, 486-490.
- Graf M., Amrein T. M., Graf S., Szalay R., Escher F., Amadò R. (2006). Reducing the acrylamide content of a semi-finished biscuit on industrial scale. *LWT*, 39 724-728.
- Granda C., Moreira R.G., Tichy S.E. (2004). Reduction of Acrylamide Formation in Potato Chips by Low-temperature Vacuum Frying., *Journal of Food Science*, Vol. 69, 8, 405-411.
- Grudzińska M., Zgórska K. (2008). Wpływ zawartości cukrów w bulwach ziemniaka na barwę czipsów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 5(60), 107-115.
- Gwiazdowska D., Trojanowska K. (2005). Bakteriocyny – właściwości i aktywność przeciwdrobnoustrojowa, *Biotechnologia*, 1(68), 114-130.
- Hać-Szymańczuk E., Mroczek J. Tworzydłak S., Stolpe B. (2005). Wpływ wysokiego ciśnienia na wybrane cechy jakościowe polędwicy sopockiej i surowej polędwicy wędzonej. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość* 4(45), 42-51.
- Hajduk E. (2010) *Ogólna Technologia Żywności*. Kraków: Państwowe Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, ISBN 978-83-60633-33-5.
- Hassa R., Mrzigod J., Nowakowski J. (2004). *Podręczny słownik chemiczny*. Wyd. I. Katowice: Videograf II, ISBN 8371832400.
- Henry CJK and Chapman C. (2002). The nutrition handbook for food processors. Woodhead Publishing Ltd.
- Ho S.Y, Mittal G.S.(1996).Electroporation of cell membranes: *A review, Crit. Rev. Biotechnol.*, 16(4). 349-362.
- Hodgins A., Mittal G., Griffiths, M. (2002). Pasteurization of fresh orange juice using low-energy pulsed electrical field, *J. Food Sci.* 67(6), 2294-2299.
- Idaszewska N., Bieńczyk K. (2013) Koncepcja transportu sałaty na duże odległości w stanie świeżym. *Journal of research and applications in agricultural engineering” vol. 58(2)*.
- Jankowska J., Helbin J., Potocki A. (2009).Akryloamid jako substancja obca w żywności. *Probl Hig Epidemiol*, 90(2), 171-174.
- Jarczyk A., Witter M., Matuska D., 1994. Charakterystyka składu chemicznego i tekstury wybranych owoców odwadnianych osmotycznie i utrwalonych różnymi metodami. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 9, 22-25.
- Jay J.M. (1996). Modern Food Microbiology, 5th editio. Heldman D.R. (ed.). *Chapman and Hall, New York*, 661.
- Jung M.Y., Choi D.S., Ju J.W. (2003). A novel technique for limitation of acrylamide formation in fried and baked corn chips and in French fries. *Journal of Food Science*, 68, 1287-1290.

- Kapka-Skrzypczak L., Biliński P., Niedźwiecka J., Kulpa P., Skowron J., Wojtyła A. (2012). Zmiana stylu życia człowieka jako metoda prewencji przewlekłych chorób niezakaźnych, *Probl. Hig. Epidemiol.*, 93(1), 27-31.
- Kędzior W. (2005). Wpływ obróbki termicznej na zawartość składników odżywczych w mięsie jagniąt. *Zeszyty Naukowe AE w Krakowie*, nr 678 ISSN 1898-6447.
- Kondratowicz J., Burczyk E. (2008). Niskie temperatury w natarciu. *Magazyn Przemysłu Mięsnego* 8-9.
- Kondratowicz J., Kościelak E. (2005). Nowe tendencje w systemach pakowania żywności przechowywanej w niskich temperaturach. Część II. *Chłodnictwo*, tom XL 8.
- Kopeć W., Oziembłowski M. (2009). Niekonwencjonalne metody utrwalania mięsa drobiu, *Przetwórstwo mięsa drobiu – podstawy biologiczne i technologiczne*, red. T. Smolińska, W. Kopeć, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, 307-31.
- Kordowska-Wiater M., Łukasiewicz B. (2005). Wpływ sposobu pakowania na jakość mikrobiologiczną pasztetów. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2(43), 84-94.
- Korzeniowski A., Foltynowicz Z., Kubera H., (2000). Trendy rozwoju opakowań. *Przemysł Spożywczy*, 4, 5-7.
- Kowalska H., Lenart A. (2007). Wpływ chlorku wapnia na odwadnianie osmotyczne marchwi. *Inżynieria Rolnicza* 5(93), 112-115.
- Kozak W., Cierpiszewski R. (2010b). Opakowania aktywne. *Przemysł Spożywczy*.
- Kozak W., Cierpiszewski R. (2010a). Opakowania inteligentne. *Przemysł Spożywczy*.
- Krebs Ch. J. (2011). *Ekologia. Eksperymentalna analiza rozmieszczenia i liczebności*. Wyd. 4. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, ISBN 978-83-01-16552-9.
- Krzyżaniak G., Klos L. (2005). *Miesięcznik chłodnictwo i klimatyzacja* 11.
- Kwaśniewski S. (1997). *Pojazdy izotermiczne i chłodnicze*. Wrocław.
- Labuza T., Meister J. (1992). An Alternate Method for Measuring the Heating Potential of Microwave Susceptor Films" (PDF). *J. International Microwave Power and Electromagnetic Energy* 27(4), 205-208.
- Lada E.H. (2008). *Agro biznes. Podstawy przetwórstwa spożywczego*, Warszawa. WSiP.
- Lado B.H., Yousef A.E. (2002). Alternative food preservation technologies: Efficacy and mechanism, *Microbes Infect.* 4, 433-440.
- Larsen A.G., Vogensen F.K., Josephsen J.J. (1993). *Appl. Bacteriol.* 75, 113-122.
- Lesiów T., Kosiorowska M. (2006). Opakowania aktywne i inteligentne w przetwórstwie mięsa. Część II. *Gospodarka mięsna*, 4, 28-33.
- Lisińska G. (1994). Ziemiak jako surowiec dla przemysłu. Wymagania w stosunku do surowca. *Post. Nauk Roln.* 1, 32-40.
- Lisowa H., Lis T., Kozak P., Piwowarski E. (1999). Wpływ temperatury na cechy jakościowe suszów, czas procesu liofilizacji i zużycie energii. *Inżynieria Rolnicza*, 5, 21.
- Łebkowski M. (2002). *Najlepsze przepisy kuchni Polskiej*. Prószyński i S- Sk S. A, Warszawa.
- MacEvilly C, and Peltola K. (2003). The effect of agronomy, storage, processing and cooking on bioactive substances in food. In *Plants, Diet and Health* Ed. Gail Goldberg. *Blackwell Science Publishing*.
- Maged E.A. Mohamed and Ayman H. Amer Eissa. (2012). Pulsed Electric Fields for Food Processing Technology, Structure and Function of Food Engineering, *Prof. Ayman Amer Eissa (Ed.)*, ISBN 978-953-51-0695-1.
- Makarski P. (2009). Wpływ parametrów amplitudowo-czasowych impulsowego pola elektrycznego na inaktywację mikroflory w ciekłych produktach spożywczych. *Inżynieria Rolnicza* 9(118), 139-144.
- Martín-Belloso O., Vega-Mercado H., Qin B.L., Chang F.J., Barbosa-Ca' novas G.V., and Swanson B.G. (1997). Inactivation of *Escherichia coli* suspended in liquid egg using pulsed electric fields. *Journal of Food Processing and Preservation* 21,193-208.

- Matthaus B., Haase N.U., Vosmann K. (2004). Factors affecting the concentration of acrylamide during deep-fat frying of potatoes. *European Journal of Lipid Science Technology*, 106, 793-801.
- Martyn A., Targoński Z. (2010). Antymikrobiologiczne opakowania żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* 5, 33-44.
- McClements D.J. (1999). *Food emulsions: principles, practices and techniques*. Boca Raton: CRC Press.
- Meroni A. (2000). Active packaging as an opportunity to create package design that reflects the communicational, functional and logistical requirements of food products, *Packaging Technology and Science* 6, 243-248.
- Mertens B., and Knorr D. (1992). Developments of nonthermal processes for foodpreservation, *Food Techno*. May, 124133.
- Migdał W. Gryczka U. (2007). Instytut Chemii i Techniki Jądrowej Radiacyjna *Metoda utrwalania żywności* 4(186) *Ekopartner*.
- Mika T. (2001). *Fizykoterapia*. Wydaw. Lekarskie PZWL, Warszawa. ISBN 83-200-2557-5.
- Min S., Jin Z.T. and Zhang Q.H. (2003). Commercial scale pulsed electric field processing of tomato juice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51(11), 3338-3344.
- Mojska H., Gielecińska I., Chajewska K., Szponar L. (2006). Chipsy jako potencjalne źródło akryloamidu w polskiej diecie. *Zdr Publ*, 116(2), 353-355.
- Mojska H., Gielecińska I., Marecka D., Kłys W. (2008). Badania nad wpływem składników surowcowych i czynników technologicznych na poziom akryloamidu we frytkach ziemniaczanych. *Roczn. PZH*, 59, 2, 163-172.
- Mojska H., Gielecińska I., Oltarzewski M., Szponar L. (2009). Akryloamid w żywności – ocena narażenia populacji polskiej. *Bromat. Chem. Toksykol. XLII*, 3, 436-441.
- Mojska H., Gielecińska I., Stoś K., Jarosz M. (2011). Zawartość akryloamidu w żywności w Polsce w świetle aktualnych zaleceń Unii Europejskiej. *Probl Hig Epidemiol*. 92(3), 625-628.
- Molenda J. (2007). Wybrane niekonwencjonalne metody utrwalania żywności. *Medycyna Wet*, 63(9). 1016-1020.
- Moskal P. (2010). Energia jądrowa w kuchni: konserwowanie żywności za pomocą promieniowania jądrowego. *FOTON*, 109, 8-16.
- Mottram D.S., Wedzicha B.L., Dodson A.T. (2002). *Acrylamide is formed in the Maillard reaction*. „Nature”. 419 (6906), 448-449.
- Nawirska-Olszańska A. (2011). Trwała żywność. *Agro Przemysł.*, 3-4.
- Nawrot A. (2005). *Encyklopedia Biologia*, Wydawnictwo GREG, Kraków. ISBN 978-83-7327-756-4.
- Nowak S. (2010). *Metodologia badań socjologicznych*, PWN, Warszawa ISBN: 9788301149994.
- Opakowania środków spożywczych – najnowsze rozwiązania – jakość i bezpieczeństwo*, Rozporządzenie Komisji (WE) nr 450/2009 z dnia 29 maja 2009 r. w sprawie aktywnych i inteligentnych materiałów i wyrobów do kontaktu z żywnością.
- Oszmiański J. (2002). Technologia i analiza produktów owoców i warzyw. Wybrane zagadnienia. *Skrypt Akademii Rolniczej we Wrocławiu*. 474, 128.
- Otles S., Yalcin B. (2008). *Intelligent food packaging*, „LogForum” 2008, 4, 4, 3.
- Oziembłowski M.; Dróżdż T.; Wrona P. (2013). Oddziaływanie Pulsacyjnych Pól Elektrycznych (PEF) na mikroorganizmy w kontekście technologii żywność. *Przegląd Elektrotechniczny*, ISSN 0033-2097, NR 12/2013, 222-226.
- Oziembłowski M., Dróżdż T., Kurytnik I., Bobak L. (2014). Effect of pulsed electric field strength and number of pulses on fatty acid profile of liquid whole *Browse Conference Publications, EL-EKTRO*, ISBN:978-1-4799-3720-2.
- Oziembłowski M., Malicki A., Kopeć W. and Trziszka T. (2005). Functional and rheological properties of liquid whole egg after pulsed electric field treatment, *Proceed. of XI European Symposium on the Quality of Eggs and Egg Products*, Doorwerth, The Netherlands, 27-31.
- Oziembłowski M., Kopeć W., Pulsed electric fields (PEF) as an unconventional method of food preservation. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. 14/55, SI I, 31-35.

- Palaniappan, S., and Sastry, S.K. (1990). Effects of electricity on microorganisms: *A review*, *J. Food Process Preserv.* 14, 393-414. 304 Structure and Function of Food Engineering.
- Pan Y.K., Zhao L.J., Zhang Y., Chen G., Mujumdar A.S. (2003). Osmotic dehydration pretreatment in drying of fruits and vegetables. *Drying Technology*, 21(6), 1101-1114.
- Pedreschi F., Kaack K., Granby K., Troncoso E. (2007a). Acrylamide reduction under different pretreatments in French fries. *Journal of Food Engineering*, 79, 1287-1294.
- Pedreschi F., Bustos O., Mery D., Moyano P., Kaack K., Granby K. (2007b). Color kinetics and acrylamide formation in NaCl soaked potato chips. *Journal of Food Engineering*, 79, 989-997.
- Pedreschi F., Cocio C., Moyano P., Troncoso E. (2008). Oil distribution in potato slices during frying. *Journal of Food Engineering*, 87, 200-212.
- Pedreschi F., Kaack K., Granby K. (2004). Reduction of acrylamide formation in fried potato slices. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie-Food Science and Technology*, 37, 679-685.
- Pedreschi F., Kaack K., Granby K. (2006). Acrylamide content and color development in fried potato strips. *Food Research International*, 39, 40-46.
- Pedreschi F., Moyano P. (2005a). Oil uptake and texture development in fried potato slices. *Journal of Food Engineering* 70, 557-563.
- Pedreschi F., Moyano P., Kaack K., Granby K. (2005b). Color changes and acrylamide formation in fried potato slices. *Food Research International*, 38, 1-9.
- Pietrzak D. (2010). Perspektywy stosowania wysokich ciśnień w produkcji żywności wygodnej z mięsa drobiowego. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość* 2(69), 16-28.
- Pietrzak D., Ziarno M., Tyburcy A., Adamczak L., Trejda E., Fonberg-Broczek M. (2007). Effects of high pressure processing on quality of poultry burgers. *Anim. Sci., Proc.* 1, 110-111.
- Pietrzak D., Mroczek J., Skupiński S., Hać-Szymańczuk E., Fonberg-Broczek M. (2007). Wpływ wysokiego ciśnienia hydrostatycznego na jakość zapiekanych pasztetów z udziałem mięsa drobiowego odzyskanego mechanicznie. *Med. Wet.*, 63, 870-873.
- Pietrzak D., Fonberg-Broczek M., Mućka A., Windyga B. (2007). Effect of high pressure treatment on the quality of cooked pork ham prepared with different levels of curing ingredients. *High Pressure Res.*, 27, 27-31.
- Pijanowski E., Dłużewski M., Dłużewska A., Jarczyk A. (2004). *Ogólna technologia żywności*. WNT, Warszawa.
- Postolski J., Gruda Z. (1999) *Zamrażanie żywności*. WNT. Warszawa.
- Postawski K., Prządka-Rabaniuk D., Monist M., Baranowski W. (2007). Addukty DNA w narządach płciowych kobiety. *Ginekolog Pol.*, 78, 977-980.
- Prassanna G.L. and Panda, T. (1997). Electroporation: Basic principles, practical considerations and applications in molecular biology, *Bioprocess Eng.*, 16, 261-264.
- Pysz M., Pisulewski P.M., Leszczyńska T. (2006). Wpływ oddziaływania impulsowego i ciągłego pola na wartość żywieniową i właściwości przeciwtleniające kiełkowanych nasion soi. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, 1(46). 102-116.
- Quass D.W. (1997). Pulsed electric field processing in the food industry. *A status report on PEF*. Palo Alto, CA. Electric Power Research Institute. CR-109742.
- Royte E. (2006). *Corn Plastic to the Rescue*. Smithsonian. Aug. *Smithsonian Associates*. ISSN0037-7333 ([ang.](#)). (dostęp 2009-05-13).
- Richardson T., Hyslop D.B. (1985). Enzymes. In: *Food Chemistry*, Fennema O.R. (ed.). Marcel Dekker, Inc., New York, 371-476.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 23 kwietnia 2004 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych i substancji pomagających w przetwarzaniu. DzU 2004 nr 94 poz. 933.
- Rozporządzenie Komisji (WE) nr 450/2009 z dnia 29 maja 2009 r. w sprawie aktywnych i inteligentnych materiałów i wyrobów do kontaktu z żywnością.
- Rozporządzenie Komisji (UE) NR 1129/2011 z dnia 11 listopada 2011 r. zmieniające załącznik II do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 poprzez ustanowienie unijnego wykazu dodatków do żywności.

- Rozporządzenie Komisji (UE) NR 1166/2012 z dnia 7 grudnia 2012 r. zmieniające załącznik II do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 w odniesieniu do stosowania dimetylodiwęglanu (E 242) w niektórych napojach alkoholowych.
- Rozporządzenie Komisji (UE) NR 1258/2011 z dnia 2 grudnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów azotanów w środkach spożywczych
- Rastogi N., Eshtiaghi M., and Knorr, D. (1999). Accelerated mass transfer during osmotic dehydration of high intensity electric field pulse pre-treated carrots, *J. Food Sci.*, 64, 1020-1023
- Scientific and Practical Principles of Electrical Treatment of *Food Products and Materials*, Ukr IN-TEL, Kiev (in Russian).
- Settanni L., Corsetti A. (2008). *Int. J. Food Microbiol.*, 121, 123-138.
- Shang-Te D Hsu, Eefjan Breukink, Eugene Tischenko, Mandy A G Lutters i inni. (2004). *The nisin-lipid II complex reveals a pyrophosphate cage that provides a blueprint for novel antibiotics. Nature Structural & Molecular Biology*, 11(9), 963-967.
- Sienkiewicz E. (2013). Utrwalanie żywności poprzez suszenie (<http://dietto.pl/artyku%C5%82y-edukacyjne/utrwalanie-%C5%BCywno%C5%9Bci-poprzez-suszenie/>, data dostępu 12.05.2015)
- Singh R.P. (1994). Scientific principles of shelf life evaluation. In: *Shelf life evaluation of foods*. Man, C.M.D. Jones A.A. (eds). Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, Glasgow, 3-26.
- Sip A., Krasowska M., Więckowicz M. (2009). Zastosowanie bakteriocyn klasy IIa bakterii fermentacji mlekowej. *Prace przeglądowe UR w Poznaniu*.
- Sobol. Z. (2006a). Zmiana ubytku gęstości bulw ziemniaka w wyniku absorpcji wody. *Acta Agrophysica*, 8(4), 985-993.
- Sobol. Z. (2006b). Wpływ wybranych czynników na gęstość bulw ziemniaka. *Acta Agrophysica*, 8(1), 219-228.
- Sobol. Z. (2007). Zmiany ubytków gęstości słupków i plasterów wyciętych z bulw ziemniaka wynikające z absorpcji wody. *Acta Agrophysica*, 10(1), 219-228.
- Sobol. Z. (2010). Wpływ temperatury sorbowanej wody przez półprodukty na frytki na zmianę ich gęstości. *Acta Agrophysica*, 16(2), 435-450.
- Sowiński, 2014; <http://www.era-zdrowia.pl/strefa-toksyczna/dodatki-do-zywnosci/dwutlenek-siarki.html> (data dostępu 12.05.2015).
- Standard For Food Additives Codex Stan* 192-1995.
- Statham B. (2006) *Tabele dodatków i składników chemicznych*. Warszawa: Wydawnictwo RM . ISBN 978-83-7243-529-3.
- Stokel K. 2011: Critical Importance of Gamma E Tocopherol Continues to Be Overlooked ([ang.](#)). *Life Extension Magazine*, (dostęp 2011-12-07).
- Surmacka-Szczesniak A. (2002). *Texture is a sensory property*. „Food Quality and Preference”. 13(4), 215-225. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0950-3293\(01\)00039-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0950-3293(01)00039-8).
- Svensson K., Abramsson L., Becker W., Glynn A., Hellenäs K. E., Lind Y., Rosén J. (2003). Dietary intake of acrylamide in Sweden. *Food and Chemical Toxicology*, 41 1581-1586.
- Sweetman L., Surh L., Baker H., Peterson RM i inni. (1981). *Clinical and metabolic abnormalities in a boy with dietary deficiency of biotin*. „Pediatrics”, 68(4), 553-8.
- Sykut B., Kowalik K., Drożdź P. (2013). Współczesne opakowania dla przemysłu żywnościowego. *Nauki Inżynierskie i Technologiczne*. 3,10, 114-121.
- Szczerbina T. (2006). Akrylamid – potencjalnie rakotwórcza substancja występująca w żywności. *Kosmos- Problemy Nauk Biologicznych*, Tom 54, 4, 367-372.
- Szpurka A. (2005). Technologie gazowe Linde dla potrzeb przemysłu spożywczego (<http://chemical.pl/artykuly/chemical-review/6047/technologie-gazowe-linde-dla-potrzeb-przemyslu-spozywczego.html>, data dostępu 12.05.2015).
- Szymkiewicz A., Jędrzychowski L., Wagner A. (2007). Wpływ obróbki termicznej i hydrolizy enzymatycznej na alergenicność białek grochu. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 3(52), 147-158.
- Śliwiński A. (2000). *Ultradźwięki i ich zastosowanie*, Wydanie 2, WN-T, Warszawa.

- Śmiechowska M. (2010). Zagrożenie żywności i środowiska dioksynami i akrylamidem w świadomości ekologicznej społeczeństwa województwa pomorskiego. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, Vol. 55(4), 150-157.
- Taiwo, K. A.; Angersbach, A.; and Knorr, D. (2002). Influence of high intensity electric field pulses and osmotic dehydration on the rehydration characteristics of apple slices at different temperatures. *J. Food Eng.*, 52, 185-192.
- Tajner-Czopek A., Kita A., Lisińska G. (2009). Wpływ typu oleju na zawartość akryloamidu oraz barwę smażonych produktów przekąskowych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, XLII, 3, 498-502.
- Tajner-Czopek A., Kita A., Lisińska G. (2008). Zawartość akrylamidu we frytkach w zależności od temperatury i czasu smażenia. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 530, 371-379.
- Typrowicz J. (2006). Metody utrwalania i przechowywania żywności. Przemysł.
- Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o warunkach zdrowotnych żywności i żywienia (http://www.pfb.info.pl/files/ustawy/4.Dz.U.2001_nr_63_poz_634.pdf, data dostępu: 12.05.2015).
- Vega-Mercado H., Pothakamury U.R., Chang F.J., Barbosa-Cánovas G.V. and Swanson B.G. (1996). Inactivation of *Escherichia coli* by combining pH, ionic strength and pulsed electric fields hurdles. *Food Research International* 29, 117-121.
- Vorobiev E., N. Lebovka (2008). Electrotechnologies for Extraction from Food Plants and Biomaterials, DOI: 10.1007/978-0-387-79374-0 2, C-Springer Science+Business Media, LLC 2008 Pulsed-Electric-Fields-Induced Effects in Plant Tissues: *Fundamental Aspects and Perspectives of Applications*.
- Weber E. A., Koller W.-D., Graeff S., Hermann W., Merkt N., Claupein W. (2007). Acrylamid in pflanzlichen Nahrungsmitteln – pflanzenbauliche Minimierungsansätze an den Beispielen Kartoffeln und Getreide – eine *ÜbersichtPflanzenbauwissenschaften*, 11 (1), 28-44.
- Wicklund T., Østlie H., Lothe O., Halvor Knutsen S., Bråthen E., Kita A. (2006). Acrylamide in potato crisp—the effect of raw material and processing. *LWT*, 39, 571-575.
- Wouters, P.; Alvarez, I.; and Raso, I.; (2001). Critical factors determining inactivation kinetics by pulsed electric field food processing, *Trends FoodSci. Technol.* 12, 112-121.
- Ziajka S. (1997). *Mleczarstwo –Zagadnienia wybrane*, T. II, Wyd. ART, Olsztyn.
- Ziajka S. (2008). *Mleczarstwo I*, Wyd. UWM w Olsztynie, Olsztyn.
- Zimmermann, U. (1986). Electric breakdown, electroporation and electrofusion, *Rev. Phys. Biochem. Pharmacol.* 105, 196-256, 176-257.
- Zina M. (2008) Utrwalanie i przechowywanie żywności, *Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego*, Rzeszów
- Żyngiel W., Kolenda H. (2009). Wpływ parametrów utrwalania techniką wysokich ciśnień na jakość i trwałość soku marchwi. *Bromat. Chem. Toksykol.* 2009, XLII(3), 408-413.
- Żyżelewicz D., Nebesny E., Oracz J. (2010). Akrylamid – powstawanie, właściwości fizykochemiczne i biologiczne. *Bromat. Chem. Toksykol.* – XLIII, 3, 415-427. http://www.math.unibremen.de/riskom/pqra_ws_2004/beispiele/acrylamid/Verbraucherzent_HH_Acrylamid_Messungen_Nov_2003.pdf (Dostęp 16.02.2012).
- Strony internetowe:
- Rocznik Statystyczny Rolnictwa 2010
http://www.stat.gov.pl/cps/rde/xbcr/gus/rs_rocznik_rolnictwa_2010.pdf (Dostęp 12.11.2012).
<http://fitness.wp.pl/zdrowie/wirtualny-poradnik/art1120,niedobor-zelaza-jak-go-rozpoznac.html/?kPage=3> (dostęp 12.05.2015).
http://www.codexalimentarius.net/gsfaonline/docs/CXS_192e.pdf General (dostęp 12.05.2015).
<https://hipokrates2012.wordpress.com/2014/11/05/dwutlenek-siarki-kontrowersyjny-dodatek/> (dostęp 12.06.2015).
<http://www.era-zdrowia.pl/strefa-toksyczna/dodatki-do-zywnosci/dwutlenek-siarki.html> (dostęp: 12.06.2015).

METODY ZABEZPIECZANIA I UTRWALANIA SUROWCÓW ORAZ PRODUKTÓW ŻYWNOŚCIOWYCH – STUDIUM PRZYPADKU

Streszczenie. Produkcja surowców oraz produktów żywnościowych ma często charakter sezonowy, co wiąże się z koniecznością stosowania różnych metod zabezpieczających przed zmianą, parametrów przedłużających jakość i bezpieczeństwo żywieniowe. Ponadto surowce przemysłu spożywczego w większości przypadków są nietrwałe. W surowcach będących materiałem biologicznym zachodzą w czasie przechowywania procesy biochemiczne powodujące straty dochodzące do 30%. Trwałość surowców i produktów żywnościowych jest bardzo zróżnicowana. Najmniej trwałe są surowce, które zachowują cechy organizmów żywych, np. warzywa, owoce, mięso, jaja. Trwalsze są surowce, które częściowo utraciły cechy żywych organizmów, ale zachowały naturalne właściwości, np. niektóre przetwory mleczne, mięsne, zbożowe. Największą trwałością charakteryzują się produkty żywnościowe, które wskutek różnych zabiegów technologicznych zmieniły swoją strukturę i właściwości, np.: konserwy i koncentraty. Głównym zadaniem utrwalania żywności jest ochrona przed zepsuciem, skażeniem mikrobakteryjnym, ograniczenie niepożądanych zmian sensorycznych oraz zachowanie wysokiej wartości odżywczej. Celem niniejszej monografii jest omówienie metod i środków wykorzystywanych do utrwalania i zabezpieczania surowców oraz produktów żywnościowych. Zamieszczone treści pochodzą z dostępnej literatury dotyczącej omawianego problemu. Na początku opracowania zamieszczono spis wybranych pojęć i terminów ważnych dla zrozumienia zagadnień opisanych w kolejnych rozdziałach pracy. Zasadnicza część monografii zawiera wiedzę na temat znanych, stosowanych od zarania dziejów oraz nowoczesnych (niektóre mało rozpowszechnione) metod stosowanych do przedłużania trwałości i jakości surowców oraz produktów żywnościowych. Przedstawiono systematykę metod, ich podstawowe oddziaływanie na produkt, rodzaj zastosowanego środka chemicznego oraz przytoczono szereg przykładów zastosowania tych metod a także parametrów, dla konkretnych produktów. Zawarte w monografii materiały stanowią źródło informacji dla studentów, uczniów i producentów żywności oraz konsumentów, których niekiedy niewystarczająca w tym zakresie wiedza wypacza decyzje przy dokonywaniu zakupu przetworzonych produktów. W ostatnim rozdziale monografii zebrano i przedstawiono najnowsze wyniki badań oraz uzyskane efekty dotyczące użycia wybranych metod utrwalania żywności. Ponadto omówiono zagrożenia wynikające z tworzenia się akrylamidu oraz sposoby jego obniżania w procesie obróbki i produkcji wybranych produktów żywnościowych.

Słowa kluczowe: surowiec, produkt, żywność, trwałość, metody konserwacji

METHODS OF PROTECTION AND PRESERVATION OF RAW MATERIALS AND FOOD PRODUCTS – A CASE STUDY

Abstract. Production of raw materials and food products is often seasonal, which requires the use of various measures protecting against change, parameters that extend the food quality and safety. Moreover, raw materials of the food industry are often perishable. Biochemical processes, which cause losses up to 30%, take place in raw materials. The shelf life of raw materials and food products is considerably varied. The least perishable are raw materials which maintain properties of living organisms, e.g. vegetables, fruit, meat, eggs. Raw materials which have partially lost properties of living organisms but maintained natural properties, e.g. some dairy, meat and grain products, have a longer shelf life. Food products, which as a result of various technological treatments change their structure and properties, e.g. canned food and concentrates have the longest shelf life. The main task behind food preservation is protection against perishing, microbacterial contamination, reduction of undesirable sensory changes and maintaining high nutritional value. The objective of this monograph is to discuss the methods and measures used for preservation and protection of raw materials and food products. The contents of this monograph have been derived from available literature concerning the discussed issue. The initial part of the paper includes a list of selected definitions and ideas, which are significant in understanding the issues described in further chapters of the paper. The fundamental part of the monograph includes knowledge on the known and applied since the dawn of times as well as modern methods used for prolonging the shelf life and quality of raw materials and food products. The systematics of methods, their fundamental impact on a product, type of the applied chemical product were presented. Moreover, a number of examples of use of these methods as well as parameters for specific products were quoted. The materials included in the monograph are the source of information for students and food producers as well as consumers, which do not have enough knowledge to take a proper decision when purchasing processed food products. The last chapter of the monograph contains the collected, newest research results and the obtained results concerning the application of the selected methods of food preservation. Furthermore, the paper presents threats resulting from formation of acrylamide and methods of its reduction in the process of processing and production of the selected food products.

Key words: raw material, product, food, product shelf life, preservation methods

