



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.VII.1964 (P 105 259)

Pierwszeństwo: 25.VII.1963 Szwajcaria

Opublikowano: 31.V.1967

Kl. 53 c, 3/03

MKP A 23

63/00

UKD

Twórca wynalazku: dr Carlo Balestra

Właściciel patentu: Nitrox S.A., Lugano (Szwajcaria)

Sposób konserwowania środków żywnościowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób konserwowania środków żywnościowych pochodzenia zwierzęcego i roślinnego.

Wiadomym jest, że przechowywane środki spożywcze ulegają psuciu ewentualnie pogorszeniu jakości bądź z przyczyn natury biologicznej, bądź też chemicznej.

Psucie się bądź pogarszanie jakości, spowodowane czynnikami natury biologicznej, należy przypisać działaniu bakterii. Czynniki te nie mają jednak nic wspólnego ani z przedmiotem, ani też z celami niniejszego wynalazku.

Do czynników natury chemicznej, powodujących psucie bądź pogarszanie jakości środków żywnościowych, należy działanie tlenu powietrza i wzajemne reakcje części składowych środków spożywczych. Psucie spowodowane czynnikami natury chemicznej zachodzi także po stosowaniu sterylizacji, jak i po opakowaniu produktu lub po zamknięciu go w sposób szczelny. Zachodzi ono w różnych formach: szkodliwych lub niezupełnie szkodliwych.

Zawsze jednak środek spożywczy staje się nieśmaczny lub też przyjmuje wygląd tego rodzaju, że jest nie do przyjęcia przez konsumenta. Psucie się spowodowane czynnikami natury chemicznej występuje szczególnie intensywnie przy tych produktach, które zawierają związki o podwójnych wiązaniach (np. wielocząsteczkowe tłuszcze), grupy alkoholowe, aldehydowe, ketonowe. Te cechy

2

strukturalne występują u prawie wszystkich substancji nadających środkom spożywczym aromat.

Typowymi przykładami psucia się są: jęczenie masła, zmiana barwy świeżego lub wędzonego mięsa, występowanie smaku cykorii, jakiego stosunkowo szybko nabiera palona kawa, czernienie obranych warzyw i owoców oraz powszechne przyjmowanie przez konserwy zapachu puszek, niezależnie od tego jaka była zastosowana metoda produkcji i jakich użyto materiałów.

Przemysł środków spożywczych stosował do tej pory rozmaite metody, mające na celu utrzymanie trwałości ewentualnie zapobieganie przytoczonym wyżej zmianom natury chemicznej środków spożywczych.

Znane są więc sposoby polegające na dodawaniu przeciwutleniaczy (np. siarczynu sodowego i potasowego, kwasu askorbinowego), które jednak powodują zmiany charakteru i smaku środka spożywczego.

Stosuje się też zabezpieczenie produktu przed dostępem powietrza przez zanurzanie go w odpowiedniej substancji (np. tłuszczu, żelatynie, cieczach izotonicznych), które jednak pogarszają smak produktu i zwiększają wagę.

Znane jest też stosowanie próżni, które jest jednak kosztowne, a proces trwa stosunkowo długo.

Jeszcze inna znana metoda, mająca na celu utrzymanie trwałości środków żywnościowych, polega na przechowywaniu ich w opakowaniach z ga-

zem chemicznie nieaktywnym np. azotem. Powyższa metoda napotyka na te same trudności, co przechowywanie w próżni, ponieważ powietrza nie można nigdy usunąć w całości za pomocą innego gazu. Sam gaz obojętny nie może zapobiec szkodliwemu działaniu tlenu powietrza zawartego w produkcie.

Celem wynalazku jest prosty sposób konserwowania środków żywnościowych, zapobiegający psuciu się w wyniku przyczyn chemicznych, a więc uniemożliwiający szkodliwe działanie na środki żywnościowe tlenu z powietrza jak i wzajemnego działania komponentów tych środków.

Istotą wynalazku jest utrwalenie środków spożywczych przez przechowywanie ich w środowisku, składającym się w całości lub w przeważającej części z podtlenu azotu.

Możliwość użycia podtlenu azotu do utrwalenia środków żywnościowych była badana już od wielu lat. Wydaje się jednak, że badacze szli niewłaściwą drogą, próbując używać tego środka do sterylizacji. Podtlenek azotu był używany w Niemczech podczas wojny światowej w latach 1914—1918, jako środek bakteriobójczy przy zastosowaniu ciśnień 30—40 atm. Użycie podtlenu azotu w tym celu zostało ogłoszone przez H. Barta w czasopiśmie „Archiv für Hygiene” — tom 91/1922 str. 1. Podobne studia były prowadzone przez prof. Pietro Benigno i ogłoszone w czasopiśmie „Rivista Italiana di Igiene” — 1942, Nr 7, str. 470.

Ze wszystkich tych prac wynika jednak, że użycie podtlenu azotu tylko jako środka niszczącego bakterie było możliwe wyłącznie przy zastosowaniu wysokich ciśnień między 28 i 50 atm.

Badania prof. Benigno doprowadziły jednak do stwierdzenia bardzo istotnego, a mianowicie, że podtlenek azotu jest całkowicie nieszkodliwy dla człowieka oraz że gaz ten natychmiast i bez śladu opuszcza produkty wystawione na działanie powietrza.

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem podtlenek azotu (N_2O) jest zastosowany, wbrew poprzednim komunikatom z badań, do ochrony środków żywnościowych — nie jako środek bakteriobójczy — a przed zmianami chemicznymi ze skutkiem istotnym i zaskakującym, ponieważ działa on w specyficznych warunkach jako gaz aktywny.

Właściwością podtlenu azotu jest jego ochronne działanie przeciw utlenieniu produktów niezależnie od temperatury, tak że działa on zarówno w temperaturze pokojowej (20 — 40°C) jak i niskich temperaturach. Działanie ochronne istnieje również w obecności tlenu, jednak przy cząstkowym ciśnieniu tlenu nie większym niż 20%. Dopuszczalne ciśnienie tlenu, wynoszące do 20%, ułatwia przemysłowe zastosowanie metody, ponieważ wypieranie powietrza z opakowań przy pomocy gazu przebiega szybciej i łatwiej i niekonieczna jest wysoka próżnia.

Dalsza własność podtlenu azotu polega na jego ochronnym działaniu zarówno w obecności, jak i w mieszaninie z jakimś innym nieaktywnym gazem lub gazami. Również i w tym przypadku ciśnienie cząstkowe tlenu w stosunku do podtlenu azotu nie może przekraczać 20%.

Sposób konserwowania środków żywnościowych pochodzenia zwierzęcego i roślinnego według wynalazku jest następujący.

Wokół środków żywnościowych wytwarza się środowisko ochronne, zawierające jako komponent czynny podtlenek azotu (N_2O). Podtlenek azotu może być jedynym składnikiem tego środowiska. Ochronne środowisko tworzy się korzystnie z mieszaniny podtlenu azotu i gazu obojętnego lub gazów obojętnych.

Podtlenek azotu wprowadza się do silosów i szczelnie zamkniętych pomieszczeń lub — do opakowań.

Nasycanie podtlenkiem azotu można przeprowadzać zarówno w czasie pakowania produktów żywnościowych, jak i w czasie ich magazynowania w silosach lub szczelnych pomieszczeniach w przypadku, gdy produkt nie poddawany jest sterylizacji, jak np. w przypadku masła lub palonej kawy lub np. przy transporcie owoców i warzyw.

Wprowadzenie podtlenu azotu może nastąpić kilkoma sposobami: przez usunięcie powietrza ze zbiorników aż do ciśnienia około 110 mm Hg (co zapewnia nieprzekroczenie górnej granicy zawartości tlenu i wprowadzenie podtlenu azotu do osiągnięcia ciśnienia atmosferycznego lub trochę wyżej; przez kilkakrotne przedmuchiwanie podtlenkiem azotu; przez usunięcie tlenu za pomocą azotu lub dwutlenku węgla i następnie odpompowanie tego gazu i zastąpienie go podtlenkiem azotu przy ciśnieniu atmosferycznym (powyższe postępowanie nadaje się szczególnie dla kawy), wreszcie przez nasycenie pod ciśnieniem podtlenkiem azotu aż do momentu, gdy ciśnienie cząstkowe tlenu zostaje doprowadzone do granicy wymienionej wyżej. Nadmiar nadtlenu azotu odzyskuje się i stosuje do utrwalania żywności.

Stosowane ciśnienie podtlenu azotu leży korzystnie w granicach do 1,5 atm, aczkolwiek można stosować i wyższe ciśnienia, do 6 atm.

Można również stosować podtlenek azotu łącznie z izotopami promieniotwórczymi, które sterylizują chronione środki żywnościowe.

Sposób według wynalazku objaśniają dokładniej i ilustrują przykłady.

Przykład I. Z partii kawy palonej poprzedniego dnia pobrano 9 próbek po około 300 g i podzielono je na 3 grupy a), b), c); próbki zostały zamknięte w szczelnych naczyniach lecz przygotowane w różny sposób. Grupa a) powietrze z próbek usunięto aż do ciśnienia absolutnego 110 mm Hg; grupa b) powietrze z próbek usunięto aż do ciśnienia absolutnego 110 mm Hg, a następnie wprowadzono azot do ciśnienia 1,1 atm; grupa c) powietrze z próbek usunięto do ciśnienia 110 mm Hg i wprowadzono następnie podtlenek azotu, osiągając ciśnienie 1,1 atm. Z każdej poszczególnej grupy brano następnie próbki do przeprowadzenia badań.

Po jednym miesiącu — próbka grupy a) wykazywała lekki zapach stęchlizny, próbka grupy b) — taki sam zapach, próbka grupy c) utrzymała całkowicie poprzedni zapach. Po trzech miesiącach — próbka grupy a) — silny zapach stęchlizny, próbka grupy b) — podobny zapach, próbka grupy c) —

utrzymała całkowicie poprzedni zapach. Próbkę grupy a) i b) zostały przez fachowców uznane za niezdatne do sprzedaży. Na próbkach grupy c) sporządzono w normalny sposób białą kawę i porównano z takim samym napojem, ale sporządzonym ze świeżo palonej kawy. Nie stwierdzono żadnych różnic smakowych.

Po siedmiu miesiącach: próbka grupy a) wykazywała silny zapach stęchlizny, podobnie zresztą jak i próbka grupy b), podczas gdy próbka grupy c) nie wykazywała żadnych różnic smakowych i zapachowych także przy porównaniu ze świeżo paloną kawą pochodzącą z tej samej partii kawy, z której zostały sporządzone próbki.

Przykład II. 80 kg palonej w poprzednim dniu kawy pozostawiono w 20 szczelnie zamkniętych opakowaniach, a następnie odesłano zawarty w nich gaz tak, że w opakowaniach powstała próżnia 160 mm Hg. Następnie wprowadzono podtlenek azotu do ciśnienia 1,1 atm i przechowywano opakowania 6 miesięcy i 5 dni. Po tym okresie otwarto po kolei opakowania, przygotowano z próbek kawę do degustacji. Wyniki degustacji były pozytywne. Jakość napoju była dobra.

Przykład III. Zakupiono w handlu 4 paczuszki wyrobów mięsnych utrwalonych przy pomocy próżni, z czego dwie zawierały salami, pozostałe zaś dwie — słoninę. Jedną paczuszkę salami i jedną słoninę pozostawiono w ich pierwotnych opakowaniach, podczas gdy dwie pozostałe paczuszki zostały otwarte, plasterki wyrobów starannie oddzielone od siebie. Każdą próbkę zamknięto w szczelnych naczyniach szklanych, do których doprowadzono podtlenek azotu do ciśnienia absolutnego 1,5 atm, po czym zmniejszono ciśnienie wewnętrzne do atmosferycznego.

Operację tę powtarzano 3-krotnie aż we wnętrzu opakowań utrwalilo się nadciśnienie wynoszące 25 cm słupa wody. Próbkę pozostawiono w temperaturze pokojowej, przy czym najniższa temperatura wynosiła 25°C, a najwyższa nie przekroczyła 38°C. Naczynia zostały otwarte po 3 miesiącach i stwierdzono, że w pierwotnych opakowaniach próżniowych zmieniła się barwa tłuszczu na żółtą, a właściwego mięsa na szarą i że w opakowaniach pojawiła się mętna ciecz. Próbkę salami i słoninę potraktowane podtlenkiem azotu nie wykazały żadnego zabarwienia.

Po otwarciu naczyń próbki przetworów pozostawione w oryginalnych opakowaniach wykazywały silny zapach zjełczenia i butwienia, tak że nie nadawały się one do spożycia. Próbkę potraktowane podtlenkiem azotu wykazywały zupełnie świeży zapach, niezmienny wygląd i smak i mogły być spożyte. Osoby, które spożyły po około 100 g tych produktów nie miały żadnych zastrzeżeń odnośnie ich jakości.

Przykład IV. Zakupiono w sklepie 2 kostki masła. Zdjęto opakowanie papierowe i podzielono każdą kostkę na dwie połówki. Dwie próbki przechowywano w atmosferze podtlenku azotu w szczelnym pojemniku, w którym wytworzono naj-

pierw ciśnienie gazu 1,5 atm, a następnie zmniejszono do 110 mm Hg. Pozostałe dwie próbki masła przechowywano w szczelnym naczyniu szklanym bez jakichkolwiek zabiegów.

Wszystkie próbki przechowywano w tym samym pomieszczeniu i w tej samej temperaturze, która wahała się między 25 a 28°C. Po około 5 miesiącach wszystkie próbki zostały poddane badaniom. Stwierdzono, że próbki masła w atmosferze podtlenku azotu przechowały się doskonale, bez zjełczenia, podczas gdy pozostałe dwie próbki uznano całkowicie za niejadalne.

Przykład V. Dalszą próbę przeprowadzono na zakupionych również w sklepie sardynkach w oliwie. Poszczególne sardynki wyjęto z puszek, pozwolono odcieknąć oliwie i włożono do szczelnych naczyń. Jedno z nich napełniono podtlenkiem azotu: najpierw osiągnięto ciśnienie 1,1 atm, które następnie zmniejszono do 160 mm Hg. Drugie naczynie z sardynkami pozostawiono bez jakichkolwiek specjalnych zabiegów. Obydwie próbki poddano jednocześnie sterylizacji w tym samym autoklawie. Po około 120 dniach przechowywania w temperaturze 25–28°C próbki zostały otwarte. Zapach, smak i wygląd sardynek poddanych działaniu podtlenku azotu pozostał niezmienny, podczas gdy sardynki nie poddane zabiegom utrwalającym, a tylko sterylizacji, zabarwiły się na kolor pomarańczowy, wykazywały silny zapach tranu i nie nadawały się więcej do spożycia.

Przykład VI. Aby zbadać nieszkodliwość postępowania i wykluczyć możliwość przeobrażeń natury biologicznej, podzielono 39 jaj wylęgowych na dwie grupy: jedną grupę, zawierającą 20 jaj umieszczono w szczelnym pojemniku, który napełniono podtlenkiem azotu, zawierającym 10% tlenu. Napełnianie przeprowadzono w ten sposób, że mieszaninę zawierającą podtlenek azotu doprowadzono 3-krotnie i następnie odprowadzono, przy czym najpierw osiągnięto ciśnienie 1,5 atm, które następnie doprowadzono do ostatecznej wartości 1,1 atm.

Drugą grupę 19 jaj wylęgowych pozostawiono luzem w tym samym pomieszczeniu. Temperatura w pomieszczeniu wahała się między 18° a 20°C. Po 20 dniach obydwie grupy jaj przekazano do wylęgu, przy czym okazało się, że z grupy jaj poddanej działaniu podtlenku azotu wylęgło się 12 kurcząt, podczas gdy z grupy jaj nie poddanych działaniu tego gazu wylęgło się tylko 9 kurcząt. Przeprowadzone w ciągu 15 dni obserwacje kurcząt nie wykazały żadnych różnic zarówno w kondycji fizycznej, żywotności i ich ogólnym zachowaniu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób konserwowania środków żywnościowych pochodzenia zwierzęcego i roślinnego przez ograniczenie destrukcyjnego działania czynników natury chemicznej, znamienny tym, że wokół środków żywności wytwarza się gazowe środowisko ochronne o ciśnieniu nie przekraczającym 6 atm, zawierające jako komponent czynny podtlenek azotu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ochronne środowisko tworzy się z mieszaniny podtlenu azotu z jednym lub więcej obojętnych gazów.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że tworzy się mieszaninę podtlenu azotu i gazu obojętnego z tlenem o ciśnieniu cząstkowym poniżej 20% ciśnienia podtlenu azotu. 5
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że utrzymuje się ciśnienie środowiska zawierającego podtlenek azotu między 1 i 6 atm. 10
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że produkty spożywcze w środowisku ochronnym, zawierającym podtlenek azotu, przechowuje się w temperaturze pokojowej. 15
6. Odmiana sposobu według zastrz. 1—5, **znamienna tym**, że stosuje się środowisko podtlenu azotu w połączeniu ze sterylizacją za pomocą izotopów promieniotwórczych. 20
7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że wprowadza się podtlenek azotu do silosów i szczelnie zamkniętych pomieszczeń magazynowych. 25

8. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że środowisko, zawierające podtlenek azotu, tworzy się w opakowaniach ze środkami żywnościovymi, przeznaczonymi do utrwalenia, przy czym stosuje się tworzywo opakowań nieprzepuszczalne dla podtlenu azotu.
9. Odmiana sposobu według zastrz. 1—8, **znamienna tym**, że najpierw stosuje się wysoką próżnię, a następnie wprowadza się podtlenek azotu aż do uzyskania założonego ciśnienia, wytwarzając środowisko ochronne zawierające podtlenek azotu.
10. Odmiana sposobu według zastrz. 1—6, **znamienna tym**, że środowisko służące dla przechowywania środków żywnościowych wytwarza się przez parokrotne przepuszczenie gazu obojętnego, odessanie go i następnie wprowadzenie podtlenu azotu.
11. Odmiana sposobu według zastrz. 1—6, **znamienna tym**, że tworzy się ochronne środowisko przez wielokrotne przepuszczanie podtlenu azotu aż do osiągnięcia żadanego ciśnienia cząstkowego, a nadmiar podtlenu azotu odzyskuje się i stosuje do utrwalania żywności.