

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 107416

Patent dodatkowy

do patentu _____

Zgłoszono: 12.04.77 (P. 197360)

Pieruszczenie: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.78

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982

Int. Cl². A23L 3/36
A23B 4/06

Int. Cl³. A23L 3/36
A23B 4/06

Twórcy wynalazku: Zygmunt Niedzielski, Henryk Waszczykowski, Lucjan Krala,
Jerzy Jerzykowski

Uprawniony z patentu : Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób przechowywania produktów spożywczych

Przedmiotem wynalazku jest sposób przechowywania produktów spożywczych, w szczególności mięsa, w środowisku mieszaniny gazów o ściśle określonym składzie.

Jakość przechowywanych produktów spożywczych stosunkowo szybko ulega obniżeniu, w wyniku oddziaływania czynników fizykochemicznych, biochemicznych oraz mikrobiologicznych.

Dotychczas znanych jest wiele fizycznych i chemicznych sposobów zapobiegania niekorzystnym zmianom przechowywanej żywności. Sposoby fizyczne polegają na suszeniu, soleniu, wędzeniu, kwaszeniu, pasteryzacji, sterylizacji termicznej i radiacyjnej, konserwowaniu czy pakowaniu próżniowemu. Sposoby chemiczne polegają natomiast na dodawaniu do żywności przeciwutleniaczy lub antybiotyków. Sposoby te powodują jednak zmianę naturalnego składu produktów spożywczych, zmianę cech organoleptycznych, a niektóre z nich wpływają na obniżenie wartości odżywczych.

Wyższą jakość produktów w stosunku do utrwalania żywności sposobami fizycznymi i chemicznymi, można uzyskać przez mrożenie i chłodzenie. W przypadku owoców i warzyw mrożenie powoduje jednak nieodwracalne zmiany, przede wszystkim konsystencji mięszu, w wyniku czego możliwości wykorzystania produktów utrwalanych tym sposobem są ograniczone. W produktach mięsnych utrwalanych przez mrożenie zachodzą zmiany fizyko-chemiczne i biochemiczne, głównie denaturacja ich składników białkowych. W związku z tym jakość mięsa, w stosunku do świeżego, jest niższa. Korzystniejsze wyniki, ze względu na odwracalność procesu, uzyskuje się stosując chłodzenie. Jednakże czas przechowywania w dotychczas stosowanych warunkach, w porównaniu z przechowywaniem produktów mięsnych składowanych w temperaturze 0–4°C wynosi 3–14 dni.

Głównymi składnikami atmosfer gazowych stosowanych do przedłużenia czasu przechowywania mięsa są azot, dwutlenek węgla i tlen.

Znane są również prace z zastosowaniem innych gazów, takich jak podtlenek azotu (N₂O) i ozon (O₃). Możliwości wykorzystania podtlenku azotu (patent PRL nr 53410) są ograniczone, nie tylko ze względu na jego ocenę, lecz głównie ze względu na konieczność stosowania podwyższonego ciśnienia. Azot i dwutlenek węgla działają hamująco na rozwój drożdży, pleśni i tlenowych bakterii psychrofilnych.

W przypadku produktów mięsnych gazy te działają powierzchniowo i nie wywierają istotnego wpływu na psucie się wewnętrznych warstw produktu. Obniżenie stężenia tlenu w stosowanych atmosferach, w porównaniu z jego zawartością w powietrzu, zwalnia szybkość przebiegu niekorzystnych procesów oksydacyjnych, na przykład utlenianie tłuszczów i mioglobiny oraz zapobiega rozwojowi niektórych grup drobnoustrojów.

W przypadku produktów pochodzenia roślinnego obniżenie stężenia tlenu i zwiększenie stężenia CO₂ powoduje korzystne zmiany zawartości tych gazów w tkance roślinnej, w wyniku czego metabolizm ulega zwolnieniu. Od zawartości tlenu zależy bowiem intensywność oddychania. Dwutlenek węgla spełnia rolę regulatora procesów enzymatycznych towarzyszących przemianie kwasów organicznych. Zwiększenie zawartości CO₂ w atmosferze zwalnia reakcję dekarboksylacji takich kwasów jak szczawiowego, jabłkowego, bursztynowego, pirogronowego, ketoglutarynowego, a także obniża aktywność niektórych enzymów tkankowych. Jak potwierdziły badania własne istnieją graniczne przedziały stężeń O₂ i CO₂, poniżej i powyżej których mogą przebiegać niekorzystne zjawiska. Na przykład przy zawartości O₂ poniżej 2% i CO₂ powyżej 10% mogą zachodzić niekorzystne procesy anaerobowe oraz występują choroby owoców i warzyw.

Z publikacji Golovkin i Kondratev Prace Leningradzkiego Technologicznego Instytutu Przemysłu Chłodniczego 1974, s. 25–34 znane jest przechowywanie prób mięsa w następujących środowiskach gazowych: 99% N₂ + 1% powietrza, 95% N₂ + 5% powietrza, 90% N₂ + 10% powietrza, 99% CO₂ + 1% powietrza, 90% CO₂ + 10% powietrza, 20% CO₂ + 80% powietrza, 99% O₂ + 1% powietrza, 97% N₂ + 1% powietrza + 2% CO, 88% N₂ + 10% powietrza + 2% CO, 18% N₂ + 79% CO₂ + 1% powietrza + 2% CO w temperaturze od -5 - 2°C. Z wykonanych badań wynika że barwa mięsa przechowywanego w atmosferze azotu zawierającej niewielkie ilości tlenu ulega pogorszeniu. Powierzchnia mięsa pokrywa się warstwą śluzu w wyniku rozwoju drobnoustrojów. Wysokie stężenie CO₂ hamuje wzrost drobnoustrojów, lecz nie zapobiega utlenianiu mioglobiny. Dodatek tlenku węgla wpływa korzystnie na utrwalenie barwy mięsa.

Według publikacji Kulikovskaja i Baladina Chołodilnaja Technika 1973, 50 (3), s. 45 znane jest badanie wpływu atmosfer o składzie: 90% N₂ + 10% O₂, 95% N₂ + 5% O₂, 99,8% N₂ + 0,2% O₂, na czas przechowywania mięsa wołowego w temperaturze 0°C. Na podstawie szczegółowych analiz mikrobiologicznych stwierdzono, że w najkorzystniejszej atmosferze 99,8% N₂ + 0,2% O₂ mięso zachowuje dobrą jakość w ciągu 25 dni. W powietrzu oznaki zepsucia mięsa występują już po 6 dniach przechowywania. Przeważającą część mikroflory mięsa przechowywanego w powietrzu stanowią bakterie z rodzaju *Achromobacter* i *Flavobacterium*, w atmosferze zawierającej 99,8% N₂ bakterie *Lactobacillus*. Atmosfery zawierające 5 i 10% O₂ praktycznie nie dają żadnych korzyści w stosunku do przechowywania w powietrzu.

Według publikacji Partmana, Frank i Gutschmidt (Fleischwirtschaft 1970, 50, s. 1205 oraz Kältetechnik 1971, 23, s. 113) znane jest przechowywanie mięsa wołowego, wieprzowego i cielęcego w temperaturze 3 i 7°C przy wilgotności względnej 87–97% w następujących mieszaninach gazów: 97% N₂ + 3% O₂, 99% N₂ + 1% O₂, 100% N₂/O₂ poniżej 0,5%, 30% CO₂ + 70% powietrza i 70% CO₂ + 30% powietrza. Na podstawie wyników oznaczeń fizykochemicznych, mikrobiologicznych oraz oceny sensorycznej stwierdzono, że mięso najlepiej przechowuje się w atmosferze zawierającej 100% N₂ (O₂ poniżej 0,5%). Atmosfera zawierająca 70% CO₂ + 30% powietrza powoduje pociemnienie barwy mięsa mimo zachowania dobrej jakości. Czas przechowywania wynosi 6–8 dni. Również według Pohja i Niinivadry (Fleischwirtschaft 1968, 37, s. 193) oraz Sacharowa (Pultry Meat, 1970, vol. 21/8 s. 32) azot o różnym stężeniu niejednakowo wpływa na jakość mięsa.

Według publikacji Jasineckij i Stefanović (Cholodilnaja Technika 1972, 49 (10), s. 39) znane są zmiany jakości wołowiny przechowywanej przy temperaturze 0°C w powietrzu o zawartości CO₂ podwyższonej do 10% i wilgotności względnej wynoszącej 90–95%. Czas przechowywania mięsa w tych warunkach wynosi 30 dni. Po obniżeniu temperatury do -2°C, częściowe wymrożenie wody, czas przechowywania wydłuża się o dalsze 10 dni (Stefanowic i inni: Mjasnaja Industrija SSSR, 1972 42 (11), s. 26).

W podobnych warunkach odbywa się również przewóz świeżego mięsa z Australii i Nowej Zelandii do Anglii (Paszkowski: Chłodnictwo 1971, 6 (6), s. 23). Atmosfera ta stosowana jest także do przedłużenia trwałości drobiu i kiełbasek frankfurdzkich (Przemysł Spożywczy 1969, 23, s. 72).

Według opisu patentowego RFN nr 1 916 749 do przedłużenia okresu trwałości mięsa, produktów mięsnych, ryb i drobiu, szczególnie uformowanych w małe porcje opakowane w woreczki z folii gazoszczelnej, najlepiej nadaje się środowisko gazowe zawierające co najmniej 70% objętościowego tlenu. W przypadku gdy opakowane produkty mięsne nie są zamrożone środowisko gazowe powinno zawierać także, oprócz 70% objętościowego tlenu, co najmniej 10% objętościowego dwutlenku węgla. Wysokie stężenie tlenu w stosowanym środowisku gazowym zapobiega rozwojowi drobnoustrojów na powierzchni opakowanych produktów, a w przypadku mięsa czerwonego sprzyja także zachowaniu przez nie korzystnej jasnoczerwonej barwy, znamiennej dla mięsa świeżego.

Zdania badaczy odnośnie wpływu wysokiego stężenia CO₂ na barwę przechowywanego mięsa są podzielone. Przykładowo według Haines, Scott, Brooks i Ledward (Journal Food Science 1970, 35, s. 33) stężenia CO₂ wyższe od 30% powodują niekorzystną zmianę barwy podczas gdy Partmann i Bomar (Fleischwirtschaft 1976, 56, s. 550) stwierdzili rozjaśnienie barwy wołowiny przechowywanej w 100% CO₂. W innej pracy Partmann i Bomar (Fleischwirtschaft 1975, 55, s. 1441) podali przydatność mieszanin gazów do przechowywania wołowiny w temperaturze 1°C. Spośród trzech stosowanych w doświadczeniach atmosfer 1/ 20% CO₂ + 80% O₂, 2/ 20% CO₂ + 10% O₂ + 70% N₂ 3/ 20% CO₂ + 50% O₂ + 30% N₂ najkorzystniejszą, po 4 tygodniach przechowywania mięsa, okazała się atmosfera 1.

Nadto stwierdzili, że wysoka zawartość tlenu w środowisku gazowym stosowanym do przechowywania mięsa sprzyja zachowaniu naturalnej jego barwy jedynie w początkowym okresie przechowywania, do 4 tygodni, później następuje szybkie brunatnienie produktu. Z tego względu stosowanie wysokich stężeń O₂ w czasie przechowywania mięsa jest niecelowe, tym bardziej, że w przypadku mięsa i produktów mięsnych o dużej zawartości tłuszczu, tlen przyspiesza proces ich zepsucia na skutek przebiegu procesów oksydacyjnych. W czasie przechowywania owoców i warzyw wysokie stężenie tlenu w otoczeniu tych produktów prowadzi do szybkiego ich zepsucia.

Nad zastosowaniem różnych atmosfer do przedłużenia czasu przechowywania mięsa pracowali również Nauman i Balasundram (Fleischwirtschaft 1975, 55, s. 555) Show i Nicol (XVth European Meat. Res. Workers Conf. Helsinki 1969), Huffman, Davis Mc Curie (Journal Food Science 1975, 40, s. 1229), D'Alessandria i Pagliaro (Fleischwirtschaft 1975, 55, s. 1582), Ruckij (Międzynarodowa Konferencja. Obróbka chłodnicza i przechowywanie szybko psujących się produktów. Leningrad 1973), O'Keef i Hood (Fleischwirtschaft 1975, 55, s. 553) i inni.

Na podstawie wyników przedstawionych prac nie można jednoznacznie ustalić najkorzystniejszych warunków w odniesieniu do czasu przechowywania mięsa. Żadna z opublikowanych prac nie uwzględnia możliwości równoczesnego stosowania mieszaniny gazów o ściśle określonym składzie i temperatury krioskopowej bez możliwości tworzenia się kryształów lodu w przechowywanym produkcie.

Celem wynalazku jest przedłużenie okresu chłodniczego przechowywania produktów żywnościowych w szczególności mięsa, przy równoczesnym zachowaniu wysokiej ich jakości oraz wartości odżywczej.

Istotą wynalazku jest przedłużenie okresu przechowywania żywności w środowisku składającym się z mieszaniny gazów o ściśle ustalonym składzie przy równoczesnym stosowaniu temperatury krioskopowej oraz odpowiedniej wilgotności względnej. Środowisko ochronne wytwarza się wokół przechowywanego produktu po uprzednim usunięciu powietrza. Skład mieszaniny gazów w zależności od właściwości przechowywanego produktu przedstawia się następująco: tlen O₂ —, nie więcej niż 3% dwutlenek węgla CO₂ —10—30%, tlenek węgla CO ewentualny dodatek w ilości nie większej niż 1%, azot N₂ — uzupełnienie składu mieszaniny do 100%,

W przypadku mięsa wołowego najkorzystniejszą atmosferą jest mieszanina gazów składająca się z 18% CO₂ + 81% N₂ + 1% O₂. Podany skład mieszaniny gazów działa ze skutkiem istotnym i zaskakującym w temperaturze krioskopowej przechowywanego produktu, powodując 3—4 krotne przedłużenie czasu przechowywania świeżego mięsa, w stosunku do dotychczas stosowanych metod przechowywania w warunkach chłodniczych (środowisko powietrza, temperatura 0—4°C).

Według wynalazku świeżą żywność umieszcza się w gazoszczelnych pojemnikach, w gazoszczelnych komorach chłodniczych, w opakowaniach gazoszczelnych itp. a następnie z pojemnika usuwa się powietrze wprowadza azot oraz dwutlenek węgla w ilości potrzebnej do uzyskaniażądanego składu mieszaniny gazów. Wraz z powietrzem usuwa się z otoczenia produktu różnego rodzaju zanieczyszczenia i zakażenia, co w odróżnieniu od innych metod wpływa dodatkowo na polepszenie warunków przechowywania. Produkty przechowuje się w temperaturze równej ich temperaturze krioskopowej.

Żądany skład mieszaniny gazów można uzyskać kilkoma sposobami:

A/ przez wypieranie powietrza z pojemnika za pomocą azotu lub dwutlenku węgla,

B/ przez wypieranie powietrza z pojemnika mieszaniną gazów, w której przechowywane są produkty spożywcze,

C/ przez ewakuację powietrza z pojemnika za pomocą pompy próżniowej, a następnie dodanie do pojemnika poszczególnych gazów w ilościach potrzebnych do uzyskaniażądanego składu mieszaniny,

D/ przez ewakuację powietrza z pojemnika za pomocą pompy próżniowej, a następnie wypełnienie go mieszaniną gazów o wcześniej ustalonym składzie. Ze względu na małe zużycie gazów najkorzystniej jest stosować sposoby C i D. Wymagają one jednak użycia pojemników o odpowiedniej wytrzymałości ścian. Mieszaninę gazów można też stosować w czasie pakowania żywności w gazoszczelne opakowania. Dodatkowy efekt przedłużenia czasu przechowywania żywności można uzyskać przez stosowanie, oprócz mieszaniny gazów i temperatury krioskopowej, promieniowania gamma dawce 0,5—5,0 kGy.

Sposób według wynalazku ilustruje bliżej podany przykład.

Przykład. Próby mięsa wołowego (musculus biceps femoris) pobrano bezpośrednio z Zakładów Mięśnych i umieszczono w pojemnikach gazoszczelnych znajdujących się w komorze chłodniczej o temperaturze -1°C . Poszczególne pojemniki napełniono jedną z ośmiu atmosfer gazowych: 1/ 100% N_2 , 2/ 100% CO_2 , 3/ 99% $\text{CO}_2 + 1\% \text{O}_2$, 4/ 95% $\text{CO}_2 + 5\% \text{O}_2$, 5/ 10% $\text{CO}_2 + 89\% \text{N}_2 + 1\% \text{O}_2$, 6/ 18% $\text{CO}_2 + 81\% \text{N}_2 + 1\% \text{O}_2$, 7/ 30% $\text{CO}_2 + 69\% \text{N}_2 + 1\% \text{O}_2$, 8/ powietrze. Pojemniki napełniono w ten sposób, że najpierw usuwano z nich powietrze, a następnie doprowadzano poszczególne składniki atmosfer. Powietrze z pojemników usuwano przez wypieranie go azotem lub dwutlenkiem węgla względnie przez odessanie powietrza za pomocą pompy próżniowej. Ocenę jakości przechowywanego mięsa prowadzono w odstępach 7 dniowych, stosując następujące oznaczenia analityczne: zabarwienie powierzchni mięsa, stężenie jonów wodorowych, zdolność utrzymywania wody, wyciek termiczny, naturalne ubytki masy, zawartość azotu ogólnego i niebiałkowego, zawartość azotu rozpuszczalnego i aminowego, ocena mikrobiologiczna oraz ocena organoleptyczna. Ocena mikrobiologiczna obejmowała ogólną liczbę drobnoustrojów liczbę i charakter drobnoustrojów w mikroskopowym preparacie odcinkowym obecność gronkowców chorobotwórczych, występowanie pałeczek z grupy duru i czerwionki miano laseczek beztlenowych przetrwalnikujących, miano enterokoków oraz miano coli.

Po upływie 14 dni mięso przechowywane w powietrzu wykazywało wyraźne cechy zepsucia a po 3 tygodniach mięso to nie nadawało się w ogóle do spożycia. Wystąpił wyraźny zapach gnilny, a powierzchnia mięsa pokryta była warstwą śluzu. Stwierdzono również rozluźnienie konsystencji mięsa. W tym czasie na próbach mięsa przechowywanych w atmosferze 1 pojawił się śluz, nastąpiła zmiana barwy oraz był wyczuwalny obcy zapach. Próby przechowywane w pozostałych atmosferach odznaczały się dobrą jakością, przy czym w przypadku mieszanin 3 i 4 stwierdzono istotne pogorszenie barwy powierzchni mięsa. Po 4 tygodniach próby przechowywane w atmosferze 1 były całkowicie zepsute, w mieszaninie 4 powierzchnia prób mięsa miała zmieniony wygląd, wystąpił śluz i wyczuwalny obcy zapach. W warunkach atmosfer 2 i 3 zaobserwowano silne brunatnienie zewnętrznych warstw mięsa przenikające stopniowo w głąb tkanki. Pierwsze oznaki obniżenia jakości mięsa przechowywanego w mieszaninie 5 wystąpiły po 35 dniach, w tym czasie jakość mięsa w atmosferach 6 i 7 była jeszcze wysoka. Po 43 dniach mięso przechowywane w mieszaninie 5 nie nadawało się do bezpośredniego spożycia. Próby pozostałe to znaczy przechowywane w warunkach 6 i 7 mogły być spożywane bez zastrzeżeń, z tym jednak, że barwa prób w atmosferze 7 była ciemniejsza niż w atmosferze 6. Wskaźniki mikrobiologicznej oceny jakości mięsa przechowywanego w mieszaninach 6 i 7 odpowiadały wymaganiom dobrej jakości mięsa. Próby składowane w warunkach 2 i 3 odznaczały się również dobrą jakością pod względem mikrobiologicznym, lecz zabarwienie powierzchni tych prób było zmienione w takim stopniu, że nie nadawały się one do spożycia.

Z przytoczonego przykładu wynika, że najkorzystniejszą do długotrwałego przechowywania świeżego mięsa wołowego jest mieszanina gazów o składzie 18% $\text{CO}_2 + 81\% \text{N}_2 + 1\% \text{O}_2$. Czas przechowywania mięsa w tych warunkach jest ponad 3-krotnie dłuższy od czasu przechowywania mięsa w powietrzu o temperaturze krioskopowej.

W stosunku do dotychczas stosowanych warunków chłodniczych (temperatura $0-4^{\circ}\text{C}$) czas ten jest nawet 4-7 razy dłuższy. Ubytki naturalne mięsa są około 2-krotnie niższe niż w powietrzu. Badania wykazały również że sposób napełniania pojemnika mieszaniną gazów nie wywiera wpływu na jakość przechowywanego produktu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przechowywania produktów spożywczych przez obniżenie szybkości niekorzystnego działania czynników fizyko-chemicznych i mikrobiologicznych, przy użyciu środowiska gazowego zawierającego dwutlenek węgla, tlen i azot, z n a m i e n n y t y m, że świeże produkty spożywcze umieszcza się w pojemnikach gazoszczelnych lub opakowaniach, które po uprzednim usunięciu z nich powietrza wypełnia się mieszaniną gazów o składzie: tlen nie więcej niż 3%, dwutlenek węgla w zależności od właściwości produktu 10–30% i ewentualny dodatek tlenku węgla w ilości nie większej niż 1%, azot uzupełnienie do 100%, przy czym stosuje się temperaturę mieszaniny gazów równą temperaturze krioskopowej przechowywanych produktów, a wilgotność względną 92–94%.

2. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że korzystnie stosuje się mieszaninę gazów o składzie: 18% $\text{CO}_2 + 81\% \text{N}_2 + 1\% \text{O}_2$.

3. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że powietrze usuwa się z pojemników lub opakowań przez wypieranie go azotem lub dwutlenkiem węgla.

4. Sposób według zastr. 1, z n a m i e n n y t y m, że powietrze usuwa się z pojemników lub opakowań za pomocą pompy próżniowej.