

Katarzyna SKRYPLONEK

Zakład Technologii Mleczarskiej i Przechowalnictwa Żywności, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie**Zimna plazma, jako niekonwencjonalna metoda utrwalania żywności****Streszczenie**

Zastosowanie zimnej plazmy stanowi niekonwencjonalną metodę utrwalania żywności, w której czynnikiem inaktywującym drobnoustroje jest zjonizowany gaz, taki jak powietrze, tlen, azot czy argon. Działanie zimnej plazmy opiera się na jej wysokiej reaktywności i nie powoduje zmian cieplnych w utrwalanym surowcu. Technologia ta może być stosowana do utrwalania szeregu produktów spożywczych oraz do sterylizacji opakowań. Ponadto, znajduje ona szereg zastosowań w innych gałęziach przemysłu, w medycynie, a także w ochronie środowiska.

Słowa kluczowe: zimna plazma, zimna plazma niskociśnieniowa, zimna plazma atmosferyczna, utrwalanie żywności

Cold plasma as an unconventional method of food preservation**Summary**

The use of cold plasma is an unconventional method of food preservation, in which ionized gas such as air, nitrogen or argon constitutes the agent inactivating microorganism. The effectiveness of cold plasma is based on a high reactivity of the ionized gas and it does not cause thermal changes in processed material. This technology may be used for preservation of a number of food products and for packaging sterilization. In addition, it finds a range of applications in other industries, as well as in medicine and in environmental protection.

Key words: cold plasma, low pressure cold plasma, cold atmospheric plasma, food preservation

Wprowadzenie

Ważnym procesem związanym z przetwarzaniem żywności jest jej utrwalanie, mające na celu przedłużenie trwałości produktu między innymi poprzez inaktywację drobnoustrojów. Spośród nowych, niekonwencjonalnych technologii utrwalania żywności, bardzo obiecującą wydaje się być nietermiczna metoda wykorzystująca zimną plazmę. Plazma, określana również jako czwarty stan skupienia materii, jest zjonizowanym gazem powstałym wskutek doprowadzania do niego takiej ilości energii, że jego cząstki ulegają rozpadowi na elektrony oraz dodatnio naładowane jony. Tak więc plazma jest to stan o wyższym potencjale energetycznym od stanu stałego, ciekłego i gazowego. Każda substancja może zostać zamieniona w plazmę poprzez doprowadzenie odpowiednio dużej ilości energii. Uznaje się, że stan gazowy przechodzi w stan plazmy z chwilą, gdy wskutek jonizacji zanikają jego właściwości izolacyjne i pojawia się przewodnictwo elektryczne. Zjawisko to jest odwracalne (Celiński, 1980; Szałatkiewicz, 2010; Stryczewska, 2011). Oprócz jonów dodatnich, elektronów oraz niezjonizowanych cząstek obojętnych, w skład plazmy mogą wchodzić także jony ujemne, wolne rodniki, fotony oraz cząstki wzbudzone (Kordus, 1985; Fernández i in., 2012a). Wysoka energia oraz reaktywność cząstek plazmy działa jako czynnik fizyczny zabijający drobnoustroje i niepowodujący przy tym zmian cieplnych w utrwalanym surowcu (Fernández i in., 2012b; Niemiara, 2012). Po raz pierwszy plazma została opisana w 1928 roku przez amerykańskiego fizyko-chemika Irwina Langmura. Obecnie wiadomo, że stanowi ona podstawowy składnik Wszechświata (w postaci plazmy znajduje się 99,9% jego materii) budujący gwiazdy i mgławice. Na Ziemi występowanie plazmy jest bardzo rzadkie, obserwuje się ją

w postaci wyładowań atmosferycznych oraz zorzy polarnej, a także stanowi składnik jonosfery. Dodatkowo plazma jest wytwarzana sztucznie w urządzeniach laboratoryjnych i technicznych (Celiński, 1980, Kryża i Szczepanik, 2010).

Podział plazmy

W zależności od zakresu ciśnień i temperatur, w jakich występuje plazma, można podzielić ją na plazmę wysoko- oraz niskotemperaturową. W plazmie wysokotemperaturowej, występującej np. we wnętrzu gwiazd, wszystkie cząstki uległy jonizacji i nie występują w niej cząstki obojętne. Natomiast plazma niskotemperaturowa, która może być otrzymywana w warunkach ziemskich, nie jest w pełni zjonizowana i cząstki obojętne są w niej obecne. Granicą pomiędzy plazmą wysoko- i niskotemperaturową jest temperatura 30 000 K (Kordus, 1985; Stryczewska, 2011).

Plazma niskotemperaturowa, w zależności od ciśnienia, w którym powstaje, dzieli się na plazmę termiczną (równowagową) oraz nietermiczną (nierównowagową), które znacznie różnią się posiadanymi właściwościami i możliwościami aplikacji. Doprowadzenie energii do gazu powoduje jego jonizację, w wyniku której otrzymuje się lekkie i bardzo szybko poruszające się, a zatem posiadające wysoką energię „gorące” elektrony oraz duże i wolno poruszające się „zimne” jony i niezjonizowane cząstki. Na skutek zderzeń, składniki plazmy wymieniają się energią, dochodzi do osiągnięcia stanu równowagi i wyrównania temperatury wszystkich cząstek, co prowadzi do powstania określanej jako gorąca, plazmy termicznej (równowagowej). Tempo tego procesu zależy od ciśnienia zjonizowanego gazu (Kordus, 1985; Stryczewska, 2011; Tanarro i in., 2011).

Plazma termiczna (równowagowa) powstaje w warunkach wysokiego ciśnienia, które zapewnia dużą gęstość cząstek. Częste zderzenia między cząstkami zjonizowanego gazu doprowadzają do szybkiego ustalenia się stanu równowagi. Drugim rodzajem plazmy niskotemperaturowej jest plazma nietermiczna (nierównowagowa) powszechnie nazywana zimną plazmą. W zależności od sposobu wytwarzania, wyróżnia się dwa rodzaje zimnej plazmy. Są to: zimna plazma niskociśnieniowa (*low pressure cold plasma*) oraz zimna plazma atmosferyczna (*cold atmospheric plasma*). W przypadku plazmy niskociśnieniowej, poddawany jonizacji gaz znajduje się pod obniżonym, często bliskim próżni, ciśnieniem, co powoduje znaczne rozrzedzenie cząsteczek. Częstotliwość zderzeń między cząstkami jest tak niska, że energie kinetyczne elektronów i większych cząstek pozostają różne i nie osiągają stanu równowagi. Wskutek tego w zimnej plazmie występują obok siebie „gorące” elektrony o temperaturze rzędu 10 000 K oraz „zimne” jony i cząstki obojętne, których temperatura jest zbliżona do temperatury otoczenia. Ze względu na znacznie większą masę „zimnych” składników, temperatura plazmy jest odczuwalna jako niska (Bonizzoni i Vassallo, 2002; Bárdos i Baránková, 2010; Szałatkiewicz, 2010; Tanarro i in., 2011). Zupełnie inny jest mechanizm otrzymywania zimnej plazmy atmosferycznej. W plazmie otrzymywanej pod ciśnieniem atmosferycznym, gęstość cząstek jest nieporównywalnie większa niż w plazmie niskociśnieniowej. W normalnym przypadku skutkuje to częstymi zderzeniami, które prowadzą do wyrównania się energii kinetycznych pomiędzy elektronami i dużymi cząstkami, w konsekwencji czego plazma podgrzewa się do wysokich temperatur rzędu 10 000°C, a więc staje się plazmą „gorącą”.

Współczesne rozwiązania techniczne pozwalają na uniknięcie wzrostu temperatury plazmy poprzez dostarczenie do gazu energii jonizacji jedynie przez bardzo krótki okres czasu rzędu nanosekund. W tych warunkach w plazmie nie dochodzi do wytworzenia stanu równowagi i jej temperatura pozostaje zbliżona do temperatury pokojowej (Bárdos i Baránková, 2009; Wan i in., 2009).

Zimna plazma nie jest materią jednorodną. Plazmy różnią się między sobą stopniem jonizacji określającym jak dużo cząstek uległo rozpadowi na elektrony i jony. Stopień ten jest

wprost proporcjonalny do ilości dostarczonej energii, a także zależy od rodzaju użytego gazu. Wskutek obecności cząstek obdarzonych ładunkiem elektrycznym, plazma charakteryzuje się takimi właściwościami jak dobre przewodnictwo prądu elektrycznego oraz silne oddziaływanie z polem elektrycznym i magnetycznym. Liczba dodatnich oraz ujemnych ładunków elektrycznych w plazmie jest równa, dlatego jako całość jest ona obojętna elektrycznie. Ważną właściwością plazmy, warunkującą mnogość możliwości jej wykorzystania, jest wysoka reaktywność jej składników, szczególnie elektronów, wolnych rodników oraz cząstek wzbudzonych, która powoduje zachodzenie licznych reakcji chemicznych pomiędzy cząstkami plazmy oraz powierzchniami, z którymi plazma się styka (Celiński, 1980; Bonizzoni i Vassallo, 2002; Strzyżewska, 2011; Tanarro i in., 2011).

Wytwarzanie zimnej plazmy

Aby wytworzyć plazmę, do gazu musi zostać dostarczona energia potrzebna do jego jonizacji. Ze względu na sposób podniesienia energii gazu, wyróżnia się jonizację termiczną, jonizację fotonową, jonizację promieniowaniem oraz jonizację elektryczną. Do wytwarzania zimnej plazmy stosowana jest jonizacja elektryczna. W przypadku otrzymywania zimnej plazmy niskociśnieniowej jonizacja polega na działaniu na rozrzedzony gaz polem elektromagnetycznym w zakresie mikrofal. Natomiast powstawanie zimnej plazmy atmosferycznej zachodzi dzięki wytworzeniu w gazie wyładowania elektrycznego (koronowego lub łukowego). Plazma niskociśnieniowa wytwarzana jest zwykle w całej objętości komór specjalnych urządzeń zwanych plazmotronami. Plazma atmosferyczna natomiast ma zwykle postać nieosłoniętego płomienia. Duże zainteresowanie wykorzystaniem zimnej plazmy wynika z możliwości kontrolowania jej właściwości poprzez odpowiedni dobór ciśnienia i rodzaju gazu roboczego (stosowane jest powietrze, tlen, argon, hel, azot, wodór i inne gazy), a także poprzez sterowanie parametrami pola elektromagnetycznego lub wyładowania elektrycznego użytymi do jego jonizacji (Bonizzoni i Vassallo, 2002; Bárdos i Baránková, 2009; Tanarro i in., 2011; Knoerzer i in., 2012). Krótka charakterystyka porównawcza zimnej plazmy niskociśnieniowej i atmosferycznej, wraz z zastosowaniem w technologii żywności, została przedstawiona w tabeli 1.

Tabela 1. Porównanie zimnej plazmy niskociśnieniowej i atmosferycznej (Moreau i in., 2008; Bárdos i Baránková, 2009; Niemira, 2012)

Table 1. The comparison of low-pressure and atmospheric cold plasma (Moreau et al., 2008; Bárdos and Baránková, 2009; Niemira, 2012)

Lp. No.	Właściwość Properties	Plazma niskociśnieniowa Low pressure plasma	Plazma atmosferyczna Atmospheric pressure plasma
1	Czynnik jonizujący	Promieniowanie mikrofalowe	Wyładowanie elektryczne
2	Początki stosowania	Lata 80.	Koniec lat 90.
3	Wartość ciśnienia	Zbliżone do próżni	Atmosferyczne
4	Mechanizm powstawania niskiej temperatury	Poprzez zastosowanie niskiego ciśnienia	Poprzez zastosowanie przerywanych wyładowań elektrycznych
5	Forma	Plazma zamknięta w komorze próżniowej	Plazma w formie płomienia (strumienia)
6	Zalety	Odpowiednia do skomplikowanych powierzchni; stosowana do sterylizacji w placówkach medycznych	Może być włączona do procesów ciągłych (do linii produkcyjnej na otwartym powietrzu); może być stosowana do odkażania żywych tkanek (np. w medycynie)
7	Wady	Wymaga umieszczenia surowca w komorze urządzenia	Większe zużycie gazu roboczego
8	Rodzaj utrwalanych produktów	Suche produkty	Produkty wilgotne i płynne

Zastosowanie zimnej plazmy w przemyśle i medycynie

Dopracowanie metod otrzymywania oraz sterowania parametrami zimnej plazmy przyczyniło się do wzrostu dostępności tej technologii, która znajduje obecnie coraz więcej zastosowań w przemyśle, medycynie, a także w ochronie środowiska. Zaletami stosowania zimnej plazmy jest jej ekologiczność związana z tym, że plazmotrony nie emitują zanieczyszczeń oraz nie wymagają dużego napięcia zasilającego je prądu (Bonizzoni i Vassallo, 2002; Tanarro i in., 2011). Zimna plazma stosowana jest do plazmowego oczyszczania gazów i ścieków oraz utylizowania odpadów. W technologii chemicznej nierównowagową plazmę wykorzystuje się do przeprowadzania syntez chemicznych (np. produkcja ozonu czy etylenu), wytwarzania nanoproszków czy w chemii pigmentów. Inne obszary aplikacji zimnej plazmy to np. technologie laserowe, czy plazmowe źródła światła (Bárdos i Baránková, 2010; Szałatkiewicz, 2010; Stryczewska, 2011).

Ważnym obszarem zastosowań zimnej plazmy jest modyfikacja powierzchni termolabilnych materiałów, takich jak tworzywa sztuczne, papier oraz tekstylia, a także powierzchni szkła i ceramiki. Kontakt z zimną plazmą nie powoduje znacznego wzrostu temperatury poddawanej obróbce powierzchni, aczkolwiek wysoka reaktywność plazmy pozwala na znaczącą zmianę właściwości lub struktury wyjściowego materiału. Jedną z metod plazmowej obróbki powierzchni jest nanoszenie cienkich filmów pozwalających na nadanie im nowych właściwości. Technologia ta jest stosowana między innymi w przemyśle spożywczym, gdzie służy do nanoszenia nieprzepuszczających gazu warstw na szklane lub polietylenowe opakowania oraz do nadawania hydrofobowych właściwości opakowaniom papierowym i tekstylnym. Inne procesy wykorzystujące zimną plazmę to np. czyszczenie i aktywacja powierzchni w celu polepszenia wiązania farb i lakierów, zmniejszenie tarcia powierzchni, czy zwiększenie jej odporności na zarysowanie i korozję. Ponadto prowadzone są badania nad zastosowaniem plazmy nierównowagowej w przemyśle włókienniczym oraz papierniczym. Zastosowanie obróbki plazmowej eliminuje poprocesowe zanieczyszczenie środowiska, gdyż ogranicza stosowanie czynników chemicznych (Bonizzoni i Vassallo, 2002; Selcuk i in., 2008; Bárdos i Baránková, 2010; Tanarro i in., 2011).

Kolejną dziedziną wykorzystującą technologię zimnej plazmy jest medycyna. Wspomniane wyżej zdolności plazmy do modyfikowania powierzchni są wykorzystywane do obróbki protez czy narzędzi medycznych w celu np. wygładzenia ich powierzchni i zmniejszenia podatności na adhezję mikroorganizmów i porastanie biofilmem. Zimna plazma o temperaturze nieprzekraczającej 40°C może wchodzić w kontakt z żywymi tkankami i znajduje coraz więcej zastosowań w terapii (dezynfekcja ran, leczenie chorób skóry czy chorób przyzębia), a także w kosmetyce (wybielanie zębów). Ponadto stosowanie zimnej plazmy to nowa metoda sterylizacji wrażliwych na wysoką temperaturę narzędzi i implantów (Mrozowski, 2007; Bárdos i Baránková, 2010; Kim i in., 2010).

Sterylizacja zimną plazmą

Jednym z kluczowych zastosowań zimnej plazmy jest sterylizacja i dezynfekcja powierzchni. Jest to technologia wykorzystywana nie tylko w medycynie, ale także w przemyśle spożywczym, gdzie stanowi jedną z najbardziej obiecujących

fizycznych metod utrwalania surowców. Zimna plazma stosowana jest do sterylizacji opakowań, a także do utrwalania produktów spożywczych, takich jak świeże owoce, warzywa oraz żywność wygodna, bez podnoszenia ich temperatury i powodowania niekorzystnych zmian termicznych (Strus, 1997; Mrozowski, 2007; Knoerzer i in., 2012; Røed i in., 2012). W tym miejscu można wspomnieć, że zimna plazma jest również eksperymentalnym sposobem konserwacji archiwaliów (Łojewski i in., 2011).

Zimna plazma to skuteczna metoda sterylizacji niszcząca bakterie zarówno w formie wegetatywnej, jak i przetrwalnikowej, a także mikroorganizmy tworzące odporne na czynniki chemiczne biofilmy. Ponadto zimna plazma wykazuje wysoką efektywność w inaktywacji grzybów, drożdży, wirusów oraz prionów. Skuteczność działania zimnej plazmy zależy od charakterystyki niszczonej drobnoustrojów, a także od parametrów związanych z samą plazmą (czas działania, rodzaj gazu roboczego, natężenie strumienia plazmy itd.) i od poziomu zanieczyszczenia surowca. Przyjmuje się, że pod wpływem działania zimnej plazmy, liczba drobnoustrojów na powierzchni sterylizowanego materiału może zostać zredukowana o 5 cykli logarytmicznych, a więc o 99,999% w stosunku do ilości początkowej (Noriega i in., 2011; Niemira, 2012; Fernández i in., 2013).

Mechanizm zabijania drobnoustrojów nie został do końca poznany, wiadomo jednak, że głównymi czynnikami biorącymi udział w tym procesie są fotony promieniowania UV oraz wolne rodniki. Efekt antymikrobiologiczny opiera się na trzech mechanizmach. Pierwszym z nich jest niszczenie materiału genetycznego drobnoustrojów na skutek działania promieniowania UV, które powoduje nieodwracalne pęknięcia w łańcuchach DNA prowadzące do mutacji i śmierci komórek. Drugi mechanizm to fotodesorpcja, czyli erozja mikroorganizmów indukowana fotonami UV zrywającymi wiązania chemiczne w cząsteczkach i powodującymi ich rozkład na drobnocząsteczkowe związki lotne. Ostatni bakteriobójczy mechanizm objawiający się utlenianiem komórek przez wolne rodniki to erozja mikroorganizmów przez wytrawienie. Przebieg tej reakcji jest podobny do procesu spalania i prowadzi do powstania wody i dwutlenku węgla (Strus, 1997; Fernández i in., 2012b; Knoerzer i in., 2012).

Zimna plazma w utrwalaniu żywności

Sterylizacja surowców żywnościowych za pomocą zimnej plazmy to nowatorska metoda niewymagająca użycia żadnych bakteriobójczych środków chemicznych, w której używany jest jedynie gaz roboczy taki jak powietrze, tlen, azot, argon, czy hel, a także prąd elektryczny potrzebny do zamiany gazu w plazmę. Efektywną redukcję mikroorganizmów wynoszącą 5 cykli logarytmicznych lub wyższą otrzymuje się po czasie od kilku sekund do kilkudziesięciu minut, w zależności od rodzaju utrwalanego surowca i parametrów procesu.

Zaletą procesu jest fakt, że składniki plazmy biorące udział w niszczeniu drobnoustrojów są nietrwałe, w związku z czym nie istnieje zagrożenie, że będą one obecne w gotowym produkcie. Dodatkowo powierzchnia utrwalanego produktu nie zostaje podgrzana do temperatury wyższej niż 60°C, przez co metoda ta idealnie nadaje się do utrwalania termolabilnych surowców spożywczych, których właściwości sensoryczne i odżywcze ulegają pogorszeniu pod wpływem działania wy-

sokich temperatur (Fernández i in., 2012a; Knoerzer i in., 2012; Niemira 2012).

W technologii żywności zastosowanie znalazła zarówno zimna plazma niskociśnieniowa, jak i atmosferyczna (tab. 1). Zimna plazma niskociśnieniowa służy głównie do utrwalania surowców o małej zawartości wody, w tym produktów sypkich. Zimna plazma atmosferyczna jest wykorzystywana do żywności o większej zawartości wody, a także do produktów płynnych. Produkty, do których sterylizacji może być wykorzystywana zimna plazma to przede wszystkim żywność świeża oraz minimalnie przetworzona. Żywność, do utrwalania której rozważa się stosowanie obróbki plazmowej to spożywane na surowo owoce oraz warzywa (w ostatnich latach prowadzono prace nad utrwalaniem m.in. truskawek, melonów, mango, sałaty, szpinaku, pomidorów, ziemniaków oraz kiełków), przyprawy (pieprz, bazylia) (Noriega i in., 2011; Fernández i in., 2013) czy produkty zwierzęce, takie jak surowe mięso, czy gotowe do spożycia pokrojone na plastry wędliny i sery (Noriega i in., 2011; Rød 2012). Oprócz świeżych surowców, zimna plazma może być również stosowana do sterylizacji produktów suszonych (ziarna, orzechy), produktów w postaci proszku oraz płynu (Fernández i in., 2012b; Knoerzer i in., 2012). Technologia plazmowa to obiecująca metoda utrwalania żywności wygodnej oraz gotowej do spożycia (np. świeże sałatki owocowe i warzywne), ponieważ pozwala na otrzymanie bezpiecznej, a przy tym pozbawionej konserwantów żywności o wysokiej wartości odżywczej i nienaruszonym świeżym smaku i zapachu (Fernández i in., 2012a). Przykłady produktów, do utrwalania których podjęto próby wykorzystania technologii zimnej plazmy, zestawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Przykłady produktów utrwalanych z wykorzystaniem zimnej plazmy
Tab. 2. Examples of products preserved with the use of cold plasma

Lp. No.	Rodzaj plazmy; Type of plasma	Przykłady utrwalanych produktów; Examples of preserved products
1	Plazma niskociśnieniowa	- orzechy (Basaran i in., 2008), - ziarna, mąki (Selcuk i in. 2008).
2	Plazma atmosferyczna	- jaja (Ragni i in., 2010), - surowe mięso z drobiowe (Noriega i in., 2011), - gotowane mięso drobiowe (Lee i in., 2011), - surowa wieprzowina (Fröhling i in., 2012), - boczek (Kim i in., 2011), - plastrowane wędliny i sery (Song i in., 2009; Rød i in., 2012), - mleko (Guroki in., 2012), - truskawki, ziemniaki (Fernández i in., 2013), - roszpunka jadalna (Grzegorzewski i in., 2011).

Plazmowe utrwalanie żywności z wykorzystaniem zimnej plazmy atmosferycznej może zostać przeprowadzone w sposób bezpośredni, kiedy strumień zimnej plazmy kontaktuje się z powierzchnią produktu, lub w sposób pośredni, w którym obrabiany materiał znajduje się w pewnej odległości od źródła plazmy, nie kontaktuje się z nią, a jedynie jest eksponowany na działanie wolnych rodników i fotonów przez nią emitowanych. Interesującą metodą jest utrwalanie wcześniej zapakowanych produktów. Gaz zawarty w opakowaniu, pod wpływem wyładowania elektrycznego, zostaje zamieniony w plazmę, która niszczy obecne na produkcie bakterie, a następnie powtórnie przechodzi w stan gazowy. Korzyścią stosowania sterylizacji w opakowaniu jest znaczne

zmniejszenie ryzyka wtórnego zakażenia produktu (Fernández i in., 2012b; Rød i in., 2012).

Utrwalanie żywności z wykorzystaniem zimnej plazmy to złożony proces, w którym kluczową rolę odgrywa struktura powierzchni oraz skład chemiczny produktu. Jak podaje Rød i in. (2012), na skuteczność redukcji liczby bakterii na produktach mięsnych wpływają takie czynniki jak pH, stężenie soli oraz zawartość wody w produkcie. Badania nad utrwalaniem sałaty, truskawek oraz ziemniaków, z wykorzystaniem zimnej plazmy wytworzonej z azotu, przeprowadzone przez Fernandez i in. (2013) wskazują, że największą skuteczność działania plazmy uzyskuje się w przypadku gładkich powierzchni. Czym jest ona bardziej chropowata i skomplikowana, tym mniejsza ilość mikroorganizmów ulega dezaktywacji. Ochronnie wobec drobnoustrojów działają także woski i inne substancje pokrywające surowce roślinne (Fernández i in., 2013). Porównanie skuteczności wykorzystania atmosferycznej plazmy helowo-tlenowej w utrwalaniu surowego mięsa oraz skóry drobiowej były przedmiotem badań Noriega i in. (2011). Wykazali oni, że zimna plazma znacznie wydajniej usuwa bakterie z powierzchni mięsa niż z powierzchni skóry kurzej, co wynika z ich odmiennej tekstury. Struktura skóry jest dużo bardziej nieregularna niż struktura wypreparowanej tkanki mięśniowej, dodatkowo jest bogata w drobne zagłębienia, które dają bakteriom skuteczną ochronę przed działaniem czynników zewnętrznych. Wpływ doboru gazu roboczego na efektywność plazmy w inaktywacji drobnoustrojów został zbadał przez Lee i in. (2011), którzy utrwalali gotowane mięso drobiowe z wykorzystaniem plazmy atmosferycznej otrzymanej z helu, azotu oraz mieszanin tych gazów z tlenem.

Wyniki analiz wskazały na najwyższą skuteczność plazmy azotowo-tlenowej. Również Kim i in., (2011) porównując plazmę helową oraz helowo-tlenową do utrwalania boczku, stwierdzili większą skuteczność plazmy otrzymanej z gazu roboczego z domieszką tlenu. Z kolei wpływ mocy generatora zimnej plazmy atmosferycznej na proces utrwalania żywności był badany przez Song i in., (2009). W przytaczanym badaniu patogenne bakterie na powierzchni plasterów sera oraz szynki ulegały inaktywacji w skutek działania plazmy helowej. Wydajność redukcji drobnoustrojów wzrastała wraz ze zwiększaniem mocy generatora plazmy. Dodatkowo większa skuteczność plazmy została stwierdzona w przypadku serów, co powiązano z tym, że w porównaniu z szynką mają one gładszą powierzchnię, co jest potwierdzeniem stwierdzenia, że efektywność działania plazmy silnie zależy od struktury utrwalanej żywności.

Bardzo ważnym zagadnieniem związanym z plazmowym utrwalaniem żywności jest wpływ przeprowadzenia procesu na jakość produktu. Doniesienia o wpływie utrwalania plazmowego na jakość produktów są stosunkowo nieliczne. Uznaje się, że działanie zimnej plazmy nie wywołuje istotnych zmian we właściwościach odżywczych oraz cechach sensorycznych surowców (Knoerzer i in., 2012). Pomimo, iż możliwe są interakcje plazmy z takimi składnikami utrwalanych materiałów jak woda, tłuszcze, białka, cukry oraz związki fenolowe, to jednak nie jest ona zdolna do penetracji do wnętrza żywności i wszelkie modyfikacje mogą wystąpić jedynie na powierzchni (Fernández i in., 2012b). Zastosowanie zimnej plazmy niskociśnieniowej do usunięcia pleśni

z powierzchni ziaren różnych roślin było przedmiotem badań Selcuk i in. (2008). Sterylizowane ziarna w pełni zachowały zdolność do kiełkowania, ponadto przeprowadzony proces nie wpłynął na ich zdolność do wiązania wody i pęcznienia w czasie gotowania.

Celem badań Basaran i in. (2008) było sprawdzenie skuteczności niskociśnieniowej zimnej plazmy w inaktywacji produkujących aflatoksyny pleśni obecnych na powierzchni orzechów laskowych, pistacjowych oraz orzeszków ziemnych. Plazma niskociśnieniowa nie spowodowała zmian w jakości utrwalanych orzechów, które nie różniły się pod względem oceny organoleptycznej od orzechów niepoddanych procesowi. Atmosferyczna zimna plazma argonowa została wykorzystana przez Grzegorzewski i in. (2011), jako czynnik utrwalający sałatę roszpункę jadalną (*Valerianella locusta*). Po procesie próbki liści zbadano pod kątem zawartości wybranych związków fenolowych i wykazano istotne zmniejszenie zawartości flawonoidów i kwasów fenolowych. Dodatkowo za pomocą mikroskopu skaningowego analizowano zmiany powierzchni liści, co pozwoliło stwierdzić, że wraz ze wzrostem czasu obróbki, struktura liści stawała się coraz bardziej chropowata.

Plazmowa obróbka produktów pochodzenia zwierzęcego była badana m.in. przez Rød i in. (2012), którzy stwierdzili, iż utrwalanie pokrojonej na plastry wędliny wołowej Bresola z wykorzystaniem zimnej plazmy atmosferycznej spowodowało nieznaczny wzrost zawartości utlenionych tłuszczów w produkcie, jednakże nie miało to wpływu na jego smak i aromat. Z kolei, w przypadku utrwalanych plazmowo próbek boczku, Kim i in. (2011) zaobserwowali wzrost współczynnika jasności wędliny. Obróbka surowego mięsa wieprzowego z wykorzystaniem plazmy atmosferycznej była przedmiotem badania Fröhling i in. (2012). Znaczna redukcja bakterii w mięsie łączyła się ze zmianą jego barwy (wzrost współczynnika żółtości), co wpłynęło na pogorszenie jakości surowca. Badania Gurol i in. (2012) nad użyciem zimnej plazmy atmosferycznej do sterylizacji mleka skażonego bakteriami *Escherichia coli* wskazują, że obróbka plazmowa nie powoduje zmian pH oraz zmian w kolorze mleka. Ponadto na stopień redukcji bakterii nie miała wpływu zawartość tłuszczu w utrwalanym surowcu.

Pomimo, że wykorzystanie zimnej plazmy w technologii żywności jest bardzo obiecujące, to jednak dalszy rozwój tej metody powinien być poprzedzony wnikliwymi badaniami nad tym jak oddziałuje ona na chemiczne i fizyczne właściwości produktów.

Podsumowanie

Utrwalanie żywności z wykorzystaniem zimnej plazmy to obiecująca metoda, która w przyszłości może zostać wprowadzona do przemysłowego stosowania. Za wykorzystaniem tej technologii przemawia jej wysoka skuteczność w usuwaniu drobnoustrojów przy braku konieczności podgrzewania surowca. Kolejny atut zimnej plazmy stanowi fakt, że w istocie jest ona zjonizowanym gazem i nie powinna budzić takich zastrzeżeń konsumentów jak utrwalanie radiacyjne. Rozwój techniki, w tym doskonalenie metod otrzymywania warunków próżniowych spowodował, że aparatura do stosowania zimnej plazmy jest coraz mniej kosztowna, a dodatkowo nie potrzebuje dużej mocy elek-

trycznej do zasilania (Stryczewska, 2011). W celu wdrożenia technologii plazmowego utrwalania żywności konieczne jest jednak przeprowadzenie dalszych badań m.in. nad skutecznością działania plazmy w stosunku do różnych produktów spożywczych. Powierzchnia oraz skład chemiczny każdego rodzaju utrwalanego surowca stwarza inne warunki rozwoju dla mikroorganizmów i w mniejszym lub większym stopniu chroni je przed niszczyliśkimi działaniem plazmy. Tak więc, aby mieć pewność, że produkt jest bezpieczny mikrobiologicznie, każdy surowiec wymaga indywidualnego doboru parametrów procesu. Kolejnym zagadnieniem niewątpliwie wymagającym pogłębienia jest wpływ działania zimnej plazmy na cechy sensoryczne i wartość odżywczą produktów. Ponadto, konieczne jest przeniesienie procesu utrwalania plazmowego ze skali laboratoryjnej do skali produkcyjnej (Bárdos i Baránková, 2010; Tanarro i in., 2011).

Bibliografia

- Bárdos, L., Baránková, H. (2009). Plasma processes at atmospheric and low pressure. *Vacuum*, 83, 522-527. DOI:10.1016/j.vacuum.2008.04.063.
- Bárdos, L., Baránková, H. (2010). Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. *Thin Solid Films*, 518, 6705-6713. DOI:10.1016/j.tsf.2010.07.044.
- Basaran, P., Basaran-Akgul, N., Oksuz, L. (2008). Elimination of *Aspergillus parasiticus* from nut surface with low pressure cold plasma (LPCP) treatment. *Food Microbiology*, 25, 626-632. DOI:10.1016/j.fm.2007.12.005.
- Bonizzoni, G., Vassallo, E. (2002). Plasma physics and technology; industrial applications. *Vacuum*, 64, 327-336.
- Celiński, Z. (1980). *Plazma*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, ISBN 83-01-01125-4.
- Fernández, A., Noriega, E., Thompson, A. (2013). Inactivation of *Salmonella enterica* serovar Typhimurium on fresh produce by cold atmospheric gas plasma technology. *Food Microbiology*, 33, 24-29. DOI:10.1016/j.fm.2012.08.007.
- Fernández, A., Shearer, N., Wilson, D.R., Thompson, A. (2012a). Effect of microbial loading on the efficiency of cold atmospheric gas plasma inactivation of *Salmonella enterica* serovar Typhimurium. *International Journal of Food Microbiology*, 152, 175-180. DOI:10.1016/j.ijfoodmicro.2011.02.038.
- Fernández, A., Thompson, A. (2012b). The inactivation of *Salmonella* by cold atmospheric plasma treatment. *Food Research International*, 45, 678-684. DOI:10.1016/j.foodres.2011.04.009.
- Fröhling, A., Durek, J., Schnabel, U., Ehlbeck, J., Bolling, J., Schlüter, O. (2012). Indirect plasma treatment of fresh pork: Decontamination efficiency and effects on quality attributes. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 16, 381-390. DOI:10.1016/j.ifset.2012.09.001.
- Grzegorzewski, F., Ehlbeck, J., Schlüter, O., Kroh, L.W., Rohn, S. (2011). Treating lamb's lettuce with a cold plasma e Influence of atmospheric pressure Ar plasma immanent species on the phenolic profile of *Valerianella locusta*. *LWT – Food Science and Technology*, 44, 2285-2289. DOI:10.1016/j.lwt.2011.05.004.
- Gurol, C., Ekinci, F.Y., Aslan, N., Korach, M. (2012). Low Temperature Plasma for decontamination of *E. coli* in milk. *International Journal of Food Microbiology*, 157, 1-5. DOI:10.1016/j.ijfoodmicro.2012.02.016.

- Kim, B., Yun, H., Jung, S., Jung, Y., Jung, H., Choe, W., Jo, C. (2011). Effect of atmospheric pressure plasma on inactivation of pathogens inoculated onto bacon using two different gas compositions. *Food Microbiology*, 28, 9-13. DOI:10.1016/j.fm.2010.07.022.
- Kim, K., Kim, G., Hong, Y.C., Yang, S.S. (2010). A cold micro plasma jet device suitable for bio-medical applications. *Microelectronic Engineering*, 87, 1177-1180. DOI:10.1016/j.mee.2009.12.045.
- Knoerzer, K., Murphy, A.B., Fresewinkel, M., Sanguansri, P., Coventry, J. (2012). Evaluation of methods for determining food surface temperature in the presence of low-pressure cool plasma. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 15, 23-30. DOI:10.1016/j.ifset.2012.02.008.
- Kordus, A. (1985). *Plazma. Właściwości i zastosowania w technice*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, ISBN 83-204-0643-9.
- Kryża, K., Szczepanik, G. (2010). Zastosowanie techniki zimnej plazmy jako nowoczesna technologia zabezpieczania surowców żywnościowych. http://www.food.rsi.org.pl/dane/Artyku_Plasma_Kryza_Szczepanik.pdf
- Lee, H.J., Jung, H., Choe, W., Ham, J.S., Lee, J.H., Jo, C. (2011). Inactivation of *Listeria monocytogenes* on agar and processed meat surfaces by atmospheric pressure plasma jets. *Food Microbiology*, 28, 1468-1471. DOI:10.1016/j.fm.2011.08.00.
- Łojewskim T., Dzierżęgam K., Turnaum K., Pawceniś D., Gołęb R. (2011). Dezynfekcja archiwaliów niskotemperaturową plazmą nietermiczną (poster).
- Moreau, M., Orange, N., Feuilloley, M.G.J. (2008). Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination. *Biotechnology Advances*, 26, 610-617. DOI:10.1016/j.biotechadv.2008.08.001.
- Mrozowski, T. (2007). Sterylizacja. *Świat farmacji*, 16, 42-45.
- Niemira, B.A. (2012). Cold Plasma Decontamination of Foods. *Annual Review of Science and Technology*, 3, 125-142. DOI: 10.1146/annurev-food-022811-101132.
- Noriega, E., Shama, G., Laca, A., Díaz, M., Kong, M.G. (2011). Cold atmospheric gas plasma disinfection of chicken meat and chicken skin contaminated with *Listeria innocua*. *Food Microbiology*, 28, 1293-1300. DOI:10.1016/j.fm.2011.05.007.
- Ragni, L., Berardinelli, A., Vannini, L., Montanari, Ch., Sirri, F., Guerzoni, M.E., Guarnieri, A. (2010). Non-thermal atmospheric gas plasma device for surface decontamination of shell eggs. *Journal of Food Engineering*, 100, 125-132. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2010.03.036.
- Rød, S.K., Hansen, F., Leipold, F., Knøchel, S. (2012). Cold atmospheric pressure plasma treatment of ready-to-eat meat: Inactivation of *Listeria innocua* and changes in product quality. *Food Microbiology*, 30, 233-238. DOI:10.1016/j.fm.2011.12.018.
- Selcuk, M., Oksuz, L., Basaran, P. (2008). Decontamination of grains and legumes infected with *Aspergillus* spp. and *Penicillium* spp. by cold plasma treatment. *Bioresource Technology*, 99, 5104-5109. DOI:10.1016/j.biortech.2007.09.076.
- Song, H.P., Kim, B., Choe, J.H., Jung, S., Moon, S.Y., Choe, W., Jo, C. (2009). Evaluation of atmospheric pressure plasma to improve the safety of sliced cheese and ham inoculated by 3-strain cocktail *Listeria monocytogenes*. *Food Microbiology*, 26, 432-436. DOI:10.1016/j.fm.2009.02.010.
- Strus, M. (1997). Mechanizmy działania czynników fizycznych na drobnoustroje. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 48, 236-268.
- Stryczewska, H.D. (2011). Technologie zimnej plazmy. Wytwarzanie, modelowanie, zastosowania. *Elektryka*, 217, 41-61.
- Szałatkiewicz, J. (2010). Zastosowanie plazmy w technice – aktualne tendencje. *Pomiary Automatyka Robotyka*, 2, 17-20.
- Tanarro, I., Herrero, V.J., Carrasco, E., Jiménez-Redondo, M. (2011). Cold plasma chemistry and diagnostics, *Vacuum*, 85, 1120-1124. DOI:10.1016/j.vacuum.2010.12.027.
- Wan, J., Coventry, J., Swiergon, P., Sanguansri, P., Versteeg, C. (2009). Advanced in innovative processing technologies for microbial inactivation and enhancement of food safety – pulsed electric field and low-temperature plasma. *Trends in Food Science and Technology*, 20, 414-124. DOI: doi:10.1016/j.tifs.2009.01.050.

Katarzyna Skryplonek

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Zakład Technologii Mleczarskiej i Przechowywania Żywności
ul. Papieża Pawła VI 3, 71-459 Szczecin
e-mail: katarzyna.skryplonek@zut.edu.pl