

Zastosowanie techniki zimnej plazmy jako nowoczesna technologia zabezpieczania surowców żywnościowych

Krzysztof Kryża, Grzegorz Szczepanik

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa, Zakład Technologii Mleczarskiej i Przechowalnictwa Żywności, Pracownia Przechowalnictwa Żywności
<http://www.chlodnictwo.zut.edu.pl>; e-mail: krzysztof.kryza@zut.edu.pl

Wprowadzenie określenia plazmy przypisuje się amerykańskiemu fizykochemikowi, nobliście Irvingowi Langmurowi w 1928 roku. Według jednej z teorii w stanie plazmy znajduje się ponad 99% materii tej części Wszechświata, która znajduje się w obszarze dostępnym dla ludzkiej obserwacji [2, 4, 1]. Plazma jest nazywana czwartym stanem skupienia [6] w tym, stanowi materię przypominającą gaz, złożona zarówno z cząstek naładowanych elektrycznie, jak i obojętnych [2, 4, 1], elektronów i jonów dodatnich, często spotykanych w kosmosie.

Powstawanie plazmy można prosto przedstawić na przykładzie wody. Jako lód, woda jest ciałem stałym. Po dostarczeniu energii cieplnej, ciało stałe zamienia się w ciecz. Dalsze ogrzewanie powoduje przejście w stan gazu. Gdyby dostarczyć jeszcze więcej energii, atomy gazu ulegną jonizacji. W plazmie atomy, względnie jony poruszają się chaotycznie we wszystkich kierunkach i podlegają wzajemnym oddziaływaniom. Plazma jest gazem zjonizowanym częściowo lub całkowicie. Tzn. przynajmniej część atomów posiada wolne elektrony. Obecność wolnych elektronów pozwala przewodzić prąd. Przewodność indukuje inne, szczególne właściwości [6]. Mimo, że plazma zawiera swobodne cząstki naładowane, to w skali makroskopowej jest elektrycznie obojętna.

Zimna plazma powstaje przy odpowiednio niskich temperaturach i gęstościach, w warunkach ziemskich (na przykład podczas wyładowań atmosferycznych) i w zbudowanych przez człowieka urządzeniach. W jej skład, wchodzić mogą atomy i ich jony, a także cząsteczki (zarówno obojętne, jak i zjonizowane) [2, 4, 1, 3]. Ponadto można zobrazować ten stan materii w taki sposób następujący, przemiana ciała stałego po dostarczeniu energii cieplnej, ciało stałe zamienia się w ciecz. Dalsze ogrzewanie powoduje przejście w stan gazu. W przypadku dostarczenia jeszcze większej ilości energii, atomy gazu ulegną jonizacji. W plazmie atomy, względnie jony poruszają się chaotycznie we wszystkich kierunkach i podlegają wzajemnym oddziaływaniom. Plazma jest gazem zjonizowanym częściowo lub całkowicie, w tym przynajmniej część atomów posiada wolne elektrony. Obecność wolnych elektronów pozwala przewodzić prąd. Przewodność indukuje inne, szczególne właściwości [6].

Spośród urządzeń do zastosowania zimnej plazmy, w zależności od pojemności komory wyróżnia się laboratoryjne i małoseryjne o pojemności od 2 do około 24 litrów, w tym produkcyjne od 34 do około 13000 litrów. Podczas sterowania procesem obróbki plazmowej uwzględnia się między innymi, takie parametry, jak czas obróbki, moc, rodzaj gazu, ciśnienie [5]. Spośród form sterowania urządzeń plazmowych niskotemperaturowych wyróżnia się ręczne, półautomatyczne i całkowicie automatyczne z wykorzystaniem komputera PC z systemem operacyjnym np. Windows. Przy czym uwzględnia się regulację parametrów procesowych (np. ciśnienie rzeczywiste, rzeczywiste przepływy gazów, moc generatora) i monitorowanie ich, zapis parametrów oraz dokumentacja partii produkcyjnych i operatorów [5].

Uwzględniając różne formy rozwiązań konstrukcyjnych wyróżnić można następujące nośniki dla produktów, przeznaczonych do poddania działaniu zimnej plazmy. Wyróżnić należy urządzenie wielopoziomowe, określane mianem stelażu półkowego, w wariacie

którym obrabiany materiał może być wprowadzany na wielu poziomach. Umożliwia to optymalne wykorzystanie urządzenia. Kolejnym rozwiązaniem konstrukcyjnym jest urządzenie z bębnum obrotowym, w którym może być wykonywana obróbka plazmowa materiałów sypkich. Obracanie w trakcie obróbki plazmowej gwarantuje równomierną obróbkę całej powierzchni materiału. Zastosowanie obu rozwiązań konstrukcyjnych, zarówno stelażu jak i bębna obrotowego umożliwi czyszczenie, aktywowanie, wytrawianie i powlekanie.

W przypadku branży opakowaniowej dla żywności uwzględnia się możliwość rozwiązania konstrukcyjnego z urządzeniem do obróbki folii. Przy obróbce folii kompletna rolka folii jest wprowadzana do komory. System przewijania przesuw folie obok elektrody, gdzie jest ona obrabiana plazmowo. Obrabiana folia jest zwijana za pomocą mechanizmu obrotowego i następnie wyjmowana po zakończeniu procesu [5]. Podczas czyszczenia plazmowego powierzchnia materiału organicznego jest czyszczona fizycznie, poprzez oddziaływanie jonami, a także zależnie od rodzaju gazu, przez reakcje chemiczne. Zanieczyszczenia są przetwarzane do fazy gazowej i odsysane. Natomiast aktywowanie plazmowe, które może mieć zastosowanie w przypadku modyfikacji powierzchni nowych materiałów opakowaniowych polega na tym, że powierzchnia materiału jest obrabiana plazmowo np. tlenem. Powstają wówczas punkty rodnikowe o dobrej przyczepności (co jest niezbędne przed wykonaniem nadruków, lakierowaniem, klejeniem elementów).

Przy procesie strukturyzacji materiału, kształtowaniu dobrej przyczepności materiałów towarzyszących przy produkcji materiałów opakowaniowych, zastosowanie może mieć wytrawianie powierzchni takiego materiału. Powierzchnia jest wytrawiana reaktywnym gazem procesowym. Materiał jest zdejmowany, przetwarzany do fazy gazowej i odsysany. Powodować to może zwiększenie powierzchni, a zarazem nadawać bardzo dobrą charakterystykę zwilżania [5]. Proces plazmowej modyfikacji powierzchni może odbywać się na różnych materiałach organicznych, nadając im cechy hydrofobowe, hydrofilowe, odporność na zewnętrzne działania mechaniczne [5], nie wyklucza się kształtowanie profilu powierzchniowych właściwości teksturalnych materiałów organicznych. Ponadto za pomocą technologii plazmowej można wykonywać powłoki barierowe, odporne na zewnętrzne działania mechaniczne, w tym powłoki hydrofobowe i hydrofilowe [5].

Proces powlekania stanowi ogólne określenie procesów, w których substancja jest nakładana na powierzchnię, tworząc na niej powłokę o właściwościach ochronnych, dekoracyjnych lub innych, zmienionych w stosunku do stanu wyjściowego. Uszlachetnianiem powierzchni, zaś stanowią metody nadawania powierzchni materiałów stałych cech, których te materiały same w sobie nie mają [5].

Technika zimnej plazmy wykazuje szerokie wykorzystanie w wielu obszarach badań przemysłowych dla materiałów organicznych i medycynie, wykorzystując promieniowanie ultrafioletowe / promieniowanie elektromagnetyczne o częstotliwości wyższej niż częstotliwość promieniowania optycznego. Długość fal promieniowania UV mieści się w zakresie 4-400nm. Pobudzone cząsteczki w plazmie emitują obok promieniowania optycznego, także promieniowanie UV, które może być istotnym czynnikiem wpływającym na aktywujące lub czyszczące działania plazmy, zwłaszcza w obróbce materiałów organicznych. Do delikatnego czyszczenia powierzchni elementów materiałów organicznych wykorzystywana jest plazma niskociśnieniowa. Umożliwia ona uzyskanie temperatury procesu poniżej 100°C, co jest z punktu widzenia zastosowania do zabezpieczania surowców żywnościowych bardzo korzystne. Znaczna część atomów lub cząsteczek ulega w plazmie rozkładowi. W próżni tylko elektrony są przyspieszane i podgrzewane przez promieniowanie elektromagnetyczne wielkiej częstotliwości. Wszystkie inne cząsteczki (jony, atomy) pozostają zimne tak, więc temperatura plazmy osiąga tylko 40-50°C. Czyszczenie powierzchni niskociśnieniowych w urządzeniach plazmowych odbywa się przy podciśnieniu

w zakresie od 0,1 do 2mbar. Oprócz tlenu, jako gaz procesowy stosowany może być argon, hel, azot, wodór i inne.

Praca z zimną plazmą wiąże się z bezpieczeństwem chemicznym i toksykologicznym operatorów. Dzięki pracy w próżni przepływ gazu procesowego jest bardzo mały. W konsekwencji bardzo małe są także emisje. Układ pomp jest płukany w czasie pracy. W ten sposób palne gazy są rozcieńczane poniżej granicy wybuchowości i tym samym są niepalne. W razie stosowania gazów procesowych toksycznych lub zawierających fluor, stosowane są dodatkowe filtry gazów odlotowych [5]. Analizując zagadnienie bezpieczeństwa ważne jest czy w trakcie obróbki plazmowej powstaje szkodliwe dla zdrowia promieniowanie? Otóż, promieniowanie powstające wewnątrz komory plazmowej jest pochłaniane i nie jest emitowane do pomieszczenia. Nie występuje zagrożenie tego rodzaju [5]. Zasadę procesu plazmowego przedstawić można w sposób, otóż za pomocą pompy w komorze wytwarzana jest próżnia, po osiągnięciu ciśnienia ok. 0,1 mbar wprowadzany jest gaz procesowy i zapalana plazma, wskutek czego obrabiany materiał znajduje się w kontakcie z plazmą. Świeży gaz procesowy jest ciągle doprowadzany, a zużyty odsysany. Po zakończeniu obróbki, która trwa zazwyczaj od 1 do 30 minut, komora jest napowietrzana a obrabiony plazmowo materiał wyjmowany.

Zimna plazma działająca zabójczo dla bakterii, wirusów i grzybów, wykorzystywana jest od pewnego czasu do dezynfekcji narzędzi chirurgicznych. Pod wpływem plazmy pomiędzy tlenem, azotem i parą wodną zachodzą reakcje, w których powstają substancje o silnym działaniu dezynfekcyjnym. W ciągu 12 sekund liczebność mikroorganizmów na potraktowanej plazmą powierzchni rąk spada milion razy. Tymczasem porządne chirurgiczne mycie rąk przed operacją trwa kilka minut. Specjaliści twierdzą, że za pomocą plazmy można przyspieszać gojenie ran, leczyć dziąsła, a nawet minimalizować przykry zapach ciała. Mechanizmy działania zimnej plazmy stwarzają możliwości zastosowania tej techniki również w zakresie nowych technologii utrwalania / zabezpieczania żywności, kształtowania jakości biofizykochemicznej, w tym bezpieczeństwa zdrowotnego produktów żywnościowych. Cynthia Stewart, Ph.D. cyt. „Technologia zimnej plazmy, jako technika prewencyjna zmian jakościowych i zepsucia się żywności łatwo psującej się, dezaktywuje powierzchnię produktu bez niszczenia cech organoleptycznych. Pomimo tych badań przeprowadzonych w niewielkim zakresie, technologia zimnej plazmy wymaga kontynuacji dalszych badań oraz ich rozwijania w aplikacyjnym zastosowaniu w praktyce, w tym optymalizowanie parametrów technicznych tego procesu dla różnych grup towarów żywnościowych stanowiący zróżnicowany, pod względem trwałości, materiał biologiczny” (Cynthia Stewart, National Center for Food Safety and Technology (NCFST), Illinois Institute of Technology, Summit Argo, IL), co uzasadnia, że technika zimnej plazmy stanowi alternatywę dla systemów konserwacyjnych żywności w przyszłości.

Technikę zimnej plazmy określać można jako perspektywiczny i nowoczesny sposób sanityzacji żywności, w tym nie termicznej sterylizacji surowców żywnościowych ważnej dla rozwoju skuteczności badań w zakresie inżynierii bezpieczeństwa zdrowotnego żywności świeżej, nie przetworzonej lub częściowo-przetworzonej, w tym również rozwijającego się segmentu novel food, convenience food, jak również żywności specjalnego przeznaczenia np. do celów wojskowych, marynarzy, i innych grup wybranych konsumentów rynku cywilnego. Segmentem komercjalizacji badań jest producent żywności świeżej, nie przetworzonej lub częściowo-przetworzonej, w tym mięsa, ryb i przetworów rybnych i innej żywności łatwo psującej się, żywności wygodnej (np. samochodowa, do jedzenia w biegu – on the go, poor-time, rich-money generation), projektowanej żywności (innowacyjna żywność prozdrowotna - anti obesity food, mood food), dań gotowych lub suplementy diety.

W sektorze produkcji żywności w Polsce i Unii Europejskiej i rynku światowym nie ma przystosowanych urządzeń do materiału żywnościowego stanowiących technologię do

utrwalania żywności z zastosowaniem techniki zimnej plazmy. W Polsce takich badań w tym zakresie nie prowadzi się, zaś w świecie występują nieliczne dane z piśmiennictwa, co jest bardzo obiecujące finansowo jako transfer wiedzy i komercjalizacja wyników badań dla produkcji żywności, suplementów diety oraz centrów badawczych.

Technologia utrwalania materii organicznej, w tym żywności za pomocą zimnej plazmy jest technologią ekologiczną. Docelowo materia organiczna obejmuje oprócz żywności również farmaceutyki, suplementy diety i inne półprodukty biotechnologiczne, które wymagają utrwalania celem utrzymywania funkcjonalnych właściwości. Materia organiczna, jaką jest żywność nieprzetworzona (mięso, ryby, owoce i warzywa) - rynek producentów żywności świeżej i nieprzetworzonej lub niskoprzetworzonej / przemysł spożywczy i gastronomiczny, w tym catering. Materię organiczną również stanowią suplementy diety, farmaceutyki, i inne produkty biotechnologiczne (rynek biotechnologiczny dla przemysłu spożywczego, fermentacyjnego, wybrane działy z przemysłu farmaceutycznego). Obecnie potencjał ekonomiczny rynku jest interesujący dla technologii ekologicznych, których realizacja ma uzasadnienie.

Plazmy techniczne są gazami zjonizowanymi tylko częściowo. Temperatura jąder atomowych jest niska, stąd nazwa plazmy niskotemperaturowe, podczas gdy elektrony pozostają bardzo reaktywne. Z tego powodu plazmy techniczne są niezastąpionym narzędziem dla wielu gałęzi przemysłu [6]. Plazmy niskociśnieniowe możemy wytworzyć sztucznie, w komorach próżniowych, poddając gazy działaniu pola magnetycznego o wysokiej częstotliwości. Następujące wyładowanie powoduje jonizację gazu, z jednoczesnym powstaniem wolnych rodników i promieniowania ultrafioletowego. Powstający w ten sposób wysokoreaktywny gaz wchodzi w reakcję z powierzchnią materiału podlegającego obróbce [6]. Wolne elektrony czynią plazmę szczególnie reaktywną. Ta właściwość pozwala modyfikować powierzchnie materiałów różnorodnie, w trudno dostępnych miejscach. Wiele powierzchni może być uszlachetnionych wyłącznie za pomocą plazmy. Plazma pozwala nadawać powierzchniom niespotykane dotąd właściwości, a tradycyjne procesy kształtować racjonalniej i przyjaźnie dla środowiska. Uszlachetnienie warstwy wierzchniej wydłuża czas użytkowania [6]. Plazmowa aktywacja poprawia właściwości powierzchniowe, w tym przyczepność lakierów, pokryć, ułatwiają nadrukowywanie, w przypadku również opakowań [6].

Metoda obróbki powierzchni materiałów organicznych z zastosowaniem generatora zimnej plazmy, w tym za pomocą wyładowań w celu zmiany ich właściwości lub struktury jest metodą bardzo efektywną. Zmianę cech materiału wyjściowego powoduje wpływ elektronów, jonów, wolnych atomów i rodników. Molekuły warstwy powierzchniowej poddawane są działaniu promieniowania ultrafioletowego i rentgenowskiego emitowanego podczas wyładowania katodowego. W reaktorach plazmowych wykorzystywane są wyładowania koronowe, wyładowania na warstwie elektrycznej i próżniowe. Zastosowana bariera przestrzenna zapewnia odpowiednią równomierność oddziaływania na obrabianą powierzchnię [2, 4, 1]. Plazma niskotemperaturowa w sektorze spożywczym może wykazywać zastosowanie do zabezpieczania surowców żywnościowych, jednym z mechanizmów oddziaływania utrwalającego jest działanie przeciwbakteryjne, w szczególności w zastosowaniu do surowców świeżych, w tym nieprzetworzonych lub niskoprzetworzonych, jak owoce, warzywa i inne produkty, o delikatnych na oddziaływanie mechaniczne, powierzchniach [7, 14, 12, 13, 11, 8, 10, 9]. Ponadto według McGinnis (2008) stwierdzono oddziaływanie zimnej plazmy względem *Salmonella*, *Listeria* i *Escherichia coli* O157:H7 w wybranej świeżej żywności, wykazując efekt redukujący aktywność analizowanych mikroorganizmów.

Innym przykładem możliwości wykorzystania zimnej plazmy w sektorze spożywczym jest modyfikacja powierzchniowa opakowań [6], co może mieć przełożenie na

przechowalniczą jakość pakowanych produktów. Według doniesień [6] modyfikacja powierzchni butelki z polietylenu (PET) za pomocą plazmy acetylenowej przez pokrycie węglem amorficznym od wewnątrz może obniżyć wnikanie tlenu do piwa 30-krotnie a uchodzenie z piwa CO₂ siedmiokrotnie. Naniesienie cienkiej warstwy krzemu od zewnątrz może polepszać izolację gazową 10.000 razy. Tak przygotowana butelka z PET-u może zastąpić ciężką i tłukącą się butelkę szklaną. Efekt, w tym oszczędność paliwa przy transporcie, a tym samym spadek kosztów i zanieczyszczenia środowiska.

Ponadto szacuje się zastosowanie niskotemperaturowej sterylizacji materiału biologicznego [6], w tym zawierają się surowce żywnościowe, szczególnie wrażliwe na temperaturę, z udziałem takich składników łatwo podatnych na zmiany, jak białka, enzymy, tłuszcze, co wymaga szczególnych warunków. Wchodzące w skład enzymy, inne składniki białkowe, uległy by uszkodzeniu podczas tradycyjnej sterylizacji za pomocą pary wodnej czy wysokiej temperatury.

Określa się, że sterylizacja plazmowa oprócz wysokiej skuteczności jest określana również jako nieszkodliwa dla środowiska [6]. Stwierdza się, możliwość wprowadzenia za pomocą plazmy odpowiednich grup funkcyjnych włóknom, w tym właściwości wodo- i olejoodporne, oporność na substancje chemiczne, jednocześnie zastępując szkodliwe dla środowiska metody chemiczne [6]. Spośród głównych dziedzin stosowania techniki plazmy niskotemperaturowej to głównie wstępna obróbka i powlekanie różnego rodzaju materiału, w tym organicznego. Ponadto technologia plazmy znajduje zastosowanie w wielu branżach, odkrywa wciąż nowe pola i zastosowania, w tym obróbki powierzchniowej, źródeł promieniowania oraz światła, technologii oczyszczania włącznie ze sterylizacją, nowych materiałów, mikro- oraz nanostruktur [6], co również czyni perspektywiczne możliwości dla przetwórstwa spożywczego, w tym rozwoju technologii zabezpieczania żywności, jako materiału organicznego, łatwo ulegającemu psuciu się, w zakresie nietermicznej konserwacji oraz przedłużania trwałości przechowalniczej i biologicznej.

Możliwości zastosowań plazmy nie zostały do tej pory w pełni wykorzystane. Funkcjonalizacja materiałów o przedłużonej żywotności, materiały specjalne wytyczają dziś nowe kierunki rozwoju. Technologia plazmowa stwarza możliwość rozwijania nowych technologii i optymalizacji już istniejących [6].

Literatura

- [1] Celiński Z. Podstawy fizyki plazmy w zastosowaniach technicznych. 1974, WNT, Warszawa.
- [2] Frank-Kamieniecki D.A. Plazma - czwarty stan materii. 1963, PWN, Warszawa.
- [3] Kacprzyk R., Czapka T. Układ wyładowczy z jonizacją wsteczną. Przegląd elektrotechniczny. 2010, 8.
- [4] Kordus A. Plazma - właściwości i zastosowanie w technice. 1985, Warszawa.
- [5] Materiały firmy Electronic Diener - Plasma, Surface, Technology. Ebhausen. Deutschland.
- [6] Materiały Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP Greifswald).
- [7] McGinnis L. Food safety developments are in the air. J. Food Protection. <http://www.ars.usda.gov/is/pr/2008/080722.htm>, 2008, 6.
- [8] Morris A.D., McCombs G.B., Akan T., Hynes W., Laroussi M., Tolle S.L. Cold plasma technology: bactericidal effects on *geobacillus stearothermophilus* and *bacillus cereus* microorganisms. J. Dental Hygiene, 2009.
- [9] Niemira B.A. Cold Plasma Research and Development at the USDA Eastern Regional Research Center. IFT Nonthermal Processing Division Newsletter. http://www.ars.usda.gov/research/projects/projects.htm?ACCN_NO=409114., 2010.
- [10] Niemira B.A. Cold plasma-a non-thermal processing technology to inactivate human pathogens on foods [abstract]. International Citrus and Beverage Conference. Clearwater,FL.p.1. http://www.ars.usda.gov/research/publications/publications.htm?SEQ_NO_115=254386, 2010a.
- [11] Niemira B.A., Sites J.E. 2008. Cold Plasma Inactivates *Salmonella Stanley* and *Escherichia coli* O157:H7 Inoculated on Golden Delicious Apples. Journal of Food Protection. 71(7):1357-1365.

- [12] Perni S., Shama G., Kong M.G. Model Food Surface Fruit Tissues. Plasma Science, 2007. ICOPS 2007. IEEE 34th International Conference.
- [13] Perni S, Liu D.W, Shama G, Kong M.G. cold atmospheric plasma decontamination of the pericarps of fruit. J. Food Prot. 2008, 71 (2): 302-308.
- [14] Yongmin Ku, C. Brickman, K. Tosh, K. Kelly-Wintenberg, T.C. Montie, P. Tsai, L. Wadsworth, J. Reece Roth. Sterilization of Materials with a One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma. Plasma Applications and Plasma Technology. Plasma & Food-borne Pathogens: New Sterilization Technique For Medical & Food Industrial Processes. "98th General Meeting of the American Society for Microbiology. May 17-21, 1998, Atlanta, Georgia.