



UNIWERSYTET MORSKI W GDYNI

WYDZIAŁ PRZEDSIĘBIORCZOŚCI I TOWAROZNAWSTWA

mgr inż. Agnieszka Leszczuk-Piankowska

**OCENA WPŁYWU WYBRANYCH CZYNNIKÓW
TECHNICZNO - TECHNOLOGICZNYCH NA PARAMETRY PROCESU CIEPLNEJ
STERYLIZACJI KONSERW RYBNYCH**

Pracę wykonano w:

Katedrze Towaroznawstwa i Zarządzania
Jakością

na Wydziale Przedsiębiorczości i
Towaroznawstwa

Rozprawa doktorska

napisana pod kierunkiem

Prof. dr hab. inż.

Piotr J. Bykowskiego

Gdynia 2019

Podziękowania

*Składam serdeczne podziękowania dla dr inż. Bogusława Pawlikowskiego
za wsparcie zarówno te merytoryczne jak i osobiste w pisaniu niniejszej pracy.*

SPIS TREŚCI

1. Wstęp.....	5
2. Sterylizacja w świetle piśmiennictwa	6
2.1. Historia procesów cieplnego utrwalania żywności.....	6
2.2. Procesy cieplne	7
2.3. Literaturowy przegląd podstawowych pojęć oraz wymagań prawnych dotyczących procesu obróbki cieplnej.....	10
2.3.1. Definicje pojęć „konserwa” i „sterylizacja cieplna”	10
2.3.2. Sytuacja prawna i normalizacyjna w zakresie wymagań dla procesu obróbki cieplnej	12
2.3. Mikrobiologia żywności konserwowanej	15
2.4.1. Wartość sterylizacyjna F_0	18
2.4.2. Podział żywności ze względu na wartość pH.....	21
2.4.3. Aktywność wodna a_w	22
2.4.4. <i>Clostridium botulinum</i>	23
2.4.5. Konserwy rybne w systemie RASFF	26
2.5. Wpływ procesu sterylizacji cieplnej na jakość organoleptyczną i wartość odżywczą konserw rybnych.....	27
2.6. Sterylizacja cieplna konserw rybnych w warunkach przemysłowych.....	29
2.6.1. Autoklawy stosowane w przemysłowej produkcji konserw rybnych	30
3. Cel pracy i hipotezy badań	38
4. Część doświadczalna.....	40
4.1. Materiał i metody.....	40
4.1.1. Stosowany do badań autoklaw przemysłowy	40
4.1.2. Materiał badawczy.....	43
4.2. Metodyka badań.....	43
4.2.1. Aparatura pomiarowa	43
4.2.2. Procedura badawcza	46
4.2.3. Testy dystrybucji temperatury (TDT).....	47
4.2.4. Testy penetracji ciepła (HPT).....	48
4.2.5. Metodyka prowadzenia badań procesów sterylizacji cieplnej konserw	49

4.2.6.	Metody statystyczne	50
4.3.	Omówienie wyników badań	51
4.3.1.	Testy dystrybucji temperatury (TDT).....	51
4.3.2.	Testy penetracji ciepła (HPT).....	58
4.3.3.	Wpływ metody załadunku konserw rybnych do koszy sterylizacyjnych na wartość sterylizacyjną F_0	64
4.3.4.	Wpływ temperatury początkowej produktu i jego lokalizacji w koszu sterylizacyjnym na wartość sterylizacyjną F_0	68
4.3.5.	Wpływ rodzaju zalewy na wartość sterylizacyjną F_0 konserw rybnych	73
4.3.6.	Wpływ metody załadunku konserw do koszy sterylizacyjnych na koszt procesu sterylizacji	76
5.	WNIOSKI.....	80
	SPIS LITERATURY	82
	SPIS TABEL	88
	SPIS RYSUNKÓW	89
	ZAŁĄCZNIKI.....	91
	STRESZCZENIE PRACY W JĘZYKU POLSKIM.....	120
	STRESZCZENIE PRACY W JĘZYKU ANGIELSKIM	122

1. Wstęp

Przetwórstwo rybne w Polsce i wielkość jego produkcji są powiązane m.in. ze stanem floty rybackiej i dostępnymi zasobami Morza Bałtyckiego, oraz w coraz większym stopniu z wielkością dostaw surowców rybnych pochodzących z importu. W strukturze produkcji przetworów rybnych konserwy stanowią 13,9 % tj. 62 056 ton, według stanu na rok 2016. Według danych IERiGŻ przeciętne roczne spożycie ryb i produktów rybnych w Polsce wynosiło w 2016 r. 12,9 kg na 1 mieszkańca [Bykowski P.J., 2017; Hryszko K., 2017].

Inwestycje poczynione w latach 1990-2014 znacząco usprawniły technologię produkcji konserw rybnych oraz unowocześniły infrastrukturę techniczno-technologiczną w krajowych konserwiarniach. Dokonano wymiany m.in. urządzeń zamykających konserwy oraz zastąpiono drogie w eksploatacji autoklawy wodno-zanurzeniowe autoklawami wodno-zroszeniowo-kaskadowymi [Bykowski P.J., 2017].

Dokonane inwestycje oraz nowe usprawnienia w infrastrukturze maszyn i urządzeń wymagały jednocześnie wprowadzenia gruntownych zmian w zasadach prowadzenia procesów sterylizacji w nowoczesnych autoklawach. Według Sikorskiego [2004] podstawowym problemem w technologii produkcji konserw rybnych było stosowanie nadmiarowych parametrów procesów sterylizacji, zalecanych przez branżowe instrukcje z lat 80. XX wieku [Sikorski Z., 2004].

Proces sterylizacji cieplnej to jedna z wielu metod utrwalania żywności w hermetycznie zamkniętym opakowaniu. Celem procesu sterylizacji jest przedłużenie trwałości produktu oraz nadanie jemu przydatności konsumpcyjnej. Niezwykle istotne jest, aby procesy sterylizacji prowadzone były zgodnie z przyjętymi założeniami czasu, temperatury i ciśnienia ustalonymi w wyniku badań instrumentalnych. Badania takie są bardzo czasochłonne, wymagają specjalistycznej aparatury oraz wszechstronnej wiedzy i kompetencji ze strony technologów nadzorujących bezpieczeństwo tego procesu.

W pracy zamieszczone zostały wyniki badań i analiz, jakie dokonywałam w ramach kontroli i optymalizacji procesów sterylizacji cieplnej konserw rybnych w kilku zakładach przetwórstwa rybnego.

2. Sterylizacja w świetle piśmiennictwa

2.1. Historia procesów cieplnego utrwalania żywności

Twórcą metody utrwalania żywności za pomocą ciepła był francuski cukiernik Nicholas Appert. W 1795 roku rząd Francji zaofiarował nagrodę pieniężną w wysokości 12 tysięcy franków dla wynalazcy nowej metody utrwalania żywności. Francja w latach 90. XVIII wieku prowadziła wojny z wieloma europejskimi państwami, a żołnierze francuscy byli dziesiątkowani z powodu niedożywienia i braków żywności. Odkrycie w 1809 roku przez Nicholasa Apperta metody termicznego utrwalania żywności okazało się przełomowym wydarzeniem w tamtych czasach. Za swoje odkrycie Appert otrzymał nagrodę a w 1810 roku opublikował pierwszą książkę na temat utrwalania żywności, która w 1811 roku została przetłumaczona na język angielski: „Art of Conserving all kinds of Animal and Vegetable Matter for Several Years” (tłumaczenie własne: „Sztuka konserwowania wszystkich rodzajów materiałów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego na wiele lat”. Appert opracował doświadczalnie procedury utrwalania termicznego około 50 różnych rodzajów żywności. Doświadczenie polegało na tym, że żywność umieszczona w butelce z szerokim otworem, szczelnie zamknięta korkiem, była ogrzewana we wrzącej wodzie. Appert wiedział, że zablokowanie dostępu powietrza do wnętrza opakowania z żywnością jest niezbędne, ale nie wiedział, dlaczego jego metoda jest skuteczna i zapobiega procesowi psucia się żywności [Ziemia Z., 1993; Downing D., 1996; Kołodziejcki W. i Pawlikowski B., 2005; Adams M. i Moss M., 2008].

Dopiero po ponad 50 latach w 1864 roku Louis Pasteur udowodnił, że za procesy fermentacji i rozkładu żywności odpowiadają mikroorganizmy. Odkrycie to stało się podstawą do dalszych badań i rozwoju procesów termicznego utrwalania żywności. XIX wiek to badania kolejnych naukowców (Prescott, Underwood, Russell i Bargow), które wykazały związek między obecnością bakterii termofilnych a psuciem się konserwowanych warzyw. Kolejne badania w latach 1910-1920 to odkrycie podstawowych właściwości biologicznych i toksykologicznych beztlenowej bakterii *Clostridium botulinum*. W początkowych latach XX wieku Bigelow i Esty opracowali podstawy teorii i dokonali klasyfikacji przetrwalników bakterii według ich wrażliwości na odczyn pH oraz stopień odporności na ciepło. Wyniki prac Bigelow’a i Esty’ego dały podstawy do klasyfikacji żywności konserwowanej na dwie grupy: żywność kwaśna (ang. acid food) i żywność niskokwaśna (ang. low acid food). Taki sposób podziału żywności w zależności od wartości pH jest współcześnie stosowany w regulacjach

prawnych, co zostanie omówione w dalszej części pracy [Downing D., 1996; Adams M. i Moss M., 2008].

W 1920 roku Bigelow i Ball opracowali pierwszą opartą na badaniach naukowych metodę wyliczenia minimalnej wartości bezpieczeństwa mikrobiologicznego procesu sterylizacji. Kontynuując pracę w 1923 roku Colin Ball zaproponował pierwszą matematyczną metodę pozwalającą na obliczanie skuteczności procesów cieplnych. Kolejne lata to dalsze doskonalenie przez Stumbo, Hayakawa, Olson, Pflug i innych naukowców metod matematycznych służących ocenie bezpieczeństwa procesów cieplnych. W 1957 roku Ball i Olson opublikowali książkę uważaną do dziś za podstawowe dzieło dotyczące procesów cieplnych pt. „Sterilization in food technology” („Sterylizacja w technologii żywności”). Warte podkreślenia jest to, że metoda graficzna (ang. Graphic Method), opracowana przez Bigelowa i Balla, oraz metoda formuły (ang. Formula Method), opracowana przez Balla, pomimo pewnych ograniczeń i modyfikacji, stanowią nadal podstawy obliczania bezpieczeństwa procesów cieplnych w przemyśle konserwiarskim [Downing D., 1996; Kołodziejcki W. i Pawlikowski B., 2005; Adams M. i Moss M., 2008].

2.2. Procesy cieplne

Procesy cieplne związane z wymianą ciepła podzielić można na trzy główne grupy: (1) wymagające dostarczenia ciepła (np. pasteryzacja, sterylizacja), (2) odbierające ciepło (np. chłodzenie, mrożenie), (3) mieszane, które jednocześnie wymagają wymiany ciepła i wody (np. suszenie, pieczenie). Czynnikiem przenoszącym ciepło mogą być np.: woda lub para wodna, gorące powietrze, gorący tłuszcz lub syrop cukrowy, energia promieniowania (mikrofale, promieniowanie podczerwone, promieniowanie jonizujące) [Pijanowski E. i in., 1997; Dłużewski M. i Dłużewska A., 2001; Whitepaper Thermal Processing ..., 2014]:

Głównym celem procesów obróbki cieplnej żywności jest: (1) redukcja lub zahamowanie aktywności mikroorganizmów, a przez to (2) obniżenie lub zahamowanie aktywności enzymów, (3) wywołanie fizycznych lub chemicznych zmian w żywności, by osiągnąć założone cele przetwórcze. Np. w trakcie pieczenia ciasta dochodzi do zmiany struktury i funkcji skrobi oraz utworzenia puszystej struktury; inny przykład to denaturacja białka podczas gotowania tak, aby wytworzyć żywność przyswajalną przez organizm ludzki. Poniżej wskazano podstawowe procesy cieplne stosowane w produkcji żywności [Pijanowski E. i in., 1997; Dłużewski M. i Dłużewska A., 2001; Fryer P. i in., 2004; Sikorski Z., 2004; Simpson R., 2008; Whitepaper Thermal Processing ..., 2014]:

1. Gotowanie – proces ten stosowany jest głównie w gospodarstwach domowych, ale nie tylko. Może on przybierać różne formy np. gotowania w wodzie lub wodnych zalewach, pieczenia, prażenia, smażenia, duszenia itp. Każda z tych metod ma wspólną cechę, a mianowicie wykorzystuje ciepło, ale z zastosowaniem różnej techniki. Poprzez gotowanie: wydłuża się trwałość danego produktu spożywczego przechowywanego w warunkach chłodniczych, redukuje lub inaktywuje się mikroflorę bakteryjną oraz enzymy, poprawia się i nadaje właściwe, pożądane cechy sensoryczne danej potrawie.
2. Blanszowanie – proces ten stosowany jest głównie w przetwórstwie owoców i warzyw przeznaczonych do dalszych etapów procesu technologicznego np. mrożenia, chłodzenia czy suszenia. Główne zadania blanszowania to (1) inaktywacja enzymów własnych surowca, (2) redukcja powierzchniowego skażenia mikrobiologicznego, (3) zmiana tekstury (zmiękczenie) tkanek roślinnych, (4) usuwanie gazów międzykomórkowych z tkanek roślinnych (szczególnie istotne w procesach produkcji konserw sterylizowanych z wykorzystaniem świeżych warzyw i owoców), (5) w niektórych przypadkach wpływa korzystnie na barwę i teksturę warzyw zawierających chlorofil.
3. Pasteryzacja – to proces pozwalający na wydłużeniu trwałości żywności poprzez jej ogrzewanie do temperatury poniżej 100°C. Stosowany jest on w celu inaktywacji enzymów oraz zniszczenia drobnoustrojów relatywnie wrażliwych na ciepło (np. bakterie nieprzetrwalnikujące, pleśnie i drożdże). Żywność pasteryzowaną w celu zachowania jej bezpieczeństwa zdrowotnego poddaje się często dodatkowym zabiegom przedłużającym jej trwałość poprzez stosowanie różnych metod utrwalania np. przechowywanie w warunkach chłodniczych, pakowanie w atmosferze modyfikowanej, dodatek substancji hamujących rozwój drobnoustrojów (np. sól, benzoosan sodu, kwas cytrynowy). Wyjątek stanowi żywność, która ze względu na to, że sama w sobie zawiera składniki, które hamują rozwój mikroorganizmów po procesie pasteryzacji, nie wymaga przechowywania w warunkach chłodniczych, np. bardzo słodkie dżemy, suszone słodkie owoce, fermentowana żywność typu ogórki kwaszone i kapusta, napoje gazowana, solone mięso i ryby.
4. Podczerwień, mikrofałe – energia promieniowania jest absorbowana przez dany produkt. Przy promieniowaniu podczerwonym energia promieniowania

bezpośrednio zamieniana jest na energię cieplną, a przy promieniowaniu mikrofalowym to mikrofałe powodują drgania cząsteczek wody, które następnie ogrzewają produkt. Mikrofałe stosowane są zarówno w gospodarstwie domowym do szybkiego ogrzania żywności w całej masie, jak i w przemyśle np. w suszeniu sublimacyjnym, pieczeniu i rozmrażaniu żywności, blanszowaniu, pasteryzacji. Promieniowanie podczerwone nie wnika w głąb materiału ogrzewanego, jedynie działa na jego powierzchni. Stąd stosowane jest do polepszania cech sensorycznych żywności np. barwy, smaku, zapachu.

5. Dehydratacja / suszenie – to proces technologiczny, którego celem jest zredukowanie zawartości wody w produkcie przez jej odparowanie. Uzyskuje się dzięki temu żywność o niskiej aktywności wodnej, która hamuje aktywność enzymów oraz mikroflory bakteryjnej. Produkt staje się relatywnie stabilny podczas przechowywania w zamkniętym pojemniku, pełniącym funkcję fizycznej bariery dla wilgoci.
6. Sterylizacja cieplna – to proces wyjałowienia cieplnego, który w przeciwieństwie do pasteryzacji prowadzony jest w temperaturach powyżej 100°C w określonym czasie i ciśnieniu, a zadaniem jego jest zapewnienie sterylności handlowej konserwy. Dawka ciepła musi być na tyle wysoka, aby zapobiec możliwości przeżycia przetrwalników bakterii *Clostridium botulinum*, które są zdolne do rozwoju i wytwarzania w beztlenowych warunkach śmiertelnie niebezpiecznych toksyn zwanych jadem kiełbasianym. Sterylność handlowa jest to stan mikrobiologiczny konserwy, w którym nie jest ona całkowicie jałowa, a proces sterylizacji mogą przetrwać bakterie termofilne, które w normalnych warunkach przechowywania nie mogą spowodować zepsucia konserwy. W praktyce przemysłowej proces sterylizacji cieplnej prowadzony jest w ten sposób, że zamknięty w hermetycznym opakowaniu, np. w puszcze czy słoiku, produkt spożywczy poddawany jest ekspozycji przez określony czas na działanie temperatury rzędu 110 – 121°C w urządzeniu ciśnieniowym zwanym autoklawem. Po sterylizacji cieplnej produkt spożywczy jest niezwłocznie schładzany do temperatury poniżej 30°C i składowany w normalnych warunkach (temperatura otoczenia ok. 18-25°C) przez kilka lat. Procesowi sterylizacji cieplnej oraz produkcji bezpiecznej żywności konserwowanej na przykładzie konserw rybnych poświęcone zostały kolejne rozdziały niniejszej pracy

2.3. Literaturowy przegląd podstawowych pojęć oraz wymagań prawnych dotyczących procesu obróbki cieplnej

2.3.1. Definicje pojęć „konserwa” i „sterylizacja cieplna”

Na podstawie przeglądu aktualnie obowiązującego prawa krajowego, Unii Europejskiej oraz międzynarodowych wytycznych, przedstawione zostały definicje podstawowych pojęć, dotyczących cieplnej sterylizacji żywności.

„Hermetycznie zamknięty pojemnik oznacza pojemnik, który jest zaprojektowany i przeznaczony do ochrony przed zagrożeniami” [Rozp. (WE) nr 852/2004].

„OBRÓBKA CIEPLNA

Poniższe wymogi stosuje się jedynie w odniesieniu do żywności wprowadzanej do obrotu w hermetycznie zamkniętych pojemnikach:

1. każdy proces obróbki cieplnej wykorzystywany w celu przetworzenia produktu nieprzetworzonego lub dalszego przetworzenia produktu przetworzonego ma na celu:

a) podniesienie temperatury każdej obrabianego produktu do danej temperatury na dany okres czasu; oraz

b) zapobieżenie możliwości zanieczyszczenia produktu podczas procesu;

2. w celu zapewnienia, że prowadzony proces doprowadza do zamierzonych celów, przedsiębiorstwa sektora spożywczego powinny regularnie sprawdzać główne parametry (w szczególności temperaturę, ciśnienie, zamknięcie oraz mikrobiologię), w tym poprzez wykorzystanie urządzeń automatycznych;

3. prowadzony proces powinien spełniać międzynarodowo uznane normy (na przykład, pasteryzacja, ultrawysoka temperatura lub sterylizacja)” [Rozp. (WE) nr 852/2004].

W wytycznych zawartych w Kodeksie Żywnościowym FAO/WHO CAC/RCP 23 pt. „Zalecany międzynarodowy kodeks praktyk higieny w produkcji żywności kwaśniej i niskokwaśnej” w sekcji II kodeksu znajdują się definicje m.in. pojęć: konserwa (ang. canned food), hermetycznie zamknięty pojemnik (ang. hermetically sealed containers), sterylność handlowa cieplnie utrwalanej żywności (ang. commercial sterility of thermally processed food) [Recommended (...), 1993]:

„Konserwa oznacza żywność sterylną handlowo w hermetycznie zamkniętym opakowaniu”.

„Hermetycznie zamknięte pojemniki są to opakowania zamknięte w sposób zapewniający ochronę żywności przed wpływem mikroorganizmów w trakcie i po procesie obróbki termicznej”.

Sterylność handlową cieplnie utrwalanej żywności można uzyskać przez zastosowanie wystarczającej dawki ciepła lub ciepła w kombinacji z innymi odpowiednimi czynnikami tak, by otrzymać żywność wolną od mikroorganizmów zdolnych do wzrostu w żywności przechowywanej w normalnych warunkach, w których żywność jest przetrzymywana w trakcie dystrybucji i magazynowania.

Definicje wskazane w Sekcji II - Kodeksu Żywnościowego FAO [Recommended (...), 1993] są praktycznie rzecz ujmując powieleniem definicji z sekcji 113.3 CFR 21 [CFR 21 Part 113 Thermally processed (...), 2016]. To przepisy prawa USA w zakresie żywności konserwowanej termicznie były i są nadal wzorcem na skalę światową i stanowią podstawę merytoryczną oraz praktyczną wszelkich publikacji naukowych i doniesień literaturowych.

Dokonując przeglądu literatury w celu zdefiniowania pojęcia „sterylizacja konserwy” generalnie określa się ją jako proces wyłącznie związany z kwestią bezpieczeństwa mikrobiologicznego. Natomiast w praktyce produkcyjnej przy badaniu procesów cieplnych należy brać pod uwagę nie tylko wymagania bezpieczeństwa zdrowotnego, ale także jakość sensoryczną produktów. Jedyna definicja „sterylizacji konserwy”, która podkreśla znaczenie obu tych elementów procesu jest definicja P.J. Bykowskiego znajdująca się w „Leksykonie nauki o żywności i żywieniu człowieka”. Definicja jest dość obszerna i została poparta przykładami [Bykowski P.J., 2008]

„Sterylizacja konserw (ang. sterilization of can) – poddanie żywności zamkniętej w hermetycznym opakowaniu działaniu ciepła (temp. ponad 100°C) w czasie i w temperaturze ustalonych naukowo jako wystarczające do uzyskania sterylności handlowej, a także odpowiednich cech sensorycznych produktu, np. skruszenie kości. Zasadniczym celem sterylizacji żywności mało kwaśnej (pH > 4.6, np. typowe konserwy rybne) jest zapobieganie możliwości przeżycia procesów sterylizacji przez przetrwalniki bakterii Clostridium botulinum, które są zdolne do rozwoju i wytwarzania śmiertelnych toksyn w beztlenowych warunkach hermetycznie zamkniętych konserw. (...) Skuteczność sterylizacji mierzy się

stopniem zmniejszenia zakażenia początkowego wyrażonym wskaźnikiem skuteczności sterylizacji (F_0).(PJB¹)”

2.3.2. Sytuacja prawna i normalizacyjna w zakresie wymagań dla procesu obróbki cieplnej

Zgodnie z art. 17.1 Rozp. UE 178/2002 „*Podmioty działające na rynku spożywczym i pasz zapewniają, na wszystkich etapach produkcji, przetwarzania i dystrybucji w przedsiębiorstwach będących pod ich kontrolą, zgodność tej żywności lub pasz z wymogami prawa żywnościowego właściwymi dla ich działalności i kontrolowanie przestrzegania tych wymogów*” [Rozp. (WE) nr 178/22002].

Oznacza to, iż każdy podmiot działający w łańcuchu żywnościowym niezależnie od rodzaju prowadzonej działalności (rolnik, pośrednik, importer, producent, hurtownik, sprzedawca itp.) powinien wdrożyć właściwe środki kontroli i nadzoru w tym np. system HACCP i inne właściwe instrumenty, zapewniające zgodność produktu z przepisami prawa żywnościowego. Tym samym artykuł 17.1 zapewnia zwiększoną wspólną odpowiedzialność uczestników łańcucha żywnościowego „od pola do stołu” [Prokop 2014].

Obecnie jedynym aktem prawnym obowiązującym w Polsce i regulującym wymagania dla procesu sterylizacji cieplnej żywności jest Rozporządzenie UE nr 852/2002, które w dwóch miejscach tego dokumentu odnosi się bezpośrednio do wymagań, jakie należy spełnić w zakresie zapewnienia bezpieczeństwa procesu obróbki cieplnej [Rozp. (WE) nr 852/2004]:

- Pierwszy to: Rozdział VII Zaopatrzenie w wodę [pełny cytat]
„W przypadku, gdy stosuje się obróbkę cieplną w odniesieniu do środków spożywczych w hermetycznie zamkniętych pojemnikach, należy zapewnić, aby woda używana do chłodzenia pojemników po obróbce cieplnej nie była źródłem zanieczyszczenia dla środków spożywczych”.

- Drugi to: Rozdział XI Obróbka cieplna, który w pkt. 3 wskazuje, że [pełny cytat]
„prowadzony proces (w domyśle obróbki cieplnej) powinien spełniać międzynarodowo uznane normy (na przykład, pasteryzacja, ultrawysoka temperatura lub sterylizacja)”.

¹ PJB - Piotr J. Bykowski

Tak więc można stwierdzić, że w prawodawstwie Polskim i UE brak jest dostatecznie precyzyjnych i szczegółowych uregulowań prawnych w zakresie wymagań co do bezpieczeństwa prowadzonych procesów obróbki cieplnej dla konserw rybnych.

Rozporządzenie (WE) nr 852/2004 w rozdziale XI pkt. 3 wymaga w dość lakonicznym zdaniu, aby proces obróbki cieplnej spełniał „*międzynarodowo uznane normy*”. Tym samym w mojej ocenie producent powinien wdrożyć wymagania międzynarodowych powszechnie znanych wytycznych. W Unii Europejskiej za takie wytyczne niewątpliwie uznaje się zasady stanowione przez Komisje Kodeksu Żywnościowego FAO/WHO. Na stronie internetowej www.codexalimentarius.org istnieje możliwość przeglądu tychże wytycznych w tym jest dostępna anglojęzyczna wersja CAC/RCP 23. Wymagania udokumentowane w Kodeksie Żywnościowym jak już wspomniano wcześniej zakresem merytorycznym nie odbiegają od regulacji prawnych Stanów Zjednoczonych [Recommended (...), 1993; CFR 21 Part 113 (...), 2014].

Zgodnie z Kodeksem Federalnym 21 CFR 108.35 (c)(1) wymagane jest, aby producenci krajowi jak i importerzy dokonywali rejestracji zakładu produkującego żywność utrwalaną termicznie poprzez wypełnienie i przesłanie formularza rejestracyjnego nr 2541 (ang. Form FDA 2541). Rejestracji można dokonać drogą elektroniczną lub w sposób tradycyjny, przekazując wersję papierową formularza rejestracyjnego. Na podstawie przesłanych danych FDA wydaje dla danej lokalizacji zakładu produkcyjnego numer zatwierdzenia FCE z ang. Food Canning Establishment (FCE) number [Weddig L. i in., 2007; Guide to inspectors of (...); Kutz M., 2013].

Zatwierdzony zakład produkcyjny zgodnie z Kodeksem Federalnym 21 CFR 108.35 (c)(2) zobligowany jest poinformować Amerykańską Agencję ds. Żywności i Leków (Food and Drug Administration FDA) o warunkach stosowania procesu sterylizacji cieplnej dla każdego rodzaju produktu w zależności od rodzaju opakowania. Informowanie FDA o warunkach i właściwościach stosowanego procesu sterylizacji cieplnej odbywa się poprzez wypełnienie i przesłanie formularza rejestracyjnego dla procesu sterylizacji cieplnej żywności niskokwaśnej nr 2541d (ang. Food Process Filling Form for Low - Acid Retorted Method, Form FDA 2541d). Rejestracji można dokonać drogą elektroniczną lub w sposób tradycyjny, przekazując wersję papierową formularza rejestracyjnego dla danego procesu. Rejestracja procesu sterylizacji cieplnej za pomocą Internetu z wykorzystaniem portalu LACF Electronic Process Filling System jest aktualnie najpowszechniej stosowaną formą komunikacji z FDA. Zarejestrowanie procesów sterylizacji cieplnej poprzez internetowy portal jest szczegółowo

uregulowane i opisane w instrukcji pt. „Instruction for electronic submission of Form FDA 2541d (Food Process Filling for Low-Acid Retorted Method)” opracowanej przez U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration Center for Food Safety and Applied Nutrition [Weddig L. i in., 2007; Kutz M.,2013; Guide to inspectors of (...), 2014; Instruction for electronic (...), 2016].

Kolejny bardzo istotny zbiór wymagań FDA zapisany jest w kodeksie federalnym CFR 21 Part 113 Thermally Processed Low – Acid Foods Packaged in Hermetically Sealed Containers. W przytoczonym akcie prawnym uregulowane zostały cztery podstawowe kwestie na poziomie operacyjnym przedsiębiorstwa produkcyjnego: (1) wymagania formalne w zakresie sprzętu i procedury operacyjne do wykonania bezpiecznych procesów sterylizacji cieplnej, (2) zasady dokumentowania i prowadzenia zapisów potwierdzających bezpieczeństwo przeprowadzonych procesów sterylizacji cieplnej, (3) uzasadnienie adekwatności procesu sterylizacji cieplnej w konfiguracji (czas – temperatura), (4) kwalifikacje dla nadzorujących procesy sterylizacji cieplnej w zakładzie produkcyjnym [Kutz M.,2013; CFR 21 Part 113 Thermally(...)].

Niezwykle istotne dla zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego konserw rybnych jest właściwe przygotowanie merytoryczne personelu operacyjnego i personelu nadzorującego realizowane procedury obróbki termicznej. W Stanach Zjednoczonych szkolenia dla pracowników nadzorujących proces sterylizacji cieplnej są wymagane przez prawo. Szkolenia z zakresu zasad prowadzenia i kontroli procesów cieplnych żywności kwaśnej i niskokwaśnej prowadzone są przez uczelnie lub instytucje z nadanymi uprawnieniami przez FDA. W Wielkiej Brytanii szkolenia takie prowadzone są przez firmę Campden BRI, w Polsce brak jest oficjalnej, wskazanej przez właściwe ministerstwo instytucji, która by miała nadane takie uprawnienia. Producenci radzą sobie z poważnym niedoborem wsparcia merytorycznego z różnym skutkiem, korzystając z usług Morskiego Instytutu Rybackiego - PIB lub innych komercyjnych firm, których poziom przygotowania merytorycznego w takim systemie prawnym (przy braku konkretnych regulacji) może być różny [Recommended (...), 1993; CFR 21 Part 113 Thermally processed (...), 2014]. W Polsce do lat 80. XX wieku powszechne było stosowanie norm i zaleceń zawartych w „Branżowych Instrukcjach Technologicznych. Konserwy rybne CLPR KO/90” Centralnego Laboratorium Przemysłu Rybnego w Gdyni powołanego przez Zjednoczenie Gospodarki Rybnej. Jednak jak wskazują Kołodziejcki i Pawlikowski [2005], szybki rozwój przemysłu rybnego i zróżnicowanie stosowanych urządzeń do obróbki termicznej zdezaktualizowały odpowiedniość i przydatność

treści instrukcji branżowych, które po roku 1990 nie były poddawane aktualizacji lub weryfikacji. Samo zaś Centralne Laboratorium Przemysłu Rybnego w Gdyni zostało włączone do Morskiego Instytutu Rybackiego - PIB [Branżowa Instrukcja (...),1990; Kołodziejcki W. i Pawlikowski B., 2005; Szulecka O., 2013].

Na podstawie przeglądu wymagań i regulacji prawnych można stwierdzić, że zarówno amerykańskie jak i międzynarodowo uznawane standardy szczegółowo i precyzyjnie odnoszą się do zagadnień związanych z bezpieczeństwem procesu cieplnej sterylizacji żywności.

2.3. Mikrobiologia żywności konserwowanej

Dla zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego konserwy niskokwaśne poddaje się procesowi obróbki cieplnej o skuteczności zapewniającej inaktywację *Clostridium botulinum* do bezpiecznych granic, określanych jako tzw. minimum botulinowe [Ziemia Z., 1993].

Do czynników mających wpływ na wzrost mikroflory bakteryjnej zaliczają się m.in. [Stumbo C., 1973; Zaleski J., 1985; Drewniak E. i Drewniak T., 1992; Ziemia Z., 1993; Downing D., 1996; Żakowska Z. i Stobińska, 2000; Weddig L. i in., 2007; Whitepaper Thermal Processing ..., 2014]:

1. Składniki odżywcze, takie jak: białko, cukier, węglowodany, wapń itp.
2. Wilgotność, a więc dostępność wody w środowisku (inaczej wyrażana jako aktywność wodna a_w danej żywności), która jest rozpuszczalnikiem składników odżywczych przenikający przez błony komórkowe bakterii.
3. Powietrze (tlen) – z uwagi na ten czynnik rozróżnia się trzy grupy bakterii: bakterie tlenowe, które mogą rozmnażać się tylko w obecności tlenu z powietrza, bakterie beztlenowe, które mogą rozwijać się bez dostępu tlenu (*Clostridium* spp.) i trzecia grupa bakterii, która toleruje do pewnego stopnia obecność lub brak dostępu do tlenu, zwana jest względnymi beztlenowcami (*Bacillus* spp.). Z punktu widzenia żywności konserwowanej zamkniętej w hermetycznym opakowaniu grupa bakterii zwana tlenowcami tak naprawdę nie stanowi większego zagrożenia, gdyż bakterie te charakteryzują się niską odpornością cieplną w porównaniu do dwóch pozostałych grup bakterii, a co ważniejsze w hermetycznym opakowaniu praktycznie nie znajdują one odpowiedniej ilości tlenu, by się rozmnażać. Wyjątkiem mogą być sytuacje rozszczelnienia opakowania. W mikrobiologii konserw rybnych sterylizowanych z punktu

widzenia bezpieczeństwa największe znaczenie mają bakterie przetrwalnikujące należące do grupy względnych beztlenowców (np. *Bacillus stearothermophilus* – termofilna bakteria przetrwalnikująca) i bezwzględnych beztlenowców (np. *Clostridium thermosaccharolyticum* - termofilna bakteria przetrwalnikująca, *Clostridium botulinum*).

4. Temperatura – ze względu na zakres temperatur wzrostu bakterie dzieli się na:
- a) psychrofilne o zakresie optimum temperaturowym wzrostu między 14 a 20°C, lecz mogą także wykazywać powolny wzrost w temperaturze chłodniczej 4°C. Żadna bakteria z tej grupy nie stanowi istotnego zagrożenia dla bezpieczeństwa konserw rybnych za wyjątkiem *Clostridium botulinum* Typ E i niektóre typy B i F [Weddig L. i in., 2007];
 - b) mezofilne o zakresie optimum temperaturowym wzrostu między 30 a 37°C. Mikroorganizmy mające zdolność do wzrostu w tym zakresie temperatur wpływają negatywnie na bezpieczeństwo zdrowotne konserw rybnych. Niektóre z nich mogą także wzrastać w zakresie temperatur typowych dla psychrotropów. Przedstawicielem tej grupy bakterii jest *Clostridium botulinum* [Weddig L. i in., 2007];
 - c) termofilne o zakresie optimum temperaturowym wzrostu między 50 a 66°C. Znaczna część bakterii z tej grupy należy do bakterii przetrwalnikujących, a więc mających zdolność do tworzenia przetrwalników. W związku z tym, w zależności od tego w jakiej temperaturze przetrwalniki tych bakterii są w stanie kiełkować i rozwijać się bakterie termofilne dzieli się na bezwzględne termofile, które nie rozwijają się w temperaturze poniżej 50°C i względne termofile, których rozwój jest możliwy w temperaturze pomiędzy 50 – 66°C oraz w niższych temperaturach np. 38°C. Przetwalniki termofili charakteryzują się wyższą opornością cieplną niż *Clostridium botulinum*, dlatego też planując produkcję konserw do stref tropikalnych wymagany jest, aby zastosować bardziej intensywną obróbkę termiczną. Niektóre termofile mające enzymy sacharolityczne praktycznie nie wytwarzają gazów i w żywności konserwowej przechowywanej w temperaturach powyżej 25°C powodują tzw. kwaśnienie płaskie zwane inaczej zepsucie płasko kwaśne. Jest to zepsucie konserwy, które nie daje się wizualnie wykryć, gdyż konserwa (zamknięta puszka) nie zmienia swojego wyglądu

tn. nie bombażuje. Bardzo ważne w produkcji żywności konserwowej jest więc zachowanie odpowiedniej jakości surowców, gdyż w sytuacji dużego zanieczyszczenia termofilnymi beztlenowcami względnymi może dochodzić do zepsucia konserw bez wzdęcia opakowania [Weddig L. i in., 2007];

5. pH środowiska – odczyn żywności wpływa na to jakiego rodzaju mikroorganizmy będą się mogły w niej rozwijać. Bakterie, pleśnie i grzyby mają określone optimum pH, w którym są w stanie przeżyć i rozwijać się. pH żywności jest jednym z istotniejszych parametrów branych pod uwagę przy projektowaniu procesów technologicznych produkcji bezpiecznej żywności.

Podstawowymi przyczynami psucia się konserw rybnych są [Sikorski Z.,2004; Weddig L. i in., 2007]:

- niedosterylizowanie z uwagi na niewłaściwie zaprojektowany proces obróbki termicznej - zbyt niska wartość sterylizacyjna F_0 ;
- niedosterylizowanie ze względu na zakłócenia w procesie obróbki termicznej np. spadek temperatury w trakcie procesu spowodowany ograniczeniem dostępu pary;
- błędy operacyjne w procesie produkcyjnym, np. brak jednoznacznego rozdziału i identyfikacji produktów wysterylizowanych oraz niewysterylizowanych;
- wtórne zanieczyszczenie produktu np. niezachowanie standardów higienicznych w operacjach manipulacyjnych z produktem po sterylizacji, zastosowanie zanieczyszczonej wody do chłodzenia konserw (w przypadku autoklawów zalewowych);
- wtórne zanieczyszczenie produktu spowodowane rozszczelnieniem (mikronieszczelności) opakowania np. wyciek uszczelki, niewłaściwe parametry podwójnej zakładki;
- rozwój bakterii termofilnych w produkcie, w którym przetrwały proces sterylizacji i będą zdolne do rozmnażania, gdy produkt będzie narażony na działanie temperatur sprzyjających ich rozwojowi (np. w klimacie tropikalnym);
- zjawisko reakcji treści konserwy z wewnętrzną metalową powierzchnią opakowania, co w obecnie stosowanych obustronnie lakierowanych opakowaniach występuje rzadko.

Objawem zepsucia konserwy może być zbombażowane opakowanie, ponieważ większość bakterii w hermetycznym opakowaniu wytwarza gazy. Jednak niektóre bakterie

termofilne nie wytwarzają gazów i powodują psucie żywności bez objawów zmiany wyglądu opakowania [Sikorski Z.,2004; Weddig L. i in., 2007].

W praktyce produkcyjnej sterylność handlową konserw rybnych sprawdza się wykonując badania termostatowe. Dla konserw kierowanych na rynek o klimacie umiarkowanym badania termostatowe konserw prowadzi się w temperaturze 37°C przez 10 dni, dla konserw kierowanych na rynek o klimacie tropikalnym badania prowadzi się w temperaturze 55°C przez 10 dni. Wynik badań termostatowych uznaje się za ujemny, jeśli po tym czasie zawartość konserwy nie wykazuje objawów zepsucia, opakowanie nie wykazuje wycieków i nie jest zbombażowane [PN - 92 /A-86732].

2.4.1. Wartość sterylizacyjna F_0

W warunkach przemysłowej sterylizacji cieplnej konserw rybnych, nie osiąga się absolutnej sterylności produktu. Dlatego też powszechnie stosowane jest pojęcie *sterylności handlowej*, przez co rozumie się zniszczenie wszystkich drobnoustrojów chorobotwórczych i zredukowanie mikroflory saprofitycznej (łącznie z formami przetrwalnikowymi), do określonego akceptowalnego poziomu.

Wskaźnikiem określającym skuteczność inaktywacji mikroorganizmów w procesie cieplnej sterylizacji jest tzw. wartość sterylizacyjna. Wartość sterylizacyjną procesu cieplnej sterylizacji w temperaturze referencyjnej $T_r=121,1^{\circ}\text{C}$ (250°F) oznacza się symbolem F_0 . Jako jednostkę $F_0=1$ min, przyjęto działanie temperatury referencyjnej $T_r=121,1^{\circ}\text{C}$ (250°F) w czasie 1 minuty [Ziemba Z.,1993]. Wartość sterylizacyjna $F_0=3$ min procesu cieplnej sterylizacji jest wymagana jako niezbędne minimum zapewniające bezpieczeństwo konserwy, ze względu na możliwość zatrucia toksyną botulinową [Fryer P. i in., 2004; Kołodziejski W. i Pawlikowski B., 2005; Thermal (...), 2013].

R. Frott i A.S. Lewis uważają, że nie jest w praktyce produkcyjnej dobrym zwyczajem stosowanie procesów sterylizacji cieplnej na poziomie $F_0=3$ min. Podają w uzasadnieniu dwa powody: (1) taki poziom wartości sterylizacyjnej nie uwzględnia tolerancji koniecznych podczas prowadzenia procesów sterylizacji w warunkach przemysłowych; (2) w produkcji po procesie obróbki cieplnej na takim poziomie F_0 mogą przetrwać niepatogenne, ale mimo wszystko szkodliwe mikroorganizmy odporne na temperatury sterylizacji, które mogą powodować psucie się żywności wysterylizowanej w sytuacji przechowywania konserw w temperaturach optymalnych do ich rozwoju w innych niż umiarkowane strefy klimatyczne. R.

Frott i A.S. Lewis zalecają stosowanie wartości sterylizacyjnych na poziomie F_0 od 5 min do 20 min w zależności od właściwości produktu i strefy klimatycznej, w której produkty sterylizowane cieplnie będą oferowane klientom [Frott R. i Lewis A.S., 1994].

Według M.R. Berry i I.J. Pflug, podejmowanie decyzji, jaką wartość sterylizacyjną F_0 przyjmuje dane przedsiębiorstwo względem swojego produktu, by zapewnić jego sterylność handlową, powinno być uzależnione od takich czynników jak: początkowe skażenie mikrobiologiczne produktu, właściwości fizyczne produktu (np. postać, konsystencja, rozmiar kawałków, stosunek składników stałych do ciekłych, itp.), rodzaj opakowania, stosowany system sterylizacji (stały, hydrostatyczny, ciągły agitacyjny itp.), warunki przechowywania i dystrybucji, naturalne lub dodane składniki, ogólne doświadczenie producenta. Oznacza to np., że żywność dystrybuowana do obszarów stref klimatycznych o podwyższonej temperaturze może wymagać ustalenia procesów sterylizacji cieplnej w taki sposób, by końcowe uzyskane wartości sterylizacyjne były na poziomie $F_0=15-20$ min. Dla porównania ta sama żywność dystrybuowana do obszarów geograficznych, gdzie panują temperatury umiarkowane wymagane wartości sterylizacyjne do uzyskania sterylności handlowej mogą być niższe i wynosić $F_0= 5-7$ min [Berry M. i Pflug I., 1993].

Za kryterium bezpieczeństwa i skuteczności procesu sterylizacji cieplnej w niniejszej pracy przyjęto wartość sterylizacyjną $F_0 \geq 6$ min, ponieważ tę wartość powszechnie stosuje się w praktyce produkcyjnej, w celu zapewnienia tzw. sterylności handlowej oraz gotowości kulinarnej konserw rybnych. Jest to również ten sam poziom F_0 jaki zalecają autorzy przewodników dla przemysłu spożywczego [Berry M. i Pflug I., 1993; Thermal (...), 2013].

Do inaktywacji mikroorganizmów w trakcie procesu sterylizacji cieplnej dochodzi nie tylko na etapie ogrzewania, ale także na etapie chłodzenia. Dlatego też całkowitą wartość sterylizacyjną F_F stanowi suma wartości sterylizacyjnych z etapu ogrzewania produktu F_h i etapu chłodzenia produktu F_c , co odpowiada wzorowi: $F_F = F_h + F_c$. Udział procentowy wartości sterylizacyjnej w etapie chłodzenia produktu F_c w całkowitej wartości sterylizacyjnej F_F może wynosić nawet 40% lub więcej, zwłaszcza przy sterylizacji produktów w dużych opakowaniach ogrzewających się kondukcyjnie [Ziemba Z., 1993; Awuah G. i in., 2007; Ryniecki A. i in., 2015].

Dla wyznaczenia prawidłowych i bezpiecznych parametrów procesu cieplnej sterylizacji konserw rybnych (dla przyjętego kryterium wartości sterylizacyjnej $F_0 \geq 6$ min) należy uwzględnić następujące czynniki technologiczne i techniczne [FAO/WHO, 1993;

Ramaswamy H. i Grabowski S., 1999; Smout C. i in., 2000; Weddig L. i in., 2007; CFR 21 Part 113, 2014; Guidelines for conducting thermal (...), 2014; Mohan C in., 2015]:

- typ autoklawu, jego wyposażenie i lokalizacja;
- dostępność mediów (para grzejna, woda chłodząca, sprężone powietrze);
- rodzaj, skład i masa produktu;
- typ, kształt i wielkość opakowania oraz właściwości materiału opakowaniowego;
- metoda załadunku konserw do koszy sterylizacyjnych (nasypowo, chaotycznie) lub w sposób uporządkowany (warstwowo, na przekładkach);
- tendencja konserw w określonych typach opakowań do samorzutnego tworzenia w koszach sterylizacyjnych pakietów składających się z wielu konserw;
- temperatura początkowa produktu;
- rodzaj zalewy lub sosu (np. zalewa olejowa, sos pomidorowy);
- lokalizacja kosza sterylizacyjnego w autoklawie;
- lokalizacja produktu w koszu sterylizacyjnym.

Dla przykładu Mohan C. i in. [2008] badali wpływ kształtu opakowania na czas potrzebny do uzyskania wartości sterylizacyjnej $F_0 = 8$ min. Poddawano sterylizacji cieplnej dwie grupy produktów: pierwsza grupa produktów o masie netto 197 ± 2 g (puszka cylindryczna i woreczki (saszetki) typu pouch), druga grupa produktów o masie netto 775 ± 2 g (puszka cylindryczna i woreczki (saszetki) typu pouch). W wyniku badań stwierdzono, że stosując opakowania płaskie typu pouch można skrócić czas procesu obróbki cieplnej odpowiednio o 35,67 % i 56,56% w porównaniu do czasu sterylizacji konserw w puszkach cylindrycznych o tej samej pojemności [Mohan C. i in., 2008].

Według Kołodziejskiego i Pawlikowskiego [2005] wartości sterylizacyjne F_0 w procesie przemysłowej sterylizacji konserw w puszkach płaskich typu hansa, o masie netto 180 g załadowanych do koszy metodą nasypową mogą być bardzo zróżnicowane. W badanych przez nich procesach w autoklawie wodno- zroszeniowo-kaskadowym, typu WSA-7 (prod. Spomasz Pleszew) wartości sterylizacyjne F_0 zawarte były w przedziale $9,3 \div 42,0$ min [Kołodziejski W. i Pawlikowski B., 2005].

Chandra M. i in. [2014] prowadzili badania dla konserw w zalewie olejowej i w sosie curry, o masie netto 6oz., z ryb *Trichiurus lepturus* (polska nazwa pałasz). Autorzy publikacji stwierdzili, że sos curry jest bardziej odporny na penetrację ciepła niż olej. W rezultacie uzyskane wartości sterylizacyjne dla konserw z sosem curry wyniosły $F_0=10,8$ min a z olejem

$F_0=12,84$ min, podczas gdy czas procesu obróbki cieplnej wyniósł odpowiednio 90 i 80 min. Czyli stosując dłuższy o 10 min czas procesu obróbki termicznej dla konserw w sosie curry, autorzy publikacji uzyskali niższą wartość sterylizacyjną ($F_0=10,8$ min) w porównaniu do konserw olejowych poddanych krótszej obróbce termicznej ($F_0=12,84$ min).

2.4.2. Podział żywności ze względu na wartość pH

Bezpieczeństwo mikrobiologiczne konserw rybnych utrwalanych termicznie zależy przede wszystkim od możliwości rozwoju w nich bakterii *Clostridium botulinum* i jej zarodników po procesie obróbki cieplnej. Z tego też względu znając pH środowiska, w którym *C. botulinum* nie jest już w stanie się rozwijać tj. $pH < 4,8$, uznano wartość $pH = 4,6$ jako wartość graniczną dzielącą produkty spożywcze na kwaśne $pH < 4,6$ i niskokwaśne $pH > 4,6$. To właśnie żywność niskokwaśna wymaga szczególnych procesów technologicznych i nadzoru nad nimi, gdyż charakteryzuje ją wartość pH umożliwiającą rozwój bakterii *C. botulinum* i jej przetrwalników wytwarzających toksyny. Żywność niskokwaśną poddaje się kontrolowanym procesom obróbki cieplnej w temperaturach powyżej $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (np. 115°C czy 121°C), aby zniszczyć przetrwalniki *C. botulinum*. W żywności kwaśnej przy $pH < 4,6$ nie jest możliwy wzrost *C. botulinum* i produkcja toksyn mimo obecności w niej samych przetrwalników *C. Botulinum*. Z tego względu nie ma potrzeby poddawania jej tak rygorystycznym procesom obróbki cieplnej jak ma to miejsce w przypadku żywności niskokwaśnej [Ziemba Z., 1993; Downing D., 1996; Weddig L. i in., 2007; Featherstone S., 2015];

Podział żywności w zależności od wartości pH funkcjonuje aktualnie w praktyce przemysłowej produkcji żywności utrwalanej cieplnie i zamieszczony jest w obowiązujących w USA aktach prawnych: CFR 21 Part 113 i CFR 21 Part 114 [CFR 21 Part 113 Thermally processed (...), 2016; CFR Part 114 Acidified foods, 2016].

W literaturze można spotkać też inne podziały żywności ze względu na wartość pH, które zostały przedstawione poniżej [Stumbo C., 1973; Ziemba Z., 1993].

Stumbo w swojej monografii z 1973 r. przytacza dwie klasyfikacje żywności ze względu na poziom kwasowości [Stumbo C., 1973]:

- (1) Niskokwaśna żywność: pH 5.0 i powyżej
- Średnio kwaśna żywność: pH 5.0 do 4.5
- Kwaśna żywność: pH 4.5 do 3.7
- Wysoko kwaśna żywność: pH 3.7 i mniej

- (2) Niskokwaśna żywność: pH powyżej 4.5
Kwaśna żywność: pH 4.0 do 4.5
Wysoko kwaśna żywność: pH poniżej 4.0

Ziembra proponuje podział podobny do tego jak Stumbo, ale jako wartość pH dzielącą żywność kwaśną od niskokwaśnej proponuje pH 4.6 [Ziembra, 1993]

- Żywność małokwaśna lub niekwaśna: pH powyżej 4.6
Żywność kwaśna: pH 4.0 do 4.6
Żywność bardzo kwaśna: pH poniżej 4.0

2.4.3. Aktywność wodna a_w

Jak przytoczono powyżej aktywność wodna również ma wpływ na rozwój mikroflory bakteryjnej. Parametr aktywności wodnej wskazuje jaka ilość cząstek wody jest obecna w danym środowisku. Rozpuszczone w środowisku (np. żywności) substancje takie jak np. sole i cukry ulegają hydratacji i tym samym zmniejszają ilość cząstek wody dostępnej dla drobnoustrojów. Zawartość wody w danej żywności (środowisku) nie jest zatem równoznaczna z jej dostępnością dla drobnoustrojów [Żakowska Z. i Stobińska H., 2000; Weddig L. i in., 2007].

Według definicji żywnościowego prawa amerykańskiego, aby klasyfikować żywność jako niskokwaśną powinny być spełnione dwa warunki: (1) dla kwasowości, (2) dla aktywności wodnej:

„Żywność niskokwaśna to każda żywność poza napojami alkoholowym o pH powyżej 4.6 i aktywności wodnej powyżej 0.85. Pomidory i produkty wytworzone z pomidorów o pH poniżej 4.7 nie są uznawane za żywność niskokwaśną” [CFR 21 Part 113 Thermally processed (...), 2016].

Aktywność wodna powyżej 0.85 to wartość wilgotności środowiska uznana jako konieczna do spełnienia, aby następował rozwój drobnoustrojów w żywności [Weddig L. i in., 2007].

Konserwy rybne z uwagi na spełnienie warunku kwasowości $pH > 4.6$ oraz aktywności wodnej $a_w > 0.85$ należą do grupy żywności niskokwaśnej.

2.4.4. *Clostridium botulinum*

Clostridium botulinum występuje powszechnie w wodzie i glebie zarówno tej uprawianej jak i leśnej, w skrzelach i wnętrznościach ryb, krabach i skorupiakach. *Clostridium botulinum* typ E powszechnie występuje w wodzie słodkiej i środowisku morskim. *Clostridium botulinum* typ B i A generalnie występuje na lądzie, ale może być spotykany także w środowisku wodnym [Drewniak E. i Drewniak T., 1992; WHO, *Clostridium botulinum* (...), 1999; Davis L., 2003; FDA, Fish and fishery products (...), 2011; FDA, Bad Bug Book, 2012; Kukier E. i in., 2017].

Clostridium botulinum to beztlenowiec, gram-dodatnia laseczka, przetrwalnikująca wytwarzająca jedną z najniebezpieczniejszych naturalnie występujących na świecie neurotoksyn zwanych jadem kiełbasianym. Toksyny botulinowe są odporne na mrożenie, ale wrażliwe na działanie ciepła. Ogrzewanie neurotoksyny botulinowej (BoNT) w 80°C przez 30 min lub w 100°C przez 10 min jest wystarczające do jej zniszczenia. Komórki wegetatywne *Clostridium botulinum* giną po kilku minutach ogrzewania w temp. 60 °C. Spory (przetrwalniki) *Clostridium botulinum* są odporne na mrożenie, suszenie i ciepło. Niektóre typy przetrwalników *Clostridium botulinum* są w stanie przetrwać 5 do 10 godz. w warunkach temperatury wrzenia wody 100°C, dlatego aby zniszczyć przetrwalniki konieczne są wyższe temperatury np. 121°C. W celu inaktywacji przetrwalników *Clostridium botulinum* w konserwach rybnych o pH >4.6 przyjęto doświadczalnie proces sterylizacji, który odpowiada działaniu temp. 121°C przez 3 min. Niezbędne jest, aby procesy obróbki cieplnej prowadzić zgodnie z zaprojektowanymi założeniami czasu i temperatury, skutecznie niszcząc przetrwalniki *Clostridium botulinum* oraz inne mniej odporne cieplnie drobnoustroje chorobotwórcze [Drewniak E. i Drewniak T., 1992; WHO, *Clostridium botulinum* (...), 1999; FDA, Kołodziejcki W. i Pawlikowski B., 2005; Weddig L. i in., 2007; FDA, Fish and fishery products (...), 2011; FDA, Bad Bug Book, 2012].

Rozróżnia się siedem serotypów (A, B, C, D, E, F, G) *Clostridium botulinum* w zależności od właściwości antygenowych toksyn wytwarzanych przez dany szczep. Nie wszystkie typy *Clostridium botulinum* wywołują infekcje i choroby u ludzi. Szczepy produkujące toksyny typu A, B, E i F rzadko powodują botulizm u ludzi, szczepy typu C i D wywołują botulizm u zwierząt, u ptactwa botulizm wywołują szczepy C i E, natomiast nie odnotowano zachorowań wywołanych przez szczep typu G [Ziemba Z., 1993; WHO,

Clostridium botulinum (...), 1999; Davis L., 2003; FDA, Fish and fishery products (...), 2011; FDA, Bad Bug Book 2012].

Szczepy *Clostridium botulinum* dzieli się na cztery grupy metaboliczne [WHO, *Clostridium botulinum* (...), 1999; ESR Ltd., 2010; Kukier E., 2017].

Grupa I - (proteolityczna) szczepy bakterii, dla których optymalna temperatura wzrostu wynosi 35-40°C (minimum 12°C), produkują spory wysoce odporne na temperaturę, które wytwarzają BoNT typu A, B lub F.

Grupa II - (nieproteolityczna) szczepy bakterii, dla których optymalna temperatura wzrostu wynosi 18-25°C (minimum 3,3°C), produkują spory o umiarkowanej odporności na temperaturę, które wytwarzają BoNT typu B, E lub F.

Grupa III - (nieproteolityczna) szczepy bakterii, dla których optymalna temperatura wzrostu wynosi 40°C (minimum 15°C), produkują spory wysoce odporne na temperaturę, które wytwarzają BoNT typu C lub D.

Grupa IV - (proteolityczna) rzadko izolowane szczepy bakterii, dla których optymalna temperatura wzrostu wynosi 37°C.

Minimalna dawka śmiertelna neurotoksyny botulinowej (BoNT) dla człowieka jest nieznana. Szacuje się, że dla toksyny typu A i B, powodującej śmierć dorosłego człowieka wynosi od 0,1 do 1 μg, oraz typ E i F - około 10 μg [ESR Ltd., 2010; Kukier E., 2017].

Zazwyczaj w czasie 18 do 36 godzin od spożycia żywności zakażonej toksyną botulinową (czas może wynosić od 4 godzin do 8 dni) następuje pojawienie się objawów botulizmu takich jak: osłabienie ogólne, zawroty głowy, wymioty, biegunka, podwójne widzenie, trudności z mówieniem, puchnięcie gardła, trudności z oddychaniem, obrzęk brzucha, zaparcia, paraliż oczu, ust, gardła, mięśni, a nawet zgon. Śmiertelność jest wysoka zwłaszcza bez antytoksyny i systemu wspomagającego oddychanie [Drewniak E. i Drewniak T., 1992; Davis L., 2003; FDA, Fish and fishery products (...), 2011; FDA, Bad Bug Book, 2012].

Znane są następujące rodzaje botulizmu [Davis L., 2003; FDA, Bad Bug Book, 2012]:

- Botulizm przenoszony drogą pokarmową – a więc będący wynikiem spożycia żywności skażonej toksyną botulinową, najczęściej są to przetwory przygotowywane w prywatnych gospodarstwach domowych np. pasteryzowane warzywa i mięso;

- Botulizm niemowlęcy – ujawnia się u niemowlaków w czasie do 12 miesięcy od urodzenia. Polega to na tym, że w wyniku spożywania posiłku (karmienia piersią, polizania zakurzonych elementów otoczenia itp.) dochodzi do spożycia sporów *Clostridium botulinum*, które mają zdolność do kolonizacji w układzie pokarmowym niemowlaka, a następnie wytwarzania toksyn, które wchłaniane są do organizmu z układu pokarmowego. Do podobnego mechanizmu dochodzić może u ludzi dorosłych po przebytych przewlekłych kuracjach antybiotykowych;
- Botulizm przenoszony przez rany – a więc będący wynikiem skażenia *Clostridium botulinum* poprzez kontakt zranionej części skóry (np. otarcie lub rany pooperacyjne) z skażonym medium.

W Polsce Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie w latach 2015-2017 odnotował odpowiednio 30, 26 i 24 zgłoszenia przypadków zatrucia jadem kiełbasianym [NIZP-PZH, 2017]. W Unii Europejskiej European Center for Disease Prevention and Control w latach 2011-2015 odnotowało odpowiednio 115, 87, 112, 110 i 188 zgłoszeń zatruc jadem kiełbasianym [ECDC, 2015]. W wyżej przytoczonych raportach brak jest jednak odniesienia, która grupa żywności była przyczyną zatruc.

Czynniki pozwalające na kontrolę i prewencję wzrostu patogenu w żywności pochodzenia morskiego w trakcie procesu wytwórczego to [FDA, Fish and fishery products (...), 2011].

- kontrola wartości pH w żywności kwaśnej przechowywanej w warunkach otoczenia i chłodzonej;
- kontrola poziomu soli lub konserwantów takich jak azotan sodu w produktach;
- kontrola ilości wilgoci dostępnej dla rozwoju patogenów (aw) w produktach podczas wytwarzania np. suszenia;
- kontrola wtórnego skażenia patogenem żywności wcześniej pasteryzowanej / poddanej obróbce termicznej bezpośrednio przed pakowaniem do opakowań o obniżonym poziomie tlenu;
- kontrola źródła pochodzenia mięczaków i skorupiaków; kontrola czasu ich ekspozycji na działanie powietrza podczas zbiorów, szybkie wychłodzenie surowców po złowieniu;
- ograniczanie czasu ekspozycji na temperatury korzystnie wpływające na rozwój patogenów i wytwarzanie toksyn;

- stosowanie zabiegów technologicznych np. proces obróbki termicznej (pasteryzacja i sterylizacja), naświetlanie, mrożenie.

2.4.5. Konserwy rybne w systemie RASFF

System RASFF (ang. Rapid Alert System for Food and Feed) to system wczesnego ostrzegania, który powstał na mocy rozporządzenia (WE) NR 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z 28 stycznia 2002 r. ustanawiającego ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołującego Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności oraz ustanawiające procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności. Jego główną rolą jest powiadamianie o bezpośrednim lub pośrednim niebezpieczeństwie zagrażającym zdrowiu ludzkiemu a pochodzącemu z żywności [Rozp. (WE) nr 178/2002].

Na podstawie art. 11 Rozporządzenie Komisji (UE) nr 16/2011 z dnia 10 stycznia 2011 r. ustanawiającego środki wykonawcze dla systemu wczesnego ostrzegania o niebezpiecznych produktach żywnościowych i środkach żywienia zwierząt na stronie internetowej http://ec.europa.eu/food/safety/rasff/index_en.htm podawane są do publicznej wiadomości skrócone informacje o zidentyfikowanych produktach i zagrożeniach [Rozp. (UE) nr 16/2011].

W oparciu o własną analizę danych źródłowych pochodzących z portalu RASFF przygotowano tabelę 1 przedstawiającą powiadomienia w systemie RASFF dotyczące mikrobiologicznego zagrożenia w konserwach rybnych odnotowanych w latach 2000-2014. Z zestawienia danych wynika, iż ogółem w badanym okresie odnotowano 29 powiadomień informacyjnych z czego 19 z nich w roku 2012 dotyczyło konserw pochodzących z Tajlandii.

Tabela 1. Powiadomienia o zagrożeniach w systemie RASFF dotyczące konserw rybnych w latach 2000-2014

Rok	Liczba powiadomień RASFF	Pochodzenie produktu	Kategoria zagrożenia
2000	1	Południowa Korea	<i>Bacillus spp.</i>
2003	2	Maroko	nieodpowiedni proces obróbki termicznej
2005	1	Indonezja	zbyt wysoka liczba mezofili tlenowych
	1	Litwa	zanieczyszczenie mikrobiologiczne
2006	1	Hiszpania	podejrzenie zatrucia pokarmowego
2010	1	Maroko	wysoka liczba drobnoustrojów
	1	Tajlandia	wysoka liczba drobnoustrojów tlenowych
2011	1	Tajlandia	<i>Bacillus cereus</i>
2012	19	Tajlandia	zanieczyszczenie mikrobiologiczne
2014	1	Tajlandia	wysoka liczba bakterii tlenowych

Zebrane dane wskazują na to, że zagrożenie mikrobiologiczne ze strony konserw rybnych potencjalnie występuje, a tylko sprawnie działający system kontroli wewnętrznych przedsiębiorstwa i zewnętrznych instytucjonalnych może w sposób efektywny i skuteczny eliminować lub minimalizować ryzyko zagrożenia dla zdrowia ludzkiego.

2.5. Wpływ procesu sterylizacji cieplnej na jakość organoleptyczną i wartość odżywczą konserw rybnych

Proces obróbki cieplnej z jednej strony wpływa pozytywnie na jakość sensoryczną produktu (smak, zapach, tekstura mięsa, konsystencja sosu) i bezpieczeństwo zdrowotne, ale z drugiej strony obniża wartość odżywczą produktu, wywołując spadek strawności białka i częściowy rozkład witamin wrażliwych na ogrzewanie takich jak witaminy C, tiaminy, witaminy B₁ i B₆. Optymalny proces sterylizacji cieplnej to taki, który jest w stanie zagwarantować bezpieczeństwo zdrowotne produktu przy minimalnym negatywnym wpływie

temperatury na wartość odżywczą konserwy rybnej [Durance T., 1997; Sikorski Z., 2004; Awuah G. i in., 2007].

W przywołanej wcześniej definicji „sterylizacji konserwy” P.J. Bykowski wskazał, że jednym z celów procesu obróbki cieplnej jest nadanie produktowi cech sensorycznych np. poprzez skruszenie ości [Bykowski P.J., 2008]. Jako osoba zajmująca się na co dzień projektowaniem procesów cieplnych w zakładzie przemysłu rybnego uważam, że obok bezpieczeństwa produktu drugim ważnym kryterium jest tekstura produktu oraz gotowość kulinarna, czyli np. stopień twardości ości i kręgosłupa w kawałkach ryby w konserwie. Na podstawie własnych badań przy projektowaniu wzorcowych procesów sterylizacyjnych dla dwóch postaci surowca rybnego: kawałki tuszki z kręgosłupem i filety, w tym samym rodzaju opakowania, proponuję zastosowanie różnych procesów sterylizacji cieplnej. Dłuższy proces sterylizacyjny dotyczy tuszek ryb a krótszy dla filetów rybnych. Pomimo że sterylność handlową tuszki i filety rybne osiągnąć mogą w tym samym założonym czasie procesu obróbki cieplnej, to jednak tekstura tuszki rybnej ze względu na obecność kręgosłupa wymusza zastosowanie odmiennego (dłuższego) czasu procesu obróbki a tym samym wyższych wartości sterylizacyjnych F_0 .

Powyższe obserwacje wpływu procesu obróbki termicznej na teksturę ryby potwierdzają m.in. wyniki badań Ali A. i in. [2005], którzy badali wpływ procesu obróbki cieplnej na teksturę sardynki w oleju. Produkt zapakowany do opakowań o dwóch różnych profilach (puszka aluminiowa okrągła oraz woreczki aluminiowe płaskie (typu pouch) ogrzewany był do uzyskania wartości sterylizacyjnych F_0 na trzech różnych poziomach: 5, 7 i 9 min. Wyniki badań wykazały, że sardynka w puszcze wymagała dłuższych czasów obróbki termicznej niż sardynka zapakowana do woreczków typu pouch. W konsekwencji tekstura tkanki sardynki dla wszystkich trzech poziomów wartości F_0 , w puszkach okrągłych, w których wymagany był dłuższy czas obróbki termicznej do uzyskania tej samej wartości sterylizacyjnej F_0 co w workach typu pouch była bardziej miękka [Ali A. i in., 2005].

Drugim, obok zmniejszenia wartości odżywczych, niekorzystnym zjawiskiem zachodzącym w trakcie procesu obróbki cieplnej konserw rybnych jest nieenzymatyczne brązowienie żywności. Proces ten nazywany jest reakcją Mailarda, w której wskutek oddziaływania cukrów z białkami dochodzi do zmiany barwy mięsa ryby i zalew (sosu) oraz pojawienia się specyficznych, niekorzystnych cech smakowych i zapachowych produktu [Sikorski Z., 2004; Awuah G. i in., 2007; Mohan C. i in., 2008].

Według moich własnych obserwacji najczęściej do takich zjawisk dochodzi podczas sterylizacji konserw rybnych, które były ładowane do koszy sterylizacyjnych metodą nasypową. Zastosowanie tej metody napełniania koszy niejako wymusza potrzebę przyjęcia dłuższego czasu i wyższej temperatury w procesie sterylizacji cieplnej, aby konserwy znajdujące się w najgorszych warunkach tzw. „worst case scenario” mogły uzyskać minimalną wartość sterylności handlowej ($F_0=6,0$ min). Często dochodzi w takich warunkach do zjawiska „przesterylizowania” konserw w wyniku czego z jednego wsadu sterylizacyjnego uzyskać można konserwy o różnym poziomie wartości sterylizacyjnej i różnej jakości organoleptycznej [Leszczuk-Piankowska A. i in., 2015]. Im dłuższy czas procesu obróbki termicznej tym większe prawdopodobieństwo procesu brązowienia żywności i pogłębiana barwy produktu, ale z drugiej strony uzyskuje się lepsze skruszenie elementów kostnych (kręgosłupa i ości) oraz bardziej miękkie mięso ryby [Mohan C. i in., 2008].

Czas i temperatura procesu sterylizacji cieplnej wpływa na cechy organoleptyczne konserwy zmieniając smak, zapach i wygląd produktu. W związku z tym dokonując oceny jakościowej produktu należy na bieżąco kontrolować te parametry. Teksturę składników stałych określa się poprzez ocenę takich wyróżników jak: struktura, twardość, soczystość, kruchość, włóknistość, a gotowość kulinarną konserwy określa się poprzez stopień skruszenia tkanki kostnej [PN-92/A-8673].

2.6. Sterylizacja cieplna konserw rybnych w warunkach przemysłowych

Celem procesu sterylizacji cieplnej konserw rybnych w hermetycznym opakowaniu jest inaktywacja drobnoustrojów chorobotwórczych i zredukowanie mikroflory saprofitycznej wraz z jej formami przetrwalnikującymi do zadanego poziomu oraz doprowadzenie produktu do osiągnięcia gotowości kulinarnej. Jednocześnie proces sterylizacji cieplnej powinien być prowadzony tak, by zachować możliwie najwyższą wartość odżywczą produktu, co oznacza, że w warunkach przemysłowych powinien być prowadzony optymalnie z jednoczesnym zachowaniem wskaźników bezpieczeństwa i jakości [Ziemia Z., 1993; Pijanowski E. i in., 1997; Dincer I., 1998; Kołodziejski W. i Pawlikowski B., 2005].

Proces sterylizacji cieplnej w warunkach przemysłowych prowadzony jest w urządzeniach ciśnieniowych zwanych autoklawami. Aktualnie dostępnych i stosowanych na rynku jest bardzo dużo różnych typów i rodzajów autoklawów [Weddig L. i in., 2007;

Kołodziejcki W. i Pawlikowski B., 2008; Kołodziejcki W. i Pawlikowski B., 2009; Williams T., 2017].

Do najważniejszych czynników mających wpływ na wybór danego systemu sterylizacji w zakładzie produkcyjnym, należy zaliczyć:

- koszty związane z zakupem, wyposażeniem i eksploatacją autoklawu, np. inwestycje w dodatkowe systemy i układy zasilania parą, wody i sprężonego powietrza, kosze sterylizacyjne itp.;
- rodzaj produktu i opakowania;
- posiadane zaplecze technologiczne i jego możliwości (system zasilania, kotły itp.);
- koszty eksploatacji (zużycie wody, energii elektrycznej);
- system załadunku (obsługa ręczna, automatyczna, półautomatyczna);
- wielkość produkcji konserw w ciągu jednej zmiany, dnia, miesiąca i roku;
- dostępność specjalistycznego serwisu do zainstalowanych autoklawów.

2.6.1. Autoklawy stosowane w przemysłowej produkcji konserw rybnych

Według podziału przyjętego przez amerykański Kodeks Regulacji Federalnych CFR 21 part. 113 Wyróżnia się następujące typy autoklawów stosowanych w przemysłowej produkcji konserw spożywczych [CFR 21 Part 113 Thermally...]:

- autoklawy parowe – nieruchome (ang. still steam retorts);
- autoklawy wodne – nieruchome (ang. still water retorts);
- autoklawy parowe o działaniu ciągłym - obrotowe (ang. steam in continuous agitating retorts);
- autoklawy parowe o działaniu nieciągłym – obrotowe (ang. steam in discontinuous agitating retorts);
- autoklawy wodne o działaniu nieciągłym – obrotowe (ang. water in discontinuous agitating retorts);
- autoklawy parowe hydrostatyczne (ang. steam in hydrostatic retorts);
- autoklawy płomieniowe (ang. flame sterilization retorts).

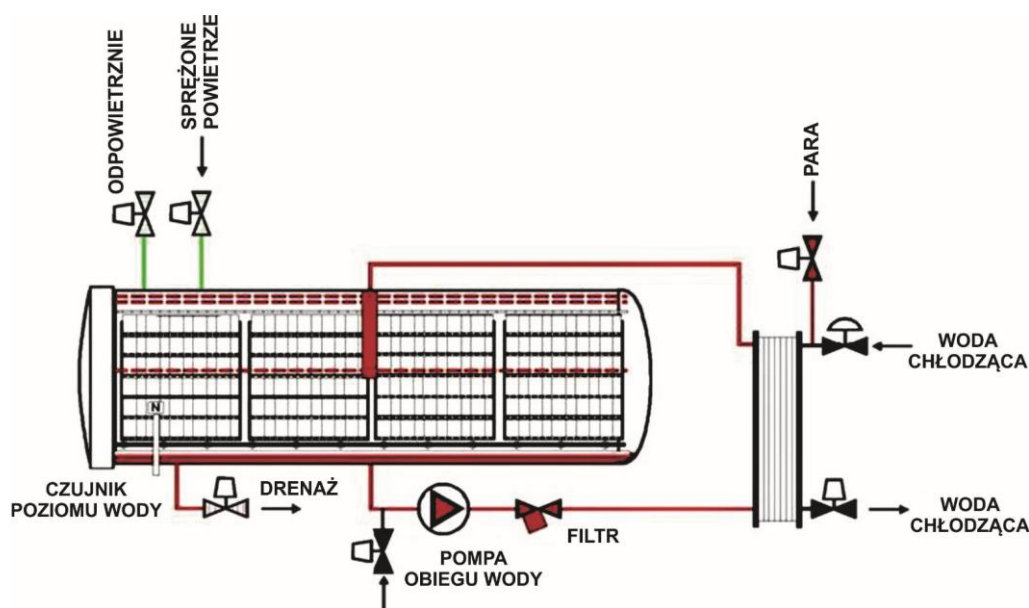
Trzy dekady temu w Polsce najpowszechniej stosowanym rodzajem autoklawów były autoklawy wodno-zalewowe (imersyjne). Wzory sterylizacyjne dla procesów sterylizacji cieplnej prowadzonych w autoklawach wodno-zalewowych były ustalane jako obligatoryjne zgodnie z instrukcjami branżowymi wydawanymi w latach 1970-1990 przez Centralne Laboratorium Przemysłu Rybnego w Gdyni [Kołodziejski W. i Pawlikowski B., 2005]. Autoklawy imersyjne występowały w wersji pionowej lub poziomej. Oznacza to, że załadunek koszy sterylizacyjnych z konserwami odbywał się albo z góry za pomocą wielokrążka i suwnicy (Załącznik 20, zdjęcie 1) lub poziomo za pomocą koszy sterylizacyjnych ustawionych na podjazdach z kółkami przetaczanymi przez operatorów do autoklawu (Załącznik 20, zdjęcie 2).

W autoklawach wodnych, zalewowych wszystkie opakowania z produktem znajdujące się w koszach sterylizacyjnych są całkowicie zanurzone w wodzie. Wymagany minimalny poziom wody w trakcie procesu sterylizacji powinien być co najmniej o 10 cm nad poziomem koszy z konserwami. Nadciśnienie wywoływane jest przez parę lub sprężone powietrze doprowadzane do zbiornika roboczego autoklawu i jest ważnym czynnikiem dla utrzymania integralności opakowania w związku z powstającym ciśnieniem wewnątrz opakowania w trakcie procesu sterylizacji cieplnej. Dla zapewnienia równomiernej dystrybucji temperatury czynnika grzejącego a następnie chłodzącego, jakim jest woda, w autoklawach tych wykorzystuje się system cyrkulacji wymuszony przez sprężone powietrze lub pompy obiegu wewnętrznego wody. W autoklawach tego typu można prowadzić procesy sterylizacji produktu w słoikach szklanych, które nie mogą być ogrzewane „żywą” parą, gdyż bezpośredni kontakt mógłby prowadzić do ich pęknięcia w wyniku „szoku termicznego”. Autoklawy wodno-zalewowe nadają się także do sterylizacji konserw w opakowaniach metalowych (puszkach) natomiast nie są odpowiednie do sterylizacji produktów na tackach lub opakowaniach z tworzywa sztucznego typu pouch. Wadą autoklawów wodno-zalewowych jest duże zużycie wody technologicznej oraz pary w porównaniu ze współczesnymi autoklawami np. wodno-natryskowymi lub wodno-kaskadowymi [Ziemia Z., 1993; Guidelines for the safe production (...), 1994; Sikorski Z., 2004; Kołodziejski W. i Pawlikowski B., 2008; Weddig L. i in., 2007; Williams T., 2017].

Dla zapewnienia bezpieczeństwa mikrobiologicznego produktu sterylizowanego i zapobieganiu wtórnym skażeniom bardzo istotnym wymaganiem jest zapewnienie odpowiedniej jakości (czystości mikrobiologicznej) wody chłodzącej. Dlatego też woda poddawana jest chlorowaniu w celu jej wyjałowienia. W literaturze dostępne wyniki z badań

przebiegających w zakładach przemysłu konserwowego na terenie USA wykazały, że jakość wody stosowanej do chłodzenia była często nieodpowiednia i mogła stanowić zagrożenie wtórnych skażeń konserw. Dlatego też Podolak R. i in. [2010] wskazali na potrzebę wdrożenia skutecznych procedur monitorowania, kontroli i weryfikacji jakości wody chłodzącej w ramach dobrych praktyk produkcyjnych i higienicznych [Podolak R. i in., 2010].

W związku z rosnącymi kosztami eksploatacji autoklawów wodno-zalewowych właściciele zakładów rozpoczęli w latach 90. XX wieku proces zastępowania ich autoklawami wodno-kaskadowymi lub wodno-natryskowymi (rys. 1.).

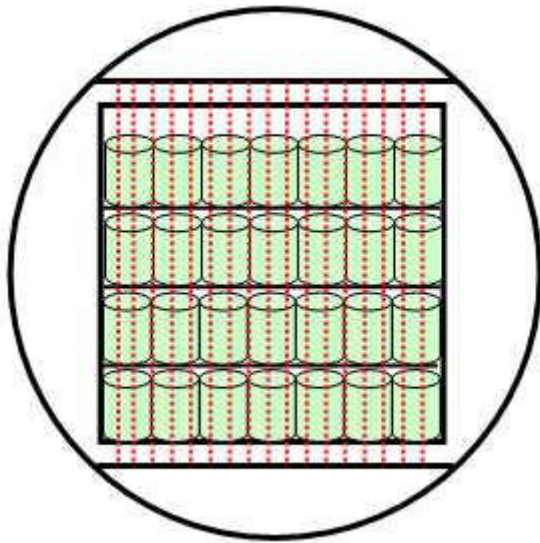


Rys. 1. Schemat autoklawu wodno-kaskadowego

[<https://www.bing.com/images/search?q=water%20cascading%20retort&qs=n&form=QBIRMH&sp=-1&pq=water%20cascading%20retort&sc=2-22&sk=&cvid=F0E86FE1EC4E48D48A7F78792936D40C>]

Zasada działania tego typu autoklawów jest prosta. Czynnikiem grzejącym a następnie chłodzącym w autoklawach wodno-kaskadowych jest woda obiegowa, która jest doprowadzana do autoklawu a następnie pobierana z dna zbiornika autoklawu i przepompowywana przez przeponowy zewnętrzny wymiennik ciepła, w którym jest ogrzewana parą. Następnie ogrzana woda za pomocą pompy ponownie kierowana jest do zbiornika autoklawu poprzez perforowaną płytę natryskową (deszczownicę). Woda

technologiczna doprowadzona z góry do wnętrza zbiornika autoklawu ogrzewa konserwy znajdujące się w koszach sterylizacyjnych i spływa kaskadowo na dół zbiornika autoklawu. Płyta natryskowa zazwyczaj ma szerokość co najmniej taką jak kosze wewnątrz autoklawu a długość co najmniej równą długości, jaką zajmują kosze załadowane do wnętrza zbiornika autoklawu. W celu zapewnienia utrzymania optymalnej ilości wody mającej kontakt z produktem ściany boczne koszy są zazwyczaj lite, a dno kosza perforowane. Istotne znaczenie dla skuteczności i efektywności procesu sterylizacji ma natężenie przepływu wody, na co wpływa m.in. liczba otworów perforacyjnych w płycie natryskowej, moc pompy, oraz konstrukcja dna kosza. Bardzo ważne jest, aby liczba i wielkość otworów w dnie kosza nie była czynnikiem ograniczającym natężenie przepływu wody. Poziom wody w zbiorniku autoklawu nie może być wyższy niż dno kosza, gdyż wówczas dochodzi do zjawiska powstawania zastoin oraz „zimnych” stref autoklawu, których wynikiem mogą być niedosterylizowane konserwy (rys. 2.).



Rys. 2. Przepływ wody w autoklawie wodno-kaskadowym z deszczownicy poprzez kosz sterylizacyjny [Williams T., 2017]

Ten typ autoklawu idealnie nadaje się do sterylizacji produktu w cylindrycznych opakowaniach takich jak słoiki i puszki metalowe, gdzie główna powierzchnia grzejna opakowania to boki opakowania, które są ustawione równoległe do kierunku natężenia przepływu wody z płyty natryskowej autoklawu. Sterylizacja produktów w puszkach płaskich, takich jak puszka typu dingley lub hansa, niesie ze sobą ryzyko powstawania

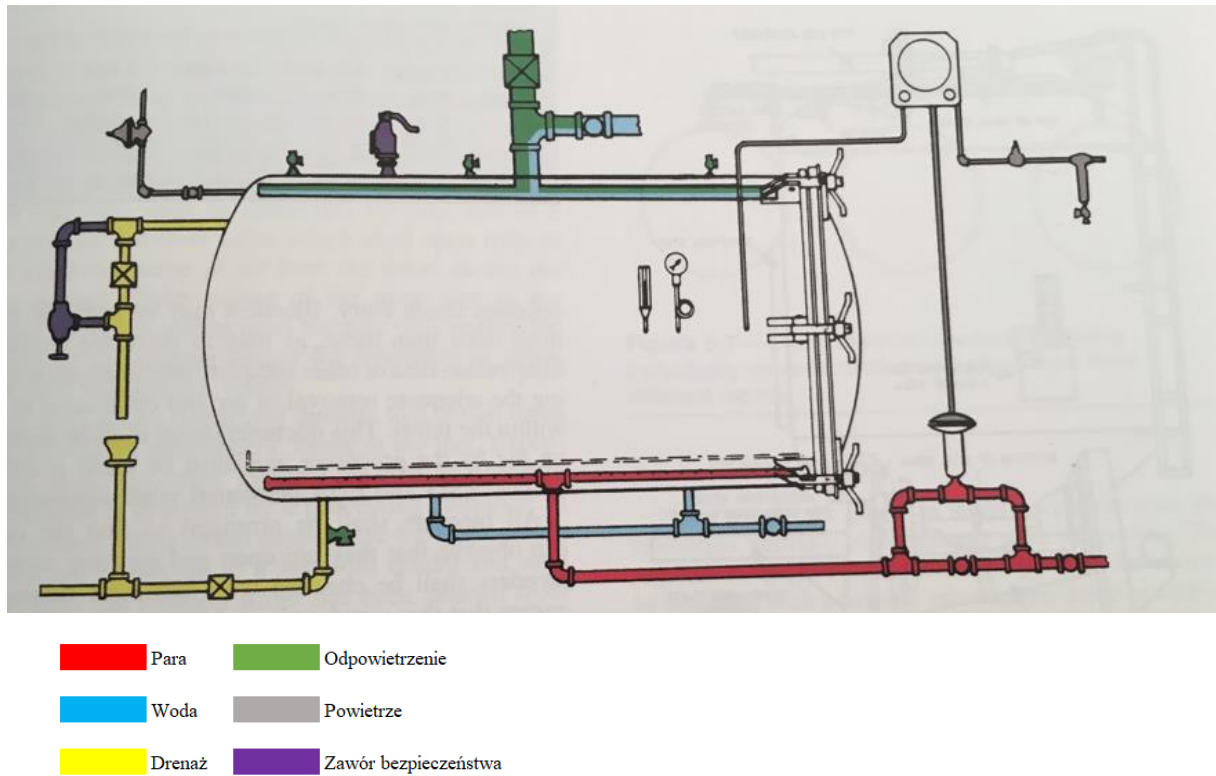
„zimnych” stref autoklawu zarówno podczas sterylizacji opakowań ułożonych w koszu sterylizacyjnym na perforowanych przekładkach jak i w sposób bezwładny (nasytowy).

Puszki płaskie (tłoczone) ułożone w koszu w sposób bezwładny (przypadkowy) dodatkowo mają tendencję do tworzenia pakietów, dla których trudno jest zoptymalizować proces sterylizacji a jednocześnie takie pakiety konserw ograniczają dostęp innym puszkom w koszu sterylizacyjnym do medium grzejjego [Guidelines for the safe production (...), 1994; Kołodziejcki W. i Pawlikowski B., 2005; Weddig L. i in., 2007; Kołodziejcki W. i Pawlikowski B., 2008; Williams T., 2017]. Kołodziejcki i Pawlikowski na podstawie wieloletnich badań procesów sterylizacji cieplnej prowadzonych w autoklawach wodno-kaskadowych stwierdzili, że autoklawy tego typu ze względu na odmienne rozwiązania konstrukcyjno-technologiczne różnią się istotnie efektywnością wymiany ciepła między konserwami a wodą obiegową. Z tego względu niemożliwe jest stosowanie obligatoryjnych (uniwersalnych) parametrów sterylizacji konserw w tych autoklawach, tak jak to miało miejsce względem autoklawów wodno-imersyjnych [Kołodziejcki W., Pawlikowski B., 2005; Kołodziejcki W., Pawlikowski B., 2008].

Do tej samej grupy autoklawów należą autoklaw wodny, natryskowy również stosowany do sterylizacji konserw rybnych. Zasada działania tego autoklawu jest podobna do autoklawu wodnego, kaskadowego z tą różnicą, że medium grzejne i chłodzące przepływa w tym wypadku przez system perforowanych dysz ulokowanych w górnej i bocznej części zbiornika autoklawu [Guidelines for the safe production (...), 1994; Weddig L. i in., 2007; Kołodziejcki W. i Pawlikowski B., 2008]. W związku z tym, że badania przebiegu procesów sterylizacji cieplnej prowadzone były na tym typie urządzenia jego dokładny opis znajduje się w części metodycznej niniejszej rozprawy.

Autoklawy parowe produkowane są w wersji poziomej lub pionowej. Czynnikiem grzejjym jest para natomiast chłodzącym woda (rys. 3.). Całkowite usunięcie powietrza przed rozpoczęciem procedury ogrzewania jest czynnikiem krytycznym z punktu widzenia skuteczności procesu, gdyż w przeciwnym wypadku może dochodzić do tworzenia się „kieszeni” powietrznych i tzw. „zimnych” stref w autoklawie. Para doprowadzana jest do autoklawu poprzez perforowane dysze znajdujące się na dnie autoklawu. Autoklawy o długości powyżej 10 m powinny mieć dwa punkty zasilania w parę połączone z dyszami stanowiące tzw. dystrybutory pary (ang. steam spreaders). Bardzo ważne jest, aby w trakcie procesu sterylizacji właściwie zapewniać odprowadzanie kondensatu pary oraz monitorować jego ilość. Ciśnienie w procesie jest kontrolowane a utrzymanie nadciśnienia jest niezbędne w

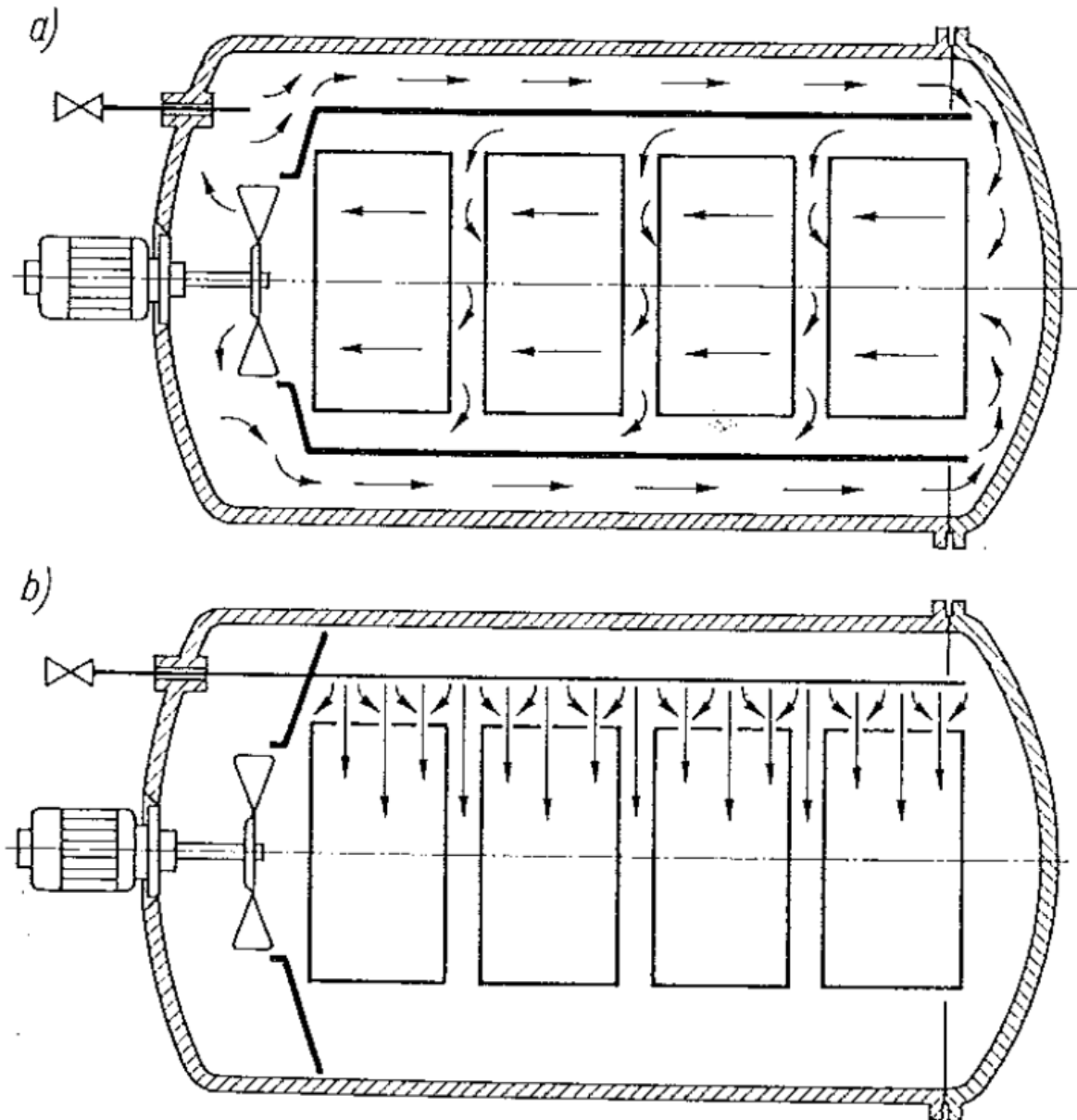
celu zapewnienia integralności opakowania na etapie, gdy następuje chłodzenie wodą i gwałtowny spadek temperatury. Autoklawy nadają się do sterylizacji zarówno produktu w puszkach jak i w płaskich tackach lub workach typu pouch [Guidelines for the safe production (...), 1994; Weddig L. i in., 2007].



Rys. 3. Schemat autoklawu parowego, poziomego [Weddig L. i in., 2007]

Często stosowanymi autoklawami w USA oraz w Europie są autoklawy parowo-powietrzne. W autoklawach tych, podobnie jak w parowych, para wprowadzana jest do autoklawu przez system perforowanych dysz ulokowanych wzdłuż dna zbiornika i mieszana z powietrzem znajdującym się w zamkniętym zbiorniku autoklawu. Podczas procesu sterylizacji ważne jest, aby prowadzić kontrolę nadciśnienia. Cyrkulację pary zmieszanej z powietrzem zapewnia wentylator ulokowany na tylnej ścianie autoklawu, ma to na celu zapobieganie powstawaniu zimnych „kieszeni” powietrznych i ma zapewnić skuteczną i efektywną dystrybucję temperatury w trakcie sterylizacji właściwej. Bardzo istotne jest, aby wentylator był sprawny i pracował zgodnie z przyjętymi założeniami. Sposób w jaki powoduje cyrkulację i ruch powietrza został zaprezentowany na rysunku 4 (rys. 4.). W

autoklawie takim, gdzie ruch środowiska grzejnego odbywa się równoległe do głównych powierzchni ogrzewania danego produktu, można skutecznie sterylizować produkty w płaskich opakowaniach takich jak: puszki typu hansa, dingley, czy też produkty w tackach lub workach typu saszetki (pouch) załadowanych do koszy sterylizacyjnych wyposażonych w specjalne kratownice, zapewniające odstępy między poszczególnymi warstwami sterylizowanych produktów [Guidelines for the safe production (...), 1994; Weddig L. i in., 2007; Kołodziejcki W. i Pawlikowski B., 2009; Williams T., 2017].



Rys. 4. Autoklaw parowo-powietrzny z wentylatorem (a) ciągłe mieszanie pary i sprężonego powietrza (b) ochładzanie rozpyłowe wodą [Ziembra Z., 1996]

Alternatywnym rozwiązaniem wobec autoklawów nieruchomych stały się autoklawy agitacyjne (ruchome). Ruch posuwisto-zwrotny lub obrót produktu załadowanego do kosza sterylizacyjnego w trakcie procesu sterylizacji cieplnej pozwala na szybsze ogrzewanie produktu w porównaniu z procesem prowadzonym w stacjonarnej autoklawie [Ali i in., 2006]. Oznacza to tym samym, że w autoklawach obrotowych występuje lepsza dystrybucja ciepła niż w autoklawach stacjonarnych [Smout C. i in., 2000].

Autoklawy przemysłowe różną się między sobą zasadą działania, konstrukcją oraz posiadaniem systemem zasilania w media (woda, para, sprężone powietrze itp.) [Varga S. i in. 2000]. Skuteczność i efektywność pracy danego rodzaju autoklawu bada się w testach dystrybucji temperatury TDT.

Smout C. i in. [2001] prowadzili badania mające na celu określenie wpływu różnych czynników (rotacji autoklawu, ogrzewania, ciśnienia) na rozkład temperatury w autoklawie. Uzyskane w ich badaniach różnice między temperaturą maksymalną i minimalną po 1, 3 i 5 minutach etapu sterylizacji właściwej wyniosły, odpowiednio: 2,5-3,8°C; 1,2-1,8°C; 0,6-0,8°C. Smout C. i in. [2001] stwierdzili, że testy dystrybucji temperatury są praktycznym narzędziem do oceny wpływu czynników produkcyjnych na rozkład temperatury w autoklawie.

Ismail I. i in. [2013] prowadzili badania w celu optymalizacji parametrów procesu sterylizacji cieplnej poprzez analizę wyników z testów dystrybucji ciepła. Badania prowadzone były w autoklawie wodno-zalewowym oraz autoklawie wodno-natryskowym. Podczas badań, w jednym z autoklawów autorzy stwierdzili nierównomierny rozkład temperatury w poszczególnych punktach pomiarowych, co spowodowało, że nie wszystkie punkty pomiarowe osiągnęły zadaną temperaturę sterylizacji właściwej w zadanym czasie. Przyczyną tego były zakłócenia przepływu wody obiegowej wskutek nagromadzenia się zanieczyszczeń w rurach, dyszach i wymienniku ciepła. Po czyszczeniu instalacji, w tym płyt wymiennika, kolejne testy dystrybucji temperatury w autoklawie przebiegały prawidłowo, bez zakłóceń. Ismail I. i in. [2013] w podsumowaniu swoich badań stwierdzili, że testy dystrybucji temperatury w autoklawie są istotnym narzędziem w zapewnieniu bezpieczeństwa żywności sterylizowanej cieplnie.

3. Cel pracy i hipotezy badań

Cel pracy

Ustalenie bezpiecznych oraz efektywnych ekonomicznie warunków prowadzenia procesu sterylizacji cieplnej dla konserw rybnych na potrzeby wybranego zakładu produkcyjnego.

Hipoteza 1. Określenie zimnej strefy w autoklawie pozwoli na wskazanie miejsca, w którym należy prowadzić badania penetracji ciepła w konserwach rybnych.

Hipoteza 2. Zastosowanie przekładkowego systemu układania puszek płaskich w koszach wpłynie na skrócenie czasu etapu ogrzewania i sterylizacji właściwej niezbędnej do osiągnięcia wymaganej wartości sterylizacyjnej $F_0=6$ min w autoklawie wodno-natryskowym.

Hipoteza 3. Temperatura początkowa produktu ma wpływ na czas etapu ogrzewania i sterylizacji właściwej.

Hipoteza 4. Zastosowanie przekładkowego systemu załadunku konserw w opakowaniach płaskich ma wpływ na efektywność ekonomiczną procesu w porównaniu do metody załadunku konserw do koszy w sposób chaotyczny.

Hipotezy sprawdzono w warunkach produkcyjnych poprzez realizację następujących zadań badawczych:

1. W oparciu o opracowaną metodykę wykonano badania prawidłowości i skuteczności przebiegu modelowych procesów cieplnej sterylizacji określonych asortymentów konserw rybnych w wybranym autoklawie wodno-natryskowym:
 - a) w pierwszym etapie prac ustalony został rozkład temperatury w zbiorniku autoklawu i wyznaczony najzimniejszy obszar (punkt) w koszu, znajdującym się w zbiorniku autoklawu, w którym konserwy ogrzewały się najwolniej.
 - b) w drugim etapie prac zbadano skuteczność procesu cieplnej sterylizacji na podstawie uzyskanych wartości sterylizacyjnych F_0 według metody ogólnej w konserwach ułożonych w najzimniejszych strefach autoklawu.
2. Zbadano wpływ następujących czynników technologicznych i technicznych na przebieg i skuteczność (wartość sterylizacyjną F_0) procesu cieplnej sterylizacji konserw rybnych, w tym:

- a) metody załadunku konserw do koszy sterylizacyjnych (metoda nasypowa, chaotyczna lub metoda uporządkowana, na przekładkach);
- b) temperatury początkowej i lokalizacji konserw w koszu sterylizacyjnym;
- c) rodzaju zalewy lub sosu (zalewa olejowa, sos pomidorowy).

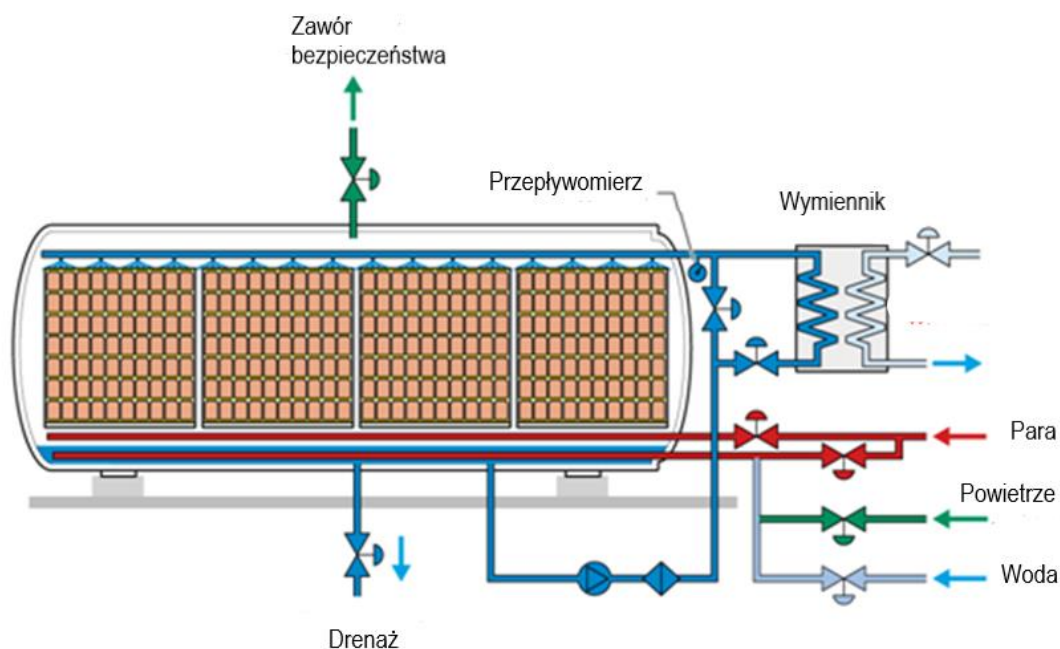
4. Część doświadczalna

4.1. Materiał i metody

4.1.1. Stosowany do badań autoklaw przemysłowy

Badania procesów cieplnej sterylizacji konserw rybnych prowadzono w zakładzie produkcyjnym w autoklawie wodno-natryskowym (ang. water spray retort) typ A-144-IFM FOSN firmy SURDRY (Hiszpania) (załącznik 20, zdjęcie 3).

Do prowadzenia badań wybrano typowy autoklaw wodno-natryskowy, obecnie powszechnie stosowany w polskim przemyśle rybnym (rys.5.). Zakład, w którym prowadzono badania był wyposażony w baterię składającą się z czterech tego samego typu autoklawów. Do badań wybrano jeden z dwóch skrajnych autoklawów ze względu na najmniej dogodne warunki zasilania parą grzejną i wodą chłodzącą.



Rys. 5. Schemat autoklawu wodno-natryskowego

[<https://www.bing.com/images/search?q=water%20spray%20retort&qs=AS&form=QBIR&sp=1&pq=water%20spray%20retort&sc=1-18&cvid=40DC0169B3874E6D8E308DC63ABDDF31>]

Czynnikiem grzejnym w autoklawie tego typu jest przegrzana woda. Po załadowaniu do autoklawu 4 koszy sterylizacyjnych wypełnionych konserwami rybnymi zamykany jest właz

autoklawu. Operator wybiera z panelu właściwy numer programu sterylizacji, po czym następuje automatyczne zalanie autoklawu wodą procesową ok. 400 litrów na jeden proces. Program steruje następującymi po sobie etapami procesu sterylizacji. W ciągu trwania całego procesu sterylizacji cieplnej czujnik poziomu wody kontroluje i zapewnia utrzymanie właściwego poziomu wody procesowej. W etapie podgrzewania następuje otwarcie zaworu parowego oraz automatyczne załączenie pompy obiegu wody (załącznik 20, zdjęcie 4), która wymusza jej cyrkulację przez zestaw rur z zamontowanymi dyszami rozpyłowymi. Woda ogrzewana jest „żywą” parą doprowadzaną przez system dysz znajdujących się na dnie zbiornika autoklawu (załącznik 20, zdjęcie 5). Mieszanina pary i wody wprowadzona w ruch ma za zadanie ogrzać całą objętość zbiornika autoklawu, aby uzyskać wyrównaną dystrybucję ciepła (różnica temperatur nie powinna być większa niż 0,5°C w całej objętości zbiornika autoklawu). Podczas etapu podgrzewania zużycie pary jest największe, gdyż należy ogrzać całą objętość autoklawu oraz wsad sterylizacyjny.

Po uzyskaniu zadanej temperatury rozpoczyna się etap sterylizacji właściwej, podczas którego utrzymuje się wcześniej zaprogramowaną temperaturę przez określony czas. System sterujący pracą autoklawu utrzymuje również właściwe nadciśnienie w przestrzeni roboczej zbiornika autoklawu w celu zapewnienia integralności opakowania. Po zakończeniu etapu sterylizacji właściwej następuje etap chłodzenia konserw. W początkowym okresie etapu chłodzenia następuje stopniowe wychładzanie konserw mieszaniną wody ciepłej i zimnej oraz utrzymywane jest nadciśnienie zapobiegające deformacji opakowań. Wychładzanie konserw odbywa się z wykorzystaniem wcześniej wysterylizowanej obiegowej wody procesowej. Na etapie chłodzenia wysterylizowana woda procesowa przetłaczana jest przez wymiennik (załącznik 20, zdjęcie 6) celem przeponowego wychłodzenia. Wychładzanie wody procesowej odbywa się z wykorzystaniem wody chłodzącej doprowadzanej odrębną instalacją [Guidelines for the safe production (...), 1994, Kołodziejski W. i Pawlikowski B., 2005; Kołodziejski W. i Pawlikowski B., 2008; www.stockpackaging.com]

Autoklawy wodno-natryskowe nadają się do sterylizacji produktu w opakowaniach metalowych (puszki stalowe, aluminiowe) oraz na płaskich tackach z tworzywa sztucznego [Kołodziejski W. i Pawlikowski B., 2005; Kołodziejski W. i Pawlikowski B., 2008].

Ze względu na stosowanie dysz rozpyłowych bocznych i górnych dla uzyskania pełnego i równomiernego natrysku wodnego produkty sterylizowane układane są w koszach sterylizacyjnych, których boczne ściany stanowią pręty metalowe a dno wykonane jest z perforowanej płyty (załącznik 20, zdjęcie 7). Wymiary kosza sterylizacyjnego są następujące:

L x W x H = 95 x 95 x 90 cm. Dno koszy sterylizacyjnych posiada hydrauliczną dźwignię dzięki czemu załadunek konserw odbywa się w sposób kontrolowany, niepowodujący uszkodzeń mechanicznych opakowań podczas napełniania nimi koszy.

Za zaletę natryskowego systemu sterylizacji uważa się m.in. wielokrotnie niższe zużycie wody w porównaniu do autoklawów zalewowych oraz brak potrzeby chlorowania wody do schładzania konserw. Do podstawowych, potencjalnych wad tego systemu należy m.in. zjawisko powstawiania „martwych” stref wymiany ciepła, będących efektem zatykania dysz substancjami organicznymi i mineralnymi, pochodzącymi z zanieczyszczonej wody obiegowej. Główną przyczyną zatykania się dysz układu natryskowego jest ich niewłaściwy stan techniczny i sanitarny w trakcie eksploatacji [Guidelines for the safe production (...), 1994; Kołodziejski W. i Pawlikowski B., 2005; Kołodziejski W. i Pawlikowski B., 2008].

Dla uzyskania efektywnego wychładzania konserw niezbędne jest utrzymanie wysokiej sprawności przeponowego wymiennika ciepła, co uzyskuje się przez okresowe czyszczenie wewnętrznych płyt tego urządzenia. Ze względu na bezpośredni kontakt płyt wymiennika z wodą procesową (obiegową) oraz parą grzejącą i wodą chłodzącą, są one szczególnie narażone na zjawisko osadzania się części organicznych z wody procesowej (strona zewnętrzna) i substancji mineralnych z wody chłodzącej (strona wewnętrzna). Pojemność i sprawność wymiennika ciepła determinuje natężenie przepływu wody chłodzącej co też przekłada się na czas trwania etapu wychładzania konserw. Natężenie przepływu wody obiegowej zależy od całego systemu wewnętrznego obiegu wody, w tym od mocy pompy obiegu wewnętrznego, drożności całego systemu obiegu wewnętrznego, a także systemu zraszania (natrysku) [Guidelines for the safe production (...), 1994; Kołodziejski W. i Pawlikowski B., 2005; Kołodziejski W. i Pawlikowski B., 2008].

W celu zapewnienia kontroli nad przebiegiem procesu sterylizacji cieplnej autoklaw wyposażony jest w system kontrolno – pomiarowy, w skład którego wchodzi: główny termometr rtęciowy zainstalowany na wylocie wody obiegowej ze zbiornika autoklawu (załącznik 20, zdjęcie 8), manometr ciśnienia roboczego wewnątrz zbiornika autoklawu (załącznik 20, zdjęcie 9), miernik natężenia przepływu wody obiegowej w autoklawie (załącznik 20, zdjęcie 10), sonda do pomiaru temperatury i wartości sterylizacyjnej F_0 w konserwie pomiarowej oraz system monitorujący i rejestrujący on-line przebieg procesu sterylizacji (Załącznik 20, zdjęcie 11).

4.1.2. Materiał badawczy

Materiałem badawczym były konserwy rybne najpowszechniej wytwarzane w polskich konserwiarniach:

- sałatki rybne w puszkach stalowych, cylindrycznych, 3-częściowych, o deklarowanej masie netto 300 g;
- konserwy typu filety lub tusze różnych gatunków ryb w zalewie olejowej, w puszkach tłoczonych, aluminiowych lub stalowych, typu hansa, o deklarowanej masie netto 170 g;
- konserwy typu filety lub tusze różnych gatunków ryb w sosie pomidorowym, w puszkach tłoczonych, aluminiowych lub stalowych, typu hansa, o deklarowanej masie netto 170 g;
- konserwy typu filety lub tusze różnych gatunków ryb w zalewie olejowej, w puszkach tłoczonych, aluminiowych, typu dingley, o deklarowanej masie netto 106 g.

Opakowanie typu hansa ma kształt owalny i posiada wymiar 148 x 81 x 21,5 mm.

Opakowanie typu dingley ma kształt prostokątny i posiada wymiar 107 x 78 x 24 mm.

Wytypowane asortymenty konserw rybnych różnią się składem surowcowym, rodzajem zalewy lub sosu, masą a także rodzajem opakowań i materiałem, z którego te opakowania zostały wykonane. Czynniki te miały istotny wpływ na przebieg procesu cieplnej sterylizacji, w tym efektywność wymiany ciepła pomiędzy zawartością a środowiskiem grzejnym a także uzyskiwane wartości sterylizacyjne F_0 .

4.2. Metodyka badań

4.2.1. Aparatura pomiarowa

Do badań zmian temperatury i wartości sterylizacyjnej F_0 w konserwach pomiarowych oraz temperatury w środowisku grzejnym wykorzystano aparaturę pomiarową firmy ELLAB A/S (Dania) składającą się z następujących podzespołów:

- 13 loggerów (dwóch loggerów podwójnych (ang. TrackSense Pro Dual Temperature) i jedenastu loggerów pojedynczych (ang. TrackSense Pro Compact Temperature));

- stacja odczytu i zapisu TrackSense Pro Multi VAL dla 2 czujników typu Pro Basic Logger i 2 kompaktowych czujników typu TSP M VAL COMBO (załącznik 20, zdjęcie12);
- oprogramowania ValSuite Basic ver. 3.1.3.10v, umożliwiające automatyczną rejestrację zmian temperatury w czasie i naliczanie narastających wartości sterylizacyjnych F_0 (ang. Fo-value integrator) według metody ogólnej (ang. General Method), oraz archiwizację danych pomiarowych (ang. data logger).

$$F_0 = \sum_{t_2}^{t_1} 10^{\frac{T-T_b}{z}} \cdot \Delta t$$

F_0	Wartość sterylizacyjna określająca skuteczność inaktywacji mikroorganizmów w procesie cieplnej sterylizacji. Wartość sterylizacyjną procesu cieplnej sterylizacji w temperaturze referencyjnej $T_r=121,1^\circ\text{C}$ (250°F), oznacza się symbolem F_0 , jako jednostkę $F_0=1$, przyjęto działanie temperatury referencyjnej $T_r=121,1^\circ\text{C}$ (250°F) w czasie 1 minuty [Ziamba Z, 1993].
t_1 do t_2	Czas, w którym liczona jest wartość sterylizacyjna F_0
T	Temperatura sterylizacji produktu w czasie t
z	Wartość określająca zakres temperatur, w którym czas dziesięciokrotnej redukcji D zmienia się o jeden cykl logarytmiczny, czyli dziesięciokrotnie. Dla przetrwalników <i>Clostridium botulinum</i> wartość z wynosi 10 [Pijanowski E i in., 1997].
T_b	Temperatura referencyjna, $121,1^\circ\text{C}$
Δt	Odstęp czasu pomiędzy kolejnymi pomiarami wartości T , zgodnie ze wzorem

Dokładność pomiaru temperatury wynosiła $\pm 0,01^\circ\text{C}$ a zapis danych następował w odstępach co 30 sekund. Pomiar i archiwizację danych dokonywano z wykorzystaniem 2

podwójnych i 11 pojedynczych czujników temperatury. Czujniki podlegały okresowej (zgodnej z procedurami) kalibracji dokonywanej przez laboratorium ELLAB A/S w Danii. Parametry techniczne dla wskazanych dwóch typów czujników zwanych logerami określono w tabeli 2 i 3.

Tabela 2. Parametry techniczne czujników podwójnych typu TrackSense Pro Dual Temperature

Zakres pracy - temperatura	-50 ÷ + 150°C
Zakres ciśnienia	0 ÷ 10 bar
Mierzony zakres temperatur	-50 ÷ + 150°C
Dokładność pomiaru temperatury	±0,05°C
Materiał	stal nierdzewna typ 316
Pojemność	21,58 cm ³
Średnica czujnika	25 mm
Długość czujnika	44 mm
Masa czujnika wraz z baterią	48 g
Pojemność pamięci	60 ty. odczytów
Minimalny czas próbkobrania	1 sek
Maksymalny czas trwania pomiaru	24 godz.
Rodzaj termopary	Pt 1000
Długość termopary	75 mm
Średnica termopary	2 mm
Lokalizacja termopary	3 mm od końca sondy
Źródło zasilania	wysokiej wydajności bateria litowa, wymierna

Tabela 3. Parametry techniczne czujników podwójnych (TrackSense Pro Compact Temperature)

Zakres pracy - temperatura	-30 ÷ + 140°C
Zakres ciśnienie	0 ÷ 10 bar
Mierzony zakres temperatur	-30°C ÷ + 140°C
Dokładność pomiaru temperatury	±0,1°C
Materiał	Stal nierdzewna typ 316
Pojemność	17,1 cm ^l
Średnica czujnika	25 mm
Długość czujnika	35 mm
Masa czujnika wraz z baterią	21 g
Pojemność pamięci	14 500 odczytów
Minimalny czas próbkobrania	1 sek
Maksymalny czas trwania pomiaru	24 godz.
Rodzaj termopary	Pt 1000
Długość termopary	75 mm
Średnica termopary	2 mm
Lokalizacja termopary	3 mm od końca sondy
Źródło zasilania	wysokiej wydajności bateria litowa, wymienna

4.2.2. Procedura badawcza

Przebieg procesów sterylizacji cieplnej w warunkach przemysłowych badano z wykorzystaniem dwóch rodzajów testów tj. testu dystrybucji (rozkładu) temperatury w zbiorniku autoklawu (ang. temperature distribution test), w skrócie TDT, i testu penetracji (przenikania) ciepła w konserwach pomiarowych (ang. heat penetration test), w skrócie HPT.

Podstawowym celem testów TDT i HPT jest sprawdzenie (walidacja) czy proces prowadzony według zaprojektowanego programu (ang. scheduled process) jest skuteczny i powtarzalny w określonych uwarunkowaniach technologicznych i technicznych.

4.2.3. Testy dystrybucji temperatury (TDT)

Testy dystrybucji temperatury (TDT) prowadzi się w celu określenia rozkładu temperatur (pola temperaturowego) w przestrzeni zbiornika roboczego autoklawu (ściślej, dotyczy to przestrzeni w koszach sterylizacyjnych). Na podstawie testów ustala się najwolniej ogrzewające się punkty (strefy), w których zachodzi najwolniej wymiana ciepła, w trakcie procesu sterylizacji cieplnej oraz podczas chłodzenia. Testy te służą także do sprawdzenia czy maksymalne różnice temperatur medium grzejnego w zbiorniku autoklawu podczas etapu sterylizacji właściwej nie przekraczają dopuszczalnych wartości [Guidelines for the safe production (...), 1994; Kołodziejcki W. i Pawlikowski B., 2005; Thermal (...), 2013; Guidelines for conducting thermal (...), 2014].

Testy dystrybucji temperatury przeprowadza się w każdym nowo zainstalowanym autoklawie z wykorzystaniem sprzętu kontrolno-pomiarowego oraz zawsze, gdy warunki działania autoklawu ulegają zmianie np.:

- zmiany lokalizacji (położenia) autoklawu lub montaż dodatkowego autoklawu zasilanego z tego samego układu;
- modyfikacja układu zasilania parą, wodą lub powietrzem;
- wymiana/ naprawa po uszkodzeniu pompy lub zaworów;
- naprawa lub modyfikacja systemu cyrkulacji wody i/lub pary;
- w sytuacji innych nieokreślonych wyżej zmian mogących mieć wpływ na pracę układu cyrkulacji wody i/lub pary;
- zastosowanie nowego rodzaju opakowań o odmiennym kształcie, rozmiarze;
- zastosowanie nowego lub zmienionego systemu załadunku produktu do koszy sterylizacyjnych;
- zastosowanie nowego rodzaju przekładek sterylizacyjnych [Guidelines for the safe production (...), 1994; Richardson P., 2001; Kołodziejcki W. i Pawlikowski B., 2005; Thermal (...), 2013; Guidelines for conducting thermal (...), 2014;].

Testy dystrybucji temperatury producenci powinni powtarzać cyklicznie (US FDA zaleca powtarzanie badań walidujących procesy cieplnej sterylizacji co 3 lata). Testy dystrybucji

temperatury pozwalają także na określenie skuteczności procedur odpowietrzania autoklawów parowych lub procedur ogrzewania autoklawu do uzyskania wyrównanego rozkładu temperatury w autoklawach np. wodno-natryskowych lub kaskadowych [Guidelines for the safe production (...), 1994; Richardson P., 2001; Kołodziejcki W. i Pawlikowski B., 2005; Thermal (...), 2013; Guidelines for conducting thermal (...), 2014].

4.2.4. Testy penetracji ciepła (HPT)

Testy penetracji ciepła (HPT) prowadzi się w celu wyznaczenia zmian temperatury w funkcji czasu w najwolniej ogrzewającej się strefie produktu (nie zawsze jest to centrum geometryczne produktu). Na tej podstawie wyliczana jest wartość sterylizacyjną F_0 , która jest miernikiem stopnia sterylności produktu poddanego działaniu temperatury w określonym czasie przy danym ciśnieniu. Konserwy pomiarowe użyte w teście penetracji ciepła znajdują się w najzimniejszych strefach autoklawu wyznaczonych na podstawie testów dystrybucji ciepła [Guidelines for the safe production (...), 1994; Kołodziejcki W. i Pawlikowski B., 2005; Thermal (...), 2013; Guidelines for conducting thermal (...), 2014].

Testy penetracji ciepła powinny być przeprowadzane:

- dla każdego nowego produktu;
- dla każdego produktu, w którym dokonano zmian recepturowych, które mogą mieć wpływ na jego cechy przenikania ciepła w procesie sterylizacji;
- w sytuacji zmiany kształtu, rodzaju lub typu opakowania;
- w sytuacji zmiany systemu sterylizacji lub samego autoklawu;
- w sytuacji innych wyżej nieokreślonych zmian, które mogą mieć wpływ na wartości sterylizacyjne ogrzewanego produktu [Richardson P., 2001].

Testy penetracji ciepła prowadzone są w najmniej korzystnych warunkach, ang. worst case scenario. Oznacza to, iż przeprowadzający badanie ma za zadanie ustalić najtrudniejsze warunki procesu sterylizacji cieplnej, które mogą wpływać na obniżenie skuteczności i efektywności całego procesu. Do czynników wpływających na przebieg procesu penetracji ciepła w konserwach należy zaliczyć:

- właściwości produktu (postać produktu, skład i jego właściwości, masa netto, proporcja masy składników stałych do ciekłych, metoda pakowania do

opakowania jednostkowego, właściwości produktu związane ze zmianą jego a_w , pH, temperatura początkowa produktu itp.);

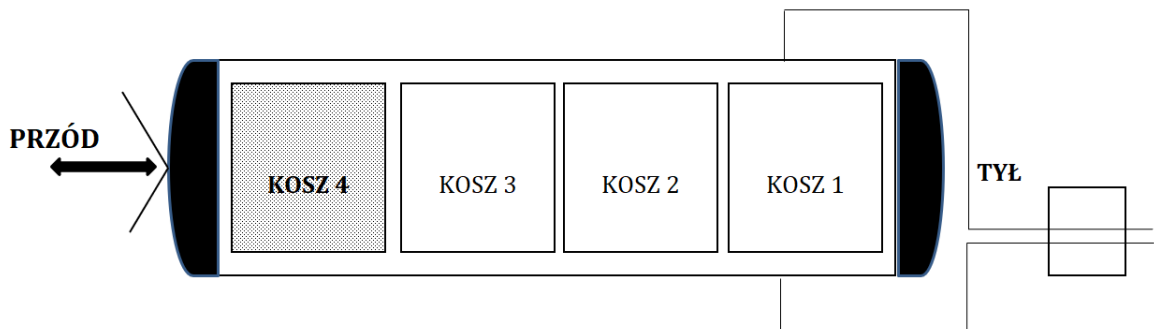
- cechy opakowania jednostkowego (typ opakowania, rodzaj materiału, kształt, rozmiar, zdolność do pakietyzacji, poziom próżni i przestrzeń dylatacyjna, orientacja w procesie sterylizacji, metoda pakowania zawartości i rodzaj zamknięcia, metoda ułożenia w koszu sterylizacyjnym, itp.);
- system sterylizacji (rodzaj autoklawu i medium grzejnego, parametry procesu, metoda ułożenia i lokalizacja produktu w koszu sterylizacyjnym (nasypowo lub na perforowanych przekładkach), ruch produktu podczas sterylizacji cieplnej lub jego brak, dystrybucja temperatury w autoklawie, i inne) [Berry M. i Pflug I., 1993; Richardson P., 2001; Clark i in., 2014; Guidelines for conducting thermal (...), 2014;].

4.2.5. Metodyka prowadzenia badań procesów sterylizacji cieplnej konserw

Badania modelowych procesów sterylizacji cieplnej konserw prowadzono w sposób następujący:

1. Ustalenie celu i zakresu badania.
2. Określenie warunków wstępnych prowadzenia testu:
 - a) wybór rodzaju produktu będącego przedmiotem badań;
 - b) pobranie (losowe) próby produktów w ilości niezbędnej do badań;
 - c) zaplanowanie lokalizacji konserw pomiarowych z czujnikami w koszu sterylizacyjnym oraz lokalizacji czujników do pomiaru temperatury czynnika grzejnego;
 - d) zaprojektowanie parametrów procesu (czas, temperatura, ciśnienie) dla poszczególnych etapów procesu sterylizacji (ogrzewania, sterylizacji właściwej i chłodzenia).
3. Aktywacja czujników do pomiaru temperatury produktu i czynnika grzejnego.
4. Hermetyczne zamontowanie czujników (logerów) w konserwach pomiarowych.
5. Załadunek konserw do koszy/kosza sterylizacyjnego z jednoczesnym rozmieszczaniem czujników (logerów) zgodnie z ustalonym schematem.

6. Załadunek koszy sterylizacyjnych z konserwami i czujnikami do autoklawu (patrz rys.6.).



Rys. 6. Schemat lokalizacji koszy w autoklawie [źródło własne]

7. Start procesu sterylizacji cieplnej zgodnie z ustalonym programem.
8. Pomiary i obserwacje przebiegu testowanego procesu sterylizacji.
9. Zakończenie procesu sterylizacji cieplnej.
10. Rozładunek koszy sterylizacyjnych z jednoczesnym wyjmowaniem czujników z wcześniej ustalonej lokalizacji.
11. Odczyt danych zarejestrowanych przez czujniki za pomocą stacji odczytu danych.
12. Analiza wyników z przebiegu procesu sterylizacji cieplnej na podstawie danych pomiarowych uzyskanych z aparatury badawczej.

4.2.6. Metody statystyczne

Otrzymane wyniki poddano obróbce statystycznej.

Do oceny dystrybucji temperatury w autoklawie w czterech procesach sterylizacyjnych wykorzystano wykresy pudełkowe (skrzynkowe) z wąsami, które wyznaczały maksymalne i minimalne temperatury w przestrzeni zbiornika autoklawu po danym czasie etapu ogrzewania. Rozmiar skrzynek zaś charakteryzował poziom zmienności temperatury w autoklawie wraz z upływem czasu sterylizacji właściwej.

t – test posłużył zweryfikowaniu hipotezy zerowej o równości średnich wartości sterylizacyjnych F_0 w przeprowadzonych procesach sterylizacji.

Test istotności współczynnika korelacji Pearsona wykorzystano celem zweryfikowania hipotezy zerowej o istnieniu istotnych zależności między temperaturą początkową produktu a czasem potrzebnym na uzyskanie wartości sterylizacyjnej $F_0=6\text{min}$.

Test istotności współczynnika korelacji rang Spearmana zastosowano celem zweryfikowania hipotezy zerowej o istnieniu istotnych statystycznie zależności pomiędzy lokalizacją produktu w koszu sterylizacyjnym a czasem potrzebnym na uzyskanie wartości sterylizacyjnej $F_0=6\text{min}$.

Analiza wariancji jednoczynnikowej ANOVA pozwoliła na zweryfikowanie hipotezy zerowej o równości średnich wartości sterylizacyjnych uzyskiwanych dla konserw z zalewą olejową i zalewą pomidorową.

Do obliczeń statystycznych i prezentacji wyników wykorzystano arkusz kalkulacyjny MS Excel.

4.3. Omówienie wyników badań

4.3.1. Testy dystrybucji temperatury (TDT)

Celem badań było potwierdzenie, w oparciu o opracowaną metodykę badawczą prawidłowości i skuteczności przebiegu modelowych procesów cieplnej sterylizacji wybranego asortymentu konserw rybnych. W pierwszym etapie badań przeprowadzono testy dystrybucji, a w drugim etapie testy penetracji ciepła.

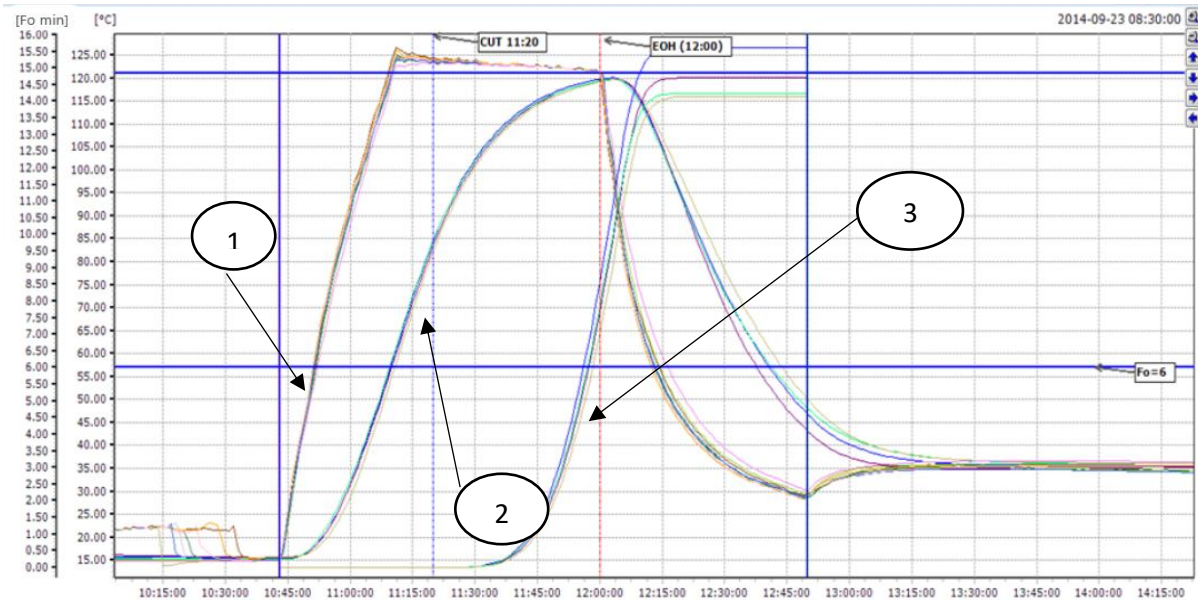
Badania rozkładu temperatury w autoklawie wodno-natryskowym przeprowadzono w czterech testach a opis warunków prowadzenia badań zaprezentowano w tabeli 4.

Tabela 4. Opis warunków prowadzenia testów dystrybucji temperatury

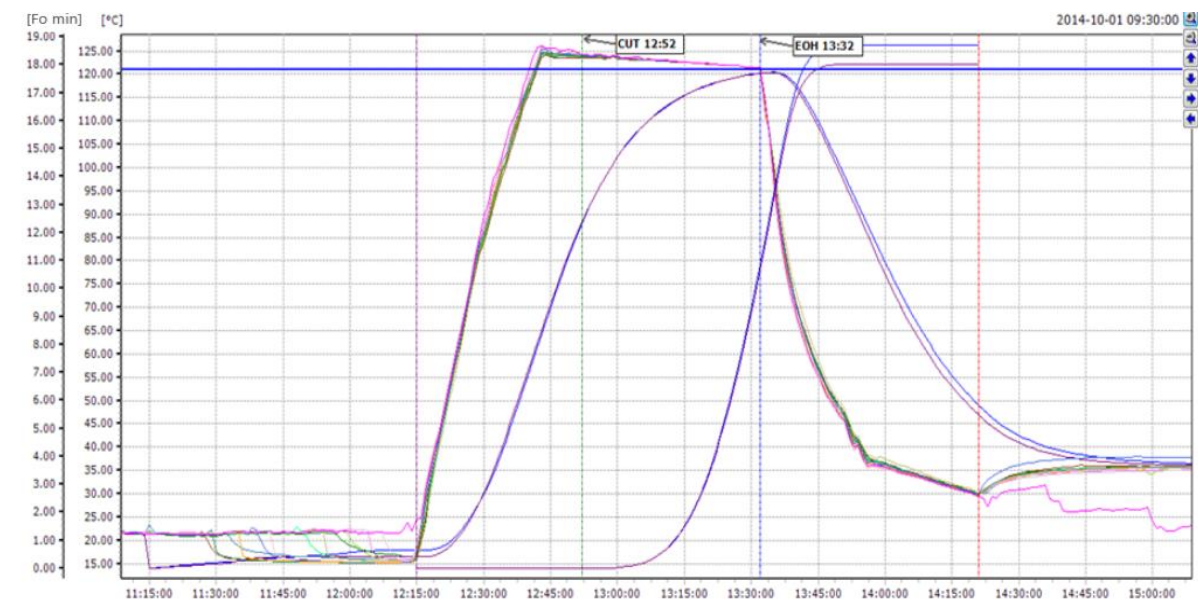
	Numer testu			
	I	II	III	IV
Produkt	sałatka rybna masa netto: 300 g / max 315 g puszka cylindryczna stalowa rozmiar Ø 99/96 x 47 mm		sardynka w oliwie masa netto: 106 g /max 115 g puszka prostokątna aluminiowa rozmiar 107 x 78 x 24 mm	
Lokalizacja punktów pomiarowych	Załącznik 1	Załącznik 2	Załącznik 3	Załącznik 4
Sposób układania konserw w koszach	jednowarstwowo, na przekładkach materiał: polipropylen PP wymiary przekładek: 920 x 920 mm średnica otworów: 20 mm odstęp między środkami sąsiednich otworów: 30 mm			
Liczba puszek w jednym wsadzie sterylizacyjnym	1 warstwa = 85 puszek 1 kosz = 17 warstw 1 wsad (4 kosze sterylizacyjne) = 5 780 puszek		1 warstwa = 88 puszek 1 kosz = 32 warstwy 1 wsad (4 kosze sterylizacyjne) = 11 264 puszek	
Zastosowany wzór sterylizacji	ogrzewanie: 37 min do temp. 121°C sterylizacja: 40 min i temp. 121°C, ciśnienie 2.2 kPa.		ogrzewanie: 27 min do temp. 115°C sterylizacja: 30 min i temp. 115°C, ciśnienie 2.5 kPa	
Temperatura początkowa produktu	14°C		15°C	

Na rysunkach 7 i 8 zaprezentowano przebieg krzywych zmian temperatury i wartości sterylizacyjne F_0 w pomiarowych konserwach oraz zmiany temperatury w wodzie obiegowej

w testach I i II. Na rysunku 7 zamieszczone zostały odnośniki dla poszczególnych krzywych przebiegu zmian temperatury, gdzie 1- krzywa zmian temperatury środowiska grzejnego, 2 - krzywa zmian temperatury w konserwach, 3 - krzywa zmian wartości sterylizacyjnych w konserwach.

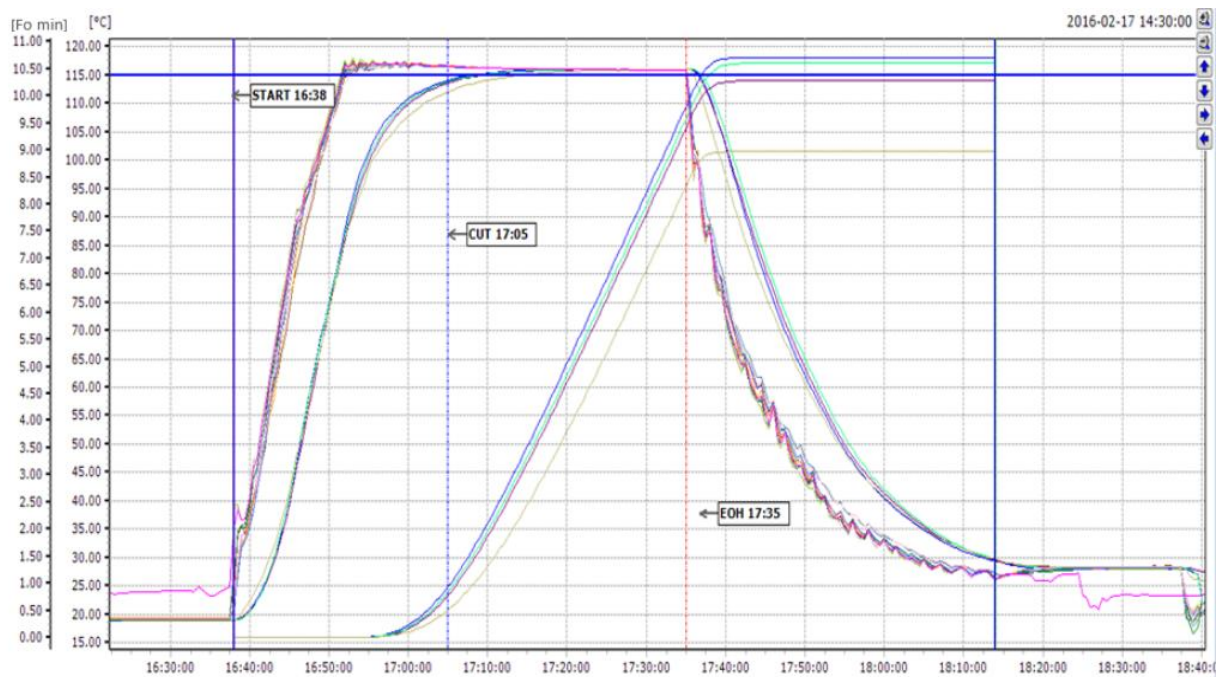


Rys. 7. Krzywe zmian temperatury konserw (2), środowiska grzejnego (1) oraz F_0 (3) (test I)

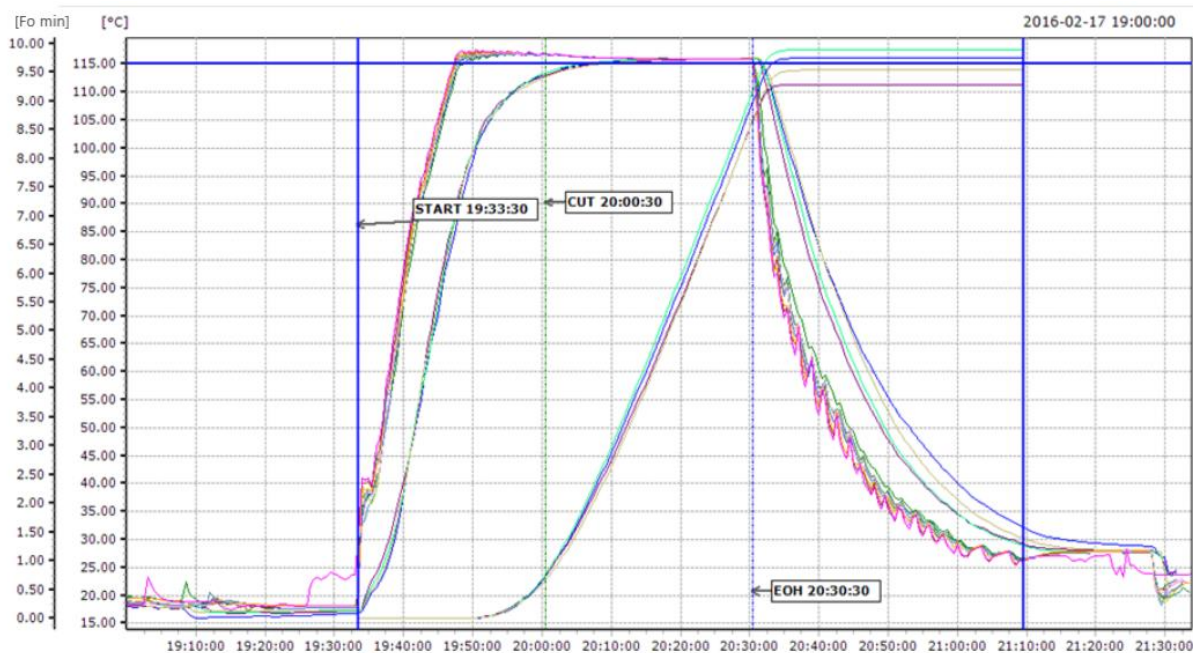


Rys. 8. Krzywe zmian temperatury konserw (2), środowiska grzejnego (1) oraz F_0 (3) (test II)

Na rysunkach 9 i 10 zaprezentowano krzywe zmian temperatury i wartości sterylizacyjnych F_0 w pomiarowych konserwach oraz zmiany temperatury w wodzie obiegowej w testach III i IV.



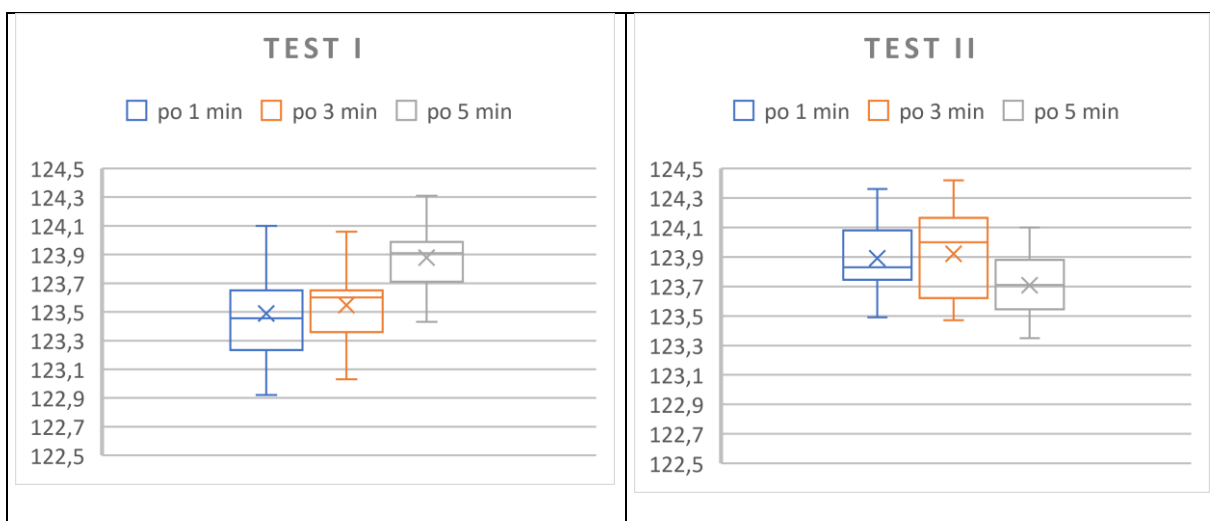
Rys. 9. Krzywe zmian temperatury konserw (2), środowiska grzejnego (1) oraz F_0 (3) (test III)



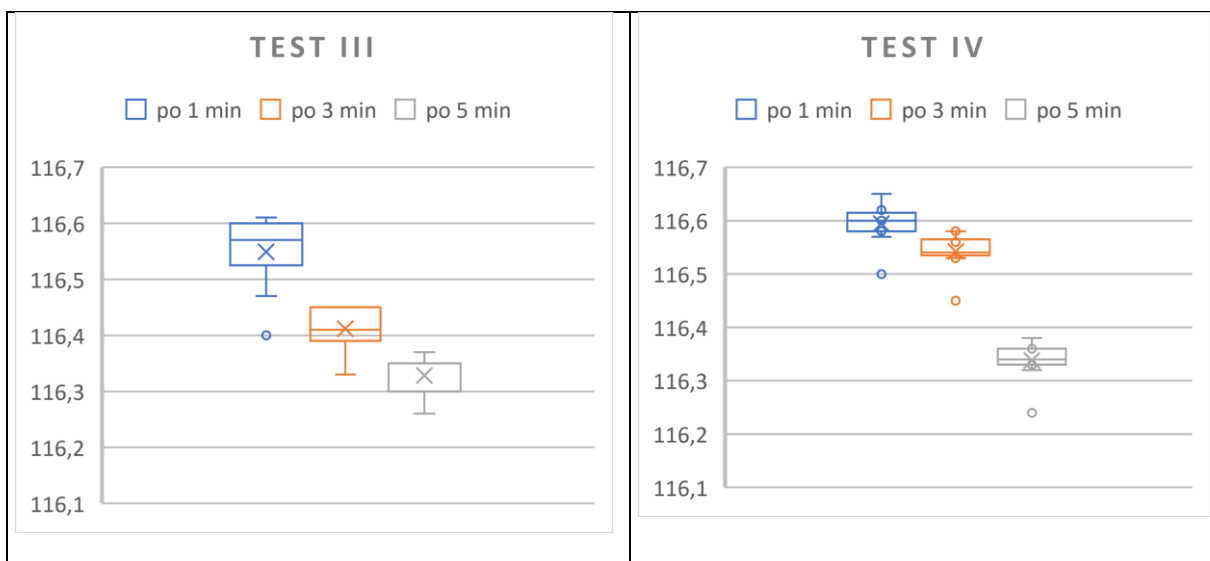
Rys. 10. Krzywe zmian temperatury konserw (2), środowiska grzejnego (1) oraz F_0 (3) (test IV)

Ocenę dystrybucji temperatury w autoklawie dokonano poprzez porównanie różnic temperatury mierzonej w różnych punktach autoklawu w danym czasie po zakończeniu etapu ogrzewania. Na rysunkach 11 i 12 zaprezentowane wykresy pudełkowe (skrzynkowe) z wąsami przedstawiają rozkład temperatury wody obiegowej po 1, 3 i 5 minucie etapu sterylizacji właściwej. Do skrzynek dołączone są pionowe odcinki nazywane „wąsami”, które

wskazują nam rozstęp między najwyższą i najniższą średnią temperaturą wody obiegowej w procesie po 1, 3 i 5 minucie, pudełko jest przedziałem zmienności.



Rys. 11. Rozkład temperatury wody obiegowej po 1, 3 i 5 minucie etapu sterylizacji właściwej w teście I i II



Rys. 12. Rozkład temperatury wody obiegowej po 1, 3 i 5 minucie etapu sterylizacji właściwej w teście III i IV

Rozmiar skrzynek w teście I oraz rozstęp między najwyższą i najniższą średnią temperaturą wody obiegowej w autoklawie malał co jest standardowym zjawiskiem będącym efektem stabilizacji się temperatury na etapie sterylizacji właściwej.

W teście II rozmiar skrzynek oraz rozstęp między najwyższą i najniższą średnią temperaturą wody obiegowej w autoklawie malał po 1 i 5 minucie natomiast widoczny jest wzrost rozmiaru skrzynek i rozstęp temperatury po 3 minucie. Zarejestrowany wynik rozkładu temperatury w dwóch procesach sterylizacji tego samego rodzaju produkty był odmienny. Jest

to związane z tym, iż najprawdopodobniej w chwili rejestracji temperatury przez czujnik aparatury pomiarowej nastąpił wtrysk pary do autoklawu. Czujnik rejestruje dane w systemie co 30 sekund, więc mogło dojść do jednoczesnej akcji dwóch zdarzeń (wtrysk pary i zapis).

Rozmiar skrzynek w teście III oraz rozstęp między najwyższą i najniższą średnią temperaturą wody obiegowej w autoklawie malał, podobnie jak w teście I.

W teście IV rozmiar skrzynki po 1 i 3 minucie zmalał, po 5 minucie rozmiar skrzynki nie zmienił się względem tej po 3 minucie. Natomiast rozstęp między najwyższą i najniższą średnią temperaturą wody obiegowej w autoklawie po 1 i 3 minucie zmalał, wzrósł po 5 minucie. Jest to najprawdopodobniej związane tym, że czujnik zarejestrował dane po tym jak system sterujący autoklawem otworzył zawór pary.

Wyniki badań dowodzą, że rozkład temperatury w autoklawie w warunkach przemysłowych procesów nie jest jednakowy w poszczególnych procesach, lecz jest obciążony zmiennością wskutek zróżnicowanej kinetyki wymiany ciepła między wodą obiegową a koszami sterylizacyjnymi wypełnionymi puszkami.

Odchylenie standardowe temperatury w różnych punktach pomiaru wody obiegowej autoklawu po 1, 3 i 5 minucie trwania etapu sterylizacji właściwej wykorzystano do oceny dystrybucji ciepła w autoklawie (tabela 5). Uzyskane dane z badania wskazują, że parametry etapu ogrzewania mają zasadniczy wpływ na wynik dystrybucji temperatury w początkowej fazie sterylizacji właściwej. Dobre parametry ogrzewania w testach III i IV (czas 27 min do osiągnięcia temp. 115°C) pozwoliły na uzyskanie bardziej wyrównanego rozkładu temperatury (średnie odchylenie standardowe 0,04) niż w testach I i II (średnie odchylenie standardowe 0,29).

Tabela 5. Odchylenie standardowe, średnia temperatura, temperatura min i max oraz różnica między temperaturą max i min po 1, 3 i 5 minutach etapu sterylizacji właściwej w testach I-IV

Parametr	Test	po 1 min	po 3 min	po 5 min
		Etapu sterylizacji właściwej		
Odchylenie standardowe σ	I	0,36	0,31	0,25
	II	0,28	0,31	0,23
	III	0,07	0,04	0,04
	IV	0,04	0,04	0,04
Średnia temperatura [°C]	I	123,49	123,55	123,88
	II	123,89	123,92	123,71
	III	116,55	116,41	116,33
	IV	116,55	116,41	116,33
Temperatura min [°C]	I	122,92	123,03	123,43
	II	123,49	123,47	123,35
	III	116,4	116,33	116,26
	IV	116,5	116,45	116,24
Temperatura max [°C]	I	124,1	124,06	124,31
	II	124,36	124,42	124,1
	III	116,61	116,45	116,37
	IV	116,65	116,58	116,38
Różnica temperatury (max-min.) [°C]	I	1,18	1,03	0,88
	II	0,87	0,95	0,75
	III	0,21	0,12	0,11
	IV	0,15	0,13	0,14

Wyniki badań oprócz oceny prawidłowości przebiegu etapu ogrzewania autoklawu do zadanej temperatury sterylizacji właściwej pozwalają na wyznaczenie najchłodniejszych stref w zbiorniku autoklawu. W tym celu porównuje się wartości temperatur w określonych punktach przestrzeni zbiornika autoklawu zarejestrowane w tym samym czasie (załączniki 1-4). Z analizy przebiegu krzywych zmian temperatury wody obiegowej (rys. 7. i 8.) wynika, że najchłodniejsza strefa znajdowała się na 1/3 wysokości od dna kosza sterylizacyjnego znajdującego się przy wlocie do autoklawu.

Rozstępy między temperaturą maksymalną i minimalną po 1, 3 i 5 minutach etapu sterylizacji właściwej w testach I i II wyniosły, odpowiednio: 0,87-1,18°C; 0,95-1,03; 0,75 - 0,88°C, a w testach III i IV, odpowiednio: 0,15-0,21°C; 0,12-0,13; 0,11-0,1 °C. Uzyskane w pracy wyniki wskazują tendencję zmniejszania się rozstępu między temperaturą maksymalną i minimalną w przestrzeni roboczej autoklawu podczas sterylizacji właściwej wraz z upływem czasu. W badaniach stwierdza się, że rozstęp między temperaturą maksymalną i minimalną

podczas sterylizacji właściwej jest większy dla produktów sterylizowanych w dużych opakowaniach cylindrycznych (masa netto 300 g) niż dla produktów sterylizowanych w małych opakowaniach prostokątnych typu dingley (masa netto 110g). Jest to związane z tym, że produkty w większych opakowaniach wymagają dłuższych czasów ogrzewania wsadów sterylizacyjnych w porównaniu do puszek płaskich o mniejszej pojemności.

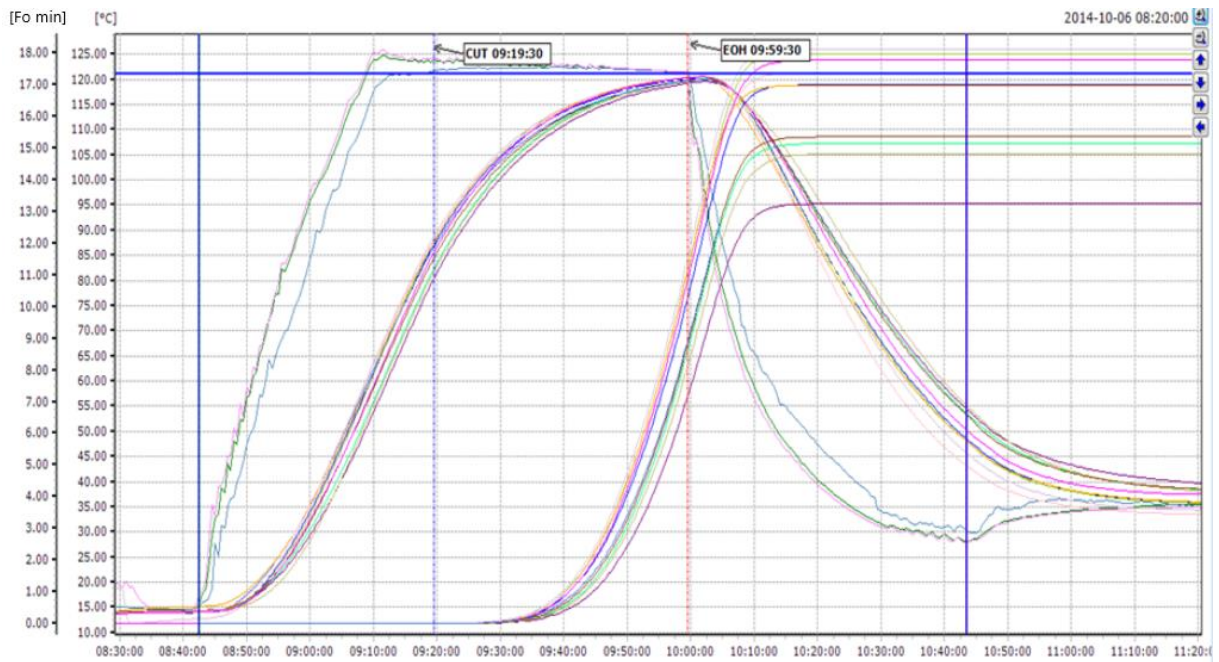
4.3.2. Testy penetracji ciepła (HPT)

Wyniki testów dystrybucji temperatury w autoklawie pozwoliły na wyznaczenie najchłodniejszej strefy autoklawu, w której niezbędne jest przeprowadzenie kolejnych badań polegających na wykonaniu pomiarów zmian temperatury w konserwach (test penetracji ciepła). Z tego względu wykonano kolejne cztery testy, których celem było zbadanie zmian temperatury w najwolniej ogrzewającej się strefie konserw pomiarowych znajdujących się w koszu sterylizacyjnym ulokowanym przy wlocie do autoklawu. Na podstawie zmian temperatury w centrum geometrycznym konserw pomiarowych w procesie sterylizacji wyznaczono wartości sterylizacyjne F_0 .

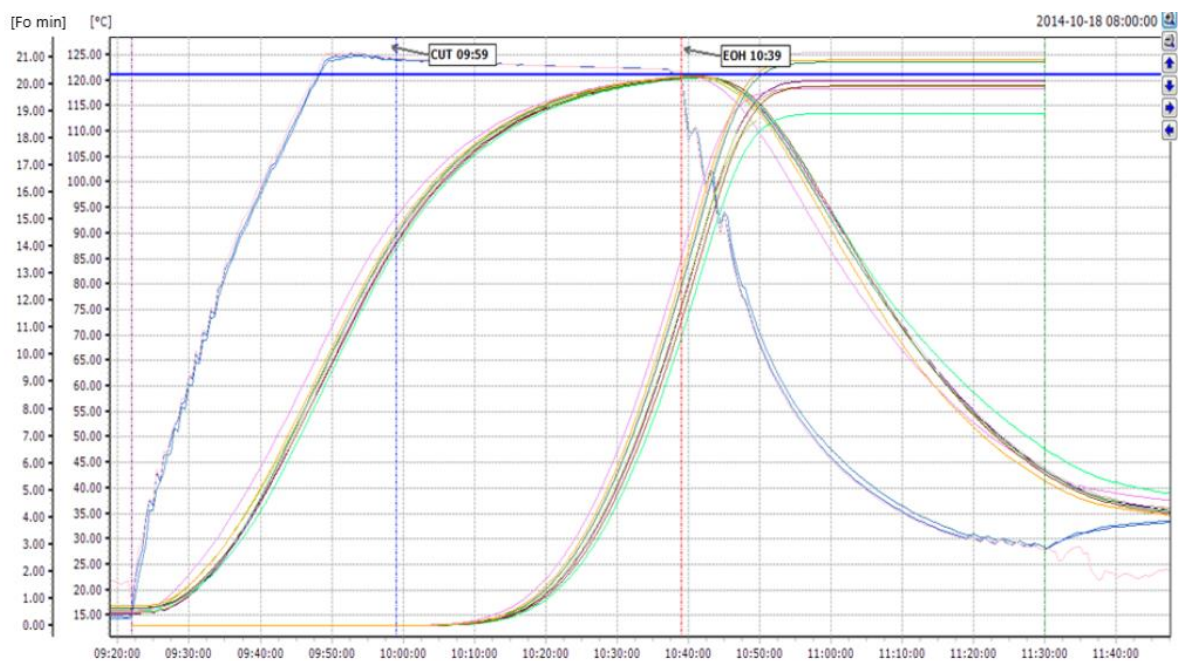
Tabela 6. Warunki prowadzenia testów penetracji ciepła

	Numer testu			
	V	VI	VII	VIII
Produkt	sałatka rybna masa netto: śr. 300 g puszka okrągła stalowa rozmiar 99/96 x 47 mm		sardynka w oliwie masa netto: śr.106 g puszka prostokątna aluminiowa rozmiar 107 x 78 x 24 mm	
Lokalizacja punktów pomiarowych	Załącznik 5	Załącznik 6	Załącznik 7	Załącznik 8
Zastosowano co warstwę przekładki perforowane	materiał: polipropylen PP wymiary przekładek: 920 x 920 mm średnica otworów: 20 mm odstęp między środkami sąsiednich otworów: 30 mm			
Liczba puszek w jednym wsadzie sterylizacyjnym	1 warstwa = 85 puszek 1 kosz = 17 warstw 1 wsad = 5 780 puszek		1 warstwa = 88 puszek 1 kosz = 32 warstwy 1 wsad = 11 264 puszek	
Zastosowany wzór sterylizacji	ogrzewanie: 37 min do temp. 121°C sterylizacja: 40 min w temp. 121°C, ciśnienie 2.5 kPa		ogrzewanie: 27 min do temp. 115°C sterylizacja: 30 min w temp. 115°C, ciśnienie 2.2 kPa	
Temperatura początkowa produktu	14 °C		15 °C	

Na rys. 13. i 14. zaprezentowano krzywe zmian temperatury i wartości sterylizacyjne F_0 w pomiarowych konserwach oraz zmiany temperatury w wodzie obiegowej w testach V i VI.

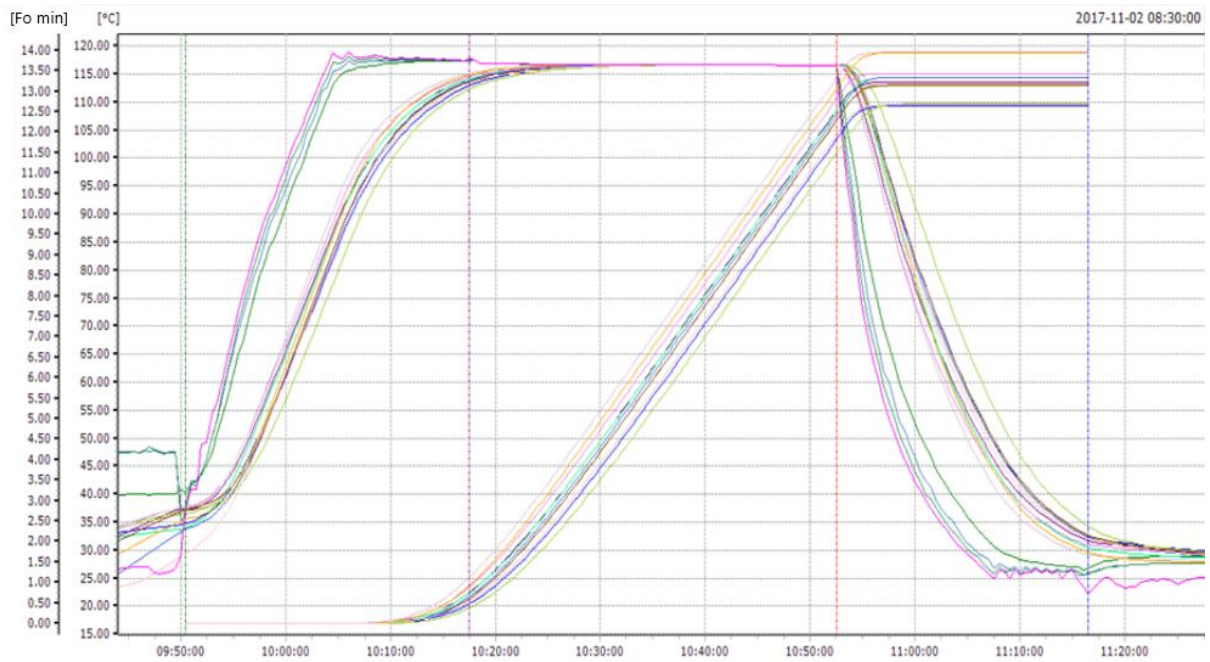


Rys. 13. Krzywe zmian temperatury konserw, środowiska grzejnego oraz F_0 (test V)

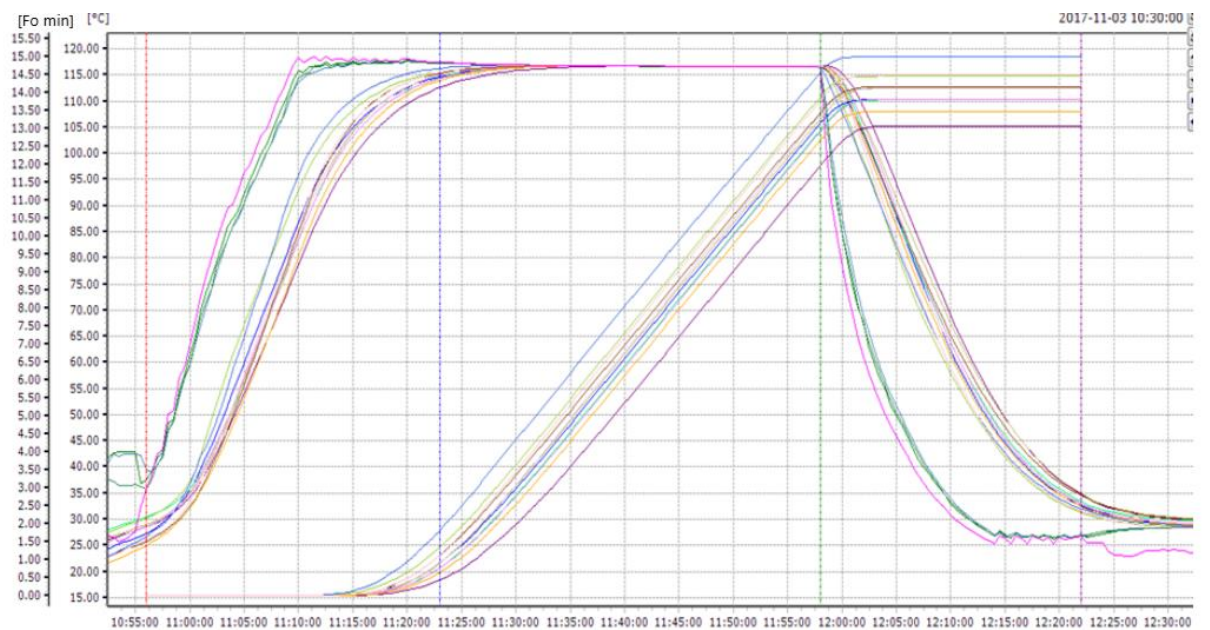


Rys. 14. Krzywe zmian temperatury konserw, środowiska grzejnego oraz F_0 (test VI)

Na rysunkach 15 i 16 zaprezentowano krzywe zmian temperatury i wartości sterylizacyjnych F_0 w pomiarowych konserwach oraz zmiany temperatury w wodzie obiegowej w testach VII i VIII.



Rys. 15. Krzywe zmian temperatury konserw, środowiska grzejnego oraz F_0 (test VII)



Rys. 16. Krzywe zmian temperatury konserw, środowiska grzejnego oraz F_0 (test VIII)

Uzyskane wartości sterylizacyjne F_0 na koniec etapu sterylizacji właściwej w najwolniej ogrzewających się konserwach typu sałatki rybne wyniosły w testach V i VI, odpowiednio: 7.16 i 10.64 natomiast w konserwach z sardynek w oliwie (test VII i VIII) odpowiednio: 11.50 i 11.96. Wyniki potwierdziły, że modelowe procesy sterylizacji cieplnej prowadzone

były w sposób zapewniający uzyskanie sterylności handlowej konserw rybnych, ponieważ uzyskały minimalną wartość sterylizacyjną $F_0 \geq 6$ min.

W tabeli 7 porównano wartości sterylizacyjne F_0 uzyskane na koniec etapu sterylizacji właściwej w testach V-VIII. Współczynnik zmienności wartości sterylizacyjnej F_0 w testach V i VI był wyższy niż w testach VII i VIII. Poziom współczynników zmienności wartości sterylizacyjnych F_0 w testach był niski i wyniósł od 4,3 do 16 %. Czynnikiem sprzyjającym uzyskanie niskich poziomów współczynnika zmienności była metoda załadunku konserw na perforowanych przekładkach w sposób uporządkowany. W przypadku sterylizacji w temperaturze 121°C (test V i VI) widoczne są wyższe poziomy współczynnika zmienności wartości sterylizacyjnej niż podczas sterylizacji w temperaturze 115°C (test VII i VIII).

Tabela 7. Min, max i śr. wartość sterylizacyjna F_0 , odchylenie standardowe i współczynnik zmienności

	TEST V	TEST VI	TEST VII	TEST VIII
F_0 min [min]	7,16	10,64	11,5	11,96
F_0 max [min]	11,51	13,59	13,33	14,56
Odchylenie standardowe, σ	1,53	0,90	0,53	0,68
Średnie F_0 [min]	9,83	12,10	12,41	13,27
Współczynnik zmienności CV	16%	7,4%	4,3%	5,1%

Uzyskane wyniki z testów V÷VIII poddano analizie statystycznej (załącznik 9). Przeprowadzony t -test w celu zweryfikowania hipotezy zerowej o równości średnich wartości sterylizacyjnych F_0 między testami V i VI oraz VII i VIII wykazał, że średnie wartości sterylizacyjne F_0 są istotnie statystycznie różne ($p < 0,05$).

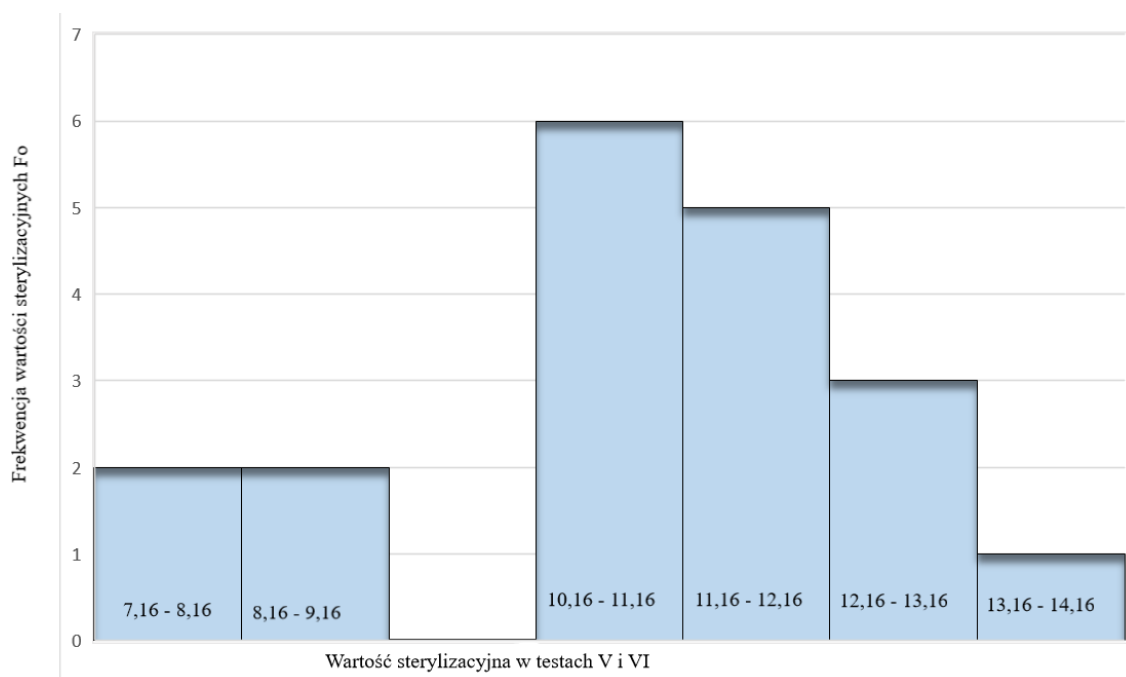
W załączniku 9 w tabelach dotyczących poszczególnych testów przedstawiono wartości sterylizacyjne F_0 na koniec etapu sterylizacji właściwej (ang. end of heating, w skrócie EOH) oraz wartości sterylizacyjne F_0 na koniec całego procesu sterylizacji cieplnej w celu porównania wartości sterylizacyjnych F_0 uzyskanych w procesach w temperaturze 121°C i 115°C. Z badań wynika, że gdy sterylizację cieplną prowadzi się w temperaturze 121°C, to w początkowej fazie etapu chłodzenia wartości sterylizacyjne F_0 w produktach wzrastają średnio o 6,56 min (test V) i 7,93 min (test VI). Natomiast w procesie sterylizacji cieplnej w 115°C, wartości sterylizacyjne F_0 na etapie chłodzenia wzrastają zdecydowanie wolniej: o 0,8 min

(test VII) i o 0,76 min (test VIII). Wynika to z faktu, że czas chłodzenia produktu z temperatury 115°C do temperatury 90°C w puszcze cylindrycznej (wysokości 47 mm, masa netto 300 g) z temperatury 121°C jest zdecydowanie dłuższy niż dla produktu w puszcze płaskiej (wysokość 24 mm, masa netto 106 g).

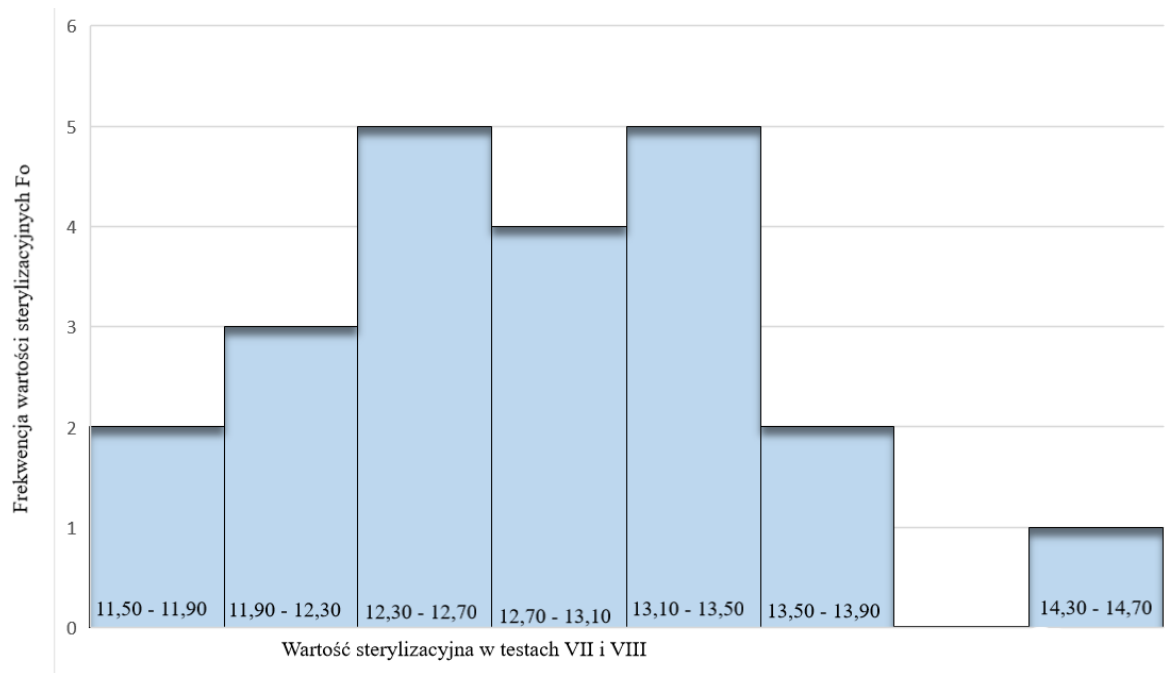
Całkowitą wartość sterylizacyjną F_0 stanowi suma wartości sterylizacyjnej osiągniętej na etapie sterylizacji właściwej i na etapie chłodzenia produktu do temperatury 90°C. W teście V i VI 40 % całkowitej wartości sterylizacyjnej F_0 stanowiła wartość sterylizacyjna osiągnięta na etapie chłodzenia produktu a w teście VII i VIII odpowiednio 6 i 5%.

Oznacza to, że im dłuższy czas chłodzenia i większe opakowanie tym wartości sterylizacyjne uzyskiwane na etapie chłodzenia produktu osiągają wyższy udział procentowy w całkowitej wartości sterylizacyjnej.

Na rysunkach 17 i 18 przedstawiono histogramy częstotliwości uzyskanych wartości sterylizacyjnych F_0 w testach V i VI oraz VII i VIII.



Rys. 17. Rozkład frekwencji wartości sterylizacyjnych w testach V i VI



Rys. 18. Rozkład częstotliwości wartości sterylizacyjnych F_0 w testach VII i VIII

Dla konserw typu sałatka rybna w testach penetracji ciepła wartość F_0 zawarta była głównie w przedziale (10,16-11,16) min, natomiast dla konserw typu sardynka w oliwie wartość F_0 zawarta była głównie w przedziałach (12,3-12,7 i 13,1-13,5 min). Wyniki uzyskiwane z badań penetracji ciepła w dwóch rodzajach produktów z jednej strony potwierdziły skuteczność procesów sterylizacyjnych z punktu widzenia uzyskanej bezpiecznej wartości sterylizacyjnej F_0 na koniec etapu sterylizacji właściwej $F_0 \geq 6$ min, natomiast z drugiej strony skłaniają do stwierdzenia, że wartości sterylizacyjne F_0 w testach penetracji ciepła są zróżnicowane (rys. 17 i 18).

4.3.3. Wpływ metody załadunku konserw rybnych do koszy sterylizacyjnych na wartość sterylizacyjną F_0

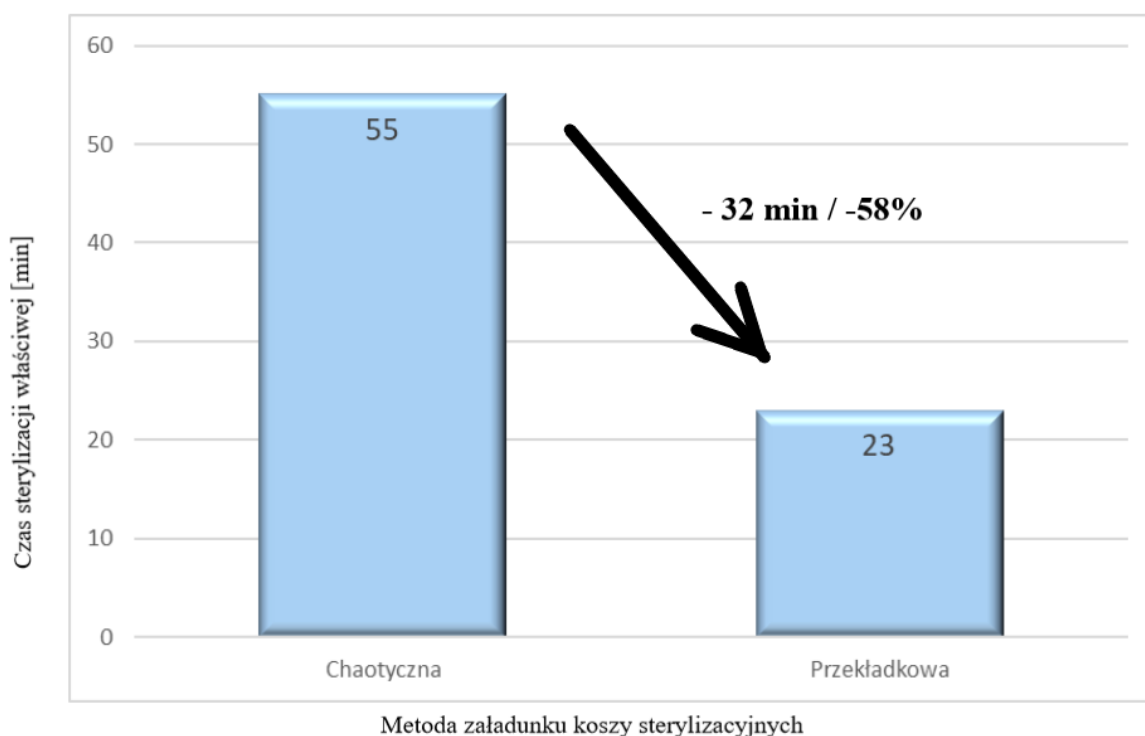
Celem badań było stwierdzenie czy metoda załadunku konserw w opakowaniach typu hansa (wymiary: wysokość: 21,5 mm, wymiar głównej powierzchni - owal 81x148 mm) do koszy sterylizacyjnych ma wpływ na wartość sterylizacyjną F_0 .

Badanie penetracji ciepła w autoklawie wodno-natryskowym przeprowadzono w trzech testach, których warunki opisano w tabeli 8.

Tabela 8. Opis warunków prowadzenia testów penetracji ciepła

Numer testu	Wariant I – własne badania			Wariant II porównawczy - Pawlikowski B, Kołodziejski W., 2012,
	IX	X	XI	
Metoda ułożenia puszek w koszu sterylizacyjnym	ułożenie jednowarstwowe konserw na perforowanych przekładkach materiał: polipropylen PP wymiary przekładek: 920 x 920 mm średnica otworów: 20 mm odstęp między środkami sąsiednich otworów: 30 mm			ułożenie nasypowe konserw
Czas ogrzewania, temperatura i ciśnienie sterylizacji właściwej	24 min 115°C ciśnienie 2.2 kPa			24 min 115°C ciśnienie 2.2 kPa
Produkt	śledź w sosie pomidorowym, filety z makreli w sosie pomidorowym masa netto: śr.170 g puszka płaska, owalna, rozmiar 148x81x21,5 mm			wędzone filety z makreli w oleju, śledź w oleju, szprot w oleju, filety z makreli w oleju, filety śledziowe w oleju, szprot wędzony w oleju masa netto: śr.170 g puszka płaska, owalna, rozmiar 148 x 81 x21,5 mm
Sposób ułożenia czujników	czujnik usytuowany w centrum geometrycznym pojedynczej konserwy			czujnik usytuowany w centrum geometrycznym konserwy będącej środkową w pakiecie 5. konserw
Lokalizacja punktów pomiarowych	Załącznik 10	Załącznik 11	Załącznik 12	

W wariancie II testu, w którym zastosowany był nasypowy system załadunku konserw do koszy sterylizacyjnych, czas sumaryczny etapu ogrzewania i sterylizacji właściwej celem uzyskania wartości sterylizacyjnej na poziomie $F_0=6$ min przez najwolniej ogrzewające się konserwy wyniósł odpowiednio 82 min i 75 min, a czas sterylizacji właściwej odpowiednio 55 min i 50 min [Pawlikowski B, Kołodziejcki W., 2012, Leszczuk-Piankowska i in., 2015]. W wariancie I, w testach IX, X i XI, w których zastosowany był przekładkowy system załadunku konserw do koszy sterylizacyjnych czas sumaryczny etapu ogrzewania i sterylizacji właściwej celem uzyskania wartości sterylizacyjnej na poziomie $F_0=6$ min przez najwolniej ogrzewającą się konserwę wyniósł odpowiednio: 45, 50 i 47 min, a czas sterylizacji właściwej odpowiednio: 21, 23 i 23 min. Na podstawie uzyskanych danych stwierdzić można, że zastosowanie załadunku konserw płaskich typu hansa na przekładkach sterylizacyjnych pozwala skrócić czas sterylizacji właściwej o 58 % (rys.19.).



Rys. 19. Czas etapu sterylizacji właściwej [min] w zależności od metody załadunku puszek do koszy sterylizacyjnych

Dystrybucja ciepła w koszu sterylizacyjnym z perforowanymi przekładkami jest efektywniejsza i skuteczniejsza, ponieważ zapewnia dostęp czynnika grzejnego praktycznie do każdej konserwy i tym samym szybsze ich ogrzewanie się w poszczególnych warstwach. Ułożenie konserw na przekładkach eliminuje zjawisko tworzenia się pakietów jak w przypadku nasypowej metody załadunku konserw.

Efektywność i skuteczność dystrybucji ciepła w autoklawie można ocenić, porównując wielkość zróżnicowania między wartościami F_0 w konserwach uzyskanymi na koniec etapu sterylizacji właściwej dla wariantu II (115°C/55 min) i wariantu I (115°C/30 min).

Na podstawie danych w tabeli 9 można stwierdzić, że średni rozstęp wartości F_0 w wariancie I wyniósł 2,09 min, a w wariancie II – 10,23 min. Wyniki te wskazują, że zastosowanie metody układania konserw na perforowanych przekładkach (wariant I) wpływa korzystnie na efektywniejszą i skuteczniejszą dystrybucję ciepła w autoklawie, tym samym pozwala na skrócenie całkowitego czasu procesu sterylizacji.

Tabela 9. Wartości sterylizacyjne F_0 , min, max, średnie odchylenie standardowe i współczynnik zmienności

	Wariant II - porównawczy - badania MIR-PIB Pawlikowski B, Kołodziejcki W., 2012,		Wariant I		
	Test 1	Test 2	Test IX	Test X	Test XI
F_0 [min] min	6,08	7,661	9,29	8,29	8,03
F_0 [min] max	15,14	19,11	11,38	10,05	10,45
Odchylenie standardowe σ	2,59	3,06	0,61	0,56	0,71
Średnie F_0 [min]	11,27	14,14	10,69	8,93	9,34
Współczynnik zmienności CV	23%	22%	6%	6%	8%

Zastosowanie metody układania konserw na perforowanych przekładkach zmniejsza zróżnicowanie wartości sterylizacyjnej F_0 . W przypadku nasypowej metody załadunku konserw do koszy występują znaczne różnice wartości sterylizacyjnej F_0 konserw, w zależności od ich usytuowania w koszach, co potwierdziły przeprowadzone testy. W badaniach prowadzonych na konserwach załadowanych do koszy metodą nasypową

odnotowuje się wyższy współczynnik zmienności oraz większe różnice między maksymalną a minimalną wartością sterylizacyjną w porównaniu do konserw załadowanych do koszy na perforowanych przekładkach.

Ułożenie puszek jednowarstwowo na perforowanych przekładkach pozwala na wyeliminowanie niebezpiecznego zjawiska związanego z samorzutnym tworzeniem pakietów przez konserwy w puszkach płaskich, zwłaszcza typu hansa. Przy nasypowym załadunku konserw w koszu sterylizacyjnym w sposób przypadkowy część konserw będzie tworzyła pakiety (rulony) składające się ze zmiennej liczby konserw. W takiej sytuacji, przy projektowaniu procesu sterylizacji cieplnej należy uwzględniając to zjawisko, przyjmując jako minimalny, czas sterylizacji cieplnej dla najwolniej ogrzewającej się konserwy w pakiecie. Oznacza to, że część konserw usytuowanych pojedynczo będzie otrzymywać wyższe dawki ciepła niż konserwy w pakietach. Może to spowodować, niedosterylizowanie lub przesterylizowanie części konserw w koszu sterylizacyjnym załadowanym metodą nasypową. W pewnym sensie brak kontroli nad tym zjawiskiem prowadzić może do pojedynczych bombaży mikrobiologicznych konserw w puszkach.

Uzyskane wyniki badań w testach IX-XI w wariancie I poddano analizie statystycznej, porównując z wynikami badań w wariancie II (załącznik 13).

W celu zweryfikowania przypuszczenia, że średnie wartości sterylizacyjne F_0 w wariancie I i II są takie same przeprowadzony został t -test. Wyniki t -testu wykazały, że średnie wartości sterylizacyjne są istotnie statystycznie różne ($p < 0,05$). Jest to zrozumiałe ze względu na różne metody załadunku konserw i różne dawki ciepła otrzymywane przez konserwy w trakcie procesu sterylizacji cieplnej. Wyniki z badań potwierdziły, że metoda załadunku konserw typu hansa do koszy sterylizacyjnych ma wpływ na wartości sterylizacyjne F_0 .

4.3.4. Wpływ temperatury początkowej produktu i jego lokalizacji w koszu sterylizacyjnym na wartość sterylizacyjną F_0

Badano wpływ temperatury początkowej produktu oraz jego lokalizacji w koszu sterylizacyjnym na czas niezbędny do uzyskania w konserwach wartości sterylizacyjnej F_0 co najmniej 6,0 min. Na podstawie wyników testów penetracji ciepła i krzywych zmian temperatury w produkcie wyznaczono krzywe regresji oraz współczynnik korelacji (Pearsona).

Badanie penetracji ciepła w autoklawie wodno-natryskowym przeprowadzono w pięciu powtórzeniach, a opis warunków prowadzenia badania przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Opis warunków prowadzenia testów penetracji ciepła

	Numer testu				
	IX	XI	XII	XIII	XIV
Produkt	filety z makreli w sosie pomidorowym	śledź w sosie pomidorowym	filety śledziowe w oleju		
	masa netto: śr.170 g puszka płaska, owalna, rozmiar 148 x 81 x 21,5 mm				
Lokalizacja punktów pomiarowych	Załącznik 10	Załącznik 12	Załącznik 14	Załącznik 15	Załącznik 16
Zastosowany wzór sterylizacji	ogrzewanie: 24 min do temp. 115°C sterylizacja: 40 min w temp. 115°C ciśnienie 2.2 kPa		ogrzewanie: 24 min do temp. 115°C sterylizacja: 55 min w temp. 115°C ciśnienie 2.2 kPa	ogrzewanie: 24 min do temp. 115°C sterylizacja: 45 min w temp. 115°C ciśnienie 2.2 kPa	

Średnie temperatury początkowe konserw rybnych i średni czas potrzebny na osiągnięcie wartości sterylizacyjnych $F_0=6$ min w testowanych procesach sterylizacji cieplnej przedstawiono w tabeli 11. Na podstawie otrzymanych danych można stwierdzić, że temperatura początkowa produktu miała wpływ na czas konieczny do osiągnięcia wartości sterylizacyjnej $F_0=6$ min w centrum geometrycznym konserw rybnych. Stwierdzono, że im temperatura początkowa produktu jest niższa, tym konieczne jest dłuższe prowadzenie procesu sterylizacji cieplnej w celu uzyskania sterylności handlowej produktu na poziomie $F_0=6$ min. Wyniki testu IX różnią się od pozostałych czterech testów. W teście tym średnia temperatura początkowa produktu była niższa niż w teście XI, natomiast średni czas procesu

sterylizacji konieczny do uzyskania sterylności handlowej $F_0=6,0$ min był krótszy niż w teście XI. W warunkach przemysłowych może dochodzić do tego typu sytuacji przypadkowych, co może być związane np. z tworzeniem się zatorów (przeszkód) w kaskadowym opływie wody między puszkami ulokowanym w koszu sterylizacyjnym. Najprawdopodobniej mogła powstać „martwa strefa” w przestrzeni zbiornika autoklawu co jest zjawiskiem niekorzystnym, ale odnotowywanym losowo w autoklawie wodno-natryskowym.

Tabela 11. Temperatura początkowa konserw rybnych min/ max oraz czas min/max potrzebny do osiągnięcia $F_0=6$ min w 5 testowanych procesach cieplnych

Test	Temperatura początkowa produktu [°C]			Czas potrzebny na osiągnięcie $F_0=6$ min [godz.:min:sek.]		
	Min	Max	X \bar{s} r \pm s.d.	Max	Min	X \bar{s} r \pm s.d.
XII	19,74	22,4	20,77 \pm 0,79	00:58:00	00:50:00	00:54:06 \pm 00:03:00
XIII	19,2	20,25	19,62 \pm 0,30	01:01:00	00:53:00	00:55:30 \pm 00:02:30
XIV	20,61	21,35	20,81 \pm 0,21	00:55:00	00:48:00	00:52:00 \pm 00:02:27
IX	28,18	33,94	31,04 \pm 1,92	00:45:00	00:40:00	00:41:30 \pm 00:01:31
XI	35,4	40,83	38,53 \pm 1,75	00:48:00	00:39:00	00:43:00 \pm 00:02:37

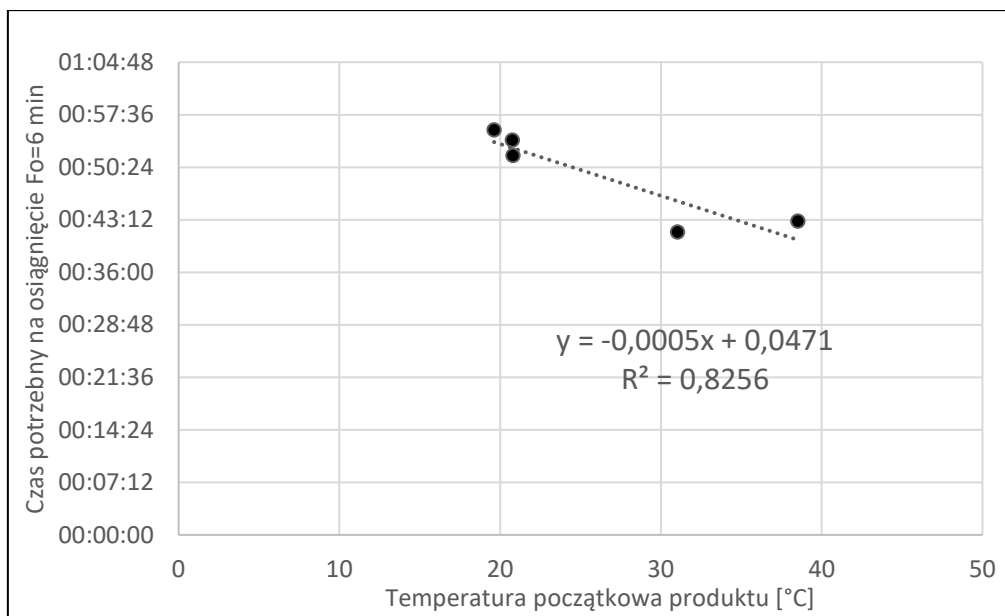
Tabela 12 przedstawia średni czas procesu sterylizacji cieplnej, jaki był konieczny, aby w produkcji, znajdującym się w określonej warstwie w koszu, uzyskać sterylność handlową. Dla autoklawów wodno-natryskowych, gdzie natrysk kierowany jest na konserwy w koszu sterylizacyjnym z dysz górnych i bocznych, przyjmuje się, że im niżej w koszu sterylizacyjnym znajdują się konserwy, tym wymagany jest dłuższy czas konieczny na uzyskanie tzw. sterylności handlowej. Średnie czasy osiągnięcia sterylności handlowej dla konserw z pięciu dolnych warstw (8-16) i pięciu górnych warstw (20-30) wynoszą, odpowiednio: 00:48:10 i 00:45:53. Wynika z tego, że produkty w górnych warstwach szybciej uzyskują sterylność handlową aniżeli konserwy w dolnych warstwach kosza sterylizacyjnego. Ze względu na to, że wysokość poszczególnych warstw w koszu sterylizacyjnym jest bardzo mała (ok. 22 mm) nie jest możliwe w warunkach przemysłowych ustalenie zależności liniowej między czasem koniecznym na uzyskanie wartości sterylizacyjnej $F_0=6$ min w produkcji a numerem warstwy, na której ten produkt znajduje się w koszu sterylizacyjnym (tabela 12). Średnie temperatury uzyskiwane w konserwach w czasie procesu sterylizacji są wypadkową wielu czynników związanych z samą technologią i budową autoklawu, ale

również są wynikiem pewnej przypadkowości podczas procesów manipulacyjnych związanych z obsługą i przemieszczaniem się koszy sterylizacyjnych z puszkami. Podczas obsługi manualnej koszy sterylizacyjnych konserwy podatne są na drgania i przesunięcia względnej pierwotnej pozycji co w konsekwencji ma potem wpływ na sposób przepływu wody pomiędzy poszczególnymi warstwami w koszu sterylizacyjnym. Ponadto próba ulokowania czujnika w centrum konserwy a tym samym w mięsie ryby nie zawsze udaje się w warunkach przemysłowej produkcji.

Tabela 12. Średni czas konieczny na uzyskanie sterylności handlowej $F_0=6$ min w produkcji znajdującym się w danej warstwie w koszu sterylizacyjnym

Numer warstwy na jakim znajduje się produkt w koszu sterylizacyjnym	Średni czas konieczny na uzyskanie $F_0=6$ min na danym poziomie [godz.:min:sek.]
8 (dolna warstwa w koszu)	00:53:23
10	00:41:30
12	00:51:22
13	00:42:40
16	00:51:53
20	00:50:30
22	00:40:40
26	00:48:30
29	00:41:00
30 (górną warstwa w koszu)	00:48:45

Wyniki przeprowadzonych badań w pięciu niezależnych testach dotyczących przebiegu zmian temperatury w produkcji pozwoliły na wyznaczenie krzywej regresji oraz zbadanie współczynnika korelacji (Pearsona). Rysunek 20 przedstawia zależność średniej temperatury początkowej produktu i średniego czasu, jaki był potrzebny, by uzyskać wartość sterylizacyjną $F_0=6$ min.



Rys. 20. Wykres przedstawiający zależność średniej temperatury początkowej produktu a czasem niezbędnym do uzyskania wartości sterylizacyjną $F_0=6$ min

Współczynnik korelacji Pearsona pomiędzy średnią temperaturą początkową produktu a czasem, jaki był potrzebny do uzyskania wartości sterylizacyjnej $F_0=6$ min wyniósł -0,91 (załącznik 17). Oznacza to, że występuje silna ujemna zależność między temperaturą początkową produktu a czasem potrzebnym do uzyskania wartości sterylizacyjnej $F_0=6$ min podczas procesu sterylizacji. Silna ujemna korelacja oznacza, że gdy temperatura produktu rośnie, to maleje czas potrzebny podczas procesu sterylizacji cieplnej na uzyskanie wartości sterylizacyjnej $F_0=6$ min. Analiza statystyczna wyników wykazała, że współczynnik korelacji jest istotny statystycznie przy poziomie istotności $\alpha=0,05$ (załącznik 17).

Obliczony współczynnik korelacji rang Spearmana pomiędzy lokalizacją produktu (numerem warstwy) w koszu sterylizacyjnym a czasem, jaki był potrzebny do uzyskania wartości sterylizacyjnej $F_0=6$ min wyniósł -0,42 (załącznik 17). Oznacza to, że występuje słaba ujemna zależność, między położeniem produktu w koszu sterylizacyjnym a czasem potrzebnym do uzyskania wartości sterylizacyjnej $F_0=6$ min podczas procesu sterylizacji cieplnej. Ujemna korelacja oznacza, że im bliższa górnym warstw kosza sterylizacyjnego jest lokalizacja produktu poddawanej obróbce cieplnej, tym krótszy jest czas potrzebny na uzyskanie wartości sterylizacyjnej $F_0=6$ min. Analiza statystyczna wyników wykazała, że współczynnik korelacji rang Spearmana nie jest istotny statystycznie przy poziomie istotności $\alpha= 0,05$ i nie można stwierdzić, że istnieje związek pomiędzy lokalizacją produktu w koszu

sterylizacyjnym a czasem potrzebnym do uzyskania wartości sterylizacyjnej $F_0=6\text{min}$. Wynik analizy statystycznej jednak nie przesądza faktu, że taki związek może istnieć jednak jest on trudny do udowodnienia, jeśli liczebność próby jest ograniczona z uwagi na ograniczoną liczbę warstw w koszu sterylizacyjnym. Słaba ujemna korelacja rang Spearmana jest wynikiem tego, że badane konserwy są małe (płaskie i niskie), a więc i odległość między sąsiadującymi warstwami w koszu sterylizacyjnym jest mała i wynosi zaledwie ok. 22mm. Powoduje to brak wyraźnych statystycznych zależności między poszczególnymi numerami warstw w koszu sterylizacyjnym a czasem koniecznym do uzyskania wartości sterylizacyjnej $F_0=6\text{ min}$.

4.3.5. Wpływ rodzaju zalewy na wartość sterylizacyjną F_0 konserw rybnych

Celem badań było określenie wpływu rodzaju zalewy na wartości sterylizacyjne F_0 na koniec etapu sterylizacji właściwej (po 45 min) i na koniec etapu chłodzenia.

Badanie penetracji ciepła w autoklawie wodno-natryskowym przeprowadzono w czterech powtórzeniach, a opis warunków prowadzenia badania przedstawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Opis warunków prowadzenia testów penetracji ciepła

	Numer testu			
	XV	XVI	XVII	XVIII
Produkt	filety z makreli w sosie pomidorowym		filety z makreli w oleju roślinnym	
Rodzaj opakowania	masa netto: śr. 170 g udział ryby (fazy stałej) do udziału zalewy (fazy ciekłej tj. sos/olej) 60/40 puszka płaska, owalna, rozmiar 148 x 81 x 21,5 mm			
Lokalizacja punktów pomiarowych	Załącznik 18			
Zastosowany wzór sterylizacji	ogrzewanie: 24 min do temp. 115 °C sterylizacja: 45 min w temp. 115 °C chłodzenie 30 min ciśnienie 2,2 kPa			

W tabeli 14 zaprezentowano wyniki testów XV i XVI dla konserw, w których zalewę stanowił sos pomidorowy.

Tabela 14. Wartości sterylizacyjne F_0 dla konserw rybnych w sosie pomidorowym

TEST XV			TEST XVI		
F_0 po 45 min	F_0 na koniec etapu chłodzenia	ΔF_0	F_0 po 45 min	F_0 na koniec etapu chłodzenia	ΔF_0
16,05	16,71	0,66	15,97	16,82	0,85
15,73	16,56	0,83	15,81	16,74	0,93
15,68	16,19	0,51	15,57	16,45	0,88
15,21	16,06	0,85	15,54	16,40	0,86
15,16	15,90	0,74	15,49	16,37	0,88
14,71	15,69	0,98	15,40	16,34	0,94
14,70	15,74	1,04	15,23	16,12	0,89
14,63	15,64	1,01	15,05	16,06	1,01
14,58	15,46	0,88	15,04	16,06	1,02
14,45	15,54	1,09	14,81	15,78	0,97
14,34	15,28	0,94	14,26	15,34	1,08
14,05	15,25	1,20	13,98	15,11	1,13
13,53	14,72	1,19	13,78	14,94	1,16
ŚREDNIA					
14,83	15,75	0,92	15,07	16,04	0,97

W tabeli 15 zaprezentowano wyniki testów XVII i XVIII dla konserw, w których zalewę stanowiła zalewa olejowa

Tabela 15. Wartości sterylizacyjne F_0 dla konserw rybnych w zalewie olejowej

Test XVII			Test XVIII		
F_0 po 45 min	F_0 na koniec etapu chłodzenia	ΔF_0	F_0 po 45 min	F_0 na koniec etapu chłodzenia	ΔF_0
16,69	17,54	0,85	15,94	16,62	0,68
16,31	17,24	0,93	15,21	16,11	0,90
16,26	17,09	0,83	14,91	15,81	0,90
15,80	16,88	1,08	14,88	15,73	0,85
15,79	16,81	1,02	14,65	15,61	0,96
15,66	16,74	1,08	14,64	15,59	0,95
15,65	16,62	0,97	14,55	15,56	1,01
15,51	16,55	1,04	14,34	15,28	0,94
15,32	16,48	1,16	14,13	15,13	1,00
15,21	16,33	1,12	14,01	15,07	1,06
15,11	16,35	1,24	13,75	14,79	1,04
14,91	15,88	0,97			
ŚREDNIA					
15,69	16,71	1,02	14,64	15,57	0,94

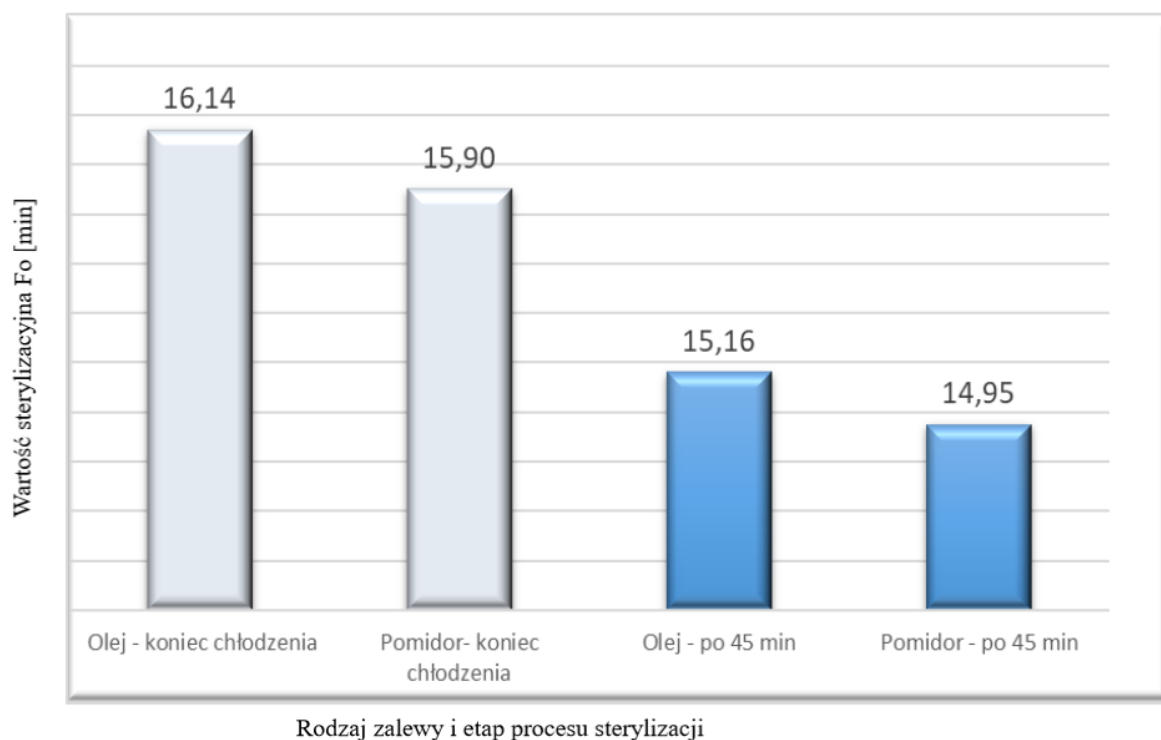
Po 45 minutach sterylizacji właściwej średnia wartość sterylizacyjna dla konserw rybnych w zalewie pomidorowej wyniosła $F_0 = 14,95$ min a dla konserw rybnych w zalewie olejowej $F_0 = 15,16$ min. Oznacza to, że średnia wartość sterylizacyjna F_0 dla konserw olejowych po 45 minutach procesu sterylizacji właściwej była wyższa o $F_0 = 0,21$ min.

Na koniec etapu chłodzenia średnia wartość sterylizacyjna dla konserw rybnych z zalewą pomidorową wyniosła $F_0 = 15,90$ min a dla konserw rybnych z zalewą olejową $F_0 = 16,14$ min. Oznacza to, że średnia wartość sterylizacyjna dla konserw olejowych na koniec etapu chłodzenia była wyższa o $F_0 = 0,24$ min.

Przyrost wartości sterylizacyjnej na zakończenie procesu chłodzenia konserw z zalewą olejową w porównaniu do wartości sterylizacyjnych dla konserw z zalewą pomidorową był wyższy i wniósł odpowiednio $\Delta F_0 = 0,98$ min, $\Delta F_0 = 0,95$ min.

Pomimo różnic między średnimi wartościami sterylizacyjnymi F_0 otrzymanymi dla konserw z zalewą olejową i zalewą pomidorową, analiza statystyczna (jednoczynnikowa analiza wariancji ANOVA) wykazała, że nie istnieje statystycznie istotna różnica między średnimi wartościami sterylizacyjnymi uzyskiwanymi dla konserw w zalewie olejowej i w zalewie pomidorowej ($p > 0,05$) (załącznik 19). Wzrost temperatury, spadek lepkości a tym samym wzrost zdolności przenoszenia ciepła większy przez zalewy olejowe niż pomidorowe nie był na tyle wystarczający by stwierdzić istotność statystycznych różnic.

Dokonując bezpośredniego przeglądu posiadanych wyników archiwalnych danych wartości sterylizacyjnych dla konserw z zalewą olejową i pomidorową na wydrukach z procesu sterylizacji ujawnia się tendencja wyższych średnich wartości sterylizacyjnych dla konserw z zalewą olejową zarówno na koniec etapu sterylizacji właściwej jak i na koniec etapu chłodzenia procesu sterylizacji (rys. 21.). Uzyskane wyniki z badań wskazują, że konserwy rybne w zalewach olejowych ogrzewają się szybciej, niż konserwy w sosie pomidorowym jednak różnice w wartościach sterylizacyjnych nie są wyraźne. Wyjaśnić to można niskim udziałem procentowym zalew (max 40%) względem składnika stałego jakim jest ryba.



Rys. 21. Średnie wartości sterylizacyjne F_0 [min] dla konserw w zalewie olejowej i pomidorowej na koniec etapu sterylizacji właściwej (po 45 min) i na koniec etapu chłodzenia

4.3.6. Wpływ metody załadunku konserw do koszy sterylizacyjnych na koszt procesu sterylizacji

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że zastąpienie załadunku konserw do koszy metodą nasypową na metodę uporządkowaną, na przekładkach w przypadku konserw rybnych w opakowaniach typu hansa, o masie netto 170 g, skraca czas etapu sterylizacji właściwej o 58% (rys. 19.).

Ten wniosek dał podstawę do dokonania analizy kosztów procesu sterylizacji konserw ładowanych do koszy sterylizacyjnych tymi metodami. W tabeli 16 zaprezentowano założenia ogólne modelu sterylizacji cieplnej, jakie przyjęte zostały do określenia efektywności procesu pod względem wielkości produkcji konserw rybnych.

Tabela 16. Założenia ogólne modelu sterylizacji konserw rybnych w zależności od metody załadunku do koszy

Założenia	Wersja procesu sterylizacji w zależności od metody ułożenia konserw dla 1 autoklawu	
	Metoda przekładkowa	Metoda nasypowa
Ogrzewanie [min]	24	24
Sterylizacja właściwa [min]	23	55
Chłodzenie [min.]	40	40
Operacje manipulacyjne [min]	10	10
Całkowity czas procesu [min]	97	129
Liczba procesów / 8 h	4,9	3,7
Liczba procesów / 16 h	9,9	7,4
Liczba konserw szt./ kosz	2112	2300
Liczba konserw szt. konserw / 4 kosze (proces)	8448	9200
Masa konserw kg / kosz	359,04	391
Masa konserw kg /4 kosze (proces)	1436,16	1564
Masa konserw ton /4 kosze (proces)	1,44	1,56

Poniżej w tabeli 17 zaprezentowano porównanie efektywności procesu sterylizacji prowadzonej dla konserw ułożonych metodą przekładkową i nasypową zakładając czas pracy jednego autoklawu przez jeden rok (12 miesięcy x 20 dni produkcyjnych / 1 autoklaw). Z danych w tabeli wynika, że w tym samym założonym czasie jednego roku w jednym autoklawie wysterylizować można 619,2 tony więcej konserw układanych metodą przekładkową aniżeli metodą nasypową.

Tabela 17. Porównanie efektywności procesu w zależności od metody załadunku konserw do kosza sterylizacyjnego

	Wersja procesu sterylizacji w zależności od metody ułożenia konserw		Różnica [A-B]
	Metoda przekładkowa	Metoda nasypowa	
	A1	B1	
W czasie 1 zmiany (8h) – masa (ton) wysterylizowanego produktu	$(4,9 \times 1,44) = 7,06$	$(3,7 \times 1,56) = 5,77$	1,29
W czasie 2 zmian (16h) – masa (ton) wysterylizowanego produktu	$(7,06 \times 2) = 14,12$	$(5,77 \times 2) = 11,54$	2,58
W czasie 1 miesiąca (20 dni) - masa (ton) wysterylizowanego produktu	$(14,12 \times 20) = 282,4$	$(11,54 \times 20) = 230,8$	51,60
W czasie 12 miesięcy (1 rok) - masa (ton) wysterylizowanego produktu	$(282,4 \times 12) = 3\,388,8$	$(230,8 \times 12) = 2\,769,6$	619,20

W tabeli 18 przedstawiono kalkulację szacowanej kwoty oszczędności [zł/rok] przy zastosowaniu przekładkowej metody załadunku konserw do koszy sterylizacyjnych w porównaniu do metody nasypowej. Przyjęto założenie produkcji 50 tys. konserw na 1 zmianę. Według przeprowadzonych wyliczeń sterylizując codziennie 100 tys. puszek przez 20 dni w miesiącu, można przeprowadzić blisko 20 procesów sterylizacji konserw układanych metodą przekładkową więcej aniżeli konserw ładowanych metodą nasypową.

Tabela 18. Kalkulacja oszczędności [zł/ rok] przy zastosowaniu przekładkowej metody załadunku konserw do koszy sterylizacyjnych

	Wersja procesu sterylizacji w zależności od metody ułożenia konserw	
	Metoda przekładkowa	Metoda nasypowa
	LICZBA PROCESÓW	
	A2	B2
Produkcja 50 tys. puszek/ 8 h	$(50\ 000 / 8\ 448) = 5,92$	$(50\ 000 / 9\ 200) = 5,43$
Produkcja 100 tys. puszek/ 16 h	$(5,92 \times 2) = 11,84$	$(5,43 \times 2) = 10,86$
Produkcja 20 dni w miesiącu po 16 h (100 tys. puszek dziennie)	$(11,84 \times 20) = 236,80$	$(10,86 \times 20) = 217,20$

	Wersja procesu sterylizacji w zależności od metody ułożenia konserw	
	Metoda przekładkowa	Metoda nasypowa
	A3	B3
czas sterylizacji [min] 100 tys. konserw (16h) dziennie przez 20 dni	$(236,80 \times 97) = 22\ 969,60$	$(217,20 \times 129) = 28\ 018,80$

Efektywność w czasie i oszczędność w zł	Różnica [B3-A3]
Oszczędność [min]	5 049,20
Oszczędność [h]	84,15
Oszczędność liczby dni w miesiącu (przy założeniu 20 dni pracujących po 16h dziennie)	5,26
Oszczędność zł /miesiąc przy założeniu: 20 dni pracujących po 16 h dziennie i że 1 minuta sterylizacji przeciętnie kosztuje 8 zł	40 393,60
Oszczędność zł / rocznie	484 723,20

Zakładając dzienną produkcję 100 tys. konserw w czasie 16h przez 20 dni roboczych w miesiącu sterylizując konserwy metodą przekładkową oszczędza się 5,26 dnia w porównaniu do sterylizacji tej samej ilości konserw metodą nasypową. Pozwala to nam przy przyjętych założeniach z tytułu skróconego czasu sterylizacji właściwej na roczną oszczędność 484 723,2 zł. Sterylizacja metodą przekładkową 1 sztuki konserwy jest o 0,02 zł tańsza od sterylizacji metodą nasypową przy założonym koszcie 8 zł za 1 minutę sterylizacji.

5. WNIOSKI

W wyniku badań sformułowano następujące wnioski:

1. Na podstawie wykonanych testów dystrybucji temperatury stwierdzono, że najchłodniejszym miejscem w autoklawie wodno-natryskowym był punkt zlokalizowany na 1/3 wysokości kosza sterylizacyjnego (mierząc od dołu) wprowadzonego jako ostatni z 4 koszy do autoklawu. Proces sterylizacji cieplnej w najzimniejszej strefie autoklawu był skuteczny i zapewnił uzyskanie wartości sterylizacyjnej $F_0 \geq 6$ min.
2. Zastosowanie systemu załadunku konserw rybnych (filetów rybnych w puszkach typu hansa o średniej masie netto 170 g) do koszy sterylizacyjnych na perforowanych przekładkach umożliwiło:
 - a) skrócenie czasu etapu sterylizacji właściwej o 58% w porównaniu z czasem etapu sterylizacji właściwej konserw załadowanych do koszy metodą nasypową;
 - b) zwiększenie efektywności procesu i zmniejszenie współczynnika zmienności wartości sterylizacyjnych F_0 z 22-23% do 6-8%;
 - c) wysterylizowanie w jednym autoklawie (4-koszowym) przeciętnie 2,58 tony więcej produktu niż konserw załadowanych metodą nasypową w czasie dwuzmianowego systemu pracy (16 godzin) z uwzględnieniem przerw międzyoperacyjnych.
3. Temperatura początkowa produktu ma istotny wpływ na czas procesu sterylizacji potrzebny na uzyskanie wartości sterylizacyjnej $F_0=6$ min. Im temperatura początkowa produktu jest wyższa, tym jest potrzebny krótszy czas na uzyskanie wartości sterylizacyjnej $F_0=6$ min. Podwyższenie temperatury początkowej produktu o 14°C skraca czas sterylizacji właściwej o 11 min w badanym asortymencie konserw rybnych (filety rybne w sosie pomidorowym/ oleju, masa netto śr. 170 g, puszka typu hansa aluminium 148 x 81 x 21,5 mm)
4. Konserwy ułożone w górnych warstwach kosza sterylizacyjnego (bliżej dysz natrysku) intensywniej się nagrzewają i tym samym szybciej uzyskują wartość sterylizacyjną $F_0=6$ min. Stwierdza się różnice w intensywności nagrzewania się konserw na różnych poziomach warstw kosza sterylizacyjnego.
5. W badanych konserwach rybnych w zalewie olejowej zachodziła szybsza wymiana ciepła w porównaniu z konserwami w zalewach pomidorowych. Jednak nie stwierdzono wyraźnych różnic w uzyskanych wartościach sterylizacyjnych. Na koniec

etapu sterylizacji właściwej (po 45 min) F_0 w konserwach olejowych było o 0,21 min wyższe niż w konserwach pomidorowych, na koniec etapu chłodzenia F_0 w konserwach olejowych było o 0,24 min wyższe niż w konserwach pomidorowych).

Wykonane w tej pracy badania i analizy odnoszą się ściśle do określonych warunków techniczno- technologicznych w przedsiębiorstwach w jakich je wykonano. Wyniki badań procesów sterylizacji cieplnej są unikalne dla danych uwarunkowań działania systemów sterylizacji. Stąd też wyniki te nie mogą być bezpośrednio wykorzystane u innego producenta. Zgodnie z wymaganiami przepisów prawa i wytycznymi międzynarodowymi zaleca się każdorazową indywidualną walidację systemów sterylizacji przez producentów.

SPIS LITERATURY

- [1] Adams M.R., Moss M.O., 2008, *Food microbiology*, Third Edition, The Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge.
- [2] Ali A., Sudhir B., Gopal T., 2006, *Effect of rotation on the heat penetration characteristics of thermally processed tuna in oil in retort pouches*. International Journal of Food Science and Technology, 41, 215-219.
- [3] Ali A., Sudhir B., Teralandur K., Gopal S., 2005, *Effect of heat processing on the texture profile of canned and retort pouch packed oil sardine (Sardinella longiceps) in oil medium*, Journal of Food Science, 70, 350-354.
- [4] Awuah G.B., Ramaswamy H.S., Eonomides A., 2007, *Thermal processing and quality: principles and overview*, Chemical Engineering and Processing, 46, 584-602.
- [5] Berry M. R., Pflug I.J., 1993, *Canning/ principles*, Chapter in Encyclopedia of Food Science, Food Technology, and Nutrition. Academic Press Limited, London.
- [6] CLPR, Branżowa Instrukcja Technologiczna. *Konserwy rybne KO/90*, 1990.
- [7] Bykowski P.J., 2008, *Leksykon nauki o żywności i żywieniu człowieka oraz polsko angielski słownik terminów*, pod red. Lewicki P., Wydawnictwo SGGW, Warszawa.
- [8] Bykowski P.J., 2017: *Polskie przetwórstwo rybne w latach 1990-2015, ocena efektywności innowacji*, Przemysł Spożywczy, 71, 19-22.
- [9] Chandra M., Raju C., Reddy V., 2014, *Influence of heat penetration on the quality of canned ribbon fish (Trichiurus lepturus)*, Journal of Food Processing and Preservation, 38, 807-814.
- [10] Clark S., Jung S., Lamsal B., 2014, *Food processing: principles and applications*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester.
- [11] Code of Federal Regulation Title 21 Food and Drug Part 113 *Thermally processed low - acid foods packaged in hermetically sealed containers*.
- [12] Code of Federal Regulation Title 21 Food and Drug Part 114 *Acidified foods*.
- [13] Davis L.E., 2003, *Botulism*, Current Treatment Option in Neurology, 5, 23-31.
- [14] Dincer I., 1998, *Heat transfer during heat sterilization and cooling process of canned product*, Heat and Mass Transfer, 34, 101-105.
- [15] Dłużewski M., Dłużewska A., 2000, *Technologia żywności*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa.
- [16] Downing D., 1996, *A complete course in canning. Book I Fundamental information on canning*. Thirteenth edition. Publication of CTI Publications Inc. Maryland.

- [17] Drewniak E., Drewniak T., 1992, *Mikrobiologia żywności*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne S.A., Warszawa.
- [18] Durance T.D., 1997, *Improving canned food quality with variable retort temperature processes*, Trends in Food Science & Technology, vol 8, 113-118.
- [19] ECDC, 2015, Botulism- Annual Epidemiological Report. <https://ecdc.europa.eu/en/botulism> z dnia 15.08.2018
- [20] ESR Ltd., *Clostridium botulinum*, Przygotowane dla NZFSA przez ESR Ltd., 2010, <https://firatozel.files.wordpress.com/2017/07/clostridium-botulinum-neurotoxins-produced.pdf> z dnia 15.08.2018
- [21] FAO/WHO, 1993, *Recommended international code of hygienic practice for low and acidified low acid canned foods*, CAC/RCP 23-1979, rev. 2, Rome.
- [22] Featherstone S., 2015, *A complete course in canning and related processes*, fourteen edition, Elsevier Ltd., Cambridge.
- [23] *Fish and fishery products hazard and control guidance*, 2011, Department of Health and Human Services Public Health Service Food and Drug Administration for Food Safety and Applied Nutrition Office of Food Safety.
- [24] Food and Drug Administration, 2012, *Bad bug book, foodborne pathogenic microorganisms and natural toxins*, second edition., [chapter title, pp. Clostridium botulinum].
- [25] Frott R., Lewis A.S., 1994, *Canning of meat and fish product*, Chapman and Hall, Toronto.
- [26] Fryer P.J., Robbins P.T., 2004: *Heat transfer in food processing: ensuring product quality and safety*, Applied Thermal Engineering, 25, 2499-2510.
- [27] *Guide to inspections of low acid canned food manufacturers – 1. Low acid canned food manufacturers part 1 - administrative procedures/scheduled processes*, 2014, <https://www.fda.gov>.
- [28] *Guidelines for conducting thermal process studies*, 2014, Institute for Thermal Processing Specialists, Guelph.
- [29] *Guidelines for the safe production of heat preserved foods*, 1994, Department of Health, London [HMSO].
- [30] Hryszko K., 2017, *Rynek ryb, stan i perspektywy*. IERiGŻ-PIB.
- [31] <http://www.stockpackaging.com/img/surdry%20working%20principles.pdf> z dnia 16.10.2017

- [32] <https://www.bing.com/images/search?q=retort%20basket&qs=n&form=QBIRMH&sp=-1&pq=retort%20basket&sc=8-13&sk=&cvid=F8900CB1DB444B4A8525353093711547> z dnia 09.05.2018
- [33] <https://www.bing.com/images/search?q=retort+vertical&FORM=HDRSC2> z dnia 09.05.2018
- [34] <https://www.bing.com/images/search?q=water%20cascading%20retort&qs=n&form=QBIRMH&sp=-1&pq=water%20cascading%20retort&sc=2-22&sk=&cvid=F0E86FE1EC4E48D48A7F78792936D40C> z dnia 09.05.2018
- [35] <https://www.bing.com/images/search?q=water%20spray%20retort&qs=AS&form=QBIR&sp=1&pq=water%20spray%20retort&sc=1-18&cvid=40DC0169B3874E6D8E308DC63ABDDF31> z dnia 09.05.2018
- [36] Ismail I.M., Fahmy A., Azab A., Abadir M., Fateen S., 2013, *Optimizing the sterilization process of canned food using temperature distribution studies*, IOSR Journal of Agriculture and Veterinary Science, vol. 6, issue 4, 26-33.
- [37] Kołodziejcki W., Pawlikowski B., 2008, *Problemy technologiczno-techniczne sterylizacji konserw w różnych opakowaniach oraz możliwości ich rozwiązania dzięki zastosowaniu nowoczesnych autoklawów – część I*, Magazyn Przemysłu Rybnego nr 6 (66), s. 41-44.
- [38] Kołodziejcki W., Pawlikowski B., 2009, *Problemy technologiczno-techniczne sterylizacji konserw w różnych opakowaniach oraz możliwości ich rozwiązania dzięki zastosowaniu nowoczesnych autoklawów – część II*, Magazyn Przemysłu Rybnego nr 1 (67), s. 45-49.
- [39] Kołodziejcki W., Pawlikowski B., 2005, *Przemysłowa sterylizacja konserw rybnych*. Morski Instytut Rybacki, Gdynia.
- [40] Kukier E., Zacharczuk K., Goldsztejn M., Kozieł N., Kwiatek K.: *Clostridium botulinum i toksyny botulinowe. Potencjalne zagrożenie w mleku i produktach mlecznych*. Przemysł Spożywczy, 71 (2017), 28-33.
- [41] Kutz M., 2013, *Handbook of farm, dairy and food machinery engineering*, Academic Press (Elsevier), London.
- [42] Leszczuk-Piankowska A., Pawlikowski B., Bykowski P.J., 2015, *Ocena skuteczności procesu cieplnej sterylizacji konserw rybnych na podstawie testów penetracji ciepła*. Inżynieria Przetwórstwa Spożywczego – Polish Journal of Food Engineering 1, 24-27.

- [43] Leszczuk-Piankowska A., Pawlikowski B., Bykowski P.J., 2015, *Wpływ metody załadunku konserw rybnych do koszy sterylizacyjnych na wartość sterylizacyjną Fo*, Wydawnictwo Naukowe PTTŻ, Kraków.
- [44] Mohan C., Remya S., Murthy L.N., Ravishankar C.N., Asok K., 2015, *Effect of filling medium on cooking time and quality of canned yellowfin tuna (Thunnis albacore)*, Food Control, 50, 320-327.
- [45] Mohan C., Ravishankar C., Gopal T., Bindu J., 2008, *Thermal processing of prawn "kuruma" in retortable pouches and aluminium cans*, International Journal of Food and Technology, 43, 200-207.
- [46] Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – PZH, http://wwwold.pzh.gov.pl/oldpage/epimeld/index_p.html z dnia 15.08.2018
- [47] CLPR, Ogólna branżowa instrukcja technologiczna. *Konserwy rybne*. CLPR/K-O/90
- [48] Pawlikowski B., Kołodziejski W., 2012, *Heat penetration test of fish canned product in oil, packaged in the tinfoil or aluminium 2 pcs. hansa type cans net weight 170-175 g*, Gdynia.
- [49] Pijanowski E., Dłużewski M. Dłużewska A., Jarczyk A., 1997, *Ogólna technologia żywności*, Wydawnictwa Naukowo - Techniczne, Warszawa.
- [50] PN-92/A-8673 *Konserwy rybne. Badanie jakości*.
- [51] Podolak R., Stone W., Black D.G., 2010, *Retort cooling water bacteriological load and possible mitigation strategies for microbial build up in cooling water*, Food Protection Trends, vol. 30, No. 3, 160-167.
- [52] Prokop J., 2014, *Kto odpowiada za treść etykiety? Ustalenie podmiotu odpowiedzialnego za znakowanie środków spożywczych w kontekście rozporządzenia 1169/2011*. Wiedza i Jakość, 3(36), s. 14-16.
- [53] Ramaswamy H.S., Grabowski S., 1999, *Thermal processing of pacific salmon in steam/air and water-immersion still retorts: influence of container type/shape on heating behavior*, Food Science and Technology, 31 (1), 12-18.
- [54] Richardson P., 2001, *Thermal technologies in food processing*, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Cambridge.
- [55] Rozporządzenie (WE) NR 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 28 stycznia 2002 r. ustanawiające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności oraz ustanawiające procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności, Dz. U. UE L 31 z 01.02.2002.

- [56] Rozporządzenie (WE) nr 852/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie higieny środków spożywczych, Dz. U. UE L 139, z 30.04.2004.
- [57] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 16/2011 z dnia 10 stycznia 2011 r. ustanawiające środki wykonawcze dla systemu wczesnego ostrzegania o niebezpiecznych produktach żywnościowych i środkach żywienia zwierząt, Dz. U. UE L 6, z 11.01.2011.
- [58] Ryniecki A., Wawrzyniak J., Danyluk B., 2015: *Design of the control System for canned-food sterilization*, Przemysł Spożywczy, 69, 62-64.
- [59] Sikorski Z.E., 2004, *Ryby i bezkręgowce morskie: pozyskiwanie, właściwości i przetwarzanie*, Wydawnictwo Naukowo - Techniczne, Warszawa.
- [60] Simpson R., 2008, *Engineering aspects of thermal food processing*, CRC Press, Boca Raton.
- [61] Smout C., Avila I, Loey A., Hendrickx M., Silva C., 2000, *Influence of rotational speed on the statistical variability of heat penetration parameters and on the non-uniformity of lethality in retort processing*, Journal of Food Engineering, 45, 93-102.
- [62] Smout C., Loey V., Hendrickx M., 2001, *Role of temperature distribution studies in the evaluation and identification of processing condition for static and rotary water cascading retorts*, Journal of Food Engineering 48, 61-68.
- [63] Smout C., Loey V., Hendrickx M., 2000, *Non-uniformity of lethality in retort processes based on heat distribution and heat penetration data*, Journal of Food Engineering 45, 103-110.
- [64] Stumbo C.R, 1973, *Thermobacteriology in food processing*, second edition, Academic Press, New York and London.
- [65] Szulecka O., *Zakład Technologii i Mechanizacji Przetwórstwa Morskiego Instytutu Rybackiego - Państwowego Instytutu Badawczego*, Inżynieria Przetwórstwa Spożywczego, 2013, 2/4(6), str. 28-29.
- [66] *Thermal (In Pack) Process. Tesco requirements for suppliers*, No 82. Version 1. October 2013.
- [67] U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration Center for Food Safety and Applied Nutrition, 2016, *Instruction for electronic submission of form FDA 2541d (Food process filling for low-acid retorted method)*.

- [68] Varga S., Oliveira J., Smout C., Hendrickx M., 2000, *Temperature distribution analysis of a water cascading retort in rotary and static modes*, International Journal of Food Science and Technology, 36, 551-562.
- [69] Weddig L., Balestrini C, Shafler B., 2007, *Canned food. Principles of thermal process control, acidification and container closure evaluation*, seventh edition, GMA, Washington.
- [70] *Whitepaper thermal processing of food*, Safefood 360, Inc. 2014
- [71] WHO, 1999, *Clostridium botulinum, international program on chemical safety poisons information monograph 858- Bacteria*.
- [72] Williams T., 2017, *Which retort is best for your container?*, <http://www.retorts.com/white-papers/which-retort-is-best-for-your-container/> z dnia 14.10.2017
- [73] Żakowska Z., Stobińska H., 2000, *Mikrobiologia i higiena w przemyśle spożywczym*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź.
- [74] Zaleski J., 1985, *Mikrobiologia żywności pochodzenia zwierzęcego*, Wydawnictwa Naukowo - Techniczne, Warszawa.
- [75] Ziomba Z., 1993, *Podstawy cieplnego utrwalania żywności*. Wyd. II zmienione i uzupełnione przez J. Synowiecki i M. Naczka, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa.

SPIS TABEL

Tabela 1. Powiadomienia o zagrożeniach w systemie RASFF dotyczące konserw rybnych w latach 2000-2014	27
Tabela 2. Parametry techniczne czujników podwójnych typu TrackSense Pro Dual Temperature.....	45
Tabela 3. Parametry techniczne czujników podwójnych (TrackSense Pro Compact Temperature)	46
Tabela 4. Opis warunków prowadzenia testów dystrybucji temperatury.....	52
Tabela 5. Odchylenie standardowe, średnia temperatura, temperatura min i max oraz różnica między temperaturą max i min po 1, 3 i 5 minutach etapu sterylizacji właściwej w testach I-IV	57
Tabela 6. Warunki prowadzenia testów penetracji ciepła	59
Tabela 7. Min, max i śr. wartość sterylizacyjna F_0 , odchylenie standardowe i współczynnik zmienności.....	62
Tabela 8. Opis warunków prowadzenia testów penetracji ciepła.....	65
Tabela 9. Wartości sterylizacyjne F_0 , min, max, średnie odchylenie standardowe i współczynnik zmienności.....	67
Tabela 10. Opis warunków prowadzenia testów penetracji ciepła.....	69
Tabela 11. Temperatura początkowa konserw rybnych min/ max oraz czas min/max potrzebny do osiągnięcia $F_0=6$ min w 5 testowanych procesach cieplnych.....	70
Tabela 12. Średni czas konieczny na uzyskanie sterylności handlowej $F_0=6$ min w produkcji znajdującym się w danej warstwie w koszu sterylizacyjnym	71
Tabela 13. Opis warunków prowadzenia testów penetracji ciepła.....	73
Tabela 14. Wartości sterylizacyjne F_0 dla konserw rybnych w sosie pomidorowym	74
Tabela 15. Wartości sterylizacyjne F_0 dla konserw rybnych w zalewie olejowej.....	74
Tabela 16. Założenia ogólne modelu sterylizacji konserw rybnych w zależności od metody załadunku do koszy	77
Tabela 17. Porównanie efektywności procesu w zależności od metody załadunku konserw do kosza sterylizacyjnego.....	78
Tabela 18. Kalkulacja oszczędności [zł/ rok] przy zastosowaniu przekładkowej metody załadunku konserw do koszy sterylizacyjnych.....	79

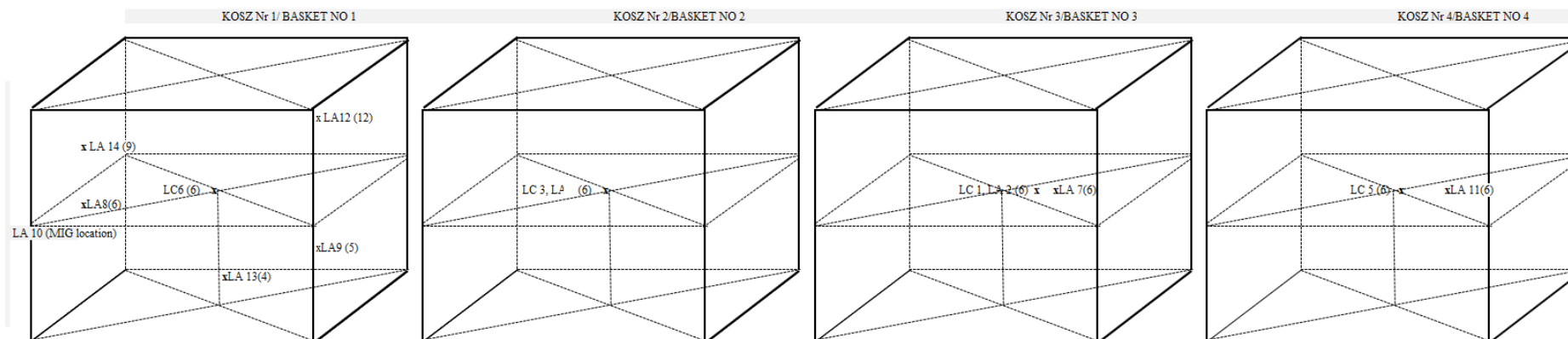
SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Schemat autoklawu wodno-kaskadowego.....	32
Rys. 2. Przepływ wody w autoklawie wodno-kaskadowym z deszczownicy poprzez kosz sterylizacyjny [Williams T., 2017].....	33
Rys. 3. Schemat autoklawu parowego, poziomego [Weddig L. i in., 2007].....	35
Rys. 4. Autoklaw parowo-powietrzny z wentylatorem (a) ciągle mieszanie pary i sprężanego powietrza (b) ochładzanie rozpyłowe wodą [Ziemba Z., 1996].....	36
Rys. 5. Schemat autoklawu wodno-natryskowego.....	40
Rys. 6. Schemat lokalizacji koszy w autoklawie [źródło własne].....	50
Rys. 7. Krzywe zmian temperatury konserw (2), środowiska grzejnego (1) oraz F_0 (3) (test I)	53
Rys. 8. Krzywe zmian temperatury konserw (2), środowiska grzejnego (1) oraz F_0 (3) (test II)	53
Rys. 9. Krzywe zmian temperatury konserw (2), środowiska grzejnego (1) oraz F_0 (3) (test III)	54
Rys. 10. Krzywe zmian temperatury konserw (2), środowiska grzejnego (1) oraz F_0 (3) (test IV).....	54
Rys. 11. Rozkład temperatury wody obiegowej po 1, 3 i 5 minucie etapu sterylizacji właściwej w teście I i II	55
Rys. 12. Rozkład temperatury wody obiegowej po 1, 3 i 5 minucie etapu sterylizacji właściwej w teście III i IV	55
Rys. 13. Krzywe zmian temperatury konserw, środowiska grzejnego oraz F_0 (test V)	60
Rys. 14. Krzywe zmian temperatury konserw, środowiska grzejnego oraz F_0 (test VI).....	60
Rys. 15. Krzywe zmian temperatury konserw, środowiska grzejnego oraz F_0 (test VII)	61
Rys. 16. Krzywe zmian temperatury konserw, środowiska grzejnego oraz F_0 (test VIII)	61
Rys. 17. Rozkład frekwencji wartości sterylizacyjnych w testach V i VI	63
Rys. 18. Rozkład częstotliwości wartości sterylizacyjnych F_0 w testach VII i VIII	64
Rys. 19. Czas etapu sterylizacji właściwej [min] w zależności od metody załadunku puszek do koszy sterylizacyjnych.....	66
Rys. 20. Wykres przedstawiający zależność średniej temperatury początkowej produktu a czasem niezbędnym do uzyskania wartości sterylizacyjną $F_0=6$ min	72

Rys. 21. Średnie wartości sterylizacyjne F_0 [min] dla konserw w zalewie olejowej i pomidorowej na koniec etapu sterylizacji właściwej (po 45 min) i na koniec etapu chłodzenia76

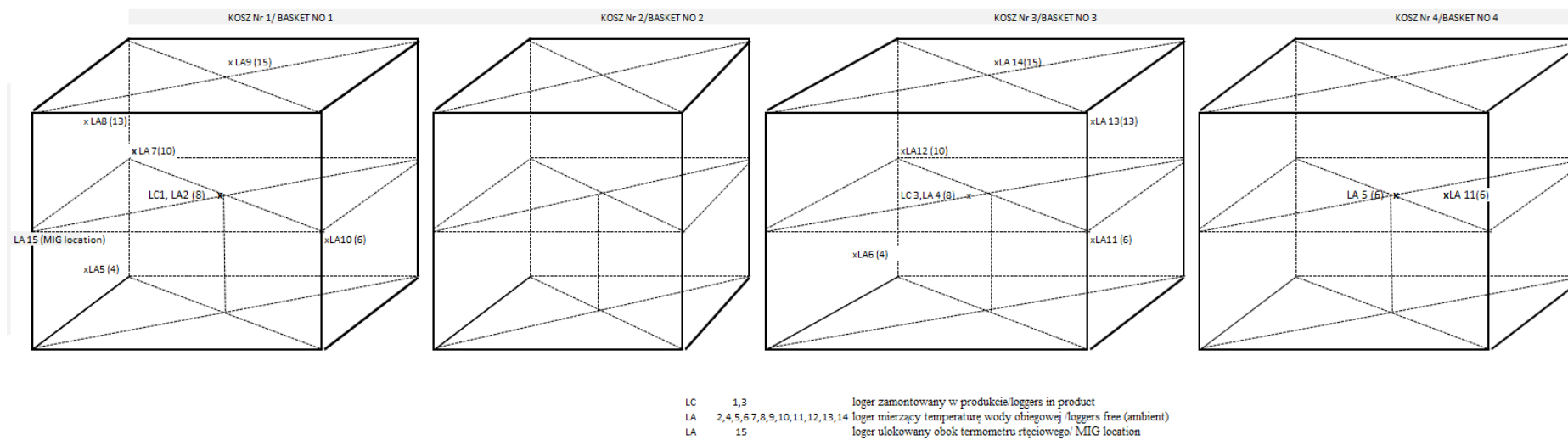
ZAŁĄCZNIKI

Załącznik 1. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście I

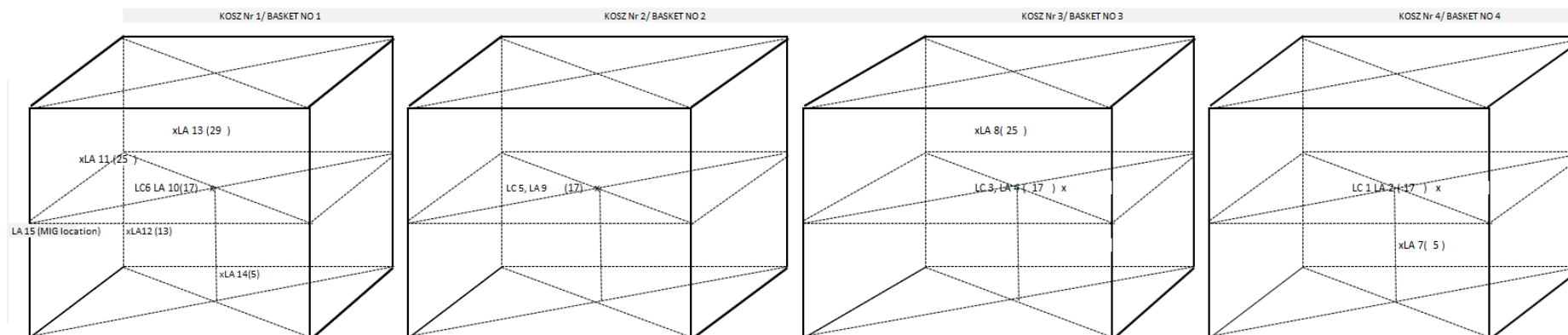


LC	1,3,5, 6	loger zamontowany w produkcie loggers in product
LA	2,4, 7,8,9,11,12,13,14	loger mierzący temperaturę wody obiegowej /loggers free (ambient)
LA	10	loger ulokowany obok termometru rtęciowego/ MIG location
LA	15	loger nie pracujący/logger was not working

Załącznik 2. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście II

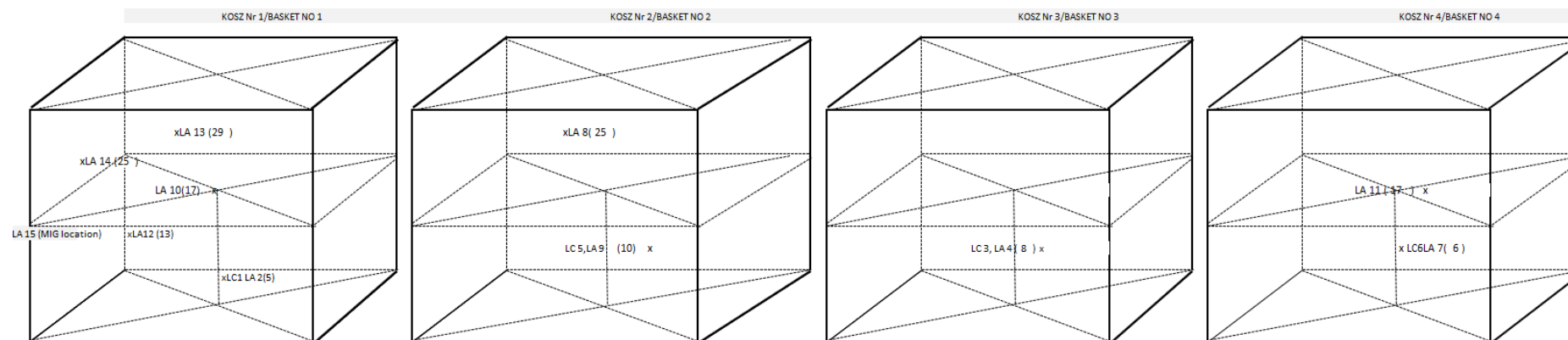


Załącznik 3. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście III



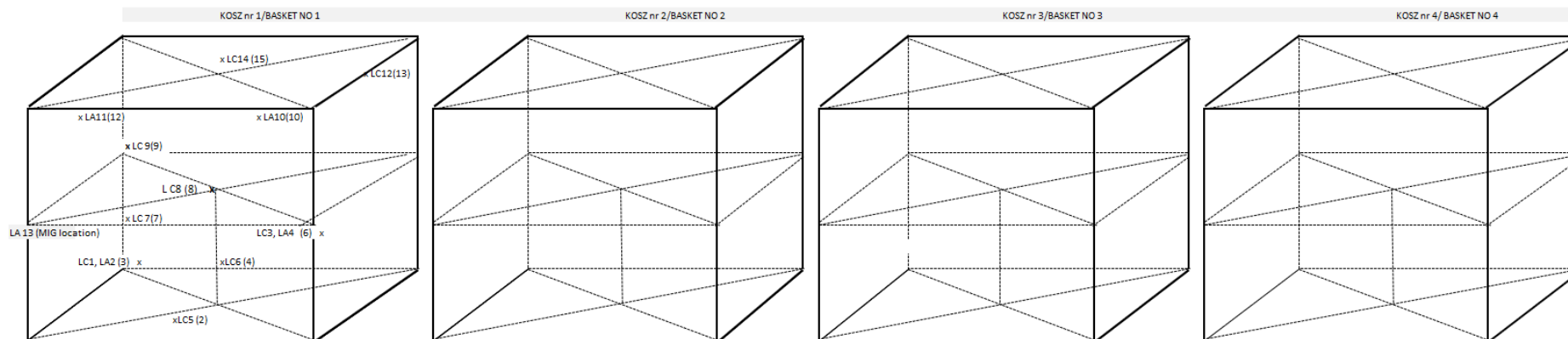
LC	1,3,5, 6	loger zamontowany w produkcie / loggers in product
LA	2,4, 7,8,9,10,11,12,13,14	loger mierzący temperaturę wody obiegowej / loggers free (ambient)
LA	15	loger ulokowany obok termometru rtęciowego / MIG location

Załącznik 4. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście IV



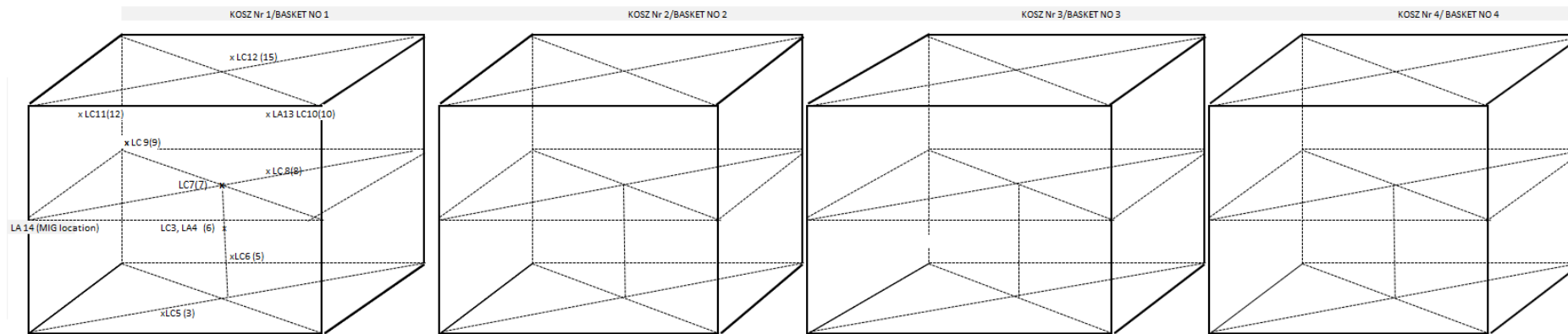
LC	1,3,5, 6	loger zamontowany w produkcie / loggers in product
LA	2,4, 7,8,9,10,11,12,13,14	loger mierzący temperaturę wody obiegowej / loggers free (ambient)
LA	15	loger ulokowany obok termometru rtęciowego / MIG location

Załącznik 5. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście V



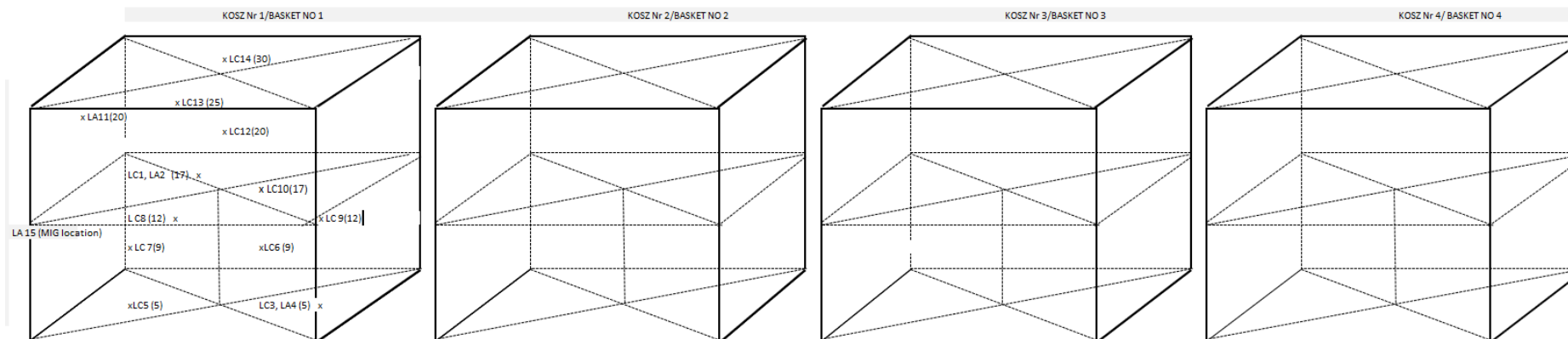
LC	1,3, 5,6,7,8,9,10,11,12,14	loger zamontowany w produkcie / loggers in product
LA	2, 4	loger mierzący temperaturę wody obiegowej / loggers free (ambient)
LC	15	loger nie pracujący / not working
LA	13	loger ulokowany obok termometru rtęciowego / MIG location

Załącznik 6. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście VI



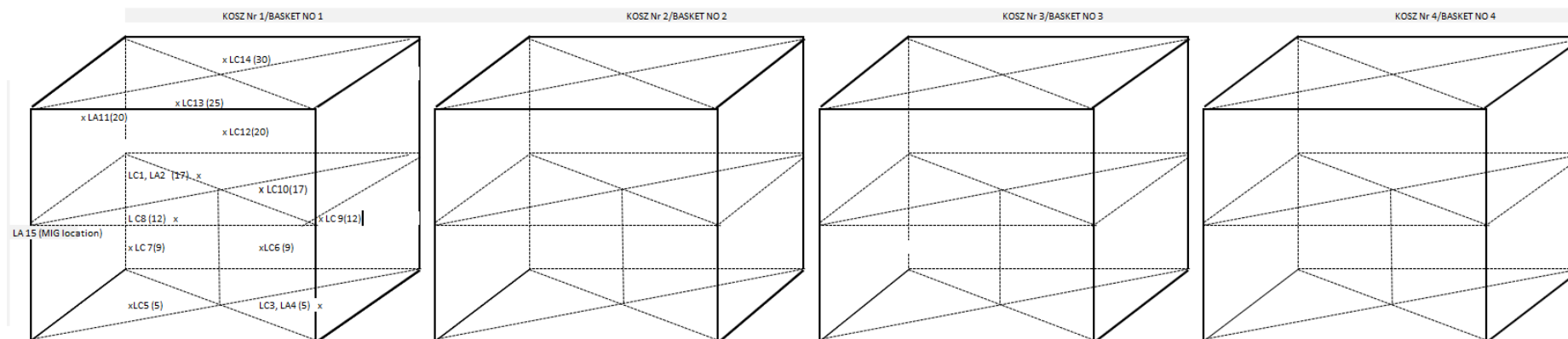
LC	3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,	loger zamontowany w produkcie/loggers in product
LA	4, 13	loger mierzący temperaturę wody obiegowej / loggers free (ambient)
LC, LA		loger nie pracujący / not working
LA		loger ulokowany obok termometru rtęciowego/MIG location

Załącznik 7. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście VII



LC 1,3, 5,6,7,8,9,10,12,13,14	loger zamontowany w produkcie/loggers in product
LA 2, 4, 11	loger mierzący temperaturę wody obiegowej / loggers free (ambient)
LA 15	loger ulokowany obok termometru rtęciowego/MIG location

Załącznik 8. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście VIII



LC	1,3, 5,6,7,8,9,10,12,13,14	loger zamontowany w produkcie / loggers in product
LA	2, 4, 11	loger mierzący temperaturę wody obiegowej / loggers free (ambient)
LA	15	loger ulokowany obok termometru rtęciowego / MIG location

Załącznik 9. Wynik analizy statycznej dla testów V-VIII

Test V	F ₀ EOH	F ₀ STOP	RÓŻNICA (C-B)
A	B	C	D
LC03	10,25	17	6,75
LC11	10,8	17,36	6,56
LC06	10,81	17,79	6,98
LC10	11,11	18	6,89
LC12	11,14	16,98	5,84
LC14	11,51	18,14	6,63
LC01	7,16	13,25	6,09
LC05	8,1	14,82	6,72
LC09	8,6	15,15	6,55
LC08	8,79	15,36	6,57
MIN	7,16	13,25	5,84
MAX	11,51	18,14	6,98
Odchylenie standardowe	1,53	1,64	0,35
Średnie F₀	9,83	16,39	6,56
współczynnik zmienności CV	16%	10%	5%

Test VI	F ₀ EOH	F ₀ STOP	RÓŻNICA (C-B)
A	B	C	D
LC05	10,64	18,91	8,27
LC10	11,24	19,93	8,69
LC03	11,73	20,14	8,41
LC06	11,82	19,93	8,11
LC07	11,82	18,66	6,84
LC11	12,5	20,8	8,3
LC09	12,61	21,17	8,56
LC12	12,93	20,88	7,95
LC08	13,59	19,82	6,23
MIN	10,64	18,66	6,23
MAX	13,59	21,17	8,69
Odchylenie standardowe	0,90	0,85	0,83
Średnie F₀	12,10	20,03	7,93
współczynnik zmienności CV	7,4%	4,3%	10,5%

Test VII	F ₀ EOH	F ₀ STOP	RÓŻNICA (C-B)
A	B	C	D
LC07	11,5	12,69	1,19
LC01	11,83	12,65	0,82
LC14	11,95	12,66	0,71
LC10	12,29	13,15	0,86
LC06	12,31	13,13	0,82
LC13	12,42	13,35	0,93
LC05	12,52	13,33	0,81
LC03	12,54	13,22	0,68
LC08	12,81	13,42	0,61
LC12	13,06	13,95	0,89
LC09	13,33	13,95	0,62
MIN	11,5	12,65	0,61
MAX	13,33	13,95	1,19
Odchylenie standardowe	0,53	0,45	0,16
Średnie F₀	12,41	13,23	0,81
współczynnik zmienności CV	4,3%	3,4%	20,2%

Test VIII	F ₀ EOH	F ₀ STOP	RÓŻNICA (C-B)
A	B	C	D
LC03	11,96	13,07	1,11
LC12	12,68	13,47	0,79
LC08	12,91	13,83	0,92
LC05	12,94	13,8	0,86
LC01	13,15	13,82	0,67
LC06	13,26	14,14	0,88
LC09	13,38	14,11	0,73
LC10	13,44	14,16	0,72
LC14	13,77	14,48	0,71
LC07	13,88	14,45	0,57
LC13	14,56	15,01	0,45
MIN	11,96	13,07	0,45
MAX	14,56	15,01	1,11
Odchylenie standardowe	0,68	0,52	0,18
Średnie F₀	13,27	14,03	0,76
współczynnik zmienności CV	5,1%	3,7%	23,3%

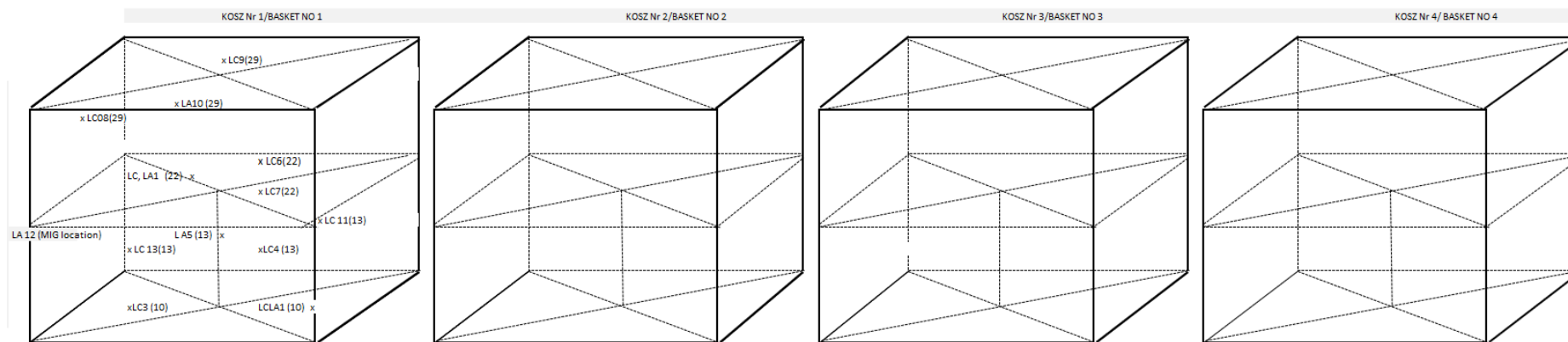
t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances

	<i>TEST V</i>	<i>TEST VI</i>
Mean	9,827	12,0978
Variance	2,33009	0,81174
Observations	10	9
Hypothesized Mean Difference	0	
df	15	
t Stat	-3,994267	
P(T<=t) one-tail	0,0005865	
t Critical one-tail	1,7530504	
P(T<=t) two-tail	0,0011729	
t Critical two-tail	2,1314495	

t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances

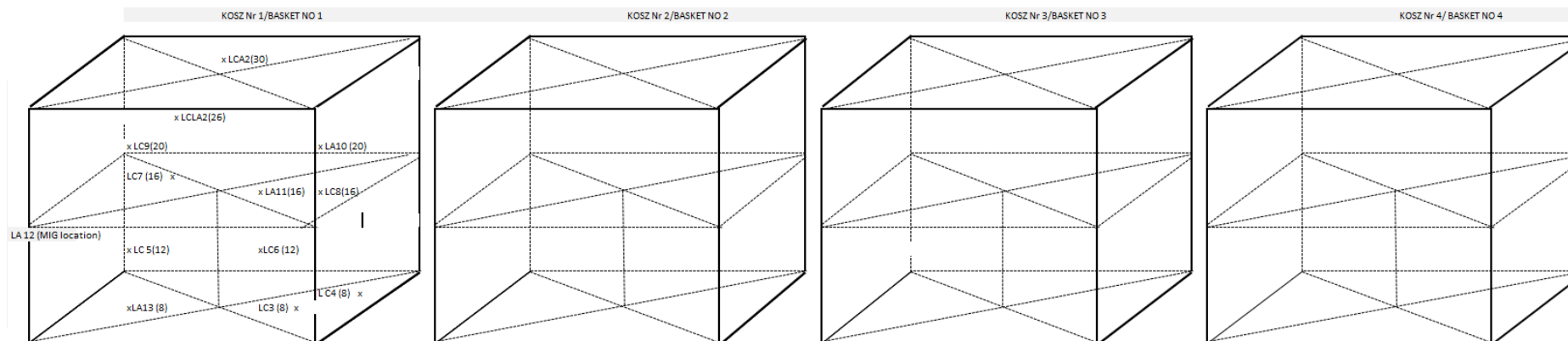
	<i>TEST VII</i>	<i>TEST VIII</i>
Mean	12,41454545	13,26636364
Variance	0,285827273	0,464425455
Observations	11	11
Hypothesized Mean Difference	0	
df	19	
t Stat	3,261665778	-
P(T<=t) one-tail	0,002052325	
t Critical one-tail	1,729132812	
P(T<=t) two-tail	0,004104649	
t Critical two-tail	2,093024054	

Załącznik 10. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście IX



LC	1,2, 3,4,6,7,8,9,11,13	loger zamontowany w produkcie/loggers in product
LA	1,2, 5, 10	loger mierzący temperaturę wody obiegowej / loggers free (ambient)
LA	12	loger ulokowany obok termometru rtęciowego/MIG location

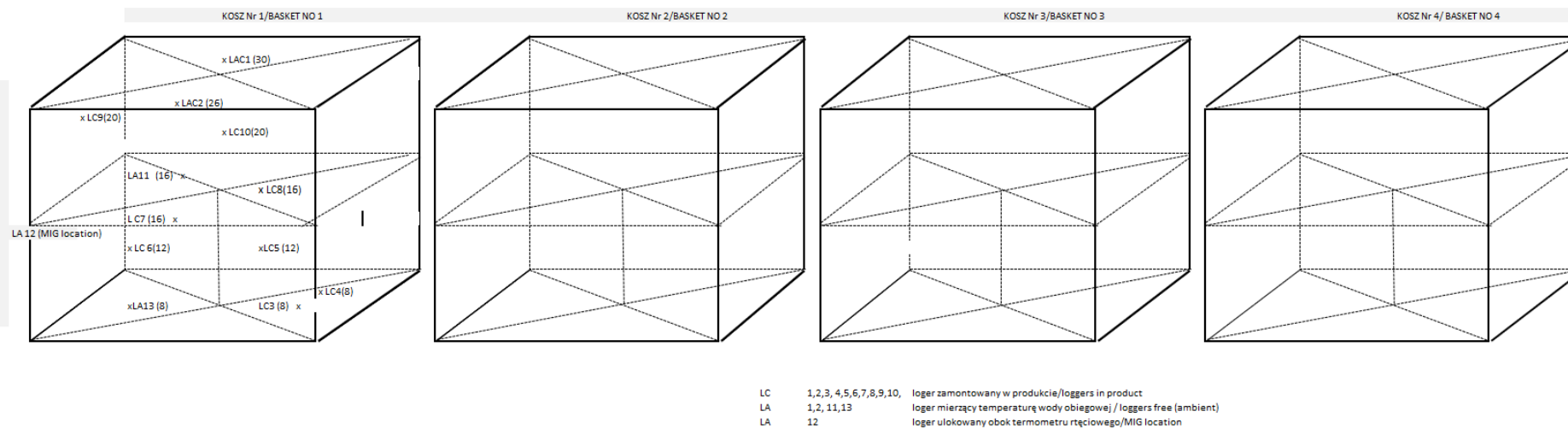
Załącznik 11. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście X



LC 1,2, 3,4,5, 6,7,8,9,10,
LA 1,2,11,13
LA 12

loger zamontowany w produkcie/loggers in product
loger mierzący temperaturę wody obiegowej / loggers free (ambient)
loger ulokowany obok termometru rtęciowego/MIG location

Załącznik 12. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście XI



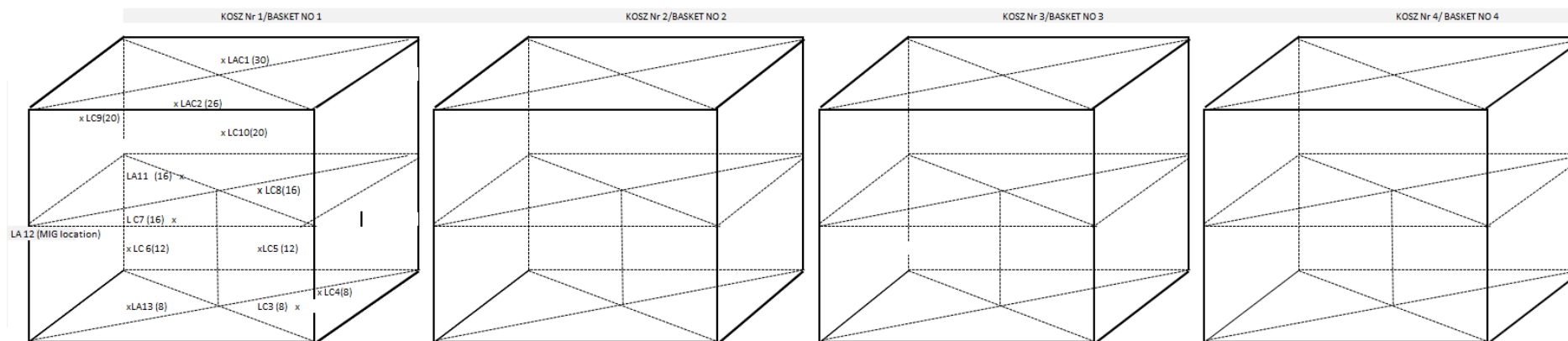
Załącznik nr 13. Wynik analizy statycznej dla testów IX-XI

	Wariant II		Wariant I		
	test 1	test 2	test IX	test X	test XI
	11,51	13,87	10,09	9,51	10,11
	14,23	13,17	10,69	9,39	10,45
	9,111	7,661	10,73	8,87	8,03
	10,05	16,01	10,75	8,85	8,72
	12,91	16,92	10,76	8,78	8,78
	12,46	17,37	10,93	8,66	9,1
	12,69	15,89	11,01	8,49	9,37
	12,23	13,68	11,28	8,39	9,53
	13,01	19,11	11,38	8,29	9,63
	11,48	11,66	9,29	10,05	9,66
	6,08	9,426			
	6,95	14,08			
	15,14	15,11			
	9,915	14,02			
MIN	6,08	7,661	9,29	8,29	8,03
MAX	15,14	19,11	11,38	10,05	10,45
Odchylenie standardowe	2,59	3,06	0,61	0,56	0,71
Średnie F₀	11,27	14,14	10,69	8,93	9,34
współczynnik zmienności CV	23%	22%	6%	6%	8%

t-Test: Two-Sample Assuming Unequal Variances

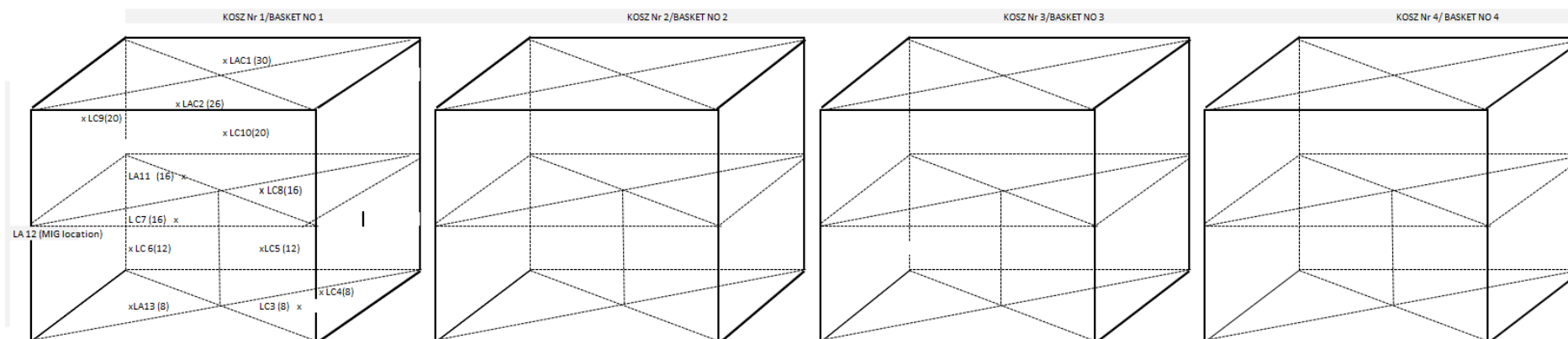
	<i>Wariant I</i>	<i>Wariant II</i>
Mean	9,652333333	12,70510714
Variance	0,95379092	9,89624121
Observations	30	28
Hypothesized Mean Difference	0	
df	32	
t Stat	-4,918520146	
P(T<=t) one-tail	1,25892E-05	
t Critical one-tail	1,693888748	
P(T<=t) two-tail	2,51784E-05	
t Critical two-tail	2,036933343	

Załącznik 14. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście XII



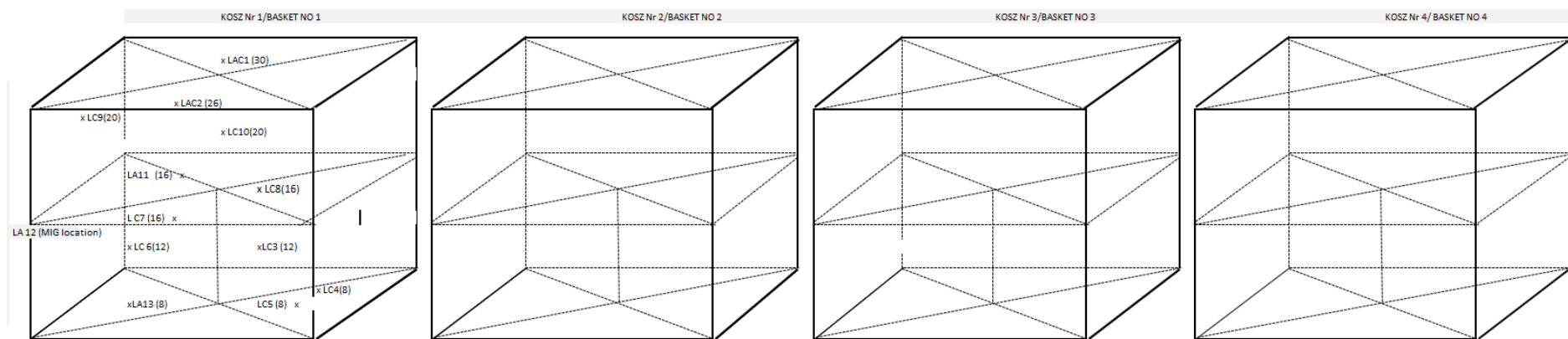
LC	1,2,3, 4,5,6,7,8,9,10,	loger zamontowany w produkcie/loggers in product
LA	1,2, 11,13	loger mierzący temperaturę wody obiegowej / loggers free (ambient)
LA	12	loger ulokowany obok termometru rtęciowego/MIG location

Załącznik 15. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście XIII



LC	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,	loger zamontowany w produkcie / loggers in product
LA	1,2,11,13	loger mierzący temperaturę wody obiegowej / loggers free (ambient)
LA	12	loger ulokowany obok termometru rtęciowego / MIG location

Załącznik 16. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście XIV



LC	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,	loger zamontowany w produkcie/loggers in product
LA	1,2,11,13	loger mierzący temperaturę wody obiegowej / loggers free (ambient)
LA	12	loger ulokowany obok termometru rtęciowego/MIG location

Załącznik nr 17. Wynik analizy statycznej dla testów IX, XI-XIV

Test istotności współczynnika korelacji między temperaturą początkową produktu a czasem potrzebnym na uzyskanie $F_0=6$ min

Średnia temperatura początkowa produktu w testach	Średni czas sterylizacji potrzebny do uzyskania $F_0=6$ min	N=5 df= 3 Korelacja R= -0,91 $F_{obl.} = R^2 (N-2) / (1-R^2) = 14,2$
20,767	00:54:06	
19,619	00:55:30	
20,806	00:52:00	
31,038	00:41:30	
38,531	00:43:00	

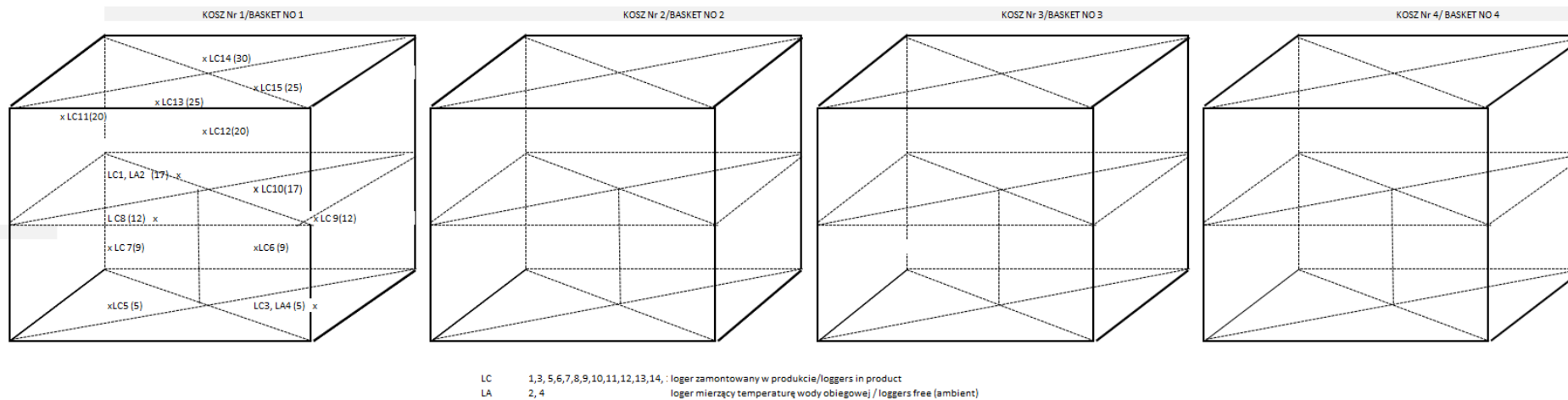
Wartość krytyczna F dla poziomu istotności 0,05 i liczby stopni swobody $df = 1$ i 3 wynosi $F_{0,05;1;3} = 10,13$. Wartość statystyki testowej ($F_{obl.} = 14,2$) jest większa od wartości krytycznej. Należy odrzucić hipotezę zerową i przyjąć hipotezę alternatywną. Istnieje statystycznie istotna zależność między temperaturą początkową produktu a czasem potrzebnym na uzyskanie wartości sterylizacyjnej $F_0=6$ min.

Test istotności współczynnika korelacji rang Spearmana

Ranga X	Ranga Y	Ranga X-Ranga Y	(Ranga X-Ranga Y) ²	N = 10 Korelacja rang Spearmana $r_d = -0,42$
1	10	-9	81	
2	3	-1	1	
3	8	-5	25	
4	4	0	0	
5	9	-4	16	
6	7	-1	1	
7	1	6	36	
8	5	3	9	
9	2	7	49	
10	6	4	16	
		0	234	

Wartość krytyczna r_s odczytana z tablic dla poziomu istotności 0,05 i liczby liczącej 10 elementów wynosi $r_{s;0,05} = 0,564$. Wartość korelacji rang Spearmana jest mniejsza od wartości krytycznej, dlatego nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej. Nie można stwierdzić istnienia statystycznie istotnego związku między numerem warstwy w koszu sterylizacyjnym a czasem potrzebnym do uzyskania wartości sterylizacyjnej $F_0=6$ min.

Załącznik 18. Lokalizacja punktów pomiarowych w teście XV - XVIII



Załącznik nr 19. Wynik analizy statycznej dla testów XV-XVII

Analiza wariancji jednoczynnikowej.

Ho: $m_A = m_B$

Przypadek nr 1.

F ₀ po 45 min dla konserw w	
zalewie pomidorowej	zalewie olejowej
16,05	16,69
15,73	16,31
15,68	16,26
15,21	15,80
15,16	15,79
14,71	15,66
14,70	15,65
14,63	15,51
14,58	15,32
14,45	15,21
14,34	15,11
14,05	14,91
13,53	15,94
15,97	15,21
15,81	14,91
15,57	14,88
15,54	14,65
15,49	14,64
15,40	14,55
15,23	14,34
15,05	14,13
15,04	14,01
14,81	13,75
14,26	
13,98	
13,78	
Średnia 14,95	Średnia 15,18

Anova: Single Factor

SUMMARY

<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>
zalewie pomidorowej	26	388,75	14,95	0,49
zalewie olejowej	23	349,23	15,18	0,59

ANOVA

<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	0,656816	1	0,656816	1,22258	0,274483	4,0471
Within Groups	25,25015	47	0,537237			
Total	25,90697	48				

Wartość krytyczna F dla poziomu istotności 0,05 i liczby stopni swobody $df = 1$ i 47 wynosi $F_{0,05;1;47} = 4,04$. Wartość statystyki testowej ($F=1,2$) jest mniejsza od wartości krytycznej. Brak podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej. Nie ma podstaw, żeby stwierdzić istnienie statystycznie istotnych różnic między średnimi wartościami sterylizacyjnymi uzyskiwanymi dla konserw z zalewą olejową i zalewą pomidorową.

Przypadek nr 2.

ΔF_0 dla konserw w	
zalewie pomidorowej	zalewie olejowej
0,66	0,85
0,83	0,93
0,51	0,83
0,85	1,08
0,74	1,02
0,98	1,08
1,04	0,97
1,01	1,04
0,88	1,16
1,09	1,12
0,94	1,24
1,20	0,97
1,19	0,68
0,85	0,90
0,93	0,90
0,88	0,85
0,86	0,96
0,88	0,95
0,94	1,01
0,89	0,94
1,01	1,00
1,02	1,06
0,97	1,04
1,08	
1,13	
1,16	
Średnia 0,94	Średnia 0,98

Anova: Single Factor

SUMMARY

<i>Groups</i>	<i>Count</i>	<i>Sum</i>	<i>Average</i>	<i>Variance</i>
zalewie pomidorowej	26	24,52	0,94	0,03
zalewie olejowej	23	22,58	0,98	0,01

ANOVA

<i>Source of Variation</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-value</i>	<i>F crit</i>
Between Groups	0,018242	1	0,018242	0,895644	0,348793	4,0471
Within Groups	0,957284	47	0,020368			
Total	0,975527	48				

Wartość krytyczna F dla poziomu istotności 0,05 i liczby stopni swobody $df = 1$ i 47 wynosi $F_{0.05;1;47} = 4,04$. Wartość statystyki testowej ($F=0,89$) jest mniejsza od wartości krytycznej. Brak podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej. Nie ma podstaw, żeby stwierdzić istnienie statystycznie istotnych różnic między średnimi przyrostami wartości sterylizacyjnych na etapie chłodzenia uzyskiwanymi dla konserw z zalewą olejową i zalewą pomidorową.

Załącznik nr 20 Fotografie



Zdjęcie 1. Załadunek autoklawu pionowego

[<https://www.bing.com/images/search?q=retort+vertical&FORM=HDRSC2>]

Zdjęcie 2. Załadunek autoklawu poziomego

[<https://www.bing.com/images/search?q=retort+vertical&FORM=HDRSC2>]



Zdjęcie 3. Bateria 4 autoklawów w zakładzie produkcyjnym - miejsce prowadzenia badań [źródło własne]



Zdjęcie 4. Pompa obiegu wody
[źródło własne]



Zdjęcie 5. Wnętrze zbiornika autoklawu
[źródło własne]



Zdjęcie 6. Płytowy wymiennik ciepła [źródło własne]



Zdjęcie 7. Kosz sterylizacyjny

[<https://www.bing.com/images/search?q=retort%20basket&qsn=&form=QBIRMH&sp=-1&pq=retort%20basket&sc=8-13&sk=&cvid=F8900CB1DB44B4A8525353093711547>]



Zdjęcie 8. Rtęciowy termometr wzorcowy

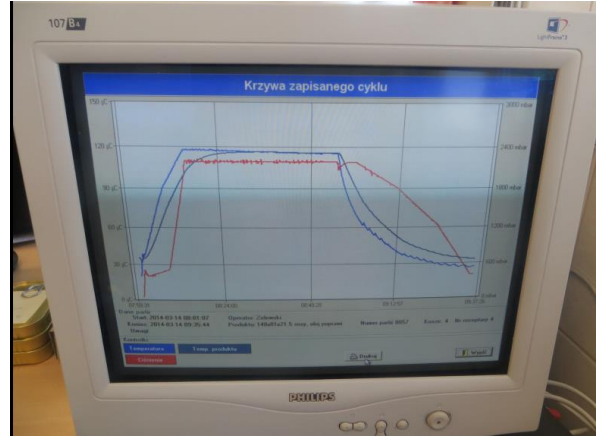
[źródło własne]



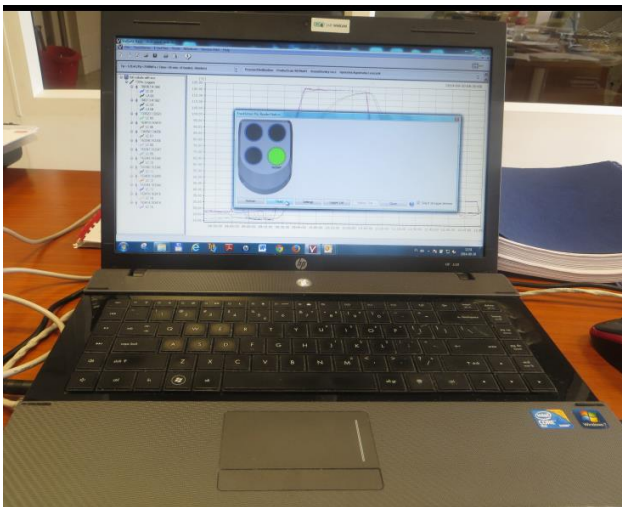
Zdjęcie 9. Manometr [źródło własne]



Zdjęcie 10. System kontrolno pomiarowy – autoklawu [źródło własne]



Zdjęcie 11. System monitorujący i archiwizujący procesy sterylizacji [źródło własne]



Zdjęcie 12. Stosowany sprzęt kontrolno – pomiarowy [źródło własne]



STRESZCZENIE PRACY W JĘZYKU POLSKIM

Imię i nazwisko autora rozprawy: mgr inż. Agnieszka Leszczuk-Piankowska

Imię i nazwisko promotora rozprawy: prof. dr hab. inż. Piotr J. Bykowski

Temat rozprawy doktorskiej:

„Ocena wpływu wybranych czynników techniczno – technologicznych na parametry procesu sterylizacji konserw rybnych”.

Celem pracy było ustalenie bezpiecznych i jednocześnie efektywnych ekonomicznie warunków prowadzenia procesu sterylizacji cieplnej konserw rybnych na potrzeby wybranego zakładu produkcyjnego. Rozprawa doktorska podejmuje problematykę oceny wpływu wybranych czynników techniczno-technologicznych na parametry procesu sterylizacji konserw rybnych.

Praca składa się z dwóch części, pierwsza obejmuje wstęp i przegląd literatury, w części doświadczalnej zawarto wyniki badań oraz wnioski z nich wynikające. W części pierwszej przedstawiono historię rozwoju procesu sterylizacji cieplnej, omówiono aspekty prawne tego procesu i kwestie związane z mikrobiologią żywności konserwowanej, opisano wpływ procesu sterylizacji cieplnej na jakość organoleptyczną i wartość odżywczą konserw rybnych a także przedstawiono opis aktualnie stosowanych w przemyśle rybnym autoklawów. Rozdział trzeci zawiera cel pracy i hipotezy badań a w części doświadczalnej opisane zostały warunki prowadzenia badań, wyniki oraz wnioski.

Badania procesów cieplnej sterylizacji konserw rybnych prowadzono w autoklawie wodno – natryskowym w warunkach przemysłowych. Materiałem badawczym były konserwy rybne o różnym składzie surowcowym, w różnych typach i pojemnościach opakowań. Do badań zmian temperatury i wartości sterylizacyjnej F_0 w konserwach pomiarowych oraz temperatury w środowisku grzejnym wykorzystano aparaturę pomiarową firmy ELLAB A/S (Dania). Przebieg procesów sterylizacji cieplnej badano z wykorzystaniem dwóch rodzajów testów tj. testu dystrybucji (rozkładu) temperatury w zbiorniku autoklawu i testu penetracji (przenikania) ciepła w konserwach pomiarowych.

W oparciu o opracowaną metodykę wykonano badania prawidłowości i skuteczności przebiegu modelowych procesów cieplnej sterylizacji. W pierwszym etapie pracy ustalony został rozkład temperatury w zbiorniku autoklawu i wyznaczono najzimniejszy obszar w

koszu, znajdującym się w zbiorniku autoklawu, w którym konserwy ogrzewały się najwolniej. W drugim etapie prac zbadano skuteczność procesu cieplnej sterylizacji. Następnie określono wpływ wybranych czynników techniczno – technologicznych na przebieg i skuteczność procesu cieplnej sterylizacji konserw rybnych takich jak: metoda załadunku konserw do koszy sterylizacyjnych, temperatura początkowa i lokalizacja konserw w koszu sterylizacyjnym, rodzaje zalewy lub sosu. Podczas interpretacji wyników wykorzystano testy statystyczne oraz arkusz kalkulacyjny MS Excel. W oparciu o uzyskane wyniki badań dokonano analizy efektywności produkcyjnej procesu sterylizacji konserw ładowanych do koszy sterylizacyjnych metodą chaotyczną i metodą uporządkowaną.

W części końcowej pracy zawarto 5 głównych wniosków z badań a uzyskane wyniki pozwoliły osiągnąć założony w pracy cel. Ustalone bezpieczne i efektywne ekonomicznie warunki procesu sterylizacji cieplnej dla konserw rybnych wdrożone zostały w zakładzie przemysłowym w Polsce. Wyniki badań otwierają możliwości innym producentom do doskonalenia prowadzonych procesów sterylizacji konserw rybnych w celu wzrostu poziomu bezpieczeństwa i jakości wytwarzanej żywności, a także poprawy efektywności ekonomicznej produkcji.

Słowa kluczowe: konserwa rybna, sterylizacja cieplna, wartość sterylizacyjna F_0

STRESZCZENIE PRACY W JEZYKU ANGIELSKIM

Name and surname of the author of the dissertation: Agnieszka Leszczuk-Piankowska, BEng, MSc

Name and surname of the dissertation promoter: Piotr J. Bykowski, BAgrSc, MSc, PhD, DSc, ProfTit, Professor

The subject of the doctoral dissertation:

"Evaluation of the influence of selected technical and technological factors on the sterilization process parameters of canned fish".

The aim of the work was to establish safe and at the same time economically effective conditions for thermal sterilization process of canned fish for the needs of the selected production plant. The doctoral dissertation deals with the issue of assessment of the impact of selected technical and technological factors on the parameters of the process of sterilization of canned fish.

The work consists of two parts, the first one includes the introduction and review of the literature, the experimental part contains the results of the research and conclusions resulting from them. The first part presents the history of the development of the thermal sterilization process, discusses the legal aspects of this process and issues related to the microbiology of preserved food, describes the effect of thermal sterilization on the organoleptic quality and nutritional value of canned fish as well as a description of autoclaves currently used in the fish industry. The third chapter contains the purpose of the work and the hypothesis of the research, and in the experimental part the conditions for research, results and conclusions are described.

Research on thermal sterilization processes of canned fish was carried out in a water-spray autoclave in industrial conditions. The research material was canned fish of various raw materials in various types and capacities of packaging. For the study of temperature changes and sterilization value F_0 in measuring cans and temperature in the heating environment, ELLAB A / S measuring equipment was used (Denmark). The course of heat sterilization

processes was examined using two types of tests, i.e. a distribution (temperature distribution) test in the autoclave tank and a heat penetration test in the measuring cans.

Based on the developed methodology, tests were carried out on the correctness and effectiveness of the model processes of thermal sterilization. In the first stage of the work, the temperature distribution in the autoclave tank was determined and the coldest area was determined in the basket, located in the autoclave tank, in which the canned food heated the slowest. In the second stage of work, the effectiveness of the thermal sterilization process was examined. The influence of selected technical and technological factors on the course and efficiency of the thermal process of sterilization of canned fish, such as the method of loading canning into sterilization baskets, initial temperature and location of canned food in a sterilization basket, types of pickle or sauce was examined. During the interpretation of the results, statistical tests and MS Excel spreadsheet were used. Based on the obtained results, the analysis of the production efficiency of the sterilization process of canned food to the sterilization baskets using the chaotic method and the ordered method was made.

In the final part of the work, 5 main conclusions from the research were included and the obtained results allowed to achieve the goal set at work. Determined safe and cost-effective conditions for the thermal sterilization process for canned fish were implemented at an industrial plant in Poland. The research results open possibilities for other producers to improve the processes of sterilization of canned fish in order to increase the level of safety and quality of manufactured food, as well as to improve the economic efficiency of production.

Key words: canned fish, thermal sterilization, sterilization value F_0