

## MEASUREMENT OF THE RESIDUAL GASES O<sub>2</sub> AND CO<sub>2</sub> IN MEAT PRODUCTS PACKED IN MODIFIED ATMOSPHERE

*Jozef Čapla, Peter Zajác, Jozef Čurlej, Vladimír Vietoris, Ľubomír Lopašovský*

### ABSTRACT

Nowadays, consumers have increased demand for quality and food safety and also rising demand for natural foods without chemical additives. There are many ways to preserve freshness of these products, one of them is modified atmosphere packaging, which can mean elimination and/or replacement surrounding the product before closing it in package with a mixture of gases other than the original ambient air atmosphere. For replacement of atmosphere are generally used three types of gases such as carbon dioxide, oxygen and nitrogen. This type of packaging is often used for meat and meat products, which belongs to foods that are under normal conditions perishable and for increasing the shelf life of meat products are also used various other preservation methods or their combinations. Packaging of meat and meat products in modified atmosphere is usually made with a high content of carbon dioxide, which has good bacteriostatic and fungistatic effect and is also an effective mean for increasing the shelf life of packaged products during storage and sale.

**Keywords:** meat products; modified atmosphere

### ÚVOD

Mullan a McDowell (2011) uvádzajú, že snaha obchodníkov o predĺženie trvanlivosti potravín bola dôležitou súčasťou ich života už stáročia.

Brosche (2005) uvádza, že rozmanitosť potravín balených do ochrannej atmosféry je dnes veľmi veľká. Jednotlivé zloženie ochrannej atmosféry (MAP) sa líši podľa druhu výrobku a závislosti od doby trvanlivosti. Podstatnú úlohu tu zohráva optimalizácia špecifického zloženia plynu pre daný produkt. Balenie potravín v modifikovanej atmosfére patrí v súčasnosti k bežne používaným postupom, ktoré chránia skladované potraviny pred nežiadúcimi vplyvmi, napr. oxidačno-redukčnými reakciami, ale i pred zmenami vlhkosti a nežiadúcimi mikrobiálnymi procesmi. Aj keď modifikovaná atmosféra sama o sebe nemôže významnejšie predĺžiť skladovateľnosť neúdržných potravín, je aplikovaná ako doplnok ďalších metód konzervovania potravín. Najvýznamnejšiu skupinu produktov balených v modifikovanej atmosfére predstavujú chladené potraviny (Esmer et al., 2010). V záujme súladu označovania prídavných látok v medzinárodnom meradle vypracovala komisia Codex Alimentarius FAO/WHO tzv. medzinárodný číselník potravinárskych aditívnych látok (kódy INS) ako možnú alternatívu k uvádzaniu dlhých názvov či chemických vzorcov látok pri označovaní na obaloch potravín. Tento systém prevzala aj EÚ. Kódy E látok povolených na používanie v štátoch EÚ sú totožné s príslušnými kódmi INS. Aj baliace plyny používané v potravinárstve majú pridelený príslušný E kód, ako napr. kyslík - E948, oxid uhličitý - E290 a dusík E941 (Szemes et al., 2004).

Tieto najbežnejšie plyny sú prítomné aj vo vzduchu, ktorý je pri balení MAP z pôvodného balíčka odstránený a nahradený plynom, ktorého pomer týchto látok je odlišný v porovnaní s pôvodným zložením vzduchu. Klasický vzduch, ktorý nás obklopuje je zložený z približne 0,03 % oxidu uhličitého, 78 % dusíka a 21 % kyslíka (Nollet a Toldrá, 2006).

Modifikovaná atmosféra je väčšinou jedno až trojzložková zmes plynov, najčastejšie O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub> (Švejnoha, 2009). V závislosti od potraviny a požadovaného účinku sa do obalu „nafúknu“ príslušné zmesi plynov (Robertson, 2005). Pozitívne účinky vyvolané balením výrobku v MAP by sa mohli podstatne znížiť skladovaní pri nevyhovujúcich teplotách. Skladovanie pri teplotách vyšších ako je odporúčané vedie nielen k mikrobiálnemu rastu, ale urýchľujú sa aj chemické reakcie v balení, atmosfére v balení MAP sa mení, čo môže skrátiť odhadovaný dátum spotreby (Koutsoumanis et al., 2006).

### MATERIÁL A METÓDY

Meranie obsahu zvyškových plynov O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> v mäsových výrobkoch balených v modifikovanej atmosfére bolo sledované v závislosti od teploty a času uskladnenia. Vzorky mäsových výrobkov boli zakúpené v obchodnej sieti. Na analýzu bolo použitých 50 kusov balených výrobkov. Jednotlivé balenia boli zakúpené od piatich rôznych výrobcov, pričom od každého výrobcu boli vybrané na analýzu 2 druhy výrobkov po 5 kusov. Vzorky boli podrobené analýze v nasledovných intervaloch: v deň zakúpenia, v polovici sledovaného obdobia, pred koncom dátumu spotreby. Výrobky boli uskladňované pri teplote 4 °C, čo bola odporúčaná skladovacia hodnota (interval)

určená výrobcom a súbežne pri 7 °C, čo je teplota vyššia ako udáva výrobca. Táto hodnota bola zvolená na základe výsledkov úradných kontrol potravín, kde sa uvádza, že je častokrát zistený porušený chladiarenský reťazec u obchodníkov práve o hodnotu 2 až 3 °C.

Sledovaný ukazovateľ bol:

vplyv doby skladovania na koncentráciu O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> v porovnaní s pôvodnou atmosférou použitou pri balení mäsových výrobkov výrobcom,

**Tab. 1** Základná charakteristika vzoriek použitých na analýzu

Výrobca	Druh mäsového výrobku	Zmes plynov v balení deklarovaná výrobcom
<b>Výrobca A</b>	1. Morčacia šunka 2. Čaba saláma	80 % N <sub>2</sub> a 20 % CO <sub>2</sub>
<b>Výrobca B</b>	1. Dusená šunka 2. Pražská šunka	80 % N <sub>2</sub> a 20 % CO <sub>2</sub>
<b>Výrobca C</b>	1. Vysočina saláma 2. Saláma šunková	70 % N <sub>2</sub> a 30 % CO <sub>2</sub>
<b>Výrobca D</b>	1. Šunka dusená hydínová 2. Morčacia šunka	70 % N <sub>2</sub> a 30 % CO <sub>2</sub>
<b>Výrobca E</b>	1. Saláma MIX 2. Saláma s chili	70 % N <sub>2</sub> a 30 % CO <sub>2</sub>

Rozbor zloženia plynov v balení MAP sa vykonával prístrojom CheckPoint II, jedná sa o prenosný analyzátor zvyškového plynu O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> v obaloch s modifikovanou atmosférou.



**Obr. 1** Prenosný analyzátor zvyškového plynu O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> v obaloch s modifikovanou atmosférou

Check Point II. sa skladá z dvoch senzorov:

- O<sub>2</sub> senzor je založený na elektrochemickej (EC) reakcii a ako taký má určité obmedzenie

v porovnaní so zirkoniovým O<sub>2</sub> senzorom, pokiaľ ide o dobu odozvy a krížovú citlivosť pre plyn CO<sub>2</sub>. Následkom tejto skutočnosti poskytuje CheckPoint II pokročilé funkcie zrýchlenia v softvare umožňujúcich skrátenie doby merania na 6 sekúnd. Pre zariadenie so zabudovanými CO<sub>2</sub> senzormi taktiež začleňuje korekciu pre zníženie účinkov krížovej citlivosti k CO<sub>2</sub>.

- CO<sub>2</sub> senzor je „bezrozptylový, infračerveného“ typu (NDIR). Pretože tento typ senzoru má veľkú závislosť od teploty plynu, software CheckPoint II poskytuje pokročilú kompenzáciu teploty, ktorá je výrobcom nakalibrovaná pre každé zariadenie zvlášť.

Obidva senzory sú teplotne i tlakovo kompenzované v softvare, avšak teplotná kompenzácia vyžaduje po určitú dobu vnútornú stabilizáciu.

V súvislosti so špecifikáciami má O<sub>2</sub> senzor dobu odozvy (T95) 6 sekúnd. To znamená, že pri nepretržitom meraní v oblastiach s veľkým rozdielom v koncentrácii O<sub>2</sub>, zariadenie dosiahne v priebehu prvého merania (6 sekúnd) minimálne 95 % „skutočnej“ hodnoty.

V dôsledku kríženej citlivosti O<sub>2</sub> senzoru k CO<sub>2</sub> sa pre získanie presnejších výsledkov musí manuálne nahradiť snímanou hodnotou pomocou príslušného korekčného faktoru.

### Matematicko-štatistické vyhodnotenie výsledkov

Štatistické vyhodnotenie výsledkov sme uskutočnili pomocou programu *Tanagra 1.4.43*. Na základe parametrov, ktoré vyplývajú z našich výsledkov, sme zvolili neparametrický štatistický Kruskal-Wallisov test.

### Kruskal-Wallisov test

- je neparametrická metóda, ktorá je alternatívou jednosmernej ANOVA metódy,
- je rozšírením Mann-Whitneyho testu na tri alebo viac vzoriek (v prípade dvoch vzoriek sú ekvivalentné) a predstavuje neparametrickú alternatívu jednofaktorovej analýzy rozptylu,
- cieľom testu je odhaliť, či vo vzorke zistené rozdiely mediánov jednotlivých skupín (podľa úrovne faktora) sú štatisticky významné (medzi premennými je vzťah) alebo môžu byť iba náhodné (medzi premennými nie je vzťah).

Testuje sa nulová štatistická hypotéza o rovnosti všetkých mediánov.

- Ak je *P*-hodnota nižšia ako zvolená hladina významnosti (tradične 5 % = 0,05), nulová hypotéza sa zamietne. Znamená to, že rozdiel medzi aspoň jednou dvojicou mediánov vypočítaných zo vzorky je príliš veľký na to, aby mohol byť iba dôsledkom náhodného výberu, je teda štatisticky významný – medzi premennými je vzťah.
- Ak je *P*-hodnota rovná alebo vyššia ako zvolená hladina významnosti, nulovú hypotézu nemožno zamietnuť. Znamená to, že rozdiel medzi každou dvojicou mediánov vypočítaných zo vzorky môže byť iba dôsledkom náhodného výberu, nie je teda štatisticky významný – medzi premennými nie je vzťah.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Po uskutočnení analýzy za modelových podmienok sme jednotlivé údaje zaznamenali, následne sme štatisticky vyjadrili aritmetický priemer a smerodajnú odchýlku z jednotlivých meraní.

Meraním obsahu zvyškových plynov O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> v mäsových výrobkoch balených v modifikovanej atmosfére od výrobcov A, B, C, D a E v závislosti od teploty a času uskladnenia sme dospeli k záveru, že koncentrácie plynov O<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> v balení mäsových výrobkov v deň nákupu u všetkých výrobkoch koncentrácia CO<sub>2</sub> výrazne poklesla v porovnaní s pôvodným množstvom použitým pri balení, ktoré výrobca deklaroval. Pri porovnaní jednotlivých výrobkov v priebehu analýzy počas skladovania sme následne zaznamenali pri všetkých výrobkoch zvýšený výskyt koncentrácie CO<sub>2</sub>. Na konci sledovaného obdobia u niektorých výrobkov dokonca tieto koncentrácie CO<sub>2</sub> prevyšovali pôvodnú koncentráciu udávanú výrobcom, ako napr. Dusená šunka a Pražská šunka od výrobcu B, Saláma šunková od výrobcu C. Pri týchto výrobkoch sme zaznamenali tiež zmenu senzorických vlastností, obal bol výrazne vydutý, konzistencia výrobkov bola vodnatá, obal zarosený a po otvorení obalu sme zaznamenali výrazný zápach. Koncentrácia O<sub>2</sub> počas sledovaného obdobia u výrobkoch nebola vo vyšších koncentráciách zaznamenaná, len v max. koncentrácii 0,2 %, aj to iba pri niektorých výrobkoch. Počas sledovaného obdobia sme u analyzovaných výrobkoch nespozorovali zmenu v pevnosti výrobkov, ako uvádzajú niektorí autori

a taktiež nebol zaznamenaný výrazný rozdiel medzi skladovaním výrobkov u 4 °C a 7 °C. Garcia et al. (2004) nezistili žiadne výrazné rozdiely vo farbe, textúre, senzorických a mikrobiálnych vlastnostiach medzi balením vo vákuu, 100 % N<sub>2</sub> alebo 20 % N<sub>2</sub> a 80 % CO<sub>2</sub> pri balenej suchej nakladanej šunke skladovanej v chlade. Rubio et al. (2006) uvádzajú, že podobné výsledky boli pozorované pri suchom konzervovanom hovädzom mäse "Cecina de Leon", ktoré bolo balené vo vákuu a pri 80 % CO<sub>2</sub> a 20 % N<sub>2</sub>. Ale pri balení s použitím zmesi baliacich plynov pod 20 % CO<sub>2</sub> a 80 % N<sub>2</sub> bolo pri niektorých výrobkoch spozorované zhoršenie senzorických vlastností výrobkov.

Esturk a Ayhan (2009) uvádzajú, že spozorovali menšie rozdiely v pevnosti plátok salámy počas ich skladovania. Salámové pláty balené v atmosfére s použitím kompozície zmesi plynov 100 % N<sub>2</sub> alebo 50 % N<sub>2</sub> a 50 % CO<sub>2</sub> boli pevnejšie po 10 dňoch skladovania v porovnaní so vzorkami salámy balenými s použitím plynovej kompozície 21 % O<sub>2</sub> a 79 % N<sub>2</sub>. Počas sledovaného obdobia sme v našich vzorkách nespozorovali zmenu v pevnosti výrobkov, taktiež nebol zaznamenaný výrazný rozdiel medzi skladovaním výrobkov u 4 °C a 7 °C.

Po štatistickom vyhodnotení získaných dát, sme dospeli k záveru, že medzi výrobcami A, B, C, D a E je štatisticky preukázateľný signifikantný rozdiel. Rozdiel pri skladovaní pri 4 a 7 °C bol štatisticky preukázateľný iba v prípade morčacej šunky od výrobcu D. U ostatných výrobkov je vplyv skladovania za rôznych podmienok štatistiky nepreukázateľný.

Tab. 2 Výsledky meraní CO<sub>2</sub> za rôznych podmienok skladovania

Výrobca	Druh mäsového výrobku	Koncentrácia CO <sub>2</sub> (%) v balení deklarovaná výrobcom	Priemerná koncentrácia CO <sub>2</sub> (%) zaznamenaná počas merania				
			1.meranie x ± sd	2. meranie x ± sd		3.meranie x ± sd	
				4 °C	7 °C	4 °C	7 °C
A	1. Morčacia šunka	20	7,66 ± 0,054772	8,42 ± 0,13038	7,2 ± 0,1	11,92 ± 0,16432	8,54 ± 0,08944
	2. ČABA saláma	20	16,54 ± 0,089443	14,54 ± 0,08944	14,8 ± 0,07071	14,84 ± 0,05477	11,06 ± 1,82839
B	1. Dusená šunka	20	11,8 ± 0,2	17,64 ± 0,74699	14,62 ± 0,04472	36,62 ± 0,16432	28,82 ± 0,08367
	2. Pražská šunka	20	10,02 ± 0,148324	16,54 ± 0,05477	14,02 ± 0,05477	51,26 ± 0,20736	19,16 ± 0,27019
C	1. Vysočina saláma	30	16,22 ± 0,04472	25,44 ± 0,53198	23,42 ± 1,60219	26,28 ± 0,29496	25,62 ± 0,10954
	2. Saláma šunková	30	10,46 ± 0,69138	11,14 ± 0,18166	4,46 ± 1,60094	13,52 ± 0,21679	36,86 ± 0,15166
D	1. Šunka dusená hydínová	30	15,18 ± 0,14832	24,2 ± 0,29155	23,28 ± 0,16432	24,3 ± 0,18708	22,08 ± 0,10955
	2. Morčacia šunka	30	16,72 ± 0,130384	23,98 ± 0,10955	23,86 ± 0,23022	24,12 ± 0,14832	21,28 ± 1,62080
E	1. Saláma MIX	30	14,92 ± 0,192354	17,46 ± 0,19494	13,96 ± 0,23022	14,0 ± 0,07071	15,62 ± 0,13038
	2. Saláma s chili	30	24,1 ± 0,17321	22,5 ± 0,1	20,68 ± 0,52631	22,86 ± 0,21909	28,5 ± 0,14142

x – aritmetický priemer, sd – smerodajná odchýlka

Tab. 3 Výsledky štatistického porovnania jednotlivých výrobcov

Porovnanie výrobcov		Štatistiké porovnanie jednotlivých meraní (P-hodnota)		
		1. meranie	2. meranie	3. meranie
A	B	0,000006	0,000003	0,000003
A	C	0,000006	0,000003	0,000004
A	D	0,000011	0,000004	0,000004
A	E	0,000006	0,000003	0,000003
B	C	0,000017	0,000003	0,000003
B	D	0,000006	0,000005	0,000004
B	E	0,000006	0,000004	0,000003
C	D	0,000006	0,000028	0,000004
C	E	0,000006	0,000003	0,000003
D	E	0,000010	0,000004	0,000004

## ZÁVER

V súvislosti so zvyšujúcimi sa požiadavkami spotrebiteľov na bezpečnosť a kvalitu potravín a tiež na zachovanie čerstvosti potraviny sa dostávajú do popredia nové spôsoby balenia potravín. Takýmto spôsobom je aj balenie v modifikovanej atmosfére, čo znamená odstránenie a/alebo nahradenie atmosféry obklopujúcej produkt pred uzavretím. Všeobecne sa dnes na nahradenie atmosféry používajú tri typy plynov, ako oxid uhličitý, kyslík a dusík. Na základe získaných poznatkov získaných o problematike balenia potravín do modifikovanej atmosféry vyplývajú informácie, ktoré možno využiť na zlepšenie vlastností balených výrobkov do MAP, zlepšenie výberu obalových materiálov a určenie vhodnej kompozície zmesi plynov pre mäsové výrobky.

Balenie mäsových výrobkov do modifikovanej atmosféry by sme doporučili inovovať doplnením s využitím ďalších systémov balenia ako použitím:

- indikátorov zloženia atmosféry,
- indikátorov teploty,
- a absorbérmi kyslíka.

## LITERATÚRA

Brosche, J. 2005. Sledovanie kvality výrobkov balených do ochrannej atmosféry. *Bezpečnosť a kontrola potravín - Zborník prác z medzinárodnej vedeckej konferencie*. SPU : Nitra, p. 17-22, ISBN 80-8069-503-2.

Esmer, O. K., Irkin, R., Degirmencioglu, N., Degirmencioglu, A. 2010. The effects of modified atmosphere gas composition on microbiological criteria, color and oxidation values of minced beef meat. *Meat Science*, vol. 88, no. 2011, p. 221-226. <http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2010.12.021> PMID:21269781

Esturk, O., Ayhan, Z. 2009. Effect of modified atmosphere packaging and storage time on physical and sensory properties of sliced salami. *Journal of Food Processing and Preservation*, vol. 33, no. 1, p. 114-125. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4549.2008.00317.x>

Garcia-Esteban, M., Ansorena, D., Astiasaran, I. 2004. Comparison of modified atmosphere packaging and vacuum packaging for long period storage of dry-cured ham: Effects on color, texture and microbiological quality. *Meat Sci.* vol.

67, no.1, p. 57-63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2003.09.005> PMID:22061116

Koutsoumanis, K. A., Stamatiou, A. P., Skandamis, P., Nychas, G. J. E. 2006. Development of a microbial model for the combined effect of temperature and pH on spoilage of ground meat, and validation of the model under dynamic temperature conditions. *Applied and Environmental Microbiology*. vol. 72, no.1, p. 124-134. <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.72.1.124-134.2006> PMID:16391034

Mullan, M., McDowell, D. 2011. Modified Atmosphere Packaging, *In Food and Beverage Packaging Technology*, Second Edition. Wiley-Blackwell : Oxford, UK, p. 44, ISBN 978-1-4051-8910-1. <http://dx.doi.org/10.1002/9781444392180.ch10>

Nollet, L. M. L., Toldrá, F. 2006. Modified atmosphere packaging. *Advanced Technologies for Meat Processing*, p. 424, ISBN 157444587.

Robertson, G. L. 2005. Food Packaging – Principle and Practice. Taylor and Francis Ltd, p. 313-331. PMID:16482707

Rubio, B., Martinez, B., Gonzalez-Fernandez, C., Garciaachan, M. D., Rovira, J., Jaime, I. 2006. Influence of storage period and packaging method on sliced dry cured beef “Cecina de Leon”: Effects on microbiological, physicochemical and sensory quality. *Meat Sci.* vol.74, no.4, p. 710-717. <http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2006.06.002>

Szemes, V., Kováč, M., Šinková, T. 2004. Označovanie prídavných látok v potravinách. *Význame sa v E-čkach*. 1. vyd. Bratislava: PROMP, p. 40-63. ISBN 80-968366-8-4.

Švejnoha, J. 2009. Balím, balíš, balíme. *Potravinárska revue*, no. 6., p. 26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2003.09.005> PMID:22061116

### Contact address:

Ing. Jozef Čapla, PhD., Slovak University of Agriculture, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Department of Food Hygiene and Safety, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovakia, E-mail: jozef.capla@uniag.sk

Ing. Peter Zajác, PhD. Slovak University of Agriculture, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Department of Food Hygiene and Safety, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovakia, E-mail: zajac@potravinarstvo.com

Ing. Jozef Čurlej, PhD., Slovak University of Agriculture, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Department of Food Hygiene and Safety, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovakia, E-mail: jojonr@zoznam.sk

Ing. Lubomír Lopašovský, PhD., Slovak University of Agriculture, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Department of Food Hygiene and Safety, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovakia, E-mail: lubomir.lopasovsky@uniag.sk

Ing. Vladimír Vietoris, PhD., Slovak University of Agriculture, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Department of storing and processing plant products, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovakia, E-mail: vietoris@afnet.uniag.sk