

Zmeny lipidov a senzorických vlastností potravín pri kombinovanej konzervácii (termosterilizácia + ionizujúce žiarenie)

ALICA RAJNIAKOVÁ – LADISLAV ŠORMAN – BERNADETTE HOZOVÁ
– ZUZANA SALKOVÁ

Súhrn. Sledovali sa chemické zmeny lipidov v modelových vzorkách Hovädzie mäso s karfiolom pripravených kombinovanou konzerváciou – termosterilizácia (30 min/121 °C) a ožarovanie ionizujúcim žiareniom s dávkami 3 – 5 kGy hneď po príprave a počas skladovania (115 dní pri 20 ± 2 °C). So zvyšujúcou sa dávkou žiarenia dochádza k vzrástu čísla kyslosti, peroxidového a karbonylového čísla. Ďalej sa sledovali zmeny senzorického hodnotenia modelových výrobkov. V priebehu 115-dňového skladovania nedošlo k výrazným zmenám hodnotených výrobkov. Výrobky pripravené kombinovanou konzerváciou – termosterilizácia + ionizujúce žiarenie sa hodnotili rovnako ako vzorky pripravené iba konvenčnou termosterilizáciou. Z použitých kombinácií sa ako najvhodnejšia ukázala kombinácia stacionárnej sterilizácie 30 min/121 °C a nasledujúce ožiarenie dávkou 5 kGy. Pri tejto kombinácii konzervačných metód sa zvýšila výživová hodnota modelových vzoriek hovädzieho mäsa a došlo k zníženiu energetických nárokov v porovnaní s konvenčnou termosterilizáciou.

Chemické reakcie, ktoré vznikajú pri ožiareni tukov, ovplyvňujú viaceré parametre, ako zloženie mastných kyselín (nasýtené, nenasýtené), prítomnosť iných látok (napr. antioxidanty), či sú tuky kvapalné alebo tuhé a podmienky pri ožarovaní (intenzita dávky, teplota, prítomnosť kyslíka). Dôležitý je aj spôsob skladovania po ožarovaní. Rádiolytické produkty sú určené zložením príslušných lipidov. V závislosti od obsahu vyskytujúcej sa mastnej kyseliny v ožierených lipidoch vznikajú príslušné uhľovodíky C_{n-1} a C_{n-2}, aldehydy C_n, mastné kyseliny C_n a ich metylestery a etylestery [1]. Ako sa očakávalo, analýzou hovädzieho loja sa získali kvantitatívne hodnoty uhľovodíkov, podľa zloženia mastných kyslín triacylglycerolov [1]. Produkty rádiolízy sa zvyšovali lineárne so zvyšujúcimi sa dávkami ionizujúceho žiarenia. Podobné

Ing. Alica Rajníaková, CSc., prof. Ing. Ladislav Šorman, CSc., RNDr. Bernadette Hozová, Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Chemickotechnologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

výsledky sa získali analýzou uhľovodíkov vznikajúcich v bravčovej masti, kosovom tuku, slnečnicovom a olivovom oleji [2]. Hovädzie a bravčové mäso bolo ožiarene dávkou 6 kGy vo vákuu, ako aj v prítomnosti kyslíka a vzorky sa skladovali pri rozličnej teplote. Prítomnosť kyslíka veľmi ovplyvnila senzorické vlastnosti [3].

Potraviny bohaté na tuky sa pri správnom spracovaní ožarujú v neprítomnosti kyslíka, aby nedošlo k tvorbe podobných produktov ako pri autooxidácii, napr. hydrogénperoxidov, karbonylových zlúčenín, esterov, kyselín a pod.

Do roku 1975 boli v ožiarenych lipidoch identikované najmä prchavé zlúčeniny s nízkou mólovou hmotnosťou – zväčša uhľovodíky. Neskôr sa identifikovali nové zlúčeniny s vyššou mólovou hmotnosťou použitím špeciálnych analytických metód. Na základe týchto výsledkov sa predpovedali viaceré rekombinačné produkty v ožiarenom hovädzom mäse a niektoré z nich sa identifikovali, napr. vyšie aldehydy, alkoholy, estery, laktóny, ketóny a diol-estery. Množstvo jednotlivých látok nebolo presne stanovené, ale aj pri dávke žiarenia 500 kGy a pri teplote 25 °C bolo dosť nízke. Za praktických podmienok, keď sa používajú nízke dávky žiarenia a teploty pod 0 °C sú tieto rádiolitické produkty zanedbateľné a niet dôvod, aby boli pre konzumenta nebezpečné [3].

Problémy senzorického hodnotenia potravín, ktoré sa prejavujú ako následok reakcií produktov rádiolízy v ožiarenej potravine, zástanci ožarovania väčšinou zľahčujú. Pritom práve senzorické vlastnosti ožiarenej potraviny sa menia podľa daných podmienok už pri veľmi nízkych dávkach žiarenia a ovplyvniť ich v pozitívnom zmysle je veľmi obtiažné.

V dvojzložkovom modelovom výrobku Hovädzie mäso s karfiolom sme sledovali zmeny lipidov a senzorických vlastností vplyvom kombinovanej konzervácie termosterilizácie s nižšou intenzitou záhrevu a nasledujúceho ošetroenia ionizujúcim žiareniom, hned po príprave a v priebehu skladovania.

Materiál a metódy

Na prípravu modelových vzoriek výrobkov typu Hovädzie mäso s karfiolom sme použili hovädzie mäso zadné (kuchynská úprava) nakrájané na kocky s hranou 3-5 cm a karfiol nakrájaný na drobné ružice v pomere 1:1 s prídatkom 1 % NaCl. Plechovky P 1/2 sme naplnili 200 g nasoleného mäsa (1 %) a 200 g nasoleného karfiolu (1 %). Po uzavretí plechoviek na poloautomatic-

kej uzatváračke sme vzorky stacionárne vysterilizovali na stolnom sterilizátori PS 20A pri dvoch zahrievacích režimoch: 30 min/121 °C a 60 min/121 °C. Vzorky sterilizované 60 min pri 121 °C slúžili ako kontrola pre vzorky konzervované zvolenou kombináciou konzervačných metód. Vzorky sterilizované 30 min pri 121 °C sme hned po termosterilizácii ožarovali na prototypovom ožarovacom zariadení československej výroby so zdrojom žiarenia ^{60}Co pri dávkovej rýchlosťi 2644 kGy.h⁻¹ s homogenitou $\pm 2\%$. Časť vzoriek bola ožiarená dávkou 3 kGy a ďalšia časť dávkou 5 kGy. Prehľad pripravených modelových vzoriek je v tabuľke 1.

Lipidy sme extrahovali zo vzorky metódou vypracovanou Folchom a kol. [4] použitím zmesi chloroform-metanol v pomere 2:1. V extrahovanom tuku sa sledovalo číslo kyslosti, peroxidové, karbonylové a tiobarbiturové číslo [5, 6].

Tabuľka 1. Prehľad použitých vzoriek, zahrievacích režimov a dávok žiarenia

Table 1. Review of the samples used, heating regimes and radiation rates

| Vzorka ¹ | Označenie vzorky ² | Zahrievací režim ³ [min/°C] | Dávka žiarenia ⁴ [kGy] |
|--|----------------------------------|--|---|
| Hovädzie mäso surove ⁵ | M ₀ | – | – |
| Karfiol surový ⁶ | K ₀ | – | – |
| Nesterilizovaná vzorka | | | |
| Hovädzie mäso s karfiolom ⁷ | MK ₀ | – | – |
| Sterilizovaná vzorka | | | |
| Hovädzie mäso (medziprodukt) ⁸ | MK ₁ | 13–30–15 121 | – |
| Sterilizovaná a ožiarená vzorka | | | |
| Hovädzie mäso s karfiolom ⁹ | MK ₃ | 13–30–15 121 | 3,0 |
| Sterilizovaná a ožiarená vzorka | | | |
| Hovädzie mäso s karfiolom ⁹ | MK ₅ | 13–30–15 121 | 5,0 |
| Sterilizovaná vzorka | | | |
| Hovädzie mäso s karfiolom (kontrola) ¹⁰ | MK ₂ | 13–60–15 121 | – |

¹Sample; ²Sample denomination; ³Heating regime; ⁴Irradiation rate; ⁵Raw beef; ⁶Raw cauliflower; ⁷Unsterilized Beef with cauliflower; ⁸Sterilized Beef with cauliflower (intermediate product); ⁹Sterilized and irradiated Beef with cauliflower; ¹⁰Sterilized Beef with cauliflower (control).

Výsledky a diskusia

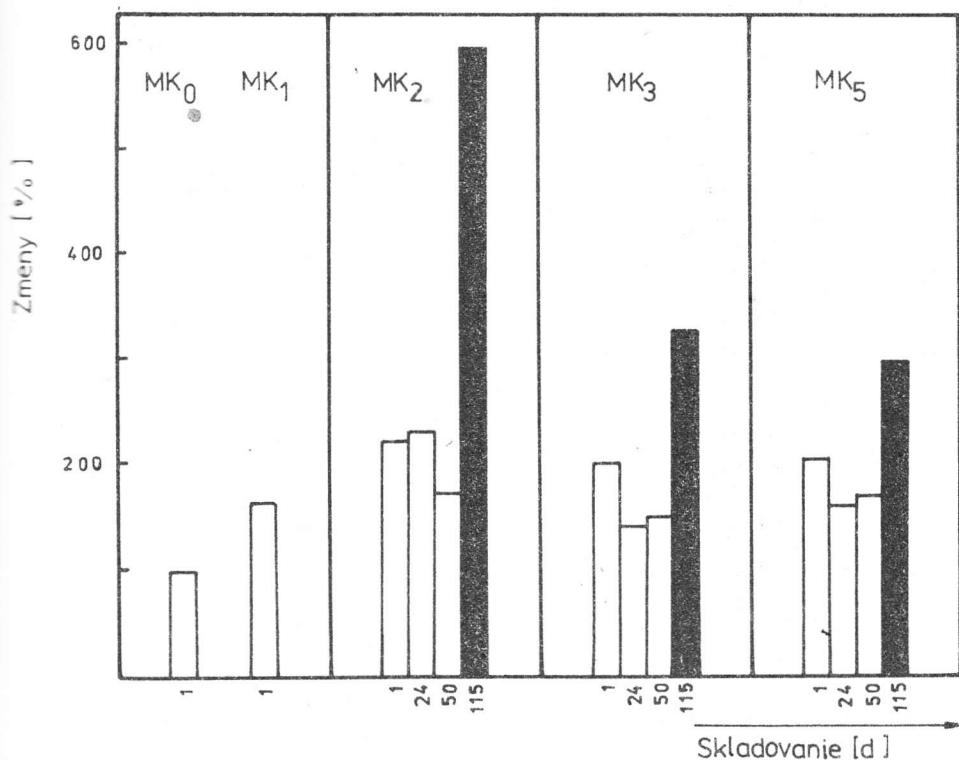
V dvojzložkovom výrobku Hovädzie mäso s karfiolom došlo vplyvom kombinovanej konzervácie intenzitou záhrevu a dávkou ionizujúceho žiarenia k vzrastu čísla kyslosti lipidov (tab. 2). Výsledky sa zhodujú s prácami domá-

Tabuľka 2. Zmeny charakteristických kritérií lipidov vo výrobku Hovädzie mäso s karfiolom vplyvom termošterilizácie a ožarovania
Table 2. Changes of characteristic criteria of lipids in the product Beef with cauliflower under the influence of thermosterilization and irradiation

| Označenie vzorky ¹ | Vzorka a zahrievací režim ² [min/°C] | Dávka žiarenia ³ [kGy] | Číslo kyslosti ⁴ | Peroxidové číslo ⁵ | Tiobarbiturové číslo ⁶ | Karbonylové číslo ⁷ | | |
|-------------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------|------------------------|
| | | | \bar{x} | Zmeny ⁸ [%] | \bar{x} | Zmeny ⁸ [%] | \bar{x} | Zmeny ⁸ [%] |
| MK ₀ | Hov. mäso s karfiolom, nesterilizovaná vzorka ⁹ | – | 5,07 | 100 | 145,87 | 100 | 0,54 | 100 |
| MK ₊ | Hov. mäso s karfiolom ¹⁰ | – | 5,21 | 115 | 155,7 | 107 | 0,47 | 91 |

cej [7] i zahraničnej literatúry [8]. V priebehu skladovania vzoriek pri 20 °C došlo najprv k miernemu poklesu čísla kyslosti (po 50 dňoch) a po 115. dni skladovania k prudkému nárastu čísla kyslosti. Najnižší nárast sme zaznamenali vo vzorke MK₅ (30 min/121 °C + 5 kGy) – o 200 % a najvyšší vo vzorke porovnávacej MK₂, pripravej iba stacionárnu sterilizáciou (60 min/121 °C) – o 500 % v porovnaní s nesterilizovanou vzorkou MK₁ (tab. 2, obr. 1).

Vplyvom kombinovanej konzervácie došlo k vzrastu peroxidového čísla lipidov. Vo vzorke MK₅ (30 min/121 °C + 5 kGy) až o 90 % (tab. 2). Počas skladovania (24., 50. a 115. deň) sme stále zaznamenávali nárast peroxidové-

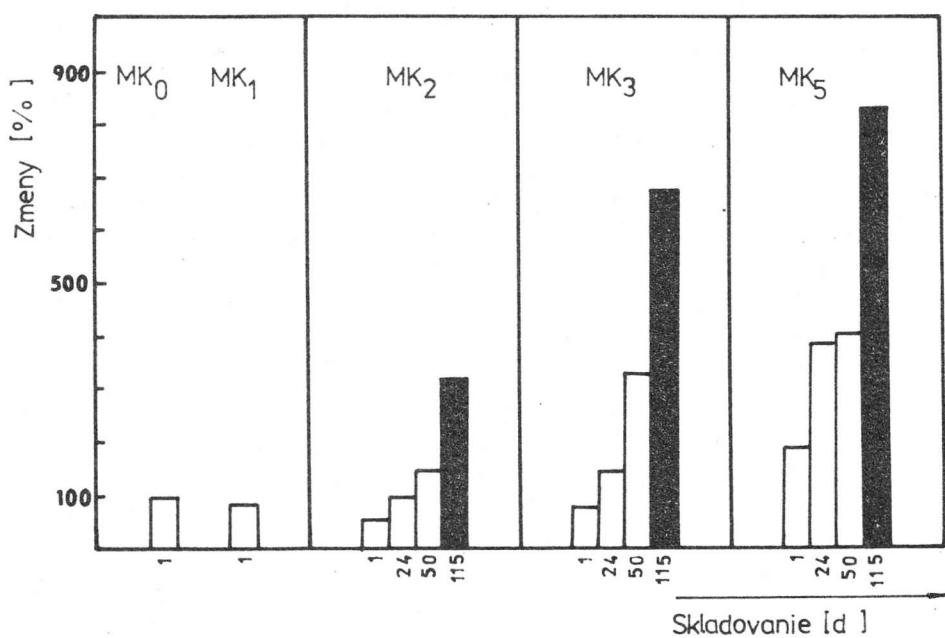


Obr. 1. Zmeny čísla kyslosti lipidov vo výrobku Hovädzie mäso s karfiolom vplyvom termosterilizácie, ožarovania a skladovania. MK₀ – nesterilizovaná vzorka, MK₁ – stacionárne sterilizovaná 30 min/121 °C, MK₂ – stacionárne sterilizovaná 60 min/121 °C, MK₃ – stacionárne sterilizovaná 30 min/121 °C + 3 kGy, MK₅ – stacionárne sterilizovaná 30 min/121 °C + 5 kGy.

Fig. 1. Changes in the acid value of lipids in Beef with cauliflower under the influence of thermosterilization, irradiation and storing. MK₀ – unsterilized sample, MK₁ – stationary sterilized 30 min/121°C, MK₂ – stationary sterilized 60 min/121°C, MK₃ – stationary sterilized 30 min/121°C + 3 kGy, MK₅ – stationary sterilized 30 min/121°C + 5 kGy.

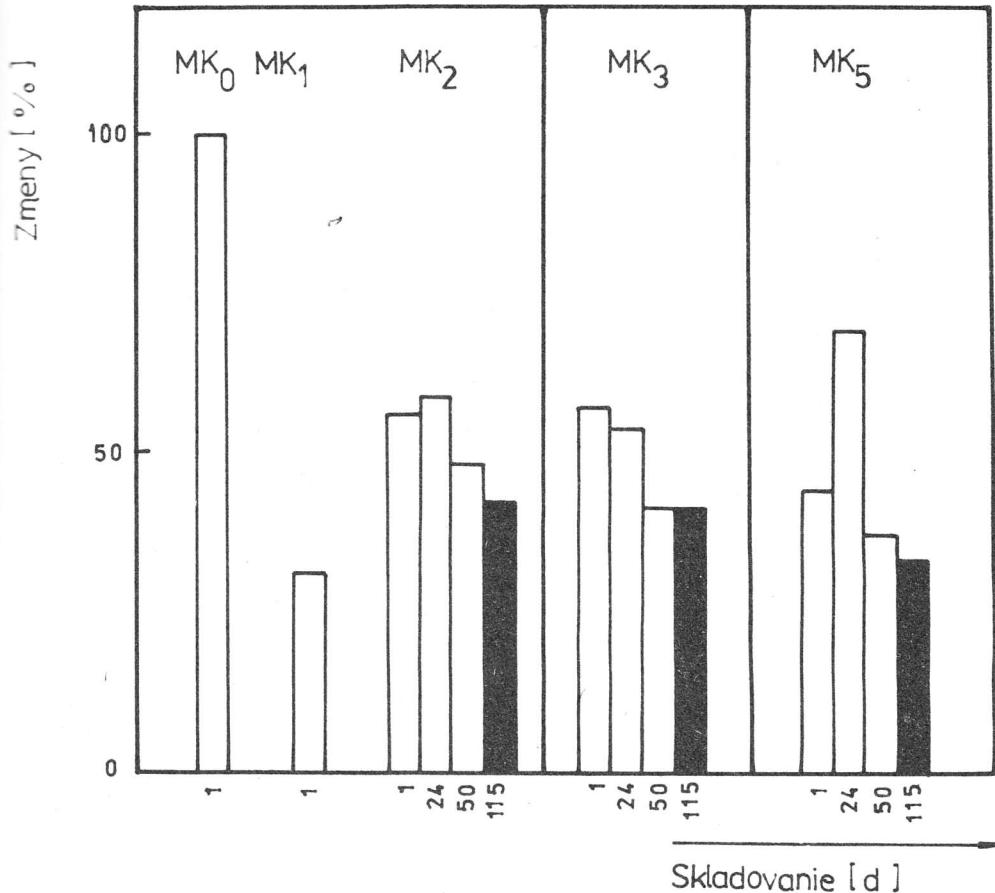
ho čísla vo vzorkách konzervovaných kombinovanou konzerváciou, aj v porovnávacej vzorke MK₂ (obr. 2). Z výsledkov stanovenia sekundárnych produktov autooxidácie lipidov – malóndialdehydu vyplýva, že vplyvom kombinovanej konzervácie hodnota tiobarbiturového čísla poklesli. K ďalšiemu miernemu poklesu hodnôt tiobarbiturového čísla došlo počas skladovania modelových vzoriek Hovädzieho mäsa s karfiolom pri 20 ± 2 °C (obr. 3).

Karbonylové číslo poukazuje na tvorbu sekundárnych oxidačných produktov. Výsledky analytického stanovenia hned po konzervácii a počas skladovania zhŕňajú tabuľka 2 a obrázok 4. Hned po konzervácii vzoriek sa hodnoty karbonylového čísla (nmol.g⁻¹) vo vzorkách MK₃ a MK₅ pripravených kombináciou metód konzervácie (termosterilizácia + ionizujúce žiarenie) nelíši od porovnávacej vzorky MK₂ pripravenej konvenčne. V priebehu skladovania modelových vzoriek pri 20 ± 2 °C došlo k vzrastu karbonylového čísla lipidov, po 24 dňoch sme zaznamenali vzrast o 56 % a vo vzorke MK₅ o 73 %. Výsledky sme porovnávali so vzorkou MK₁ (medziprodukt) iba stacionárne sterilizovanou 30 min/f21 °C (tab. 2). Počas ďalšieho skladovania (50. a 115. deň) dochádzalo k ďalšiemu nárastu karbonylového čísla.



Obr. 2. Zmeny peroxidového čísla lipidov vo výrobku Hovädzie mäso s karfiolom vplyvom termosterilizácie, ožarovania a skladovania. Vysvetlivky ako v obrázku 1.

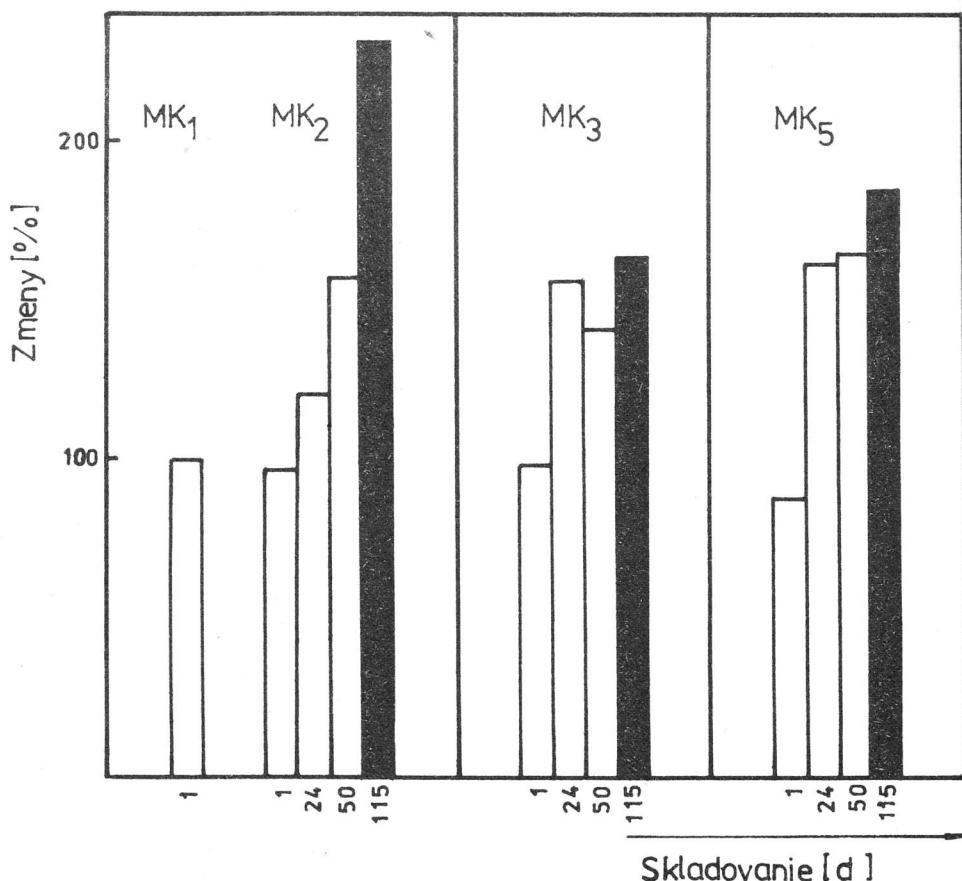
Fig. 2. Changes in the peroxide value of lipids in Beef with cauliflower under the influence of thermosterilization, irradiation and storing. For explanations see Fig. 1.



Obr. 3. Zmeny tiobarbiturového čísla lipidov vo výrobku Hovädzie mäso s karfiolom vplyvom termosterilizácie, ožarovania a skladovania. Vysvetlivky ako v obrázku 1.

Fig. 3. Changes in the thiobarbiturate value of lipids in Beef with cauliflower under the influence of thermosterilization, irradiation and storing. For explanations see Fig. 1.

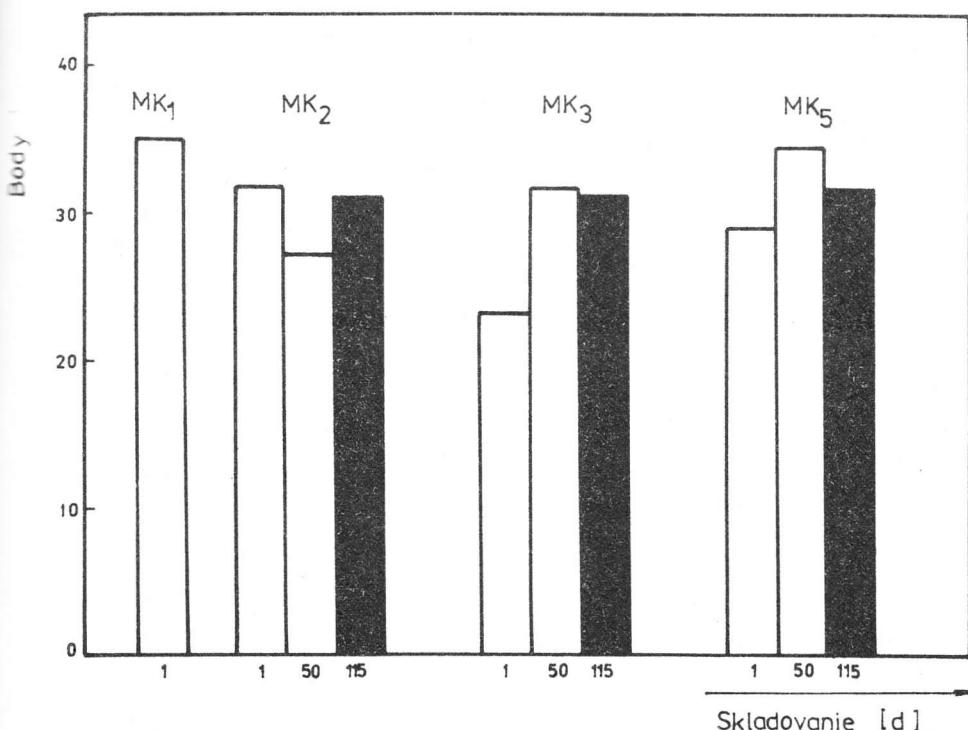
Pri senzorickom hodnotení modelových vzoriek sme použili dve metódy hodnotenia, a to bodové a profilovanie chute. Hodnotila vždy 10-členná komisia vo veku od 22 do 40 rokov. Pri bodovom hodnotení (celkový vzhľad, farba, chuť, konzistencia a vôňa) bola najlepšie ohodnotená vzorka MK₅ hned po konzervácii, ale aj po 50 a 115 dňoch skladovania. Vzorky MK₅ sme hned na začiatku priradili 28,7 bodov z možných 45, čo je nižšie bodové hodnotenie ako pri porovnávacej vzorke MK₂, ktorá dosiahla hodnotenie 31,8 bodov. Po 115 dňoch skladovania sa senzorické vlastnosti vzoriek MK₃ a MK₅ vylepsili a bodové hodnotenie sa vyrovnaло hodnoteniu porovnávacej vzorky – všetkým vzorkám sme priradili rovnaký počet bodov (30,9 a 31,3) (obr. 5). Profil



Obr. 4. Zmeny karbonylového čísla lipidov vo výrobku Hovädzie mäso s karfiolom vplyvom termosterilizácie, ožarovania a skladovania. Vysvetlivky ako v obrázku 1.

Fig. 4. Changes in the carbonyl value of lipids in Beef with califlower under the influence of thermosterilization, irradiation and storing. For explanations see Fig. 1.

chute nám udáva prehľad celkovej chuti vzoriek zloženej z jednotlivých charakteristických, ale aj necharakteristických chutí pre daný výrobok rôznej intenzity. Hodnotiteľ na základe daných chutí – výrazná, stredne výrazná, nevýrazná, im priradil 3, 2, 1 alebo 0 bodov. Pri hodnotení profilu chute dvojzložkových výrobkov Hovädzie mäso s karfiolom sme zaznamenali tieto rozlišovatele: mäsový, karfiolový, slaný, kyslý, horký, konzervový a cudzí (tab. 3). Po 50 a 115 dňoch skladovania pri laboratórnej teplote boli pri profilovaní chute najlepšie ohodnotené vzorky MK₅ (30 min/121 °C + 5 kGy). Počas skladovania (50, 115 dní) boli obidvoma metódami senzorického hodnotenia



Obr. 5. Bodové hodnotenie senzorických vlastností výrobku Hovädzie mäso s karfiolom po kombinovanej konzervácii a počas skladovania. Vysvetlivky ako v obrázku 1.

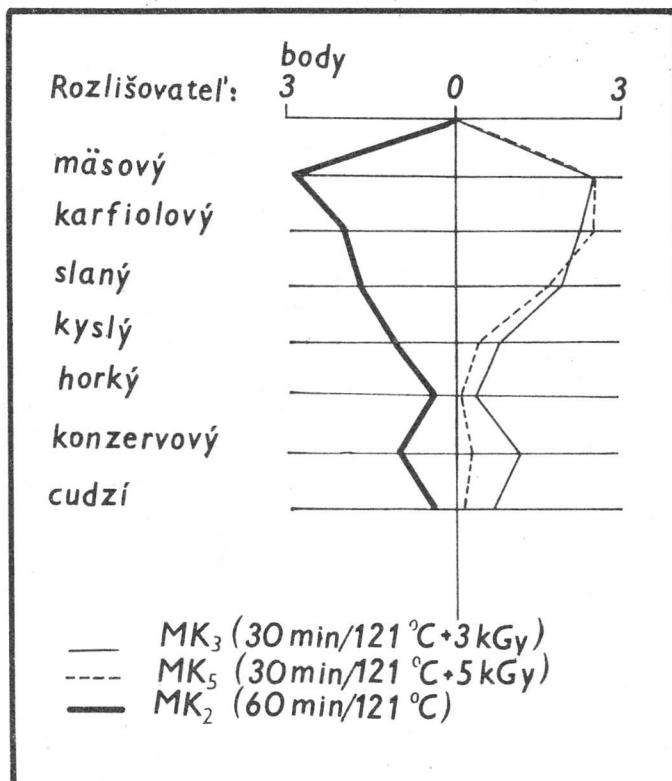
Fig. 5. Evaluation by points of sensoric properties of Beef with cauliflower following the combined preservation and during storing. For explanations see Fig. 1.

lepšie ohodnotené vzorky pripravené kombinovanou metódou konzervácie (teplo-ionizujúce žiarenie) (obr. 6, tab. 3).

Počas 115-dňového skladovania nedošlo k signifikantným negatívnym zmenám lipidov a senzorické hodnotenie modelových výrobkov bolo vyššie v porovnaní s výrobkami tradične sterilizovanými. Zvolená kombinácia metód konzervácie – termosterilizácia s nižšou intenzitou záhrevu (30 min/121 °C) a ožiarenie dávkou 5 kGy bola dostatočne účinná na usmrtenie prítomných mikroorganizmov, zvýšila sa výživová hodnota modelových vzoriek (vyššia úchova vitamínov skupiny B, myoglobinu, -SH skupín a iné) a došlo k zníženiu energetických nárokov [9, 10].

Tabuľka 3. Zmeny profilu chute vo výrobku Hovädzie mäso s karfiolom vplyvom termosterilizácie, ožarovania a skladovania
Table 3. Changes of flavour profile in the product Beef with cauliflower under the influence of thermosterilization, irradiation and storage

| Označenie vzorky ¹ | Vzorka a zahrievací režim ² [min/ ^o C] | Dávka žiarenie ³ [kGy] | Rozlišovatele chuti (body) ⁴ | | | | | | |
|-----------------------------------|---|--------------------------------------|---|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|---------------------|
| | | | mäsový ⁵ | karfiolový ⁶ | slaný ⁷ | kyslý ⁸ | horký ⁹ | konzervový ¹⁰ | cudzí ¹¹ |
| 1. deň skladovania ¹² | | | | | | | | | |
| MK ₁ | Hov. mäso s karfiolom ¹⁵ steril. 30 min/121°C | – | 3,0 | 2,2 | 1,8 | 0,5 | 0 | 0,2 | 0 |
| MK ₂ | Hov. mäso s karfiolom steril. 60 min/121°C | – | 2,8 | 1,8 | 1,8 | 0,7 | 0 | 0,8 | 0 |
| MK ₃ | Hov. mäso s karfiolom steril. 30 min/121°C | 3 | 2,2 | 1,7 | 1,8 | 1,0 | 0,3 | 1,2 | 0,3 |
| MK ₅ | Hov. mäso s karfiolom steril. 30 min/121°C | 5 | 2,7 | 2,2 | 1,8 | 0,3 | 0 | 0,8 | 0 |
| 50. deň skladovania ¹³ | | | | | | | | | |
| MK ₂ | Hov. mäso s karfiolom steril. 60 min/121°C | – | 2,4 | 2,4 | 2,3 | 1,7 | 1,7 | 1,6 | 0,4 |
| MK ₃ | Hov. mäso s karfiolom | 3 | 2,7 | 2,7 | 2,0 | 1,3 | 1,3 | 1,1 | 0,6 |



Obr. 6. Profil chuti výrobku Hovädzie mäso s karfiolom po kombinovanej konzervácii a 115 dňoch skladovania.

Fig. 6. Flavour profile of Beef with cauliflower after the combined preservation and 115 days of storing.

Literatúra

- NAWAR, W. W., In: Radiation Chemistry of Major Food Components. Eds. P. S. Elias, A. J. Cohen. Amsterdam, Elsevier 1977, s. 21-62.
- DRAWERT, F. – BECK, B. – HAMMERSTINGL, H., Z. Lebensm.-Unters. Forsch., 168, 1979, s. 99.
- DELINCÉE, H., In: Recent Advances in Food irradiation. Eds. P. S. Elias, A. J. Cohen. Amsterdam, Elsevier, Biomedical Division 1983, s. 89-114.
- FOLCH, J. – LEES, M. – STANLEY, G. H. S., J. Biol. Chem., 226, 1957, č. 1, s. 497.
- PRÍBELA, A.: Návody na laboratórne cvičenie z analýzy potravín. Bratislava, ES SVŠT 1987, 394 s.
- DAVÍDEK, J. a kol.: Laboratorní příručka analýzy potravin. Praha, SNTL 1977, 718 s.
- ŠORMAN, L. – RAJNIAKOVÁ, A. – SALKOVÁ, Z., Bull. Potrav. Výsk., 26(6), 1987, č. 1, s. 71-76.

8. URBAIN, W. M.: Advances in Food Research. Vol. 24. New York, Academic Press 1978. 155 s.
9. HOZOVÁ, B. – ŠORMAN, L. – SALKOVÁ, Z. – RICHTER, P., Sborník ÚVTIZ, Potravinářské vědy, 4, 1986, č. 3, s. 197-204.
10. RAJNIAKOVÁ, A. – ŠORMAN, L. – HOMOLOVÁ, B., Sborník ÚVTIZ, Potravinářské vědy, 5, 1987, č. 4, s. 287-293.

Do redakcie došlo 5. 4. 1989

Изменения липидов и сензорических свойств при комбинированном консервировании (термостерилизация и ионизирующее излучение)

Резюме

Авторы наблюдали за химическими изменениями в модельных пробах – говядина с цветной капустой, приготовленных комбинированным консервированием – термостерилизация (30 мин/121 °C) и облучение понизирующим излучением с дозой 3-5 кГи сразу после приготовления и в течение хранения (115 дней при 20 ± 2 °C). С повышением дозы излучения возрастает кислотное число, перекисное число и карбонильное число. Дальше авторы исследовали изменения сензорической оценки модельных продуктов. У продуктов приготовленных комбинированным консервированием – термостерилизация + ионизирующее излучение, одинаковая оценка как у проб приготовленных только конвенционной термостерилизацией. Из примененных комбинаций самой подходящей является комбинация стационарной стерилизации (30 мин/121 °C) и следующее облучение с дозой 5 кГи. При этой комбинации консервирующих методов повысилась питательная оценка модельных проб говяжего мяса и понизилось энергетическое требование по сравнению с условной термостерилизацией.

Changes in lipids and in sensoric characteristics at combined preservation (thermsterilization + ionizing radiation)

Summary

Chemical changes of lipids in model samples Beef with cauliflower, prepared by combined preservation have been investigated. The preservation was by thermosterilization 30 min/121°C and irradiation with ionizing radiation at the rates of 3-5 kGy immediately after preparation and during storing (115 days at 20 ± 2°C). With increasing irradiation rate, the acid, peroxide and carbonyl values increased. The changes in sensoric evaluation of the model products were studied as well. No significant changes of the evaluated products occurred during the 115 days of storing. The products made by the combined preservation, i.e. thermosterilization + ionizing radiation were evaluated evenly with the samples made by only the conventional thermosterilization. From among the combinations used, the combination of stationary sterilization 30 min/121°C followed by irradiation with 5 kGy proved to be the best. This combination of preservation methods resulted in increased nutrition value of the model beef samples and in decreased energy requirements in comparison with the conventional thermosterilization.