

## Vplyv kombinácie ionizujúceho žiarenia a termosterilizácie na zmeny obsahu sulfhydrylových skupín, myoglobínu a amoniaku v hovädzom mäse

LADISLAV ŠORMAN — ALICA RAJNIAKOVÁ — BERNADETTE HOZOVÁ

Súhrn. Práca sa zaoberá experimentálnym štúdiom zmien sulfhydrylových skupín, myoglobínu a amoniaku pri kombinovanej konzervácii teplo—ionizujúce žiarenie modelových vzoriek typu hovädzie mäso vo vlastnej šťave. Zistili sme, že vplyvom kombinovanej konzervácie termosterilizácie s nižšou intenzitou záhrevu (35 min/121 °C) a nasledujúceho ožiarovania dávkou 2, 4 a 6 kGy dochádza k poklesu obsahu —SH skupín, myoglobínu a vzrastu obsahu amoniaku so zvyšujúcou sa dávkou žiarenia. V priebehu skladovania pri laboratórnej teplote ( $20 \pm 2$  °C) 21, 42, 114 a 240 dní dochádza k ďalšiemu poklesu celkových —SH skupín a myoglobínu. Modelové výrobky konzervované kombináciou termosterilizácie (35 min/121 °C) a ionizujúceho žiarenia (dávky 2 a 4 kGy) si zachovali vyšší obsah celkových sulfhydrylových skupín a myoglobínu ako konvenčne sterilizované výrobky (stacionárna sterilizácia 60 min/121 °C).

Radiačné ošetrenie potravín sa javí ako perspektívny proces, ktorý nespotrebuje klasické druhy energie a nezanecháva nežiadúce rezíduá. Podľa záverov spoločnej komisie FAO, IAEA a WHO z roku 1980, ožarovanie potravín priemernou dávkou do 10 kGy nepredstavuje nijaké toxikologické nebezpečenstvo a neprináša nijaké špeciálne nutričné a mikrobiologické problémy. Pomerne malými dávkami ionizujúceho žiarenia možno podstatne predĺžiť skladovateľnosť veľkého počtu potravín ľahko podliehajúcich skaze bez toho, aby sa pritom zhoršili organoleptické vlastnosti ošetrených potravín. Dávkou 2—10 kGy možno ošetriť zmrazené výrobky bez toho, aby sa museli rozmrazovať a následne opäť zmrazovať. Enzýmy a vírusy sú však v komplexnom organickom prostredí, ktoré pre ne vytvárajú potraviny odolnejšie proti účinkom žiarenia, ako sú odolné mikroskopické plesne a baktérie, a preto ich nemožno dostatočne inaktivovať dávkami ionizujúceho žiarenia, ktoré sú dostatočné na likvidáciu a inaktiváciu plesní a baktérií v potravinách.

---

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

Problemátike konzervácie potravín ionizujúcim žiarením sa vo svete venuje pozornosť viac ako 30 rokov. Doterajšie výsledky nie sú však také uspokojivé, ako sa pôvodne očakávalo, a to najmä pre interakcie ionizujúceho žiarenia so zložkami ožarovaných potravín, ako sú oxylabilné vitamíny, lipidy (nenasýtené mastné kyseliny), menej bielkoviny a najväčšiu rezistenciu vykazujú polysacharidy. Všeobecne sa preto už roky skúša zmierniť nepriaznivé pôsobenie radiosterilizujúcich dávok kombináciou ožarovania so zázehvom alebo zmrazovaním potravín.

Kombináciou teplo—ožarovanie sa sleduje pozitívny vplyv zvýšených teplôt na zníženie aktivity nežiadúcich enzýmov tkanív, pričom spolupôsobenie rádiácie a zázehvu môže mať synergický účinok na potlačenie aktivity mikróbov. Sterilizačné ožarovanie zmrazených potravín (pri  $-12$  až  $-40$  °C) sleduje zníženie reakčných rýchlostí vznikajúcich produktov rádiolýzy a potlačenie difúzie v ožiarenej potravine.

Použitie tepla a ožarovania študovali viacerí autori: Huber [1], Morgan [2], Savagaon [3], Rusz [4], Kempe [5], Gelifand [6], Wierbicki [7] a iní.

Vhodnosť kombinácie termosterilizácie s nižšou intenzitou zázehvu a nasledujúceho ožarovania dávkami do 6 kGy sme sledovali na modelových vzorkách výrobku hovädzieho mäsa vo vlastnej šťave. Touto prácou sme chceli prispieť k poznatkom o vplyve kombinovanej konzervácie na niektoré dôležité zložky mäsa, a to na sulfhydrylové skupiny, myoglobín a amoniak.

### Materiál a metódy

Na prípravu modelových vzoriek výrobku hovädzie mäso vo vlastnej šťave sme použili vykosené hovädzie mäso (sval longissimus dorsi). Pri príprave sme postupovali podľa jednotných technologických postupov [8]. Mäso sme nakrájali na kocky s hranou asi 5 cm, premiešali jedlou soľou (NaCl 0,1 kg na 10 kg hmotnosti suroviny) a pri zachovaní vsádzkovej hmotnosti 420 g plnili do plechoviek  $99 \times 63$  mm. Po hermetickom uzavretí sa konzervy sterilizovali v autokláve PS 20 A. Vzorky hovädzieho mäsa sme sterilizovali pri dvoch zahrievacích režimoch: 35 min pri 121 °C a 60 min pri 121 °C. Vzorky sterilizované 35 min/121 °C sme ožarovali na prototypovom ožarovacom zariadení čs. výroby (zdroj žiarenia  $^{60}\text{Co}$  pri dávkovej rýchlosti 2644,09 kGy/h homogenity  $\pm 2$  %) na Výskumnom ústave potravinárskom v Bratislave. Prehľad pripravených vzoriek, ich označenie a dávky žiarenia uvádza tabuľka 1. Zmeny obsahu skúmaných ukazovateľov sme sledovali hneď po príprave a potom na 21., 42., 114. a 240. deň skladovania pri laboratórnej teplote  $20 \pm 2$  °C.

*Stanovenie sulfhydrylových skupín.* Zlúčeniny obsahujúce sulfhydrylové

skupiny redukujú kyselinu 5,5'-ditio-2-nitrobenzoovú za tvorby kyseliny 2-nitro-5-merkaptobenzoovej, ktorej anión dáva intenzívne žlté zafarbenie. Absorbancia číreho roztoku sa meria pri 412 nm. Ide o spektrofotometrickú metódu, ktorá umožňuje stanoviť aj bielkovinové a nebielkovinové sulfhydrylové skupiny [9].

*Stanovenie myoglobínu.* Farebné pigmenty svalového tkaniva predstavujú asi 90 % myoglobínu a 10 % hemoglobínu. Obe farebné zložky sa extrahujú zo svaloviny zmesou acetónu a kyseliny chlorovodíkovej. Stanovia sa spektrofotometricky ako hematín v extrakte pri vlnovej dĺžke 640 nm [10].

*Stanovenie amoniaku.* Amoniak sa z extraktu vzorky vytlačí uhličitanom draselným v Conwayovej nádobke a absorbuje kyselinou boritou. Z rozdielu titrácií kyseliny známej koncentrácie sa vypočíta obsah amoniaku [11].

## Výsledky a diskusia

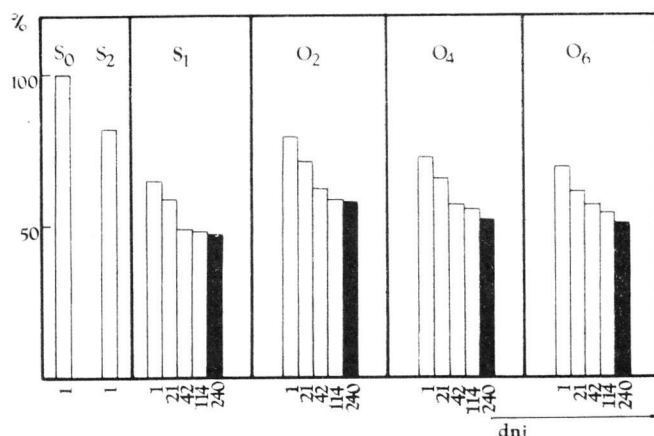
*Sulfhydrylové skupiny* nachádzajúce sa v čerstvých, ale aj konzervovaných potravinách svojimi vlastnosťami a zmenami, ktoré vznikajú pri spracovaní potravín a počas skladovania, výrazne ovplyvňujú ich organoleptické a nutričné vlastnosti. Pôsobením tepla dochádza k oxidácii sulfhydrylových skupín [12, 13]. Podstatou prospešných a nežiadúcich účinkov ionizujúceho žiarenia na potraviny je rádiolýza, t. j. štiepenie bielkovinových, lipidických, sacharidických a ostatných zložiek bunkovej hmoty mikroorganizmov, ale aj vlastnej potraviny v miere úmernej ožiareniu. V literatúre [14] sa spomína ochranný vplyv —SH skupín proti ionizujúcemu žiareniu, ktorý spočíva pravdepodobne v tom, že —SH skupiny sú schopné rýchlo reagovať s toxickými produktmi žiarenia, čím sa tieto látky zneškodnia.

Priemerný obsah celkových sulfhydrylových skupín v surovom hovädzom mäse bol  $783 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , nebielkovinových  $29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  a bielkovinových  $754 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Vplyvom termosterilizácie a ionizujúceho žiarenia (dávky 2, 4 a 6 kGy) klesol obsah celkových sulfhydrylových skupín na 80 % (vzorka O<sub>2</sub>) až 74 % (vzorka O<sub>6</sub>) obr. 1, tab. 1, pričom najväčší pokles sme zaznamenali vo vzorke S<sub>1</sub> (38 %) stacionárne sterilizovanej 60 min/121 °C, ktorú pokladáme za kontrolnú oproti vzorkám konzervovaných použitou kombináciou metód konzervácie. So zvyšujúcou sa dávkou ionizujúceho žiarenia klesol obsah sulfhydrylových skupín v modelovom výrobku hovädzie mäso vo vlastnej šťave. V priebehu skladovania (21, 42, 114 a 240 dní) pri laboratórnej teplote dochádza k ďalšiemu poklesu sulfhydrylových skupín (obr. 1). Po 240 dňoch skladovania

Tabuľka 1. Prehľad vzoriek a podmienky kombinovanej konzervácie  
Table 1. Survey of samples and the conditions of combined preservation

Druh vzoriek hovädzieho mäsa <sup>1</sup>	Označenie vzoriek <sup>2</sup>	Zahrievací režim <sup>3</sup>	Dávka žiarenia <sup>4</sup> [kGy]
nesterilizované <sup>5</sup>	S <sub>0</sub>	—	—
iba sterilizované <sup>6</sup>	S <sub>1</sub>	60 min/121 °C	—
iba sterilizované <sup>6</sup>	S <sub>2</sub>	35 min/121 °C	—
sterilizované a ožiarené <sup>8</sup>	O <sub>2</sub>	35 min/121 °C	2
sterilizované a ožiarené <sup>7</sup>	O <sub>4</sub>	35 min/121 °C	4
sterilizované a ožiarené <sup>7</sup>	O <sub>6</sub>	35 min/121 °C	6

<sup>1</sup>Kind of sampled from beef; <sup>2</sup>Labelling of samples; <sup>3</sup>Heating regime; <sup>4</sup>Radiation dose; <sup>5</sup>Non-sterilized; <sup>6</sup>Only sterilized; <sup>7</sup>Sterilized and irradiated; <sup>8</sup>Control.



Obr. 1. Retencia celkových sulfhydrylových skupín vo výrobku hovädzie mäso vo vlastnej šťave vplyvom termosterilizácie, ožarovania a skladovania.

Fig. 1. Retention of total sulfhydryl groups in the product Beef in own juice owing to the thermosterilization, irradiation and storage.

sme najvyššiu retenciu celkových sulfhydrylových skupín zaznamenali vo vzorke O<sub>2</sub> stacionárne sterilizovanej 35 min/121 °C a následne ožiarenej dávkou 2 kGy — 58,5 %.

Obsah *myoglobínu* vo svalovom tkanive určuje jeho farbu, ktorá je dôležitým senzorickým ukazovateľom. Zmeny farby mäsa a mäsových výrobkov súvisia s denaturáciou globínu a oxidáciou dvojmocného železa na trojmocné. Priemerný obsah myoglobínu v surovom hovädzom mäse, ktoré sa použilo

Tabuľka 2. Zmeny obsahu sulhydridových skupín, myoglobínu a amoniaku vo výrobku hovädzie mäso vo vlastnej štave vplyvom termosterilizácie a ožarovania

Table 2. The changes in the content of sulphydryl groups, myoglobin and ammonia in the product of beef meat in its own juice under the effect of thermosterilization and irradiation

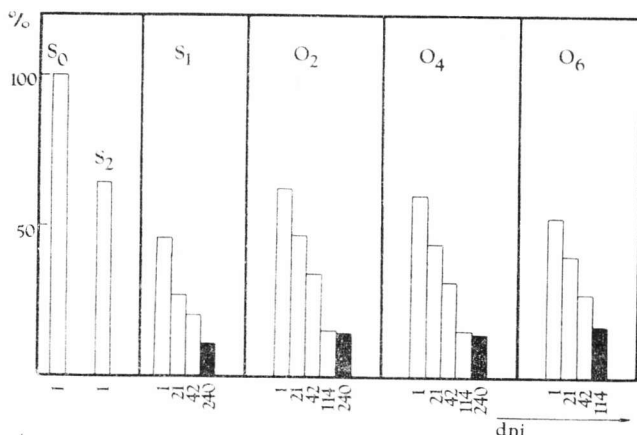
Označ. vzorček <sup>1</sup>	Druh vzoriek, zahrievací režim a dávka žiarenia <sup>2</sup>	Sulhydridové skupiny <sup>3</sup>						Myoglobín <sup>6</sup>				Amoniak <sup>7</sup>		
		celkové <sup>4</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ]			nebielkovinové <sup>5</sup> [mg.kg <sup>-1</sup> ]			[mg.kg <sup>-1</sup> ]			Ret. [%]	[mg.kg <sup>-1</sup> ]		Zme- ny <sup>8</sup> [%]
		$\bar{x}$ $n = 4$	$s$	Ret. [%]	$\bar{x}$ $n = 4$	$s$	Ret. [%]	$\bar{x}$ $n = 4$	$s$	Ret. [%]		$\bar{x}$ $n = 4$	$s$	
S <sub>0</sub>	Hovädzie mäso nesterilizované <sup>9</sup>	783	6,1	100	29,0	1,50	100	6,46	0,14	100		146	3,0	100
S <sub>1</sub>	Hovädzie mäso sterilizované <sup>10</sup> 60 min/121 °C	566	3,6	72,3	18,9	0,36	65,3	2,97	0,11	46		442	2,2	+ 302
S <sub>2</sub>	Hovädzie mäso sterilizované <sup>10</sup> 35 min/121 °C	646	3,8	82,5	22,2	0,54	76,8	4,16	0,07	64,4		390	1,9	+ 267
O <sub>2</sub>	Hovädzie mäso sterilizované a ožiarené <sup>11</sup> 35 min/121 °C + 2 kGy	627	17	80,1	21,7	0,46	75,0	4,03	0,04	62,4		404	1,6	+ 276
O <sub>4</sub>	Hovädzie mäso sterilizované a ožiarené <sup>11</sup> 35 min/121 °C + 4 kGy	609	3,5	77,7	21,1	0,34	73,0	3,91	0,08	60,5		421	1,9	+ 288
O <sub>6</sub>	Hovädzie mäso sterilizované a ožiarené <sup>11</sup> 35 min/121 °C + 6 kGy	583	4,7	74,4	20,3	0,40	70,0	3,47	0,04	53,7		498	1,5	+ 340

$\bar{x}$  — priemerná hodnota, Average value.

$s$  — smerodajná odchýlka, Standard deviation.

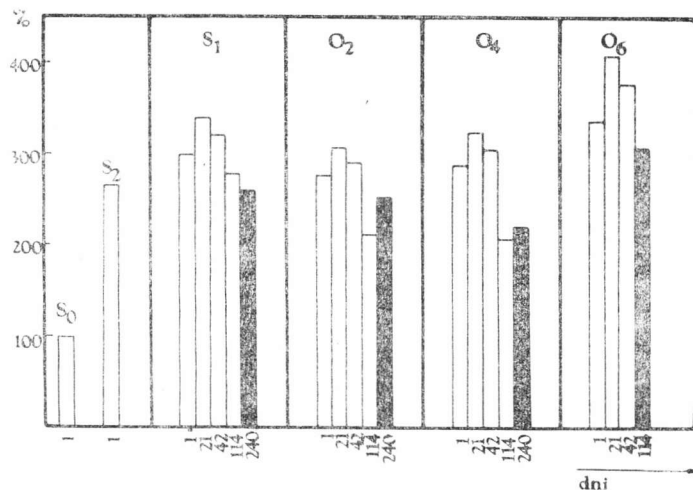
<sup>1</sup> Labelling of samples; <sup>2</sup> Kind of samples, heating regime, and radiation dose; Sulhydryl groups; <sup>3</sup> Total; <sup>4</sup> Non-protein; <sup>5</sup> Myoglobin; <sup>6</sup> Ammonia; <sup>7</sup> Changes; <sup>8</sup> Beef non-sterilized; <sup>9</sup> Beef sterilized; <sup>10</sup> Beef sterilized and irradiated.

na prípravu modelového výrobku, bol  $6,46 \text{ g.kg}^{-1}$  (tab. 2). Vplyvom termosterilizácie a ožiarovania klesol obsah myoglobínu o 35–54 % (tab. 2, obr. 2). Najväčšie odbúranie myoglobínu nastalo v kontrolnej vzorke  $S_1$  stacionárne sterilizovanej 60 min/121 °C. V modelových vzorkách výrobku hovädzie mäso vo vlastnej šťave pripravených kombináciou termosterilizácia — ionizujúce žiarenie (35 min/121 °C + 2, 4 a 6 kGy) sa najviac myoglobínu uchovalo vo vzorke



Obr. 2. Retencia myoglobínu vo výrobku hovädzie mäso vo vlastnej šťave vplyvom termosterilizácie, ožarovania a skladovania.

Fig. 2. Myoglobin retention in the product Beef in own juice owing to the thermosterilization, irradiation and storage.



Obr. 3. Zmeny obsahu amoniaku vo výrobku hovädzie mäso vo vlastnej šťave vplyvom termosterilizácie, ožarovania a skladovania.

Fig. 3. Changes of ammonia content in the product Beef in own juice owing to thermosterilization, irradiation and storage.

O<sub>2</sub> ožiarenej dávkou 2 kGy — 62 %. V priebehu skladovania vzoriek pri laboratórnej teplote  $20 \pm 2$  °C obsah myoglobínu klesal a po 240 dňoch skladovania sa uchovalo v kontrolnej vzorke S<sub>1</sub> iba 10 % myoglobínu a vo vzorkách pripravených kombinovanou konzerváciou 14,7—15 % (obr. 2).

Vplyvom kombinovanej konzervácie došlo k vzrastu obsahu *amoniaku*, a to vplyvom intenzity termosterilizácie i vplyvom zvyšujúcej sa dávky žiarenia. Najnižší obsah amoniaku sme zaznamenali v surovom hovädzom mäse a najvyšší vo vzorke O<sub>6</sub> pripravenej kombináciou metód konzervácie (35 min/121 °C + 6kGy), kde obsah amoniaku vzrástol až na 339 %. Vo vzorkách O<sub>2</sub> a O<sub>4</sub> bol obsah amoniaku nižší v porovnaní s kontrolnou vzorkou pripravenou konvenčne (tab. 2). Ako vidieť z obrázku 3, obsah amoniaku v priebehu skladovania po 21 dňoch stúpol a potom po 42 a 114 dňoch mierne klesol. Po 240 dňoch skladovania sme zaznamenali opäť mierny vzrast obsahu amoniaku.

Pre jednozložkový výrobok hovädzie mäso vo vlastnej štave bola najvhodnejšia kombinácia stacionárnej termosterilizácie 35 min/121 °C a nasledujúce ožiarenie dávkou 4 kGy. Takto pripravený výrobok si oproti konvenčne pripravenému výrobku (stac. steril. 60 min/121 °C) zachoval vyššiu nutričnú a štandardnú mikrobiologickú a senzorickú kvalitu počas 240-dňového skladovania pri laboratórnej teplote [15].

## Literatúra

1. HUBER, W. — BRASCH, A. — WALY, A., Food Technol., 7, 1953, s. 109.
2. MORGAN, B. H. — REED, J. M., Food Res., 19, 1954, s. 347.
3. SAVAGAON, K. A. — VENUGOPAL, V. — KAMAT, S. V. — KUMTA, U. S. — SREENIVASAN, A., J. Food Sci., 37, 1972, s. 148.
4. RUSZ, J., Acta Aliment. Pol., 27, 1976, č. 2, s. 175.
5. KEMPE, L. L., Appl. Microbiol., 3, 1955, s. 346.
6. GELIFAND, S. Yu. — NOMEROTSKAYA, N. F., Combined thermal and irradiation treatment of meat. Lecture Proceedings of the European Meeting of Meat Research Workers, 1980, č. 26, s. 210.
7. WIERBICKI, E., Technology of irradiation preserved meats. Lecture Proceedings of the European Meeting of Meat Research Workers, 1980, č. 26, s. 194.
8. Technicko-hospodárske normy. Skupina, Mäsové konzervy, hotové jedlá, mäsové polokonzervy. Bratislava, Mäsový priemysel GRT 1977.
9. SEDLÁK, J. — LINDSAY, R. H., Anal. Biochem., 25, 1968, s. 192.
10. DAVÍDEK, J., Laboratorní příručka analýzy potravin. Praha, SNTL 1977, s. 718.
11. ČELIKOVSKÝ, J. — KÁŠ, J., Laboratorní metody posuzování mrazírenských výrobků. Praha, STI potrav. prům. 1963, s. 394.
12. HAMM, R. — HOFMANN, K., Nature, 207, 1965, s. 1269.
13. RAJNIAKOVÁ, A. — ŠORMAN, L., Sborník ÚVTIZ — Potravinářské vědy, 1(19), 1983, č. 1, s. 15.

14. GRAEVSKI, E. Yu. — KONSTANTINOVA, M. M., *Studia biophys.*, 1969, s. 163.  
15. ŠORMAN, L. a kol., *Chemické a biochemické zmeny potravín konzervovaných kombinovanými metódami. Výskumná správa. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1985, 248 s.*

**Влияние комбинации понижающего излучения и термостерилизации на изменения в содержании сульфгидрильных групп, миоглобина и аммиака в говядине**

**Резюме**

Работа трактует об экспериментальном изучении изменений сульфгидрильных групп, миоглобина и аммиака во время комбинированной консервации тепло-ионизирующее излучение модельных образцов типа говядина в собственном соку. Мы установили, что под влиянием комбинированной консервации термостерилизации с более низкой интенсивностью нагрева (35 мин/121 °C) и следующего облучения дозой 2, 4 и 6 кГи происходит понижение содержания —SH групп, миоглобина и нарастания содержания аммиака с повышающейся дозой излучения. В течение хранения при комнатной температуре ( $20 \pm 2$  °C) 21, 42, 114 и 240 дней происходит следующее понижение общих —SH групп и миоглобина. Модельные изделия, консервированные с помощью термостерилизации (35 мин/121 °C) и ионизирующего излучения (дозами 2 и 4 Ги) сохранили более высокое содержание общих сульфгидрильных групп и миоглобина чем изделия, стерилизованные общепринятым способом (стационарная стерилизация 60 мин/121 °C).

**The effect of combining the ionizing radiation and thermosterilization the on changes in the content of sulfhydryl groups, myoglobin and ammonia in beef meat**

**Summary**

The article deals with experimental study of the changes in sulfhydryl groups, myoglobin and ammonia at a combined preservation by heat-ionizing radiation of model samples of the type beef meat in its own juice. We have found that under the effect of combined preservation of thermosterilization with lower intensity of heating (35 min/121 °C) and the subsequent irradiation by 2, 4 and 6 kGy dose, a decrease in the content of —SH groups, myoglobin is observed together with an increase in the content of ammonia under the effect of higher radiation doses. During storage further decrease in the total —SH groups, and myoglobin occurs at the laboratory temperature ( $20 \pm 2$  °C) within 21, 42, 114 and 240 days. The model products preserved by the combination of thermosterilization (35 min/121 °C) and the ionizing radiation (2 and 4 kGy doses) have preserved a higher content of the total sulfhydryl groups and myoglobin than the conventionally sterilized products (stationary sterilization 60 min/121 °C).