

Objektívne zmeny v základných zložkách potravín vplyvom ionizujúceho žiarenia

Z. SALKOVA

V súčasnosti nastáva intenzívne využívanie novej atómovej techniky v najrôznejších oblastiach vedy a priemyslu. Táto nová technika zahŕňa predovšetkým využívanie rôznych izotopov chemických elementov a rôzne druhy jadrového žiarenia.

Pre praktické použitie v potravinárskom odvetví sa využíva ionizujúce žiarenie na radurizáciu a radapertizáciu potravinárskych produktov (1). Pod pojem ionizujúce žiarenie zahrnujeme jadrové žiarenie (2), ktoré má pôvod v atómovom jadre (alfa, beta, gama žiarenie) a röntgenové žiarenie, pretože pôsobí na látku podobne ako jadrové žiarenie, hoci svoj pôvod má v elektrónovom obale. Z toho v potravinárstve sa najviac využívajú gama lúče a röntgenové lúče. Gama lúče vznikajú pri rozpade prírodných alebo umelých rádioaktívnych prvkov a röntgenové lúče pri dopade rýchlych elektrónov na tuhé telesá. Zdrojom elektrónov je žhavená katóda, oproti ktorej je umiestnená anóda, obyčajne zhotovená z prvkov s vysokou atómovou váhou.

Pri pôsobení ionizujúceho žiarenia na látku dochádza k interakcii, čiže pri prechode žiarenia látkou sa obidve zložky navzájom ovplyvňujú. Ide o dej nazývaný absorpciou, ktorá sa prejavuje zmenšením energie zväzku lúčov žiarenia, zmenou jeho smeru a úbytkom častíc. Účinky všetkých druhov ionizujúceho žiarenia sú v podstate rovnaké. Pri prechode hmotou strácajú svoju energiu tým, že ju prenášajú na elektróny prostredia, ktorým prechádzajú. Základným spôsobom tohto prenosu je excitácia a ionizácia.

Pri ionizácii energetický lúč odovzdá časť svojej energie elektrónu, ktorý opustí sféru materského atómu, a z pôvodne neutrálnej molekuly alebo atómu sa stane kladne nabitý ión. Uvoľnený elektrón sa skoro pohltí neutrálnou molekulou alebo atómom a vznikne ďalší záporný ión.

Pri excitácii dochádza k vzbudeniu atómu alebo molekuly, tzn., že dôjde len k presunu elektrónu z nižších do vyšších elektrónových vrstiev. Čiže po absorpcii ionizujúceho žiarenia v hmote prebieha radiačnochemický dej, pri ktorom priamou ionizáciou vznikajú opačne nabité ióny. Prenosom elektrónov na okolité neutrálne celky vznikajú vzbudené molekuly a atómy a voľné radikály.

Podľa súčasných údajov z literatúry (1) podstata použitia ionizujúceho žia-

renia na predĺženie skladovateľnosti potravinárskych produktov spočíva v jeho schopnosti brzdiť rozmnožovanie mikroorganizmov, dokonca aj ich usmrtiť. Pod vplyvom ionizujúceho žiarenia nastávajú značné zmeny v štruktúrnych zložkách buniek, hlavne v jadre, čo spôsobuje zníženie ich fyziologickej aktivity. Pôsobením žiarenia sa zadrží syntéza nukleoproteidov a nastáva prerušenie funkcie rozmnožovania. Podobne i pri retardácii klíčivosti zemiakov ionizujúce žiarenie pôsobí tak, že potláča syntézu nukleových kyselín, ktoré sú veľmi citlivé voči tomuto žiareniu.

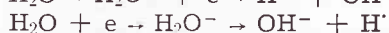
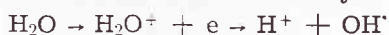
Pri pôsobení ionizujúceho žiarenia na potravinárske produkty nastávajú zmeny, a sú to nežiadúce zmeny, i v ich základných zložkách, ako je voda, bielkoviny, lipidy, uhľohydráty a vitamíny, čo závisí od sily použitej dávky žiarenia a iných faktorov. Podrobnejšie sa uvedú zmeny spôsobené vplyvom ionizujúceho žiarenia v lipidickej zložke potravín.

Neutrálne tuky sú prítomné v menších množstvách vo všetkých bunkách a tkanivách, vo väčších množstvách sú nahromadené ako depotný tuk či už v živočíšnom alebo rastlinnom materiáli a tvoria jednu zo základných zložiek potravinárskych produktov. Vzhľadom na to je interesantné sledovať zákonitosti účinku žiarenia na tieto látky.

Zmeny, ktoré nastávajú v tukoch účinkom ionizujúceho žiarenia, sú zhodné s intenzívnou oxidáciou (3), tak ako aj v iných prípadoch oxidácie tukov, napríklad pri autooxidácii pôsobením vzdušného kyslíka, pri oxidácii účinkom ultrafialových lúčov, tepla atď., ktorá je zintenzívnená práve už spomínanými voľnými radikálmi a iónmi, vznikajúcimi vplyvom žiarenia na mastné kyseliny a vodu, ktorá tvorí podstatnú časť v potravinárskom materiáli i vo všetkých živých organizmoch.

Pod vplyvom ionizujúceho žiarenia podlieha zmenám predovšetkým práve táto voda — nastáva tzv. radiolýza vody, vznikajú voľné radikály vo forme atomárneho vodíka H^{\cdot} i hydroxilovej skupiny OH^{\cdot} .

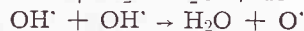
Mechanizmus tvorenia sa radikálov z vody je nasledovný (4): energetický lúč odovzdá svoju energiu elektrónu, ktorý opustí sféru materskej molekuly, a tak z neutrálnej molekuly vzniká kladne nabitý ión, uvoľnený elektrón sa spája s neutrálnou molekulou vody a vzniká záporne nabitý ión.



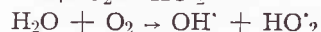
Okrem toho vznikajú vzbudené molekuly vody, ktoré sa rozpadajú na radikály.



Tieto radikály môžu voľne existovať iba veľmi krátky čas (4) (10^{-2} – 10^{-3} sec.), ale sú chemicky veľmi reaktívne a preto i za tak krátku dobu svojej existencie vstupujú v rôzne reakcie. Môžu navzájom reagovať za vzniku



Ak je vo vode rozpustený kyslík, môže vzniknúť radikál HO_2^{\cdot} nasledovnými reakciami:





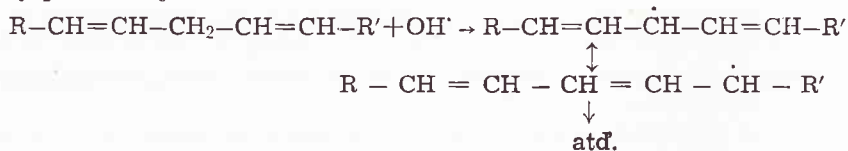
HO₂ je slabší ako OH[•], ale stabilnejší a môže reagovať s molekulami i z väčšej vzdialenosti (5).

Voľné radikály ľahko reagujú s látkou rozpustenou vo vode, v dôsledku čoho prebiehajú rôzne reakcie. Urýchľujú sa oxidačnoredukčné procesy, nastáva rozpad zložitých organických látok na najjednoduchšie zlúčeniny a vznikajú nové látky, ktoré pred ožiarením neboli prítomné.

Pod vplyvom ionizujúceho žiarenia na tukovú zložku nastáva oxidácia nenasýtených mastných kyselín indukovaná žiarením, ktorá je predovšetkým výsledkom účinku OH^\bullet a HO_2^\bullet radikálov vzniknutých radiolýzou vody.

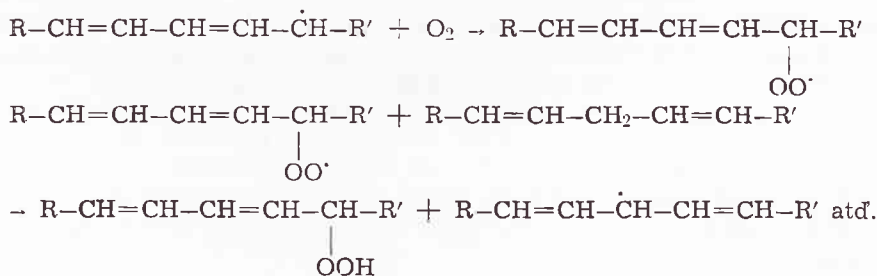
Pri autooxidácii indukovanej ionizujúcim žiarením reakčný priebeh je nasledovný (5):

počiatočné štádium — iniciácia, v ktorom vznikajú primárne kyselinové radikály podmieňujúce rast refazca

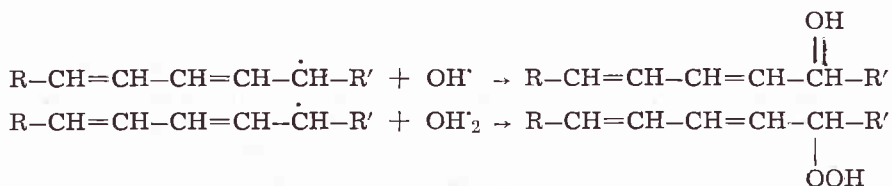


V tomto štádiu nastáva aktivácia nenasytených molekúl, ktorá spočíva v roztrhnutí kovalentnej väzby medzi vodíkom a uhlíkovým atómom metylénovej skupiny za vzniku atomárneho vodíka a reaktívneho voľného kyselinového radikálu. Aktivuje sa metylénová skupina, ktorá je v alfa polohe k dvojitej väzbe. Napríklad pri trojčlennom monoénovom systéme reprezentovanom kyselinou olejovou sa aktivuje metylénová skupina susediaca s dvojitou väzbou, čiže v alfa polohe. Pri päťčlennom diénovom systéme uplatňujúcim sa v kyseline linolovej s dvoma dvojitými väzbami sa aktivuje stredová metylénová skupina, a to vzhľadom na susedstvo dvoch dvojitých väzieb z oboch strán podstatne ľahšie ako alfa-metylénová skupina pri trojčlennom systéme. Aktiváciou alfa-metylénových skupín uvedených systémov vznikajú v dôsledku nepevnosti väzbových π elektrónov v dvojitých väzbách rezonančne stabilizované hybridy. V nich dochádza k posunu dvojitých väzieb za vzniku polohových izomérov, pri diénoch a triénoch konjugovaných podliehajúcich súčasne izomerácii prirodzených cis-foriem v termostabilnejšie trans-formy.

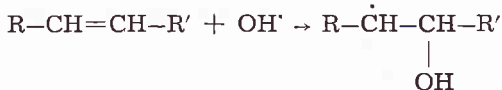
Stredné štádium – propagácia



posledné štádium – terminácia, v ktorom radikály zanikajú vzájomnou reakciou za vzniku neaktívnych stabilných produktov.



Okrem uvedeného veľmi aktívny OH^\cdot radikál sa viaže na dvojitzú väzbu nenasýteného systému za vzniku kyselinového radikálu, ktorý môže reagovať, ako už bolo uvedené.



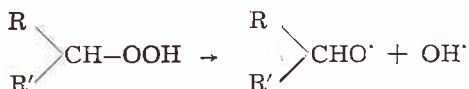
Priamym účinkom ionizujúceho žiarenia na tuky, ide o ožarovanie v suchom čistom stave bez vody a rozpúšťadiel, môžu sa tiež tvoriť voľné radikály (5). Pri pôsobení ionizujúceho žiarenia na uhľovodíkový reťazec energetický lúč odovzdá energiu elektrónu, ktorý sa odtrhne od neutrálnej molekuly za vzniku „iónradikálu“, z ktorého sa odštiepi protón a vytvorí sa voľný radikál.



Ak nie sú prítomné radikály vody, tieto radikály môžu polymerizovať, alebo v prítomnosti kyslíka reagovať s molekulárnym kyslíkom za vzniku hydroperoxidického radikálu.

Oxidácia indukovaná ionizujúcim žiarením vedie k tvorbe hydroperoxidov, a to nielen v štádiu propagácie, ale aj v štádiu terminácie, ktoré sa rozkladajú, vznikajú znovu radikály uplatňujúce sa v počiatočnej fáze autooxidácie. Degradácia primárne vytvorených hydroperoxidov má tiež za následok tvorbu sekundárnych oxidačných produktov — karbonylových zlúčenín, ktoré sú vo veľkej miere zodpovedné za chuť a vôňu ožiarených potravín obsahujúcich tuk (6).

Tvorba sekundárnych produktov nie je celkom prebádaná, ale pravdepodobne sa tvoria cez alkoxy radikály, ktoré vznikajú rozkladom hydroperoxidov (7).



Pri oxidácii indukovanej ionizujúcim žiarením, tak ako v spontánnej autooxidácii, rýchlosť tvorby hydroperoxidov je úmerná koncentrácii substrátu a funkcii tlaku kyslíka (aspoň pri nízkych tlakoch). Okrem toho závisí od rôznych ďalších faktorov (6), ktorými sú:

- prítomnosť antioxidantov,
- stupeň nenasýtenosti tuku — obsah nenasýtených mastných kyselín,
- dávka žiarenia — množstvo peroxidov je priamo úmerné dávke žiarenia,
- dávková intenzita — nízka dávková intenzita má za následok väčšie oxidačné zmeny,
- dĺžka skladovania,
- teplota ožarovania a skladovania.

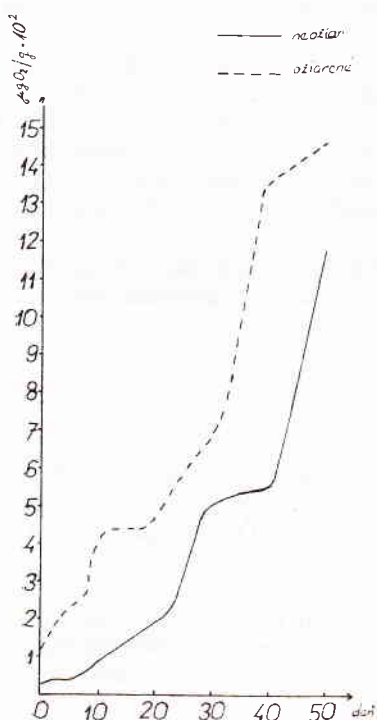
Experimentálna časť

Pre sledovanie vplyvu ionizujúceho žiarenia na tukovú zložku vybrali sme bravčovú masť vytopenú zo slaniny pri 60 °C a ožiarenú dávkou 1000 krad gamalúčmi z Co-60 pri dávkovej intenzite cca 0,5 Mrad/hod. Po ožiarení vzorky boli skladované v 1 cm vrstve pri izbovej teplote za voľného prístupu vzduchu a svetla. V pravidelných intervaloch boli odoberané vzorky a sledovala sa tvorba oxidačných produktov.

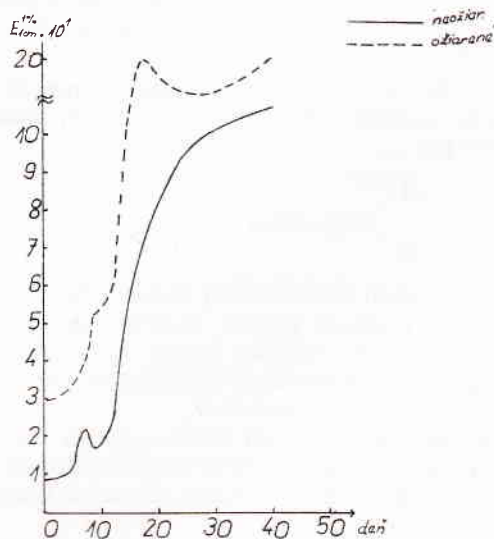
Peroxidové číslo sa stanovilo podľa Wheelera (8), benzidínové číslo bolo stanovené v prostredí chloroformu a kyseliny octovej po reakčnej dobe 40 min. pri 60 °C a premeraním pri 430 nm (9). Tiobarbiturové číslo bolo stanovené v prostredí chloroformu premeraním pri 530 nm (10). UV spektrá sa premerali v oblasti od 220–350 nm na prístroji Perkin-Elmer model 450 v kremených kvetách o hrúbke 1 cm proti prečistenému hexanu.

Výsledky a diskusia

Výsledky sledovaných hodnôt sú uvedené v grafoch 1–4. Za našich experimentálnych podmienok zo získaných výsledkov sme mohli rozlíšiť 3 štádiá oxidácie bravčovej masti, čo je v zhode s literárnymi údajmi o všeobecnom charaktere oxidácie tukov.

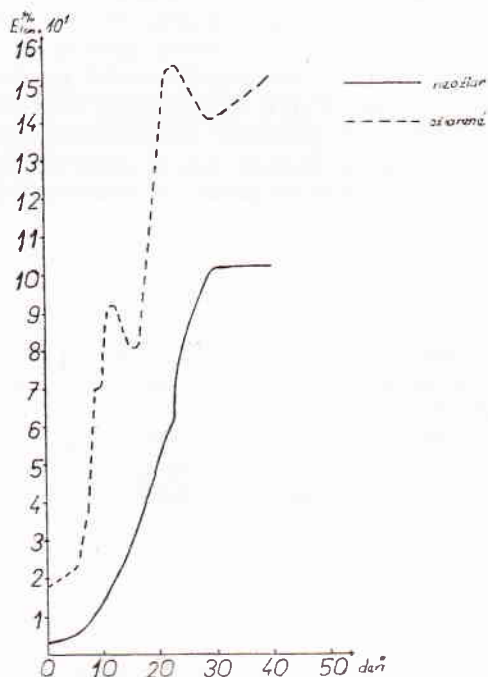


Graf 1. Peroxidové číslo

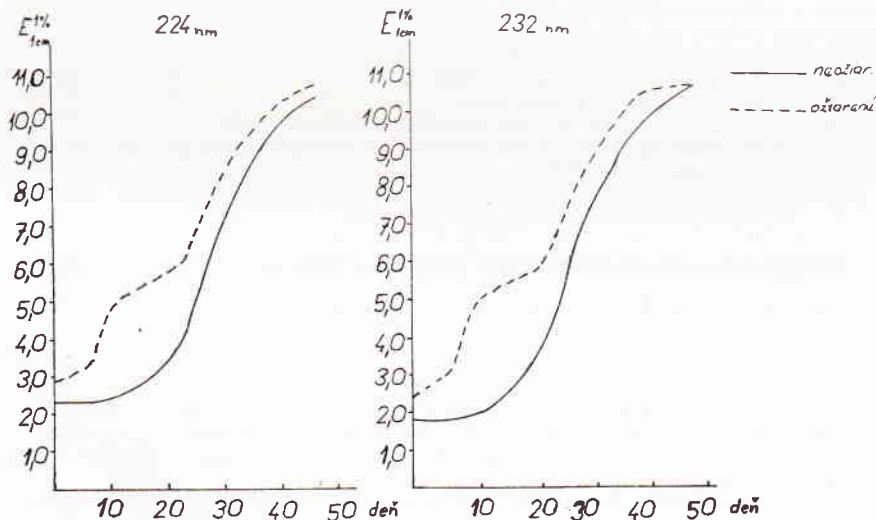


Graf 2. Benzidínové číslo

Po skončení indukčnej periódy, keď nedochádzalo k podstatnému zvyšova-
niu sledovaných veličín, nastalo druhé štádium rýchlej oxidácie, keď rýchle
stúpala obsah peroxidov a karbonylov i extinkcia pri 224 a 232 nm. Na
extinkcii v uvedených oblastiach sa podieľajú konjugované diénové väzby,



Graf 3. Tiobarbiturové číslo



Graf 4. Špecifické extinkčné koeficienty pre vlnovú dĺžku 224 nm a 232 nm

ktoré vznikajú oxidáciou nenasýtených mastných kyselín a ich množstvá sa v priebehu ďalšieho skladovania znižujú ďalšími oxidačnými reakciami. V poslednom štádiu nastal pokles rýchlosti tvorby karbonylov i peroxidov a extinkcia v sledovanej UV oblasti stúpala pomalšie.

Z grafického priebehu sledovaných hodnôt možno pozorovať, že pri ožiarených vzorkách vplyvom ožiarenia použitou dávkou sa skrátila indukčná perióda a rýchly rast peroxidov i karbonylov nastal po kratšej skladovacej dobe ako pri neožiarenej vzorke. Vplyv ionizujúceho žiarenia sa prejavil i zvýšením počiatočných hodnôt pri všetkých sledovaných veličinách. Z daných výsledkov vidieť, že ionizujúce žiarenie pri uvedených podmienkach ožarovania a skladovania urýchľuje proces oxidácie, ale neovplyvňuje charakter priebehu oxidačných zmien.

S ú h r n

V článku sa rozoberá vplyv ionizujúceho žiarenia na základné zložky potravín: vodu a tukovú zložku. Poukazuje sa na faktory, ktoré ovplyvňujú intenzitu oxidácie tukov, najmä ktoré obsahujú nenasýtené systémy.

Pri bravčovej masti ožiarenej dávkou 1000 krad a skladovanej pri izbovej teplote sa prejavil vplyv ionizujúceho žiarenia zvýšením počiatočných hodnôt sledovaných veličín a zintenzívnením priebehu oxidácie.

L i t e r a t ú r a

1. Metlickij L. V. a spol., Radiacionaja obrabotka piščevykh produktov, Moskva 1967.
2. Spurný Z., Úvod do radiačnej chemie, Praha 1963.
3. Kuzin A. M., Radiacionaja biochimija, Moskva 1962.
4. Romancev E. F., Rannie radiacionno-biochimičeskije reakcii, Moskva 1966.
5. Mead J. F., Autooxidation and antioxidants, Interscience Publishers, N. Y. London, 1961.
6. Chipault J. R., Lipids and their oxidation 151, 1962.
7. Bell E. R. a spol., Faraday Soc. 10, 242, 1951.
8. JAM — Tuky, 11, MPPV, Praha 1956.
9. Pokorný J., Janíček G., Sborník VŠCHT, Praha 1966.
10. Pazlar M., Dílčí zpráva: Studium oxidačních změn lipidu při skladování masa a výrobku z masa, Praha 1967.

Объективные изменения в составных частях пищевых продуктов вследствие влияния ионизирующего излучения

Выводы

Статья трактует влияние ионизирующего излучения на основные элементы пищевых продуктов: воду и жировой элемент. Указывает на факторы влияющие на интенсивность окисления жиров, главным образом на те, которые содержат в себе ненасыщенные системы.

У смальца облученного дозой 1000 крад и держимого на складе при комнатной температуре, проявилось влияние ионизирующего излучения повышением начальных стонностей исследованных величин и более интенсивным процессом окисления.

Objective changes in essential components of foods influenced by ionizing irradiation

Summary

This article analyzes the influence of ionizing irradiation on essential components of foods — water and fat substance. Referred are the factors influencing the intensity of fats oxidation especially these holding unsaturated systems.

The lard irradiated by 1000 krad and stored at room temperature showed the influence of ionizing irradiation by rising starting values of examined quantities and by intensified course of oxidation.

Novinky zo zahraničnej literatúry

CLUISTRA, A. — METTIVIER MEIJER, J. C.:

Recente ontwikkelingen op het gebied van het verduurzamen van voedingsmiddelen.
(Nedávny vývoj v oblasti konzervovania potravín.)

Conserva, VI, 16, 1968, č. 12, s. 297—300.

4 obr.

Rozbor enzýmov a kyselín z hľadiska citlivosti rôznych potravín a ich pôsobenie na oxidáciu, zmenu arómy a pod., schopnosti prijímať vodu z hľadiska rýchlosti a rozsahu, rozbor výživovej hodnoty a mikrobiologické aspekty s úvahami o uskladnení, teplote, zmrazovaní a vplyve týchto faktorov na pokles akosti tovaru. Nutnosť plynutesného a proti vníkaní vlhkosti chráneného obalu so zhodnotením niektorých obalových materiálov. Pojednanie o nákladoch na zmrazovanie s výpočtom faktorov, ktoré ich ovplyvňujú. Dva diagramy závislosti nákladov zmrazovania so závislosťami kg odstránenej vody od počtu dní za rok a v závislosti od veľkosti zariadenia. Náčrt kontinuálneho zmrazovacieho zariadenia zn. Niro (Dánsko) s popisom súčiastok, ďalší rez zariadením a zmrazovanie s popisom súčiastok, so zhodnotením problematiky zmrazovania v najnovšom vývoji.

MULLER, L. L.:

Recombined and other dairy products. (Obnovené a iné mliečne výrobky.)

Food Technol. in Aust., 21, 1969, č. 1, s. 38—39, 41.

Mliekárenský priemysel v Austrálii a na Novom Zélande hrá dôležitú úlohu v potravinárskom priemysle. Z austrálskej výroby sa vyváža asi 40 %. Pre výrobu rekonstituovaných mliečnych výrobkov do krajín s vysokou populáciou stačí doviesť len mliečny tuk a sušené odstredené mlieko. V juhovýchodnej Ázii boli vybudované tri závody na výrobu sladeného kondenzovaného mlieka, ktoré spracujú ročne 12 000 ton sušeného odstredného mlieka a 3 000 ton mliečného tuku. Potom sa popisuje výroba sladeného kondenzovaného mlieka o sušine 74 %, pričom sa používa 9 % mliečného tuku, 22 % sušeného odstredného mlieka, 43 % cukru a 26 % vody. Ďalej sa uvádza, že asi 20—25 % kazeínu vyrobeného v Austrálii sa použije v potravinárstve. Bolo vypracované zrážanie kazeínu spolu s bielkovinami srvátky a poukazuje sa na ďalšie možnosti využitia bielkovín srvátky.

Objective changes in essential components of foods influenced by ionizing irradiation

Summary

This article analyzes the influence of ionizing irradiation on essential components of foods — water and fat substance. Referred are the factors influencing the intensity of fats oxidation especially these holding unsaturated systems.

The lard irradiated by 1000 krad and stored at room temperature showed the influence of ionizing irradiation by rising starting values of examined quantities and by intensified course of oxidation.

Novinky zo zahraničnej literatúry

CLUISTRA, A. — METTIVIER MEIJER, J. C.:

Recente ontwikkelingen op het gebied van het verduurzamen van voedingsmiddelen.
(Nedávny vývoj v oblasti konzervovania potravín.)

Conserva, VI, 16, 1968, č. 12, s. 297–300.

4 obr.

Rozbor enzýmov a kyselín z hľadiska citlivosti rôznych potravín a ich pôsobenie na oxidáciu, zmenu arómy a pod., schopnosti prijímať vodu z hľadiska rýchlosti a rozsahu, rozbor výživovej hodnoty a mikrobiologické aspekty s úvahami o uskladnení, teplote, zmrazovaní a vplyve týchto faktorov na pokles akosti tovaru. Nutnosť plynutesného a proti vnikaniu vlhkosti chráneného obalu so zhodnotením niektorých obalových materiálov. Pojednanie o nákladoch na zmrazovanie s výpočtom faktorov, ktoré ich ovplyvňujú. Dva diagramy závislosti nákladov zmrazovania so závislosťami kg odstránenej vody od počtu dní za rok a v závislosti od veľkosti zariadenia. Náčrt kontinuálneho zmrazovacieho zariadenia zn. Niro (Dánsko) s popisom súčiastok, ďalší rez zariadením a zmrazovanie s popisom súčiastok, so zhodnotením problematiky zmrazovania v najnovšom vývoji.

MULLER, L. L.:

Recombined and other dairy products. (Obnovené a iné mliečne výrobky.)

Food Technol. in Aust., 21, 1969, č. 1, s. 38–39, 41.

Mliekárenský priemysel v Austrálii a na Novom Zélande hrá dôležitú úlohu v potravinárskom priemysle. Z austrálskej výroby sa vyváža asi 40 %. Pre výrobu rekonstituovaných mliečnych výrobkov do krajín s vysokou populáciou stačí doviesť len mliečny tuk a sušené odstredené mlieko. V juhovýchodnej Ázii boli vybudované tri závody na výrobu sladeného kondenzovaného mlieka, ktoré spracujú ročne 12 000 ton sušeného odstredného mlieka a 3000 ton mliečného tuku. Potom sa popisuje výroba sladeného kondenzovaného mlieka o sušine 74 %, pričom sa používa 9 % mliečného tuku, 22 % sušeného odstredného mlieka, 43 % cukru a 26 % vody. Ďalej sa uvádza, že asi 20–25 % kazeínu vyrobeného v Austrálii sa použije v potravinárstve. Bolo vypracované zrážanie kazeínu spolu s bielkovinami srvátky a poukazuje sa na ďalšie možnosti využitia bielkovín srvátky.