

Étkezési és gyógyászati célra használható zselatin ionizációs sugárzásra bekövetkező változásai

LENGYEL JULIA

Központi Kórházellátó Laboratórium, Budapest

Érkezett: 1972. szeptember 2.

A világviszonylatban közzétett statisztikai adatok szerint – elsősorban az élelmiszeripari felhasználás eredményeként – a zselatinszükséglet egyre nagyobb mértékű. Növeli még a felhasználásra kerülő zselatin mennyiségét a gyógyszeripar és a fotoipar szükséglete is.

Az előállítás körülményeitől függően különböző minőségű zselatin áll a felhasználók rendelkezésére és az alkalmazás igénye és módja szerint kerülhet sor utólagos kezelésére pl. tartósítására. Hazai zselatinszükségletünket főként importból fedezzük. A mintegy 500 tonna zselatin-alapanyag kb. 50%-át az élelmiszer- és gyógyszeripar használja fel.

A zselatin eltarthatóságának növelése és a különböző felhasználási területek adottságai egyaránt indokolják, hogy olyan újabb tartósítási, kezelési módszer is vizsgálatra kerüljön mint az ionizáló sugárzások alkalmazási lehetősége. Különösen fontos az eltarthatóság növelése a zselatinoldatok vagy gélek esetében. Nem hagyható figyelmen kívül a zselatin sugárzásra bekövetkező változásainak vizsgálata azért sem, mivel bizonyos készítmények adalékanyagaként (pl. sonka esetén) zselatint használnak [1, 2], így sugárzásos tartósításkor ennek érzékszervi tulajdonságai sem ronthatják az áru minőségét. Figyelembevéve, hogy egyes irodalmi utalások szerint [3, 4, 5, 6] az alacsony sugárdózisokkal kezelt száraz zselatin minősége számottevően nem romlik, vizsgálataim szerint formartartása, kiszáradási és duzzadási paraméterei előnyösen változnak, – ugyanakkor – a mikroorganizmusok által előidézett kár jelentős mértékben csökken [5], mind az élelmiszeriparban mind egyes gyógyszerkészítmények esetén, a sugárzásos kezeléstől tehát kedvező hatás várható a zselatin minőségváltozását illetően.

Céлом elsősorban információszerezés volt arra vonatkozóan, hogy a zselatin adott kezelési feltételek mellett besugárzás nélkül és besugárzás után, vizsgálati paraméterek alapján azonos vagy eltérő eredményeket ad-e.

Másodszor azt kívántam megállapítani, hogy kiválasztott vizsgálómódszerek a kiválasztott anyagra vonatkozó információszerezésen túl, bizonyítékkal szolgálhatnak-e arra, hogy a módszereket helyesen választottam-e meg, helyesen alkalmaztam-e és alkalmasak-e a kismértékű változások meghatározására. Ilyen vizsgálatok voltak az olvadáspont, dermedéspont, dermedési idő és viszkozitás mérése.

Harmadsorban azt kellett megvizsgálnom, hogy az irodalmi és elméleti megfontolások alapján, a kapott változások eredményein túl milyen ellenőrző egyéb meghatározásokra van szükség, amelyek vagy a kémiai, vagy a reológiai változások értelmezése szempontjából szükségesek. Ehhez a sugárkezelt zselatin

tinál megvizsgáltam a gélzilárdaságot, a rugalmassági modulust, a gélképződés sebességét, valamint a duzzadás és száradás mértékét, a duzzadási és száradási folyamat sebességét, a gélőregedés időbeli változását. Elvégeztem továbbá a struktúraváltozás ellenőrzését is. Két külön modellkísérlettel hosszabb tárolás közben történő változásokat vizsgáltam.

A jelen közleményben a következő vizsgált paraméterekről számolok be. Érzékszervi összehasonlító vizsgálatok, a pH érték változásának vizsgálata, cseppenéspontmérés, lágyulási hőmérséklet, gél-olvadáspontvizsgálat, dermedési hőmérséklet, a gélesedés sebességének vizsgálata és viszkozitási vizsgálatok.

1. Kísérleti rész

1.1 Kísérleti anyag

Kísérleteim céljára VI-ik Magyar Gyógyszerkönyvi minőségű zselatinfóliát választottam. Az anyag Rousselot – Kuhlmann gyár OR 400-as gyártmánya. A gyár közölte a gyártmány ellenőrzési adatait. A zselatin sertésbőrből savanyú gyártási eljárással készült.

Ellenőrző vizsgálatok során a VI-ik Magyar Gyógyszerkönyv követelményeinek mindenben megfelelt. Az anyag előkészítése:

A vizsgálatokhoz 1%-os szolok, 2%-os, 5%-os, 10%-os és 20%-os gélek készültek, frissen desztillált kiforralt vízzel. A szolok és gélek készítése minden esetben úgy történt, hogy a lemért és felapított zselatin 23 °C hőmérsékletű desztillált vízben 1/2 órát duzzadt, majd 50°-os vízfürdőn 10 percig olvasztásra került, 50°-os desztillált vízzel történő súlykiegészítés után a vizsgálat típusának megfelelő módon került továbbkezelésre. Mind a szolok, mind a gélek súly%-osan készültek, a *Nemitz*-féle [7] táblázat alapján kiszámított zselatin-nedvességtartalom figyelembevételével.

Az érzékszervi vizsgálatot a száraz zselatinnal végeztem.

A pH változás vizsgálatát a fent leírt módon készített átlagminták 1%-os oldatával végeztem. A vizsgálathoz 6,9 pH pufferre beállított Radelkis pH métert (Type OP – 106) használtam, hőfok korrekció mellett. A cseppenéspontméréshez 10%-os gélét készítettem. Az 50°-os olvadékot az Ubbelohde készülék mérőgyűszűjébe betöltve, lefedve 1 órán át 22° C-on állni hagytam.

A mérést 23°-os hőmérsékleten kezdtem, a vízfürdő hőmérséklete percenként 1 °C-al emelkedett. A méréshez a VI. Magyar Gyógyszerkönyv-ben előírt Ubbelohde cseppenéspontmeghatározó készüléket használtam.

Az olvadás és lágyulás hőmérséklet meghatározásához 20%-os gélét készítettem. A gélmintákat 11 cm átmérőjű fedeles Petri csészékbe, azonos rétegvastagságban (azonos súllyal) letöltve 1 órán át hűtőszekrényben +8 °C-on állni hagytam. A géllemezékből azonos méretű és súlyú (3 g) kockákat vágva 23 °C mellett pormentes helyen súlyállandóságig szárítva, zárt szekrényben tároltam. (Levegő relatív nedvességtartalma 55% volt.) Az azonos méretű idomok beállításával a zselatinnal fellépő anizotrop duzzadásból adódó hibákat kívántam kiküszöbölni. A súlyállandóság a mintáknál 72 óra múlva következett be. A xerogél darabkákat a lágyulás és olvadáspont meghatározásához 1 órán át 23 °C hőmérsékletű desztillált vízben duzzasztottam. A duzzadt gélkockák lágyulási, illetve olvadási hőmérsékletét az Ubbelohde készülékben, módosított eljárással határoztam meg. A készülék belső edényébe helyeztem az élére állított gélkockát. A lágyulási hőmérséklet a kocka deformálódási hőmérséklete, az olvadáspont, a kocka teljes elhelyesedési hőmérséklete volt. A készülék belső edényének hőmérséklete percenként 1 °C-al emelkedett. 10%-os gél olvadására vonatkozóan más módszert is alkalmaztam, amelyhez lágyuláspontmeghatározó

készüléket használtam. A készülék mérőgyűrűibe letöltött 10%-os mintákat 1 órán át hűtőszekrényben 5 °C-on történő állás után vizsgáltam esőgolyós módszerrel, a gyűrű-átmérő 16 mm, a rétegvastagság 7 mm volt. A vizsgálatot 23 °C hőmérsékleten kezdtem, a vízfürdő hőmérséklete 5 percenként 1 °C-al emelkedett.

A dermedési hőmérséklet és a gélesedési sebesség vizsgálatához a 10%-os minták 2 ml-ét, 10 ml-es 15 mm átmérőjű perem nélküli kémcsősorozatba töltöttem és lezártam. A kémcsősorozat közös tengely körül 90°-os szöggel elforgatható volt. A tengelyt 10 percenként 5 szögfokkal fordítottam el függőlegesből, vízszintes irányba. A mérést 30 °C-al kezdtem, a hőfokváltozást a kémcsősor mindkét végén mértem. Dermédéspontmeghatározást a VI. Magyar Gyógyszerkönyvben hivatalos *Zsukov* készülékkel is vizsgáltam. Az észlelést a hőmérséklet csökkenés megszűnésekor, 3 percig állandó adat fejlegyzésével végeztem.

Vizkozitási méréshez 2%–5%–10%-os mintákat készítettem. A méréseket az állási idő és a hőfok változtatása mellett végeztem el, viszkozitást mértem 1–2–3 órai állás után, 30–40–50 °C-on, majd 23 °C-on 16 órai állás után, mértem a minták szerkezeti viszkozitását 30–31 °C-on. A mérésekhez 2-féle viszkozimétert használtam, kifolyási időt reoviszkoziméterrel és Ubbelohde viszkoziméterrel mértem. A viszkozitási cP értékeket reoviszkozitációs-mérővel határoztam meg.

1.2. Besugárzás körülményei

Az anyag előkészítése:

A zselatinfóliákat 1 cm rétegvastagságú 100 g-os csomagokban készítettem elő, polietilén fólia csomagolásban cellul ragasztással, mind a besugárzás, mind az ellenőrzés céljára. A minták lecsomagoláskor 50%-os relatív levegőnedvesség-tartalom mellett, a *Nemitz* [7] táblázat szerint 12,8% nedvességgel rendelkeztek. A besugárzott minták tárolása polietilén fólia csomagolásban 23 °C hőmérsékleten történt. A vizsgálatokat 1–1 besugárzási tartomány 3 csomagjából vett átlagmintákkal végeztem.

Alkalmazott dózisek:

A minták besugárzására Kobalt⁶⁰ sugárforrás szolgált 0,9 Mrad/óra dózisteljesítmény mellett. Az alkalmazott dózisek: 0,1 Mrad, 0,5 Mrad, 1,0 Mrad, 2,0 Mrad, 4,0 Mrad és 8,0 Mrad voltak. A dózisértékek ellenőrzésére a *Fricke*-féle [8] dozimétert (10^{-3} – 10^{-4} M vas II – szulfát levegővel telített oldata 0,8 M kénsav oldatban) használtam. A vas II – szulfát-doziméter a ferroionok ferriionokká való oxidációján alapszik. Az oxidáció sugárkémiai értéke gamma-sugarak esetén $G(\text{Fe}^{\text{III}+}) = 15,6 \pm 0,5$. A doziméter alsó határát az analitikai pontosság felső határát a vízben oldott oxigén elfogyása jelenti. A vas (III) ionok spektrofotométeres meghatározása során a $\text{Fe}^{\text{III}+}$ oldat görbéjének 305 nm hullámhosszon abszorpciós maximuma van.

2. Eredmények és értékelés

2.1. Érzékszervi vizsgálatok

Az érzékszervi vizsgálatokra vonatkozó adatokat az 1. táblázatban foglaltam össze.

A megvizsgált minták érzékszervi minősítése során, a sugárdózis mértékének megfelelően, fokozatos elváltozás mutatkozott, amely a 4 és 8 Mrad besugárzási dózisoknál általában kellemetlennek minősült. Eredményeim, összevetve az irodalmi adatokkal hasonló *Frank* [5] megállapításaihoz, aki 3,5 Mrad-ig csak csekély érzékszervi változást észlelt. *Hopp* és *Wünderich* [3]

Sugárkezelt és kezeletlen zselatin-minták érzékszervi értékelése

	K	0,1 Mrad	0,5 Mrad	1 Mrad	2 Mrad	4 Mrad	8 Mrad
Szín		alig sárgas		fokozatosan sötétedik			barnás
Szag		enyhe jellemző változatlan			kissé enyvre emlékeztető		kellemetlen enyvszagú
Íz		alig jellemző iztelen					enyvszag miatt kellemetlen
Állomány		hajlékony, rugalmas			kissé merev, töredezik		törékeny, merev

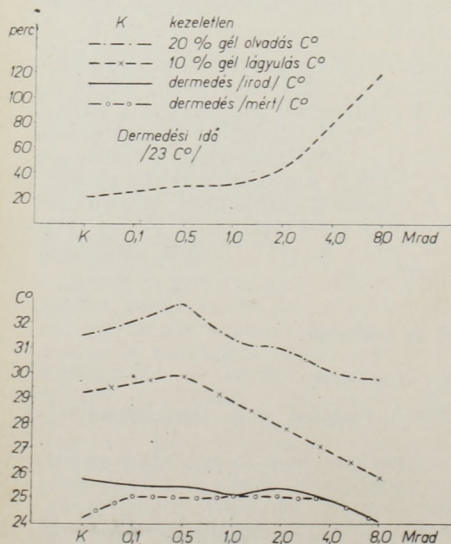
Jelmagyarázat: K = kezeletlen minta.

besugárzott zselatin 10%-os oldatánál színváltozás jelentkezését szintén 4–8 Mrad tartományánál figyelik meg, míg a szagváltozást csak 20 Mrad fölött minősítik kellemetlennek.

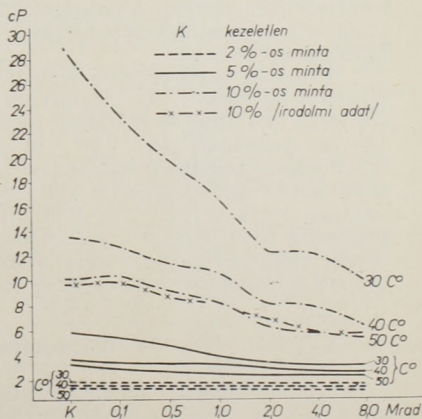
2.2. pH vizsgálatok eredményei

A pH érték mind a kezelt, mind a kezeletlen mintáknál pH 5,2 volt és 0–8 Mrad-ig meghatározásaim szerint nem változott. Az adatok hasonlóak az irodalmi adatokhoz ugyanis Hopp és munkatársa [3] az ugyancsak savanyú gyár-

10-20 %-os gélek
lágylási - olvadási - dermedési
adatai



2-5-10 %-os zselatin-minták
30-40-50 C°-on mért viszkozitása



2. ábra

1. ábra

tású sertésbőr-zselatin pH értékeire 30 Mrad-ig nem talált változást, pH növekedés csak az ennél nagyobb dózisoknál volt megállapítható.

2.3. Cseppenésmérés eredményei

A cseppenéspontmeghatározás mind a kezelt, mind a kezeletlen mintáknál nem volt értékelhető. Az anyag viszkozus tulajdonsága következtében éles cseppenési pontot nem lehetett megállapítani.

2.4. Olvadáspont, lágyuláspont, dermedési hőmérséklet és dermedési idővizsgálatok

A zselatin olvadáspontjának, lágyulásának, dermedési hőmérsékletének és dermedési sebességének paraméterei összefüggő és egymást kiegészítő adatok, egyben a zselatin minőségének részben jellemzői is. Ezekre vonatkozóan több szempontból végeztem vizsgálatokat és a más-más megközelítésben mért paramétereket vetettem össze. Vizsgálati eredményeimet és azok összehasonlítását az irodalmi adatokkal az 1-es ábrán foglaltam össze. Az ábrához tartozó mérési adatokat pedig a 2- és 3-as táblázat tartalmazza.

2. táblázat

Sugárkezelt és kezeletlen zselatin-minták géljeinek olvadáspontja és lágyuláspontja

	K	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	
20%-os gélek olvadáspontja	31,5	32,0	32,8	31,0	31,0	29,9	29,8	C°
10%-os gélek lágyuláspontja	29,1	29,5	29,9	28,8	27,9	26,8	25,8	C°
Irodalmi dermedéspont	25,7	25,5	25,5	25,1	25,4	24,9	24,1	C°
Mért dermedéspontok	24,2	25,2	25,0	25,2	25,0	25,0	24,0	C°

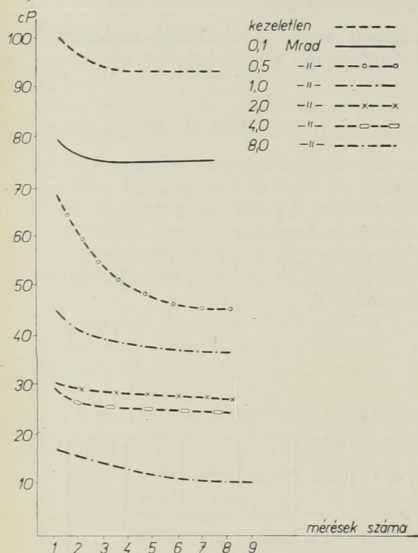
3. táblázat

Gélminták dermedési ideje

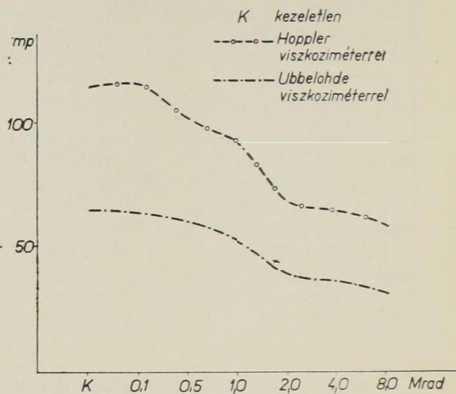
	K	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0 Mrad
Perc	20	30	30	30	40	80	120

A paraméterek azonos tendenciája a mérések helyességét igazolja. A görbék hullámos lefutása mind az irodalmi adatok [3], mind saját vizsgálataim szerint, arra vall, hogy a dózis növeléssel bizonyos határig (2 Mrad) a változások nem egyértelműek, ellenben a molekula-halmaz rendszerének részleges megbomlására utalnak. 0–2 Mrad-ig a lágyulás-olvadás-dermedési hőmérsékletek $\pm 1^\circ\text{C}$ -on belüli ingadozása tapasztalható. A gélképződési idő 1 Mradig 10 percen belüli növekedést mutat. A 0,1 és a 0,5 Mrad-al besugárzott minták formatartása kissé erősebb volt. Ezeknél a gélkockáknál a deformálódás és az olvadás magasabb hőmérsékleten kezdődött.

10 %-os minták folyásgörbéi
30-31 C°-on



10 %-os minták kifolyási ideje
50 C°-on



4. ábra

3. ábra

2.5. Viszkózitás vizsgálatok eredményei

A zselatin gélek olvadáspontjuknál magasabb hőmérsékleten viszkózus folyadékok, reologiailag általánosított Newtoni folyadékok kolloidkémiai vonatkozásban pedig heterodiszperz fibrilláris kolloidok. A zselatin viszkózítására vonatkozó vizsgálatok alapvető fontosságúak a zselatin minőségét illetően. Ezzel függ össze az, hogy számos szerző vizsgálta a viszkózítást és a szerkezetet, valamint a hőmérséklet, pH viszonyok, gyártási módok, molekula súly, gélzilárdság, olvadáspont, elektrolit-hatás, nem elektrolitok hatásának, felületi feszültségnek és az izoelektromos pontnak összefüggéseit. [9-20]

Az adatok alapján kitűnik, hogy a zselatin optimális viszkózítási értéke pH 4,5-7 között van, függetlenül az előállítás módjától. A viszkózításra vonatkozóan átfogó képet ad Yang [21] dolgozata.

Az irodalmi adatok figyelembevételével viszkózítási méréseimet több szempontból felvett paraméterekkel határoztam meg és kétféle viszkoziméterrel is elvégeztem. A méréseket a koncentráció, az állási idő és a hőfok változtatása mellett végeztem. A mérési eredményeket a dózis függvényében a 2. ábra ábrázolja és egyben tartalmazza az irodalmi adatot is [3], amellyel méréseim egyeznek.

A 3. ábra a minták folyásgörbéit, a 4. ábra két különböző viszkoziméterrel mért folyási idők összehasonlítását ábrázolja a dózis függvényében.

A viszkózitás mérés eredményeinek értékelése: A 2%-os koncentrációnál 30-40-50 C°-on mérve centipoisban kifejezhető viszkózitás változást nem észleltem.

Az 5%-os zselatin koncentrációnál 30 C°-on 4 Mrad besugárzásig 2 cP-on belüli, 8 Mrad dózisonál 3 cP-on belüli viszkózitáscsökkenést mértem.

A 10%-os mintáknál 50 C°-on a besugárzás függvényében 5 cP viszkozitás-csökkenés volt tapasztalható, míg 16 órás állás után 23 C°-on, majd a mérést 30–31 C°-on végezve, a besugárzás mértékétől függően, folyásgörbének megfelelő értékeket kaptam. A méréseket azért végeztem el kis koncentrációjú oldatokkal is, mert az élelmiszeripar a zselatint, mint állományjavító adalékanyagot leginkább 5% alatti mennyiségben alkalmazza.

A változások kémiai jellegének felderítésére, a mennyiségi összefüggések meghatározására, további kísérleteim folyamatban vannak.

I R O D A L O M

- [1] Farkas J.: Élelmezési Ipar 20, 355, 1966.
- [2] Hermann J.: Lebensmittelindustrie 9, 265, 1962.
- [3] Hopp, V. H., Wüdrich, K.: Leder 15, 277, 1964.
- [4] Bolaffi, A. Mezzino, J. F. Lovry, J. R. Baldwin, R. R.: Food Technol. 13, 627, 1959.
- [5] Frank, H. K., Grünwald, Th.: Fleischwirtschaft 7, 74, 1969.
- [6] Prusak, L. P., Bartley, J., Sciarrone, B. J.: J. pharm. Sci. 6, 546, 1963.
- [7] Nemitz, G. Z.: Z. U. L. 7, 1, 1963.
- [8] Dobo, J.: Gyakorlati sugárkémia Műszaki Könyvkiadó Bp. 1967.
- [9] Hinterwaldner: Struktur u. Eigenschaften des Kollagens OMDK.
- [10] Pouradier, J. Venet, A. M.: J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 47, 11, 1950.
- [11] Derjagin, B. V., Lewi, M. S.: Colloid. J. UdssR, 15, 25, 1953.
- [12]
- [13] Boedtker, H., Doty, P.: J. physic. Chem. 58, 968, 1954.
- [14] Gerngross, O., Goebel, E.: Chemie un Technologie der Leim und Gelatinefabrikation. Verl. Th. Steinkopff Dresden 1933.
- [15] Sauer, E.: Tierische Leime und Gelatine. Springer Berlin 1958.
- [16] Janus, J. W., Darlow, L. R. L.: Nature (London) 194, 175, 1962.
- [17] Hopp, V.: Leder 15, 54, 1964.
- [18] Krishnan, D. R., Barat, S. K.: Leather Science 10, 549, 1963.
- [19] Ward, A. G.: Leder 12, 103, 1961.
- [20] Veis, A.: The macromolecular chemistry of gelatin London, Acad. Pr. 1964.
- [21] Yang, J. T.: Advances Protein chem. 16, 323, 1961.

ИЗМЕНЕНИЯ ПРОИСХОДЯЩИЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ОБЛУЧЕНИЯ В ЖЕЛАТИНЕ ПРИМЕНЯЕМОГО ДЛЯ ЛЕЧЕБНЫХ И ПИЩЕВЫХ ЦЕЛЕЙ

Й. Лендел

Применением гелей и солов изготовленных из облученного желатина и на основании испытанных параметров автор исследовал следующие изменения происходящие в результате облучения продуктов разными дозами (органолептические испытания, изменения рН величин, измерение точки каплепадения, температуру размягчения, температуру плавления геля, температуру застывания, измерение скорости гелеобразования, испытание изменения вязкости, испытание кривой текучести). При вышеупомянутых исследованиях автор не наблюдал порчу качества, неблагоприятное образование качества образцов облученных малыми дозами. Порчу качества наблюдали у образцов облученных дозами выше 2 Мрад. Исследования продолжаютя.

DURCH EINWIRKUNG VON IONISIERENDER STRAHLUNG ERFOLGTE VERÄNDERUNGEN VON ZUR KONSUMIERUNG UND FÜR THERAPEUTISCHE ZWECHE VERWENDBARER GELATINE

J. Lengyel

Verfasserin untersuchte die in solchen Gelen und Solen erfolgten Veränderungen, welche, aus mit verschiedenen Dosen eingestrahelter Gelatine bereitet wurden, und zwar aufgrund folgender Parameter: Organoleptische

Eigenschaften, pH Werte, Tropfpunkt, Erweichungstemperatur, Gel-Schmelzpunkt, Erstarrungstemperatur, Gelierungsgeschwindigkeit, Viscositätsänderung, Fließungskurve. Eine Qualitätsverschlechterung, bzw. unvorteilhafte Änderung konnte bei den mit geringen Strahlungsdosen behandelten Proben nicht nachgewiesen werden, nur bei den über 2 Mrad behandelten Proben. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

ALTERATIONS OF GELATIN SUITABLE FOR EDIBLE AND THERAPEUTIC PURPOSES ON THE EFFECT OF IONIZING RADIATIONS

J. Lengyel

Alterations on the effect of various radiation doses were investigated with the use of gels and sols prepared from irradiated gelatin. The examined parameters were: pH value, temperature of liquefying, softening temperature, melting point of gel, temperature of solidifying, measurement of the rate of gel formation, investigation of changes in viscosity, plotting the flow curve. Samples treated with small radiation doses did not show any deterioration of quality, or unfavourable alterations detectable by investigations. Samples subjected to radiation doses over 2 Mrad exhibited already deteriorations of quality. Further experiments are in progress.

VARIATIONS DE LA GÉLATINE COMESTIBLE ET PHARMACEUTIQUE SOUS L'INFLUENCE DES RADIATIONS IONISANTES

J. Lengyel

L'auteur a étudié les variations dues à de doses différentes de radiation, sur des gels et sols de gélatine irradiée. Les paramètres étudiés étaient les suivants: examen sensorique, variations du pH, mesure du point de liquéfaction, température de plastification, mesure du point de fusion du gel, température de solidification, mesure de la vitesse de la gélification, étude des variations de la viscosité, étude de la courbe d'écoulement. Les échantillons étudiés traités à de faibles doses n'ont pas montré une détérioration de la qualité ou un effet défavorable du traitement. Une détérioration de la qualité ne se fit observer que chez les échantillons traités à de doses au-dessus de 2 Mrad. Des expériences supplémentaires sont en cours.