

Besugárzott sertészsírminták oxidatív stabilitásának vizsgálata

Formanek Zoltán

KÉE, Élelmiszeripari Kar, Hűtő- és Állatitermék Technológiai Tanszék,
Budapest

Érkezett: 1994. szeptember 28.

A humán egészség védelmének érdekében a besugárzás az egyik legfontosabb élelmiszeripari technológiának bizonyulhat a majdnem egy évszázada történt első tejpasztörizálás után.

Az élelmiszerbesugárzást számos pozitív tulajdonsága (a szóbjövő sugárdózisok nem indukálnak radioaktivitást az élelmiszerben, a kezelés nem hagy szermaradványt, a besugárzási folyamat jól kontrollálható, kíméletes, a csomagolás utáni kezelés kizárja a reinfekció lehetőségét növelve ezzel az élelmiszer biztonságosságát és az eltarthatósági időt stb.) miatt már 37 országban, több mint 40 féle élelmiszerre alkalmazzák. A fő cél általában az élelmiszeregészségügyi problémák megoldása és a tárolási veszteségek csökkentése. A kezelésnek, azonban van néhány nem kívánatos hatása is. Richardson és Finley (1985) szerint ilyenek a szabadgyökös mechanizmusú oxidációs folyamatok következtében fellépő kellemetlen szag és ízanyagok, valamint egyes oxidációs termékek.

Mivel az oxidációs folyamatok következtében a termék érzékszervi és táplálkozásélettani értéke is csökken, az élelmiszerek oxidációval szembeni ellenálló képességének megállapítása igen fontos feladat. Állati eredetű nyersanyagokban a spórát nem képző patogén baktériumok elpusztítása a cél. A nyers hús vizsgálata azon országokban, ahol bifsztek jellegű húsokat fogyasztanak kiemelt fontosságú, mivel az elszaporodó mikrobák súlyos fertőzésekhez és mérgezésekhez vezethetnek. Még az iparilag fejlett országokban is jelentős veszteségeket okoznak a Salmonella, Campylobacter és a korábban kevésbé ismert patogének, mint a Yersinia enterocolitica, Listeria monocytogenes, Aeromonas hydrophila, Trichinae és más paraziták okozta megbetegedések. Lambert és Maxcy (1984) szerint a Campylobacter jejuni esetén a D_{10} -érték kisebb mint 0,3 kGy. Az E. coli O157-H7-nél Thayer (1993) a D_{10} értéket 5 °C-on nyers baromfihúsban 0,27 kGy-ben állapította meg. Farkas (1987) szerint a Salmonella esetén a D_{10} -érték kisebb mint 1,5 kGy és 3-5 kGy-ben határozza meg azt a sugárdózist amely elegendő a patogén spórát nem képző baktériumok kellő elpusztításához vörös húsfélékben, baromfihúsban és halhúsokban és még nem okoz technikai,

táplálkozásélettani és érzékszervi elváltozásokat. Urbain (1986) szerint az alkalmazható maximális sugárdózis, amely még nem okoz észrevehető íz- és szagbeli változásokat sertéshúsnál 1,75 kGy, baromfi- és marhahús esetén 2,5 kGy.

Anyagok és módszerek

A fentiek alapján a 2,5 kGy-t választottam maximális sugárdózissul. Az érzékszervi változások főként az élelmiszer zsírtartalmában bekövetkezett szabadgyökös mechanizmusú reakciók következménye, ezért képezte a vizsgálat tárgyát sertészsír. A zsír oxidatív stabilitásának vizsgálatát DSC (Differential Scanning Calorimetry) és OBM (Oxygen Bomb Method) berendezésekkel végeztem. A DSC berendezést a mintában lezajló exoterm oxidatív folyamatok nyomonkövetésére, míg az OBM műszert a minta 100 °C hatására bekövetkező oxigén felvételének mérésére használtam. A keletkezett oxidációs termékek mennyiségét peroxidszámmal (POV) jellemeztem.

Mintakészítés

A kísérletek alapanyagaként darált sertéshús szolgált. A sertéshús 50 °C-ra történő melegítése után 6 perces centrifugálás következett 3000 ford/perc-es fordulatszámmal egy Sorvall RC-5B centrifugával. A centrifugacsövekből leöntött zsíradékot összeöntve és gondosan elkeverve homogén mintát kaptam. Felvettem az így nyert sertészsír olvadási görbéit, majd megvizsgáltam az olvadási görbéket nátrium-szulfátos kezelés után is.

Besugárzás és tárolás

A kiolvasztot zsíradékból 6 azonos méretű mintát képeztem. A 6 mintából a két besugárzatlan referencia anyagként szolgált, két minta 0,75 kGy-el és kettő 2,5 kGy-el lett besugározva egy Gammacell 220 típusú, Co⁶⁰-as 0,1 kGy/h dózisteljesítményű besugárzó berendezéssel, 17 °C-on. A minták tárolása 5 °C-on, 1 hónapig történt, kereskedelmi forgalomban használatos műanyag dobozokban. Az első mérésekre a besugárzást követő napon, a második sorozatra egy hónappal később került sor.

A DSC (Differential Scanning Calorimetry) mérésekhez használt főbb eszközök és berendezések:

- Du Pont Instruments 910 Differential Scanning Calorimeter
- Du Pont Instruments PC 1000 fűtő-hűtőberendezés
- Du Pont Instruments 9900 computer és termikus analízátor
- Plotter HP 7470 A (Hewlett Packard CO., Ltd.)
- alumínium, nyitott mintatartók

A vizsgálatoknál az egyszerre bemért anyagmennyiség 10-30 mg között volt. A mintákat nyitott alumínium mintatartóba helyeztem. Referenciaként üres mintatartót használtam.

Oladási görbék felvétele DSC készülékkel

Az oladási görbék meghatározásánál a 60 °C-ra történő melegítés és a 4 perces hőntartás a minta teljes megolvasztását szolgálja, majd egységesen, 8 °C/perc sebességgel lehűti, homogén β -kristálmódosulatot kialakítva a zsírban. Az így nyert oladási görbéknél minimálisak a minta inhomogenitásából, kikristályosodási formák oladási tulajdonságainak különbözőségéből adódó eltérések.

Az oxidációs folyamat vizsgálata DSC készülékkel

A minta bemérése után 100 °C-ra, majd 1 °C/perc hőmérséklet emelkedéssel 200 °C-ra történt a mérőtér hőmérsékletének emelése. Az előkísérletek során izotermikus körülmények között (60 °C-tól 180 °C-ig) és különböző mértékű felfűtési sebességek mellett került sor az oxidációs folyamatok nyomonkövetésére alkalmas paraméterek meghatározására.

OBM-vizsgálatok SETA S 67-700 (SDV-427) OBOMB berendezéssel

A mérések során a száraz mintatartó üvegbe 20 g minta bemérése után 12 cikk szűrőpapírt tettem, szélesebb végükkel az edény alja felé. Ezeket a felület növelése céljából alkalmazott szűrőpapírdarabkákat 15 cm átmérőjű szűrőpapírból egy lap 8 egyforma cikkre való vágásával nyertem. Az üveg fedővel lezárt mintatartót polírozott, saválló acélhengerbe helyeztem, melynek peremét ólomgyűrűvel szigeteltem. Az ólomgyűrű tökéletesen felvette a záróerő hatására a perem alakját és hőre nem érzékeny anyag lévén nem kellett számolni a gázszivárgással. A fémhenger hermetikus zárása után a fedőn lévő szelepek segítségével oxigénnel ötször kihajtottam a mintatartó terében lévő levegőt és beállítottam az oxigén nyomását körülbelül 4 bar-ra. Blankenship és mtsai (1973) szerint az OBM eredmények függnak a minta méretétől, a hőmérséklettől, a nyomástól és a felülettől. Ezek közül főleg a felület és a hőmérséklet a domináns tényező. Ezt a zárt rendszert 100 °C-os olajfürdőbe helyeztem. A berendezés a minta oxidációja következtében fellépő nyomásesést méri a minta feletti térben. A mintát 24 óra múlva eltávolítottam a készülékből.

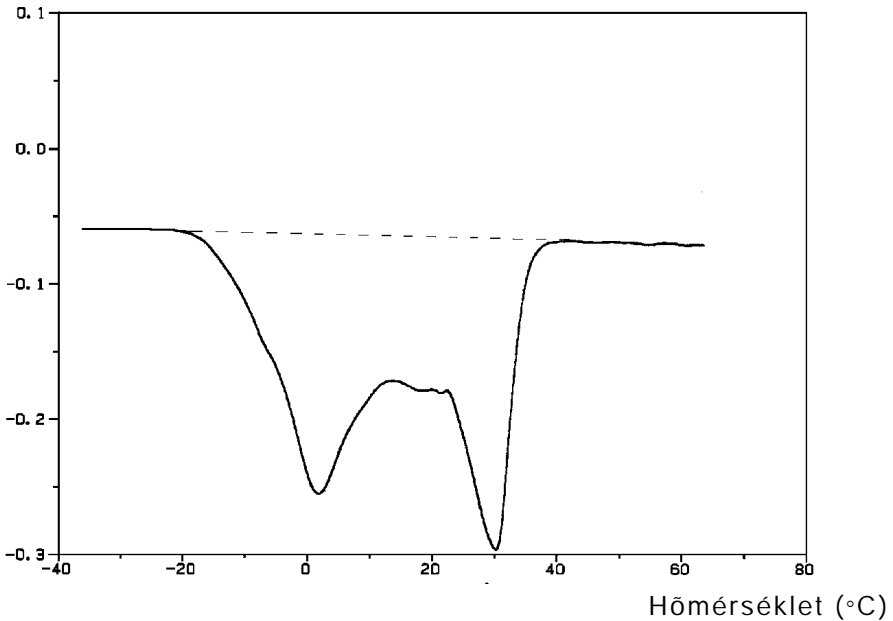
Peroxidszám-mérések

Az előbbieken említett méréseket a minták peroxidszámának Robards és mtsai (1988) szerinti meghatározása egészítette ki. A peroxidszám mérésénél 5 párhuzamossal dolgoztam.

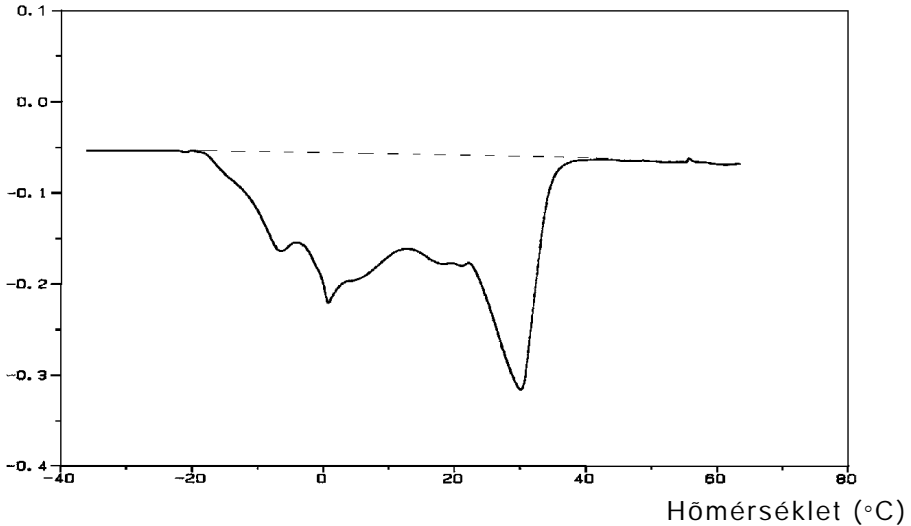
Eredmények

Olvasási görbék

A DSC berendezéssel felvett olvasási görbét az 1. ábra, a nátrium-szulfátos vízmegekötés után regisztrált görbét 2. ábra mutatja.



1. ábra: A DSC berendezéssel felvett olvasásgörbe

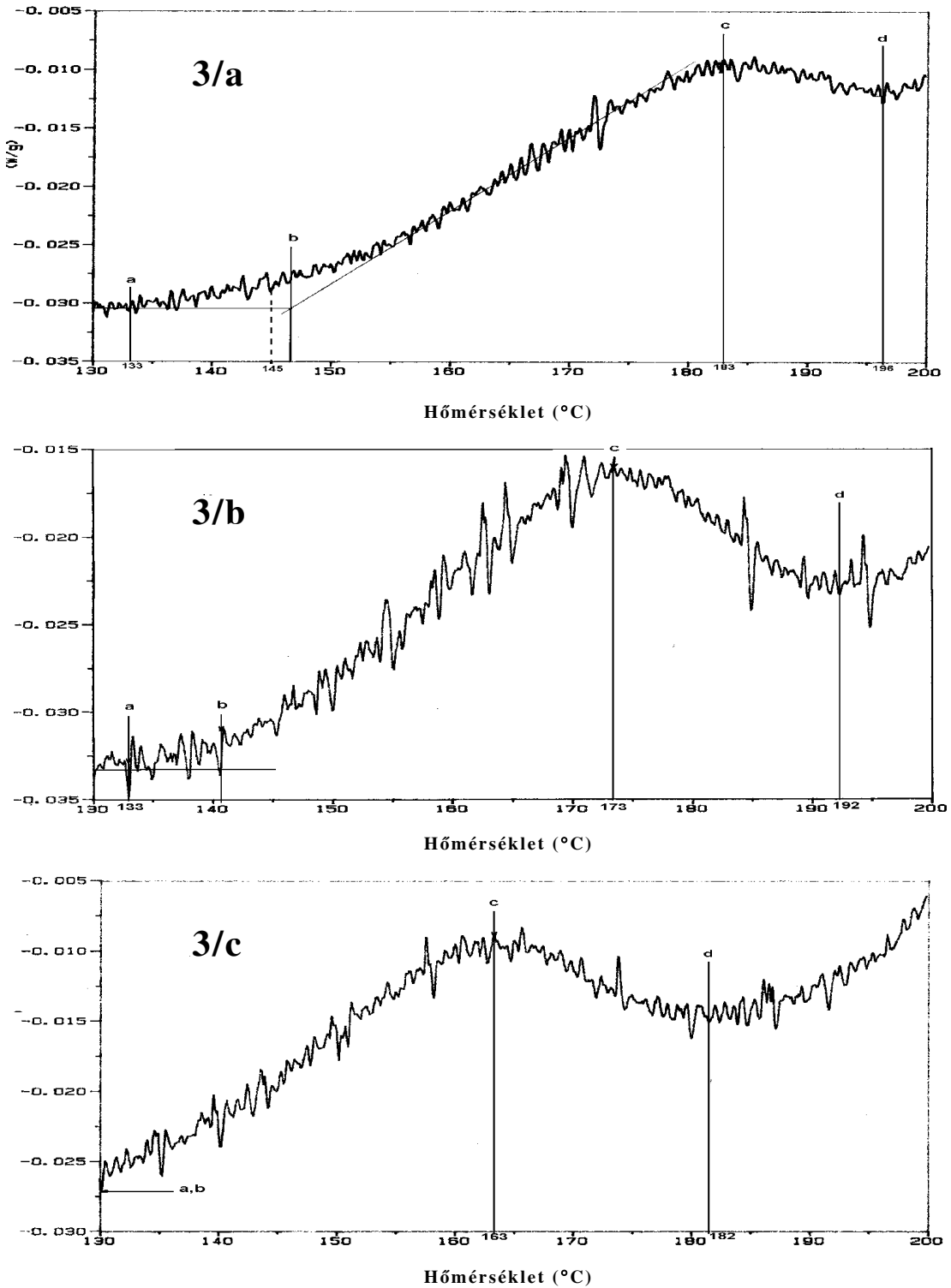


2. ábra: A DSC berendezéssel végzett olvasásgörbe Na₂SO₄-el végzett kezelés után

Az 1. ábrán 0 °C környezetében látható endoterm csúcs a mintában lévő jég olvasásgörbéje. A csúcs feletti terület arányos a víztartalommal. A 2. ábrán ez az integrál már jóval kisebb. A vízmentes Na-szulfátos kezelés láthatóan hatással volt a minta víztartalmára.

Az oxidációs folyamat DSC-vizsgálata

A lipidoxidáció vizsgálatokor a minta hőmérsékletének emelése 100 °C-ra, majd 1 °C/perc felfűtési sebességgel 200 °C-ra történt, mérve közben a hőáramokat. Az ily módon felvett oxidációs görbék láthatók a 3. ábrán



3. ábra: A DSC berendezéssel felvett oxidációs görbék egy 0 kGy (a), 0,75 kGy (b) és 2,5 kGy (c) sugárdózissal kezelt sertészsír minta esetén

A minták oxidatív stabilitását jellemző DSC mérési eredményeket az 1. táblázat mutatja.

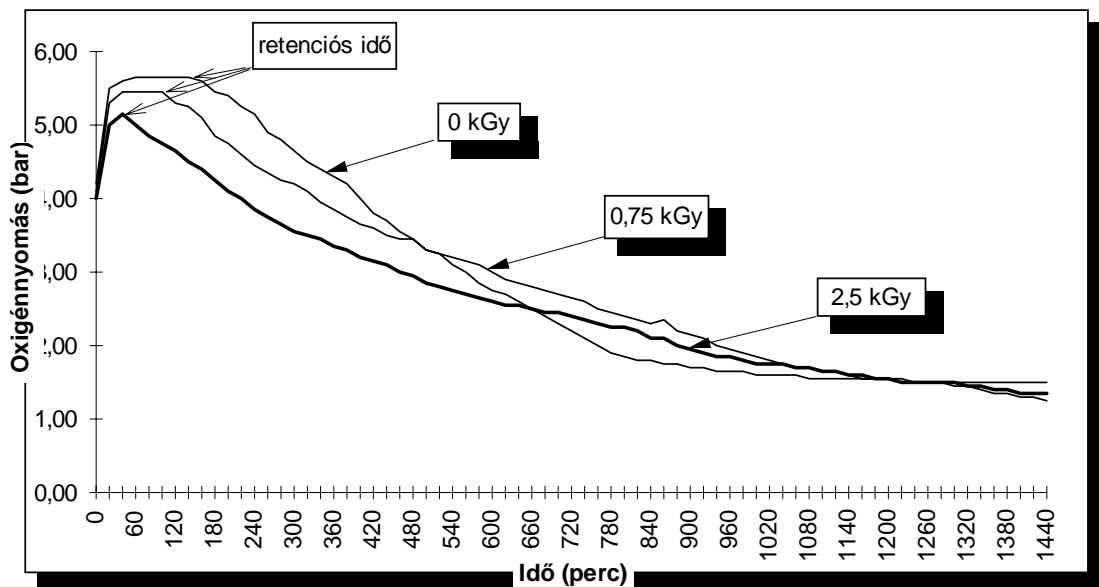
1. táblázat: A DSC berendezéssel végzett oxidációs kísérletek eredményei

Statistikai mutatók	Párhuzamosok száma	Sugárdózis (kGy)	1.Oxidáció kezdete, a görbe "törése" (°C)-nál a	Az érintőből kapott oxidáció kezdete (°C)-nál b	Az oxidáció maximuma (°C)-nál c	2.Oxidáció kezdete (°C)-nál d	Görbe alatti integrál (J/g)
átlag (szórás)	4	0	139,5 (3,7)	147,3 (2,8)	177,0 (7,5)	196,0 (3,5)	14,8 (7,5)
átlag (szórás)	3	0,75	135,0 (5,0)	139,3 (8,1)	165,0 (11,2)	191,0 (5,2)	14,7 (5,1)
átlag (szórás)	3	2,5	<130,0 (-)	133,0 (2,8)	155,2 (4,2)	181,0 (2,4)	11,0 (5,6)

A fenti táblázatban a "törés" az alapvonaltól való eltérést jelenti. A legnagyobb eltérés az első oxidációs görbék maximumpontjában tapasztalható. Határozott tendencia látszik az oxidáció kezdetének és maximumának csökkenésében a sugárdózis növelésével. Az első exoterm csúcs után egy második is jelentkezik, amelynek kezdete a növekvő dózissal az első folyamat lezajlása előtt (egyre kisebb hőmérsékleten) indul meg.

OBM (Oxygen Bomb Method) vizsgálatok

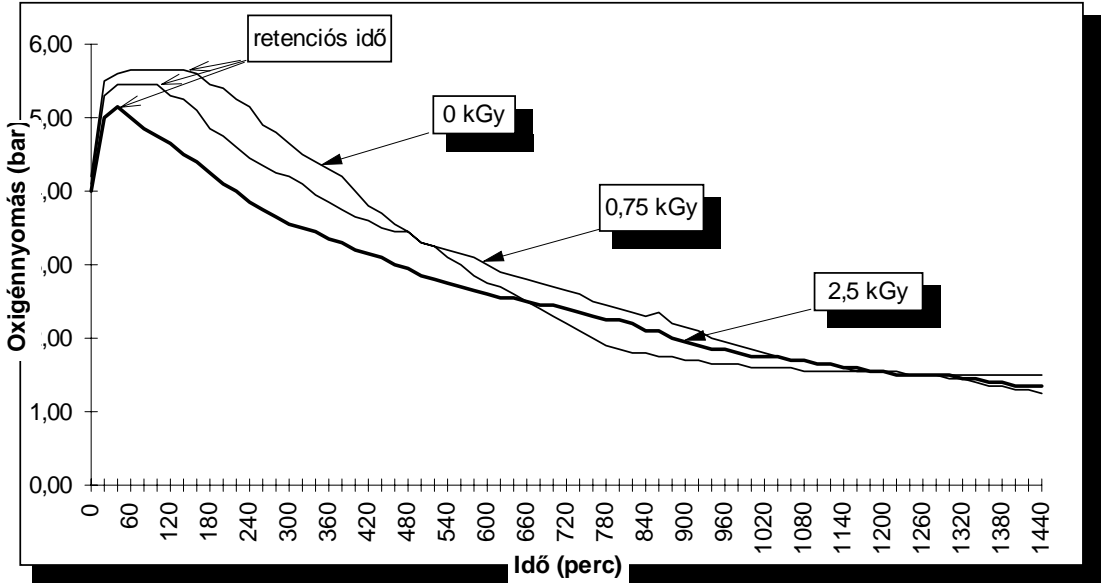
Az OBM mérések eredményeit a 4. és 5. ábra mutatja.



4. ábra: A különböző mértékben besugárzott sertészsírminták oxidációval szembeni ellenállóképessége (oxigén felvétele) OBM mérés esetén

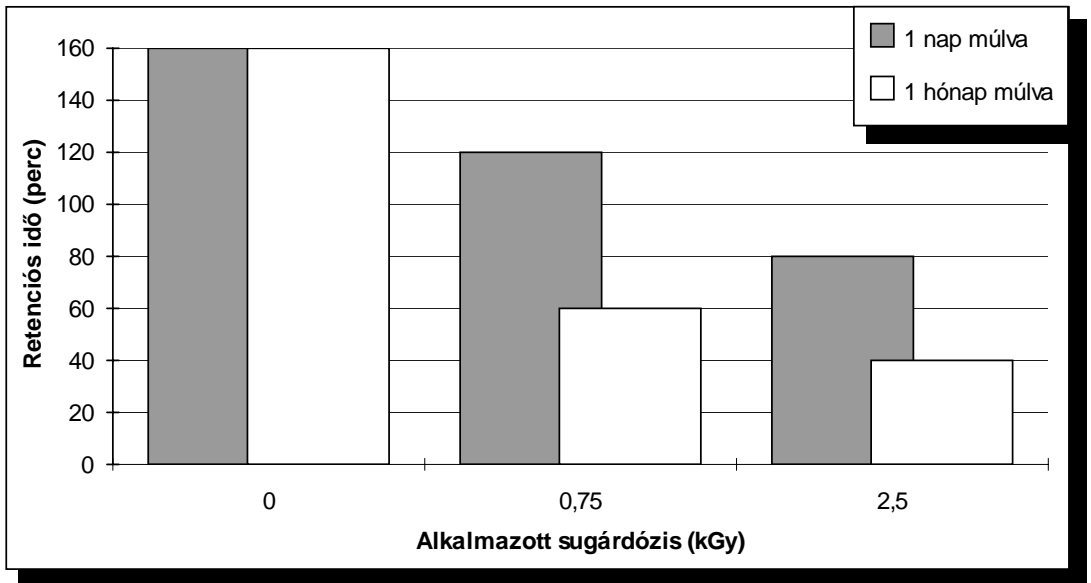
Az ábrákon jól látható, hogy a sugárdózis növelésével egyre hamarabb jelentkező oxigénmegkötés tapasztalható. A 2,5 kGy - el kezelt minta nyomásértékein látható, hogy a rendszer be sem tud állni egy állandó nyomásra a benne lezajló gyors oxidációs folyamatok miatt.

Hasonló eredmények születtek az egy hónapig tárolt minták esetén is (5. ábra).



5. ábra: A különböző mértékben besugárzott sertészsírminták oxidációval szembeni ellenállóképessége egy hónapi tárolás után

A retenciós idők összehasonlítását a különböző mértékben besugárzott sertészsírminták esetén egy hónapig tárolt az 7. ábra mutatja.

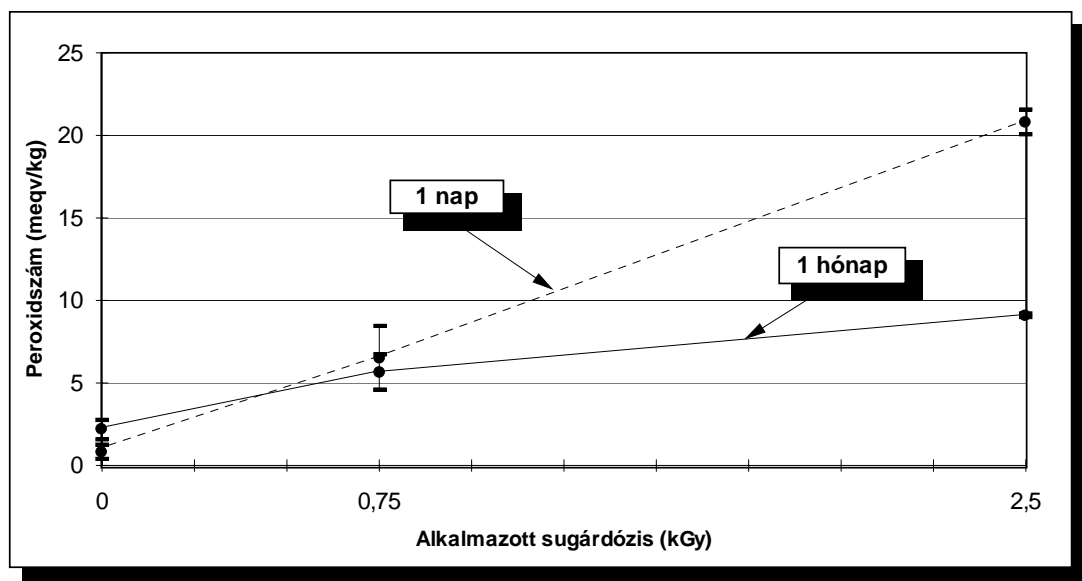


6. ábra: A retenciós idők összehasonlítása, különböző mértékben besugárzott tárolatlan és egy hónapig tárolt sertészsírminták között

Az 1. napon mért minták oxidatív stabilitása a következő képpen alakult. A kezeltetlen minta 160 perces indukciós (törési) idejéhez képest a 0,75 kGy-el kezeltté 120 percre csökkent, ami a 2,5 kGy-el kezelt sertészsírnál már csak 60 perc volt. A retenciós időknél a rendszer beállási idejét is beszámítottam. Ha ezt levonjuk és csak a 100 °C-on mért oxidációval szembeni ellenállóképességet nézzük, akkor 0 kGy esetén 120 perc, 0,75 kGy-nél 80 perc és 2,5 kGy esetén 20 perc volt.

Az egy hónapig tárolt besugárzatlan sertészsírminta oxidációval szembeni ellenállóképessége nem változott. A 0,75 kGy-el kezelt mintáé 60 percre csökkent a tárolás során. A 2,5 kGy-s minta gyakorlatilag már a rendszer beállása előtt elkezdett oxidálódni. Ha itt is elvégzem a rendszer beállási idejének kivonását, akkor a 0 kGy esetén 120 perc, 0,75 kGy-nél 20 perc, és 2,5 kGy esetén 0 perc a retenciós idő. Az előbbi eredményekből kitűnik, hogy a vizsgálatot elegendő a minta feletti tér nyomáscsökkenése kezdetéig folytatni, mert ez az érték a retenciós idő, amely információt ad a zsír oxidációval szembeni ellenállóképességéről.

A sertészsírminták peroxidszám értékeit a tárolás kezdetén és végén a 7. ábra mutatja.



7. ábra: A különböző mértékben besugárzott sertészsírminták peroxidszámjai a besugárzás után közvetlenül és egyhavi tárolás után

Az alapanyagnak használt zsír peroxidszáma átlag: 0,85 (szórás: 0,44), ami igen jónak tekinthető. A 0,75 kGy hatására ez az érték 6,52 (1,97)-re változott, ami fogyasztási szempontból még elfogadható érték. Mivel a 2,5 kGy dózis 25 órás besugárzási időt jelentett 17 °C-on, az oxidáció folyamata ebben a mintában a peroxidszám meghatározás idején már a propagáció szakaszában volt. Jól látható, hogy a 2,5 kGy-el kezelt minta peroxidszáma (20,81 (0,77)) már jelentősen az érzékszervileg elfogadható érték (10 meqv/kg) felett van. A

peroxidszámok értékei teljes összhangban vannak az OBM-nál kapott retenciós időkkal. A besugárzatlan mintának volt a legalacsonyabb peroxidszáma és a leghosszabb retenciós ideje. A sugárdózis növekedésével csökkent a retenciós idő és nőtt a peroxidszám.

Az egy hónapig tárolt minták peroxidszámai a következőképpen alakultak: a 0 kGy-el kezelt mintáé 2,20 (0,59) érték alapján a tárolás folyamán bekövetkező lassú oxidáció szakaszában volt. A 0,75 kGy-el kezelt minta peroxidszáma 5,67 (1,11), ami arra enged következtetni, hogy valószínűleg túl van a propagáción és a peroxidgyökök keletkezését már felülmúlja a bomlásuk, így alacsonyabb az értéke, mint egy hónappal előbb.

A 2,5 kGy-vel kezelt minta peroxidszáma 9,09 (0,15). Itt a peroxidgyökök már egyértelműen továbbkultak hidroperoxidokká, majd aldehidekké, ketonokká stb.

Amint látható, önmagában a peroxidszámból az oxidáció fokára következtetéseket levonni nem lehet, azonban a retenciós idők figyelembevételével már többet mondhatunk a zsír állapotáról. A hosszú retenciós idejű és alacsony peroxidszámú minta friss, oxidációval szemben ellenálló mintára vall. A rövid retenciós idejű és alacsony peroxidszámú minta nagy valószínűséggel már túl van az oxidáció kezdeti szakaszán és a propagációs- vagy a terminációs szakasz valamilyen fokán áll.

Következtetések

Tájékoztató vizsgálataim szerint az alkalmazott módszerek (DSC, OBM) alkalmasnak látszanak zsírok oxidációs stabilitásának vizsgálatára. Mindegyik módszerrel a növekvő sugárdózissal, csökkenő oxidációs stabilitást éreztem, amit a peroxidszám (POV) mérések is igazoltak. További kísérletek szükségesek annak megállapítására, hogy a zsiradék az intakt szövetrel együtt történő besugárzására is ilyen mértékű oxidációs változások következnek-e be és az anaerob körülmények között végzett besugárzás jelentősen csökkenti-e a besugárzás okozta oxidatív változásokat.

Irodalom

- Allen, J.C. and Hamilton, R.J.** (1989): Rancidity in Foods. 2nd ed., Elsevier Science Publishers LTD., Inc., New York, USA, p.244
- Blankenship, B.R., Holaday, C.E., Barnes, P.C., Pearson, J.I., Pearson, J.R.** (1973): Comparison of Oxygen Bomb Method to Other Methods for Measuring Oxidative Stability of Peanuts and Peanut Products. Journal of the American Oil Chemists' Society, **50(9)**, 377-380
- Farkas, J.** (1987): Decontamination, including parasite control of dried, chilled and frozen food by irradiation. Acta Alimentaria, **16 (4)**, 351-384
- Lambert, J.D. and Maxcy, R.B.** (1984): Effect of Gamma Radiation on Campylobacter jejuni, J.Food Sci., **49(3)**, 665-667 & 674
- Richardson, T. and Finley, J. W.** (1985): Chemical Changes in Food During Processing. AVI Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut, U.S.A.

- Robards, K., Kerr, A.F., Patsalides, E.** (1988): Rancidity and its Measurement in Edible Oils and Snack Foods. A review., *Analyst*, **113**, p 213-224
- Thayer, D.W.** (1993): Elimination of *Escherichia coli* O157:H7 in Meats by Gamma Irradiation. *Applied and Environmental Microbiology*, **59(4)**, 1030-1034
- Urbain, W.M.** (1986): Food Irradiation. Academic Press, Inc., p.126

Besugárzott sertészsírminták oxidatív stabilitásának vizsgálata

Formanek Zoltán

A szerző Co^{60} -as γ ionizáló sugárforrással 0; 0,75; 2,5 kGy sugárdózissal kezelt sertészsír oxidációval szembeni ellenállóképességét vizsgálta DSC (Differential Scanning Calorimetry), OBM (Oxygen Bomb Method) módszerek és peroxidszám (POV) meghatározás alkalmazásával. Mindegyik módszerrel a növekvő sugárdózissal, csökkenő oxidációs stabilitás volt érzékelhető, amit a peroxidszám mérések is igazoltak.

Investigation on Oxidative Stability of Irradiated Lard samples

Zoltán Formanek

DSC (Differential Scanning Calorimetry), OBM (Oxygen Bomb Method) methods and POV (Peroxide Value) determination was applied to determine the oxidative stability of lard samples irradiated by a Co^{60} gamma source at the dose of 0; 0.75; 2.5 kGy. Both of the methods seem to be suitable to determine oxidative stability of fats, because in every case lowering oxidative stability was received with increasing irradiation dose.

Untersuchung der oxidativen Stabilität von bestrahlten Schweinefettproben

Zoltán Formanek

DSC (Differential Scanning Calorimetry), OBM (Oxygen Bomb Method) Methoden und POV (Peroxide Value) Bestimmung wurden zur Charakterisierung der oxidativen Stabilität des Schweinefettes verwendet. Die untersuchten Proben wurden mit einer Co^{60} ionisierenden Strahlungsquelle bei Dosen von 0, 0,75, 2,5 kGy behandelt. Bei zunehmenden Dosen war die oxidative Stabilität mit jeder Methode merklich abnehmend, was auch durch die Bestimmung der Peroxidzahl bestätigt wurde.