

Vplyv gama žiarenia na zmeny v čiernom korení

ZUZANA SALKOVÁ - JANA SÁDECKÁ - LÍVIA JURÁŠOVÁ - MILAN KOVÁČ

SÚHRN. Skúmal sa vplyv gama žiarenia (0; 2,5; 5; 7,5; 10 a 30 kGy) na zmeny viskozity, škrobu a obsahu piperínu mletého čierneho korenia, pôvodom z Vietnamu. Viskozita klesala so stúpajúcou dávkou žiarenia a výrazne poklesla už pri dávke 2,5 kGy. Pri dávke 10 kGy viskozita poklesla o 50 % v porovnaní s neožiarenou vzorkou korenia. Pokles hodnôt viskozity ožiareného korenia sa zistil aj po 12 mesiacoch skladovania. Nižší obsah škrobu korenia sa zistil iba vo vzorke ožiarenej dávkou 30 kGy. Gama žiarenie nemalo žiaden vplyv na obsah piperínu v korení. Výsledky ukazujú, že stanovením viskozity možno identifikovať radiačne ošetrované čierne korenie.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: gama žiarenie; čierne korenie; viskozita; škrob; piperín

K súčasným technologickým postupom, ktoré zabraňujú kazeniu potravín, zvyšujú ich kvalitu a predlžujú trvanlivosť patrí aj technológia radiačného ošetrovania potravín. V mnohých krajinách je legislatívne povolené radiačné ošetrovanie rôznych potravinárskych komodít. V rámci Európskej únie, je vykonávacou Smernicou 1999/3/EC Európskeho parlamentu a Rady z 22. 2. 1999 [1] ustanovený počiatočný zoznam radiačne ošetrovaných potravín a potravinárskych prísad, a to sušených aromatických bylín, korenín a rastlinných prísad ožiarených najvyššou celkovou priemernou dávkou 10 kGy za účelom dezinfekcie a zníženia, prípadne eliminácie patogénnych mikroorganizmov. Čierne a biele korenie je vysoko kontaminované mikroorganizmami a sporulujúcimi baktériami. Rozsah kontaminácie môže byť rozdielny aj v jednom druhu korenia podľa pôvodu a manipulácie s ním. Radiačné ošetrovanie potravín dávkami do 10 kGy nepredstavuje žiadne toxikologické riziko a neprináša špeciálne výživové alebo mikrobiologické problémy [2]. Hoci radiačné ošetrovanie potravín za legislatívne stanovených podmienok je bezpečné a zdraviu neškodné, spotrebiteľ by mal mať možnosť vybrať si medzi ožiareným a neožiareným produktom a preto je označenie

Ing. Zuzana SALKOVÁ, CSc., Ing. Jana SÁDECKÁ, Ing. Lívia JURÁŠOVÁ, Doc. Ing. Milan KOVÁČ, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 824 75, Bratislava 26.
Korešpondujúci autor: Ing. Zuzana SALKOVÁ, CSc., e-mail: salkova@vup.sk

na obale nevyhnutné. Na kontrolu dodržiavania smernicou stanovených podmienok radiačného ošetrovania sú potrebné vhodné metódy pre autentifikáciu ožiarených potravín. Študujú sa preto špecifické chemické a fyzikálne zmeny spôsobené výlučne účinkom ionizujúceho žiarenia na produkt. Zmeny vhodné na detekciu ožiarených potravín sa skúmajú fyzikálnymi, chemickými a biologickými metódami [3]. Významnou zložkou korenín je škrob. Degradácia škrobu vplyvom ionizujúceho žiarenia spôsobuje zmeny viskozity v ožiarenom korení [4]. Ionizujúce žiarenie, v závislosti od veľkosti dávky žiarenia, spôsobí pokles polymerizácie, čo môže ovplyvniť viskozitu produktu. V literatúre sú publikované experimentálne poznatky o zmenách viskozity radiačne ošetrovaného čierneho a bieleho korenia [5-8], nového korenia a škorice [9]. Výsledky uvedených prác poukazujú na to, že meranie zmien viskozity je vhodnou metódou na detekciu radiačného ošetrovania niektorých korenín.

V tejto práci sa študovali zmeny viskozity čierneho korenia radiačne ošetrovaného dávkami od 2,5 kGy do 10 kGy a 30 kGy. Z hľadiska kvality sa analyzoval obsah piperínu vrátane piperínových izomérov v čiernom korení ošetrovanom rôznymi dávkami žiarenia.

Materiál a metódy

Čierne korenie pôvodom z Vietnamu sa získalo od fy Mäspoma, Dvory nad Žitavou. Doviezlo sa vo forme vytriedených zrníek od 3 mm vyššie a mernej hmotnosti 550 g.l⁻¹. Vzorky pomletého korenia o hmotnosti 75 g sa zabalili do polyetylénového vrečka so suchým zipsom a do papierového vrečka tak, aby sa simulovalo originálne balenie pre trh. Čierne korenie obsahovalo (89,45 ± 0,00) % sušiny a (41,41 ± 0,22) % škrobu.

Radiačné ošetrovanie

Za účelom mikrobiálnej dekontaminácie sa vzorky korenia radiačne ošetrili gama žiarením z Co-60 na ožarovacom zariadení komerčnej firmy Artim (Praha, Česká republika) dávkami 2,5 kGy, 5 kGy, 7,5 kGy, 10 kGy a 30 kGy pri dávkovej rýchlosti 2 kGy.h⁻¹. Vzorky korenia sa skladovali na suchom a tmavom mieste pri izbovej teplote (20–25 °C).

Viskozita

Viskozita ožiarených vzoriek mletého čierneho korenia preosiateho cez sito 0,5 mm sa merala podľa FORMANEKA a kol. [8]. Pripravila sa

10% (w/v) suspenzia korenia vo vode, ktorá sa homogenizovala na dispergačnom zariadení Ultra Turrax T-25 (IKA Werke, Staufen, Nemecko) 30 s pri rýchlosti 20 500 ot./min. Hodnota pH sa upravila na 12,5 s 33% NaOH. Suspenzia korenia sa varila dvoma spôsobmi: priamo na variči pri 100 °C a v temperovanom vodnom kúpeli pri 94 °C 30 min. Vzorky sa chladili vo vodnom kúpeli (25 °C) 60 min. Viskozita suspenzie sa merala pri 25 °C \pm 1 °C na rotačnom viskozimetri Rheotest 2 (VEB MLW Prüfgeräte-Werk, Medingen, Nemecko) v koaxiálnom cylindrovom meracom zariadení S1. Nádobka sa naplnila 25 ml zrôsolovatej suspenzie a meralo sa šmykové napätie pri stúpajúcom rýchlostnom gradiente od 9 s⁻¹ do 1312 s⁻¹. Stanovenie sa vykonalo triplicitne.

Škrob

Obsah škrobu sa stanovil podľa STN 57 0157 [10] po hydrolyze vzorky korenia kyselinou chlorovodíkovou 1 mol.l⁻¹ varom 2,5 hodiny vo vriacom vodnom kúpeli a po rozložení na glukózu, ktorej obsah sa stanovil po pridaní Luff-Schoorlovho činidla a oxidácii monosacharidov. Nezreagovaná mednatá soľ sa stanovila jodometricky. Stanovený obsah glukózy sa prepočítal na škrob vynásobením koeficientom 0,9.

Piperín

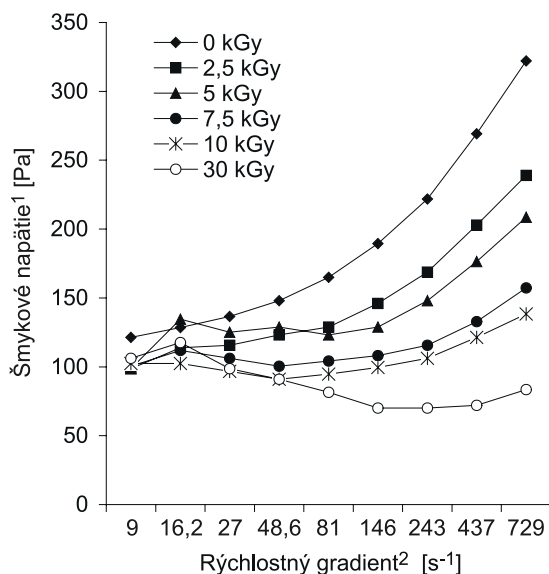
Piperín, vrátane izomérov piperínu, sa analyzovali spektrofotometrickou metódou AOAC [11]. Piperín sa vyextrahoval do dichlóretánu a merala sa maximálna absorbancia extraktu v UV oblasti v rozsahu 342 nm až 345 nm na spektrofotometri Specord M40 (Carl Zeiss, Jena, Nemecko). Na základe regresných koeficientov z kalibračnej čiary štandardu piperínu a zistenej maximálnej absorbancie sa vypočítal jeho obsah. Regresná rovnica piperínu je $y = 77,806x - 0,0151$, korelačný koeficient $R^2 = 0,99$.

Štandard piperínu 98 % a dichlóretán 99 % dodala firma Merck (Darmstadt, Nemecko).

Výsledky a diskusia

Šmykové napätie, viskozita

Zmeny viskozity suspenzie radiačne ošetrovaného a neošetrovaného čierneho korenia sa sledovali po ožiarení po 3, 6 a 12 mesiacoch skladovania. Obr. 1 ukazuje, že šmykové napätie malo stúpajúci trend. Výrazné rozdiely medzi jednotlivými dávkami žiarenia sa zistili až pri rýchlostnom gradiente 145,8 s⁻¹



OBR. 1. Šmykové napätie rôsolovitej suspenzie ožiareného čierneho korenia, ohrev pri 100 °C.

FIG. 1. Shear-stress of gelatinized irradiated black pepper suspension, heated at 100 °C.
1 - shear stress, 2 - velocity gradient.

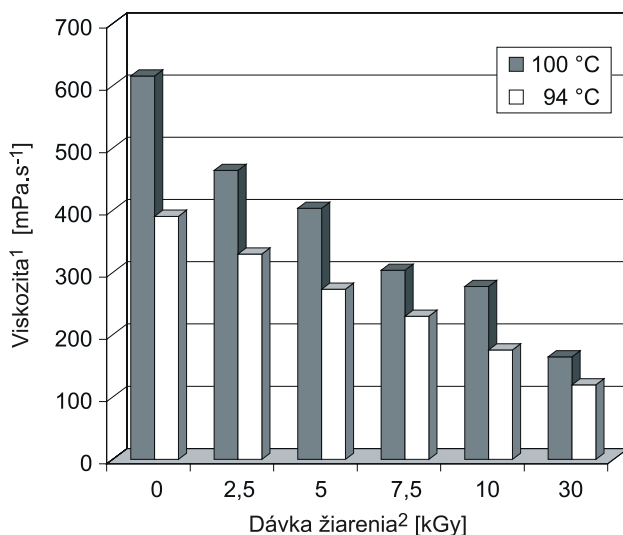
TAB. 1. Šmykové napätie [Pa] rôsolovitej suspenzie ožiareného čierneho korenia pri rýchlostnom gradiente 437,4 s⁻¹ ohrievanej na rôznu teplotu.

TAB. 1. Shear-stress values [Pa] of gelatinized irradiated black pepper suspension at the velocity gradient of 437.4 s⁻¹ heated at different temperatures.

Ohrev suspenzie ¹	Dávka žiarenia ² [kGy]					
	0	2,5	5	7,5	10	30
100 °C	269,1	202,9	176,4	132,7	121,4	72,0
94 °C	170,7	144,1	119,5	100,4	76,8	52,0

1 - heating of the suspension, 2 - irradiation dose.

a vyššom. Tokové krivky (obr. 1) suspenzie ožiareného korenia, ohrievaného pri 100 °C klesali so stúpajúcou dávkou žiarenia. Šmykové napätie suspenzie ožiareného korenia ohrievaného pri 94 °C vo vodnom kúpeli (tab. 1) malo podobný priebeh ako pri ohreve na variči pri 100 °C, avšak namerané hodnoty boli podstatne nižšie. Z obr. 2 vidieť, že viskozita klesala úmerne so stúpajúcou dávkou žiarenia. Výrazný pokles viskozity oproti neožiarené-



OBR. 2. Viskozita [mPa.s⁻¹] rôsolovitej suspenzie ožiareného čierneho korenia pri rýchlostnom gradiente 437,4 s⁻¹, ohrev pri 100 °C a 94 °C.

FIG. 2. Viscosity [mPa.s⁻¹] of the gelatinized irradiated black pepper suspension at the velocity gradient of 437.4 s⁻¹, heated at 100 °C and 94 °C.

1 - viscosity, 2 - irradiation dose.

mu koreniu nastal už pri dávke 2,5 kGy, najmä pri ohreve korenia pri 100 °C. Viskozita vzoriek korenia ohrievaných pri 94 °C vo vodnom kúpeli (obr. 2) bola nižšia a klesanie v závislosti od dávky žiarenia bolo miernejšie. Radiačné ošetrovanie korenia najvyššou povolenou dávkou 10 kGy spôsobilo pokles viskozity o viac ako 50 % v porovnaní s kontrolnou vzorkou pri oboch teplotách ohrevu (tab. 1) a rýchlostnom gradiente 437,4 s⁻¹. Nami získané poznatky o účinku ionizujúceho žiarenia na viskozitu sa zhodujú s výsledkami zistenými autormi: HAYASHIHO [6] v čiernom a bielom korení rôzneho pôvodu, FORMANEKA a kol. [8] v čiernom korení, BARABÁSSYHO a kol. [9] v novom korení a škorici.

Pri testovaní štatistickej významnosti (hodnota F) priemerných hodnôt viskozity pri danom rýchlostnom gradiente (s⁻¹) a dávke žiarenia v porovnaní s priemernou hodnotou viskozity neožiareného korenia sa zistilo, že rozdiely pri hladine významnosti α 0,05 sú štatisticky významné (tab. 2). Hodnoty F sa určili Lordovým testom pomocou programu ANOVA (Unistat, Londýn, Veľká Británia).

TAB. 2 Viskozita [mPa.s⁻¹] rôsolovitej suspenzie ožiareného čierneho korenia pri rôznom rýchlostnom gradiente [s⁻¹].TAB. 2 Viscosity [mPa.s⁻¹] of the gelatinized irradiated black pepper suspension at various velocity gradients [s⁻¹].

Rýchlostný gradient ¹ [s ⁻¹]	Dávka žiarenia ² [kGy]						
	0	2,5	5	7,5	10	30	
145,8	1300,86	1001,66	884,59	741,49	682,95	481,31	65,33
243	913,20	694,66	608,80	476,11	437,09	288,79	102,94
437,4	615,74	463,97	403,27	303,53	277,52	164,77	117,69
729	442,29	327,81	286,19	215,94	189,92	114,47	110,19

F - štatistická významnosť, F(krit.) = 3,10, n = 3.

F - statistical significance, F(crit.) = 3.10, n = 3. 1 - velocity gradient, 2 - irradiation dose.

Vplyv skladovania

Vzhľadom na skutočnosť, že balené mleté čierne korenie má dobu spotreby 1 rok od dátumu výroby, viskozita sa stanovovala aj počas skladovania po 3, 6 a 12 mesiacoch. Hodnoty viskozity zistené pri rýchlostnom gradiente 437,4 s⁻¹ a rôznych dávkach žiarenia sú v tab. 3. Z výsledkov je zrejmé, že hodnoty viskozity sa po 3 a 6 mesiacoch v ožiarených vzorkách korenia nemenili. Poklesli až po 12 mesiacoch skladovania, najmä v korení ožiarenom dávkami 10 kGy a 30 kGy. Podobné výsledky zistili aj BARABÁSSY a kol. [9], ktorí sledovali zmeny viskozity ožiarenej škorice a ožiareného nového korenia dávkami do 16 kGy po 14 dňoch a 60 dňoch skladovania.

TAB. 3. Viskozita [mPa.s⁻¹] rôsolovitej suspenzie radiačne ošetrovaného čierneho korenia pri rýchlostnom gradiente 437,4 s⁻¹, ohrev pri 100 °C.TAB. 3. Viscosity [mPa.s⁻¹] of gelatinized irradiated black pepper suspension at the velocity gradient of 437.4 s⁻¹, heated at 100 °C.

Čas [mesiac] ¹	Dávka žiarenia ² [kGy]					
	0	2,5	5	7,5	10	30
0	615,3	463,9	403,3	303,5	277,5	164,7
3	576,7	472,2	407,2	342,1	303,1	186,0
6	581,1	407,5	407,5	320,8	307,8	192,9
12	589,7	–	355,6	276,7	206,0	117,1

1 - time [month], 2 - irradiation dose.

Škrob

Viskozita v koreninách súvisí s obsahom škrobu. Pri teplote vyššej ako 65 °C škrobové zrná napučávajú, rozrušujú sa a vzniká viskózný roztok [12]. Podľa literárnych poznatkov [5, 13, 14] ionizujúce žiarenie spôsobuje depolymerizáciu škrobu, výsledkom čoho je pokles viskozity ožiareného produktu. Obsah škrobu zistený v radiačne ošetrovanom čiernom korení je uvedený v tab. 4. Z výsledkov je zrejmé, že pri dávkach žiarenia do 10 kGy sa množstvo škrobu nezmenilo, pokleslo o 2 % až pri dávke 30 kGy. Rovnako po 8 mesiacoch skladovania množstvo škrobu v korení zostalo nezmenené a postradiačný efekt sa nezaznamenal. Podobne HAYASHI a kol. [6] nezistili zmenu množstva škrobu v radiačne ošetrovanom bielom a čiernom korení dávkami do 15 kGy. Podľa RAFFI a kol. [13] a FARKAS a kol. [5] radiačne indukovaný rozklad škrobu stúpa s klesajúcou hodnotou aktivity vody (a_w) produktu, predovšetkým pri dávkach žiarenia vyšších ako 10 kGy.

TAB. 4. Obsah škrobu [%] radiačne ošetrovaného čierneho korenia.

TAB. 4. Starch content [%] of irradiated black pepper.

Čas [mesiac] ¹	Dávka žiarenia ² [kGy]					
	0	2,5	5	7,5	10	30
0	41,41 ± 0,22	41,02 ± 0,89	41,26 ± 0,16	40,44 ± 0,00	40,18 ± 0,08	39,09 ± 0,42
8	40,90 ± 0,57	–	40,54 ± 0,00	–	40,37 ± 0,28	38,75 ± 0,00

1 - time [month], 2 - irradiation dose.

Piperín

Kvalita čierneho korenia závisí od prítomnosti a množstva piperínu a silíc. Piperín, príbuzný piperanín a acylpiperidíny, neprchavé s vodnou parou, dodávajú koreniu štiplavosť a pôsobia antimikrobiálne, majú tiež insekticídne a antioxidačné vlastnosti. Piperín je veľmi stály v nepoškodených zrnkách korenia. V mletom korení je piperín a jeho deriváty stály počas skladovania bez prístupu svetla, ale na vzduchu ľahko oxiduje [15]. Obsah piperínu a piperínových derivátov sa stanovil v čiernom korení po ožiarení, a po 3 a 7 mesiacoch skladovania. Získané výsledky sú uvedené v tab. 5 a dokumentujú, že ich obsah sa nezmenil ani pri relatívne vysokých dávkach gama žiarenia 20 kGy a 30 kGy, ani po ožiarení, ani počas skladovania.

TAB. 5. Obsah piperínu [%] radiačne ošetrovaného a skladovaného čierneho korenia.

TAB. 5. Piperine content [%] of irradiated and stored black pepper.

Čas [mesiac] ¹	Dávka žiarenia ² [kGy]					
	0	5	7,5	10	20	30
0	7,89	7,90	8,18	8,22	8,10	8,24
3	7,90	7,89	8,35	8,43	8,40	8,39
7	8,03	8,15	8,39	8,17	8,06	8,12

1 - time [month], 2 - irradiation dose.

Záver

Radiačné ošetrovanie je vysoko účinný spôsob na zníženie, prípadne elimináciu mikroorganizmov, ktorými je korenie kontaminované. Za účelom kontroly kvality a detekcie radiačného ošetrovania sa sledovali zmeny viskozity, obsahu škrobu a piperínu ožiareného čierneho korenia dávkami 0 kGy; 2,5 kGy; 5 kGy; 7,5 kGy; 10 kGy a 30 kGy. Viskozita vodnej suspenzie korenia klesala so stúpajúcou dávkou žiarenia už od 2,5 kGy pri ohreve pri 100 °C aj 94 °C. Výrazne nižšia viskozita v ožiarenom korení oproti neožiarenému bola aj po 3, 6 a 12 mesiacoch skladovania. Obsah škrobu ožiareného čierneho korenia dávkami do 10 kGy sa nezmenil ani po 8 mesiacoch skladovania. Mierny pokles škrobu nastal v korení ožiarenom dávkou 30 kGy. Gama žiarenie nemalo vplyv na obsah piperínu a jeho derivátov v radiačne ošetrovanom korení dávkami do 30 kGy. Výsledky dokumentujú, že stanovenie viskozity je vhodnou metódou na detekciu radiačne ošetrovaného čierneho korenia už od dávky 2,5 kGy.

Literatúra

1. Directive 1999/3/EC of the European Parliament and of the Council of 22 February 1999 on the establishment of a Community list of foods and food ingredients treated with ionising radiation. Official Journal of the European Communities, L 66, 13. 3. 1999, s. 24-25.
2. Wholesomeness of irradiated food. Report of a Joint FAO/IAEA/WHO Expert Committee. WHO Technical Report Series 659. Ženeva : World Health Organization, 1981. 34 s. ISBN 9241206594
3. HAIRE, D. L. - GUOMAN, CH. - JANZEN, E. G. - FRASER, L. - LYNCH, J. A.: Identification of irradiated foodstuffs: a review of the recent literature. Food Research International, 30, 1997, s. 249-264.

4. FARKAS, J. - SHARIF, M. M. - KONCZ, A.: Detection of some irradiated spices on the basis of radiation induced damage of starch. *Radiation Physics Chemistry*, 36, 1990, s. 621-627.
5. FARKAS, J. - SHARIF, M. M. - BARABÁSSY, S.: Analytical studies into radiation-induced starch damage in black and white peppers. *Acta Alimentaria*, 19, 1990, s. 273-279.
6. HAYASHI, T. - TODORIKI, S. - KOHYAMA, K.: Irradiation effects on pepper starch viscosity. *Journal of Food Science*, 59, 1994, s. 118-120.
7. YI, S. D. - YANG, J. S. - SONG, K. B. - CHANG, K. S. - OH, M. J.: Rheological examination of white pepper slurries to determine prior treatment of pepper with gamma-irradiation. *Journal of Food Science*, 66, 2001, s. 257-260.
8. FORMANEK, Z. - BARABÁSSY, S. - RAFFI, J. - CHABANE, S. - MOLINA, C. - STOCKER, P. - DEYRIS, V.: Identification of irradiation in coded black pepper samples by different physical methods. *Acta Alimentaria*, 28, 1999, s. 103-109.
9. BARABÁSSY, S. - FORMANEK, Z. - KONCZ, A.: Detection of irradiation treatment of cinnamon and allspice using physical methods (viscosimetry, DSC, NIR). *Acta Alimentaria*, 24, 1995, s. 55-67.
10. STN 57 0157. Stanovenie obsahu škrobu. 1987.
11. Piperine in pepper preparations. Spectrophotometric method. AOAC Official Method 987.07. In: *AOAC Official Methods of Analysis*. Arlington : AOAC International, 1990, s. 102-103.
12. TREGUBOV, N. N. - ŽAROVA, J. J. - ŽUŠMAN, A. J. - SIDOROVA, J. K. - STUDNICKÝ, J. - ZAJAC, P. - HLADÍK, J.: *Technológia škrobu a výrobkov zo škrobu*. Bratislava : Alfa, 1986. 487 s.
13. RAFFI, B. - DAUBERTE, B. - DURBAL, M. - POLLIN, C.: Gamma radiolysis of starches derived from different foodstuffs. *Starch/Stärke*, 33, 1981, s. 301-306.
14. KOKSEL, H. - CELIK, S. - TUNCER, T.: Effects of gamma irradiation on durum wheats and spaghetti quality. *Cereal Chemistry*, 73, 1996, s. 506-509.
15. VELÍŠEK, J.: *Chémie potravin* 1. 1. vyd. Tábor : OSSIS, 1999. 352 s.

Do redakcie došlo 17. 2. 2005.

Effect of gamma radiation on changes in black pepper

SALKOVÁ, Z. - SÁDECKÁ, J. - JURÁŠOVÁ, L. - KOVÁČ, M.:
Bull. potrav. Výsk., 44, 2005, p. 101-109.

SUMMARY. Effects of gamma radiation (0; 2.5; 5; 7.5; 10 and 30 kGy) on changes in the viscosity, starch and piperine content of ground black pepper, originated in Vietnam, were investigated. Viscosity decreased with increasing the irradiation dose and significantly decreased already at a dose of 2.5 kGy. At a dose of 10 kGy, viscosity decreased by 50 % compared to the non-irradiated pepper sample. A decrease in viscosity values for the irradiated pepper was detected also after 12 month of storage. A lower content of starch was detected only in a sample irradiated by a dose of 30 kGy. Gamma irradiation has had no effect on the piperine content of pepper. The results show, that the viscometric method is suitable for the identification of irradiated black pepper.

KEYWORDS: gamma irradiation; black pepper; viscosity; starch; piperine