

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ПИЩЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГОЕМКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.В. КУЛИКОВСКИЙ^{1*}, Н.Л. ВОСТРИКОВА¹, В.С. БОЛДЫРЕВ², Г.Н. ФАДЕЕВ²,
А.Н. ИВАНКИН², В.А. БЕЛЯКОВ²

¹ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН,

²МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва

Методом хромато-масс-спектрометрии изучены некоторые аспекты образования и трансформации органических веществ в пищевых системах на основе сырья животного происхождения, протекающих под воздействием радиационного облучения с дозой 1–6 кГр. В качестве объектов исследования использовали модельные смеси животного сырья и пищевой продукции на его основе. Исследования показали, что применяемое радиационное γ -облучение, позволяющее увеличивать сроки хранения, приводит к изменениям химического состава важнейших компонентов, способствуя радиационно-химическому превращению химических веществ. Показано, что в облученных образцах происходила миграция двойных химических связей непредельных жирных кислот, наблюдалось образование некоторого количества изомеров жирных кислот типа 12-метилтридеcanoата, 11-тетрадеcanoата, констатировалось образование отсутствовавших в начальных образцах производных акролеина, антрацена. В продуктах облучения наблюдались другие ароматические соединения, которые отсутствовали в необлученном сырье. Установлено, что даже при низких дозах облучения 1 кГр в облученной продукции осуществлялась трансформация природных аминокислот, в частности, увеличивалось содержание оксипролина, росла массовая доля свободных аминокислот с уровня 0,05–0,2 до 0,3–0,7%. Сделан вывод о том, что применяемое для микробиологического обеззараживания пищевых систем радиационное облучение приводит к изменениям химического состава продуктов, которые могут влиять как на вкусо-ароматические характеристики, так и на безопасность пищевой продукции в целом.

Ключевые слова: радиационное облучение, химический состав продукции пищевого назначения.

Введение

Развитие технических устройств, обеспечивающих возможность применения энергофизического воздействия на используемые человеком материалы, позволяет сегодня осуществлять физико-химические превращения с достаточно высокой эффективностью. Применяют кавитацию, СВЧ, акустическое воздействие [2, 13]. Наиболее значимым с точки зрения скорости достижения конечного результата является радиационное облучение, которое сегодня применяется в химии, биотехнологии, медицине и пищевой индустрии [3, 23].

Относительно доступными источниками ионизирующей радиации являются, прежде всего, γ -облучение

с помощью радиоактивного изотопа ^{60}Co с энергией 1,3 МэВ, а также облучение рентгеновскими лучами на установках с энергией 5 МэВ и воздействие потоком электронов на электронных ускорителях с энергией порядка 10 МэВ [4, 12, 17].

Быстрота достижения конечного эффекта обуславливает непрекращающиеся попытки использовать радиационное облучение в индустрии пищевых систем [23].

Применение радиации обусловлено, в первую очередь, тем, что облучение пищевого сырья и продукции на его основе обеспечивает уничтожение микроорганизмов, оказывая псевдостерилизующий эффект. Это увеличивает сроки хранения облученной продукции. Однако радиация обладает отрицательным свойством воздействовать на сырье и продукты, вызывая химические превращения по механизму радиолитиза [4, 14, 20, 22].

Многочисленными исследованиями показано, что радиация вызывает радиолитиз природных компонентов, которые могут использоваться в пищевой индустрии [3, 20, 22].

© 2018 г. Куликовский А.В., Вострикова Н.Л., Болдырев В.С., Фадеев Г.Н., Иванкин А.Н., Беляков В.А.

* **Автор для переписки:**

Куликовский Андрей Владимирович

канд. тех. наук, доцент, ведущий научный сотрудник ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН

E-mail: kulikovsky87@gmail.com

Опасность результатов облучения обуславливает наличие строгого законодательного контроля процесса. Применительно к пищевым системам существуют нормативные документы, регламентирующие применение радиации. В Европейском союзе требования безопасности радиационно обработанных пищевых продуктов изложены в Стандарте 106-1983, Rev.1-2003 и Директиве Европейского совета и парламента 1999/2/ЕС от 22.02.1999. По данным МАГАТЭ, в 69 странах действует разрешение на облучение более чем 80 видов пищевой продукции. В 40 странах, в первую очередь, в Китае и США проводится облучение пищевой продукции на постоянной основе [1, 9, 16].

В Советском Союзе с 1964–1967 гг. было разрешено ограниченное применение радиационного облучения. Действующие до настоящего времени нормы допускают подавление развития микроорганизмов для удлинения срока хранения полуфабрикатов, в частности, на основе мясного сырья с мощностью дозы 6–8 кГр.

Исследование результатов воздействия различных доз облучения показывает, что летальные дозы гамма-облучения для разных микроорганизмов различаются существенно. Так, летальная доза в кГр при комнатной температуре составляет: для *Salmonella typhimurium* – 3, *E. coli*, *Str. faecalis*, *Shig. dysenteriae* – 6, *Mycobac. tuberculosis* – 10, *Sarcina lutea*, *Bac. pumilus* (споры) – 17, *Bac. subtilis* (споры), *Clostr. sporogenes* (споры), *Aspergillus niveus* – 20, *Clostr. botulinum* – 90 [3, 6, 8, 15]. То есть, для полного гарантированного обеззараживания продукции необходимы достаточно высокие дозы радиационного облучения.

Высокие дозы облучения приводят к образованию новых компонентов в облучаемых объектах [7, 18]. Так, в частности, из-за высокого содержания жиров в облученных дозой до 10 кГр продуктах часто обнаруживается 2-алкилциклобутанон – вещество, которое является продуктом радиохимической трансформации липидных компонентов. Это вещество изначально не содержится в сырье и может использоваться в качестве маркера сильного облучения пищевой продукции [9, 21].

Несмотря на многочисленные исследования, посвященные радиационно-химическому воздействию, информация о систематической взаимосвязи мощностей доз облучения и компонентного состава пищевых систем, в особенности на основе животной ткани, в литературе практически отсутствует. Результаты такого воздействия могут сказываться отрицательно на качестве получаемой пищевой продукции. В связи с тем, что в подавляющем большинстве имеющихся сегодня продуктов содержится значительное количество липидных компонентов,

представляло интерес оценить основные изменения компонентного состава, происходящие при облучении на химическом уровне.

Цель настоящей работы – изучить изменения химических веществ в сырье и продукции пищевого назначения под воздействием радиационного облучения.

Материалы и методы

В качестве объектов исследований использовали сырье на основе животной ткани из длиннейших мышц *m. longissimus dorsi*, взятое из говядины и свинины, в смеси (25:75) с массовой долей жира 21,5%, белка 20,3%, а также выработанные из этого сырья по промышленной технологии вареные колбасные изделия – колбаса молочная. Использованная рецептура колбасного изделия включала в себя, кг: говядина – 0,5; свинина – 1,5; молоко коровье – 0,2; хлорид натрия – 0,1; сахароза – 0,15; яйцо – 0,1.

Облучение проводили на установке РХМ-у20 с источником γ -излучения ^{60}Co без применения нагревания.

Основные физико-химические показатели определяли по стандартным методикам, применяемым в анализе пищевых систем [10].

Наличие основных химических веществ в облученной продукции изучали методом хроматомасс-спектрометрии. Для этого навеску 1 г образца обрабатывали в течение 8 ч смесью 12 мл хлороформа с 10 мл метанола в присутствии 1%-ного раствора KCl для растворения химических компонентов, экстракт фильтровали через бумагу. 1 мл экстракта, содержащего около 0,1 г сухого остатка, смешивали с 5 мл 15%-ного раствора ацетилхлорида в метаноле, выдерживали в течение 2 ч при 100 °С в герметично запаиванной стеклянной ампуле в атмосфере Ar и нейтрализовали добавлением насыщенного раствора KOH в CH_3OH до pH раствора 5,0–6,0. К смеси добавляли 3 мл насыщенного водного раствора NaCl и 6 мл гексана, оставляли на 30 мин и отбирали для анализа 0,5 мл из прозрачного гексанового слоя, содержащего метилированные и неметилированные формы анализируемых веществ. Условия хроматографирования на капиллярной колонке HP-5MS: газ-носитель – He, скорость потока – 1 мл/мин, температура инжектора в режиме без деления потока – 250 °С, начальная температура термостата колонки – 100 °С в течение 2 мин, программируемый нагрев – от 100 до 290 °С со скоростью 20 °С/мин, изотерма – при температуре 290 °С до 25 мин, время анализа компонентов – 25 мин, объем автоматически вводимой пробы – 1 мкл. Параметры идентификации: температура источников ионов – 230 °С, температура квадруполя –

150 °С, энергия электронов — 70 эВ, детектирование в режиме сканирования полного масс-спектра — в диапазоне масс 33–1050 а.е.м. Для расчета содержания веществ использовали автоматическую базу поиска и идентификации данных хромато-масс-спектрометрии NIST08 MS Library с вероятностью соотношения пиков более 65%. Результаты определения обрабатывали с использованием методов математической статистики.

Обсуждение

В таблице 1 представлены данные по изменению ключевых физико-химических показателей изучаемых объектов. В данной таблице содержатся основные показатели, применяемые в анализе продукции на базе животного сырья.

Выбранный диапазон облучения 1–6 кГр главным образом обеспечивает определенный уровень антимикробной обработки и поэтому представляет практический интерес.

Уровень приведенных в таблице 1 величин примерно соответствует обычно наблюдаемым значениям параметров при рутинном анализе образцов различного происхождения, не подвергавшихся облучению. То есть, по представленным данным, можно заключить, что облученная продукция в принципе мало отличается от продукции необлученной. Однако используемые показатели являются интегральными и не могут полностью подтверждать идентичность необлученной и гамма-облученной продукции.

Наблюдаемая тенденция к незначительному изменению пероксидного числа, азота свободных аминок групп и содержания летучих жирных кислот может свидетельствовать о происходящих радиохимических превращениях.

Представляло интерес, используя возможности современной хромато-масс-спектрометрии, оценить реальные изменения в составе главных компонентов, идентифицированных в изучаемых продуктах.

Таблица 1

Изменение основных физико-химических показателей мяса и мясных продуктов, подвергнутых γ -облучению (n=5)

Наименование продукта	Доза облучения, кГр	pH	Влага, %	Кислотное число, мг КОН/г	Пероксидное число, ммоль акт. O ₂ /кг жира	Содержание летучих жирных кислот, мг КОН/25 г	Азот свободных аминок групп (аминоаммиачный азот), мг/100 г
Сырье на основе смеси животной ткани	0	6,12	75,92	1,03	1,86	1,22	16,2
	3	6,11	75,69	1,34	1,05	1,68	15,9
	6	6,11	75,55	1,41	1,13	1,89	15,7
Продукт (колбасное изделие)	0	6,74	68,29	1,23	3,03	32,24	32,3
	1	6,73	68,41	1,31	2,86	37,55	25,6
	2	6,75	68,30	1,42	3,24	36,24	26,3
	6	6,75	68,31	1,49	2,97	38,78	24,1

В таблице 2 приведены данные о содержании некоторых жирных кислот и родственных химических соединений в необлученной и облученной продукции, которые удавалось наблюдать в хромато-масс-спектрометрическом анализе.

В таблице 2 жирные кислоты и их алкилзамещенные производные указаны как метиловые эфиры жирных кислот в виде суммы свободных и связанных в жире жирных кислот, поскольку в методике анализа применяли метилирование для надежной хроматографической идентификации в режиме газовой хроматографии. В нативном сырье эти вещества содержатся преимущественно в виде свободных жирных кислот или в виде остатков жирных кислот.

В таблице 2 указаны только основные липидные компоненты. В перечне веществ, идентифицированных в составе облученных образцов с дозой 1–6 кГр, было обнаружено более 250 дополнительных органических соединений, в том числе аминов, амидов, кетонов, гетероциклов и других веществ, с суммарным уровнем их содержания от 0,02 до 0,5% в пересчете на жир.

Подавляющее большинство этих веществ не обнаруживалось в исходном сырье. Их общее количество составляло более 18% для образца, облученного дозой 1 кГр, и более 34% для образца, подвергнувшегося облучению с дозой 6 кГр.

Таблица 2

Содержание некоторых веществ в необработанном и радиационно облученном мясном сыре (n=3)

RT*, мин	Наименование	CAS#**	Содержание в об- лученном образце, г/100 г жира			Вероятность масс- спектро- метрической идентифика- ции, %
			0 кГр	1 кГр	6 кГр	
4,854	1,1-диметоксидодекан	001599-47-9	0	0,01	0,09	76
6,784	Метилдеканоат	000111-11-5	0,01	0,04	0,04	68
8,196	4,5-дифенил-1Н-1,2,3-триазол	005533-73-3	0	0,15	0,2	65
8,922	Метилдеканоат	000110-42-9	0,08	0,17	0,26	98
9,612	1,1-диметоксигептан	010032-05-0	0	0,07	0,05	67
10,494	Метил-6,6-диметоксиоктаноат	065157-89-3	0	0,05	0,06	65
10,702	Метилдодеcanoат	000111-82-0	0,11	0,34	0,32	97
11,408	1-антрацен-9-ил-2-(4-диметиламинофенил)этилен	060949-20-4	0	0,1	0,06	65
11,989	Метил-12-метилтридеcanoат	1000336-46-9	0	0,02	0,04	96
12,113	Метил-11-тетрадеcanoат	1000130-82-8	0	0,02	0,02	75
12,181	Метилмиристолеат	056219-06-8	0,13	0,62	0,59	99
12,291	Метилтетрадеcanoат	000124-10-7	4,03	4,24	4,65	98
12,720	Метил-13-тетрадеcanoат	1000336-31-4	0,06	0,08	0,13	99
14,163	Метил-14-метилгексадеcanoат	002490-49-5	0,44	0,47	0,46	97
14,163	Метил-15-метилгексадеcanoат	1000336-34-2	0,46	0,43	0,44	94
14,334	Метил-гептадеcanoат	001731-92-6	1,69	1,65	1,58	99
14,853	Метил-9-октадеcanoат	001937-62-8	31,92	30,87	30,11	98
15,019	Метил-6-октадеcanoат	052355-31-4	3,24	3,32	3,06	65
16,011	Метил-11-эйкозаноат	1000333-63-8	3,66	3,59	3,67	99
16,539	1,1-доксид-3-(гексагидро-1Н-азепин-1-ил)-1,2-бензизотиазол	309735-29-3	0	0,04	0,17	65
16,882	Метил-7,10,13,16-докозатетраеноат	1000333-54-8	0,21	0,25	0,31	96
17,203	Метилдокозаноат	000929-77-1	0,11	0,1	0,19	99
18,428	Метилтетракозаноат	002442-49-1	0,09	0,1	0,03	98
22,726	Холестерин	000057-88-5	0,37	0,35	0,34	95

Примечание: * — характеристическое время выхода пик вещества на хроматограмме в ходе анализа; ** — численный идентификатор химических соединений по Международной номенклатуре

Основные вещества, обнаруженные в исходном сыре (наименования приводятся по Международной номенклатуре IUPAC), мг/кг: 2-methylthieno[2',3':3,4]benzo[2,1-d]thiazol-5-ol 0.16, 5-acetamido-4,7-dioxo-4,7-dihydrobenzofurazan 0.06, nonanal dimethyl acetal 0.02, decanoic acid, methyl ester 0.14, 1,2,3,4-tetrahydro-6-phenoxy-carbazol-1-one 0.03, dodecanoic acid, methyl ester 0.19, 6,8-dimethyl-2-(3-nitrobenzylideno)-thiazolo[3,2-a]benzimidazol-3(2H)-one 0.03, 8,8-dimethoxy-2-octanol 0.03, 2-(4-aminophenyl)-4,6-diphenylpyrimidine 0.04, 2,5-dihydroxyacetophenone, bis(ter-t-butyl)dimethylsilyl ether 0.04, methyl-12-methyl-tridecanoate 0.02, 3-[8-cyclohexyloctyl]-1,4-dimethoxynaphthalene 0.16, methyl myristoleate 0.23, methyl tetradecanoate 3.61, 7-(4-methyl-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl)-3-phenyl-2H-1-benzopyran-2-one 0.20, methyl 13-methyltetradecanoate 0.06, 12-methyl-tetradecanoic acid, methyl ester 0.09, cis-5-dodecenoic acid, methyl ester 0.03, pentadecanoic acid, methyl ester 0.28, pentadecanoic acid, 14-methyl-tetradecanoic acid, methyl

ester 0.10, 7,10-hexadecadienoic acid, methyl ester 0.02, 9-hexadecenoic acid, methyl ester, 6.13, hexadecanoic acid, methyl ester 24.20, 1,1-dimethoxy-dodecane 0.12, methyl-15-methylhexadecanoate 0.26, cis-10-heptadecenoic acid, methyl ester 1.03, heptadecanoic acid, methyl ester 1.26, methyl-6,9,12-octadecatrienoate 0,06, 9-octadecenoic acid, methyl ester, 33.96, 6-octadecenoic acid, methyl ester 3.94, octadecanoic acid, methyl ester 14.73, methyl-9-cis,11-trans-octadecadienoate 0.38, nonanal dimethyl acetal 0.18, methyl-10-trans,12-cis-octadecadienoate 0.19, cis-10-nonadecenoic acid, methyl ester 0.40, nonadecanoic acid, methyl ester 0.13, methoxy-methyl ester 0,10, 2-oxo-3-[3-trifluoromethylbenzoyl]propanoic acid 0.19, 5,8,11,14-icosatetraenoic acid, methyl ester 0.77, methyl-8,11,14-icosatrienoate 0.51, cis-11-icosenoic acid, methyl ester 3.54, icosanoic acid, methyl ester 0.81, 6-octadecenoic acid, methyl ester 0.29, methyl (11R,12R,13S)-(Z)-12,13-epoxy-11-methoxy-9-octadecenoate 0.05, ether, 1-hexadecenyl methyl 0.08, heneicosanoic acid, methyl ester 0.04, m-menth-6-ene, (R)-(+)-Z-4-nonadecen-1-

ol acetate 0.02, 9,10-dimethoxy-hexadecanoic acid, methyl ester 0.02, methyl-6,9,12,15,18-heneicosapentaenoate 0.03, cis-7,10,13,16-docosatetraenoic acid, methyl ester 0.26, cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid, methyl ester 0.11, 13-docosenoic acid, methyl ester 0.07, docosanoic acid, methyl ester 0.06, tetracosanoic acid, methyl ester 0.04, cholesterol 0.34.

Перечень основных веществ, идентифицированных в этом же образце, облученном дозой 6 кГр, включал в себя следующие вещества (мг/кг): hexanal dimethyl acetal 0.09; 1,1-dimethoxyheptane 0.02; octanoic acid, methyl ester 0.02; 1,1-dimethoxydodecane 0.09; 2-phenyl-8H-thieno(2,3-b)indole 0.02; 4,5-diphenyl-1H-1,2,3-triazole 0.20; corydaldine 0.21; nonanal dimethyl acetal 0.13; decanoic acid, methyl ester 0.26; decanal dimethyl acetal 0.09; 1-methoxyheptane 0.05; oxoprophines 0.08; 6,6-dimethoxy-octanoic acid, methyl ester 0.06; 2-(3,5-diphenyl-pyrazol-1-yl)-benzothiazole 0.02; dodecanoic acid, methyl ester 0.32; 6,8-dimethyl-2-(3-nitrobenzylideno)-thiazolo[3,2-a]benzimidazol-3(2H)-one, 0.10; 3-methyl-hepta-1,6-dien-3-ol 0.24; 1-anthracen-9-yl)-2-(4-dimethylaminophenyl)ethene 0.06; colchicine 0.02; methyl-12-methyltridecanoate 0.04; 1,1-dimethoxy-octadecan 0.09; methyl-Z-11-tetradecenoate 0.02; 5-[3,4-dimethylanilido]-7-[3,4-dimethylanilino]-5H-8-quinolone 0.14; methyl myristoleate 0.59; methyl tetradecanoate 4.65; methyl-13-methyltetradecanoate 0.13; methyl-15-methyltetradecanoate 0.18; 7-hexadecenoic acid, methyl ester 0.04; pentadecanoic acid, methyl ester 0.44; 14-methylpentadecanoic acid, methyl ester 0.23; 9-hexadecenoic acid, methyl ester 7.54; hexadecanoic acid, methyl ester 22.27; 9-охо-nonanoic acid, methyl ester 0.07; 1-hexadecenyl 0.15; methyl-15-methylhexadecanoate 0.29; 14-methylhexadecanoic acid, methyl ester 0.46; cis-10-heptadecenoic acid, methyl ester 1.30; heptadecanoic acid, methyl ester 1.58; 10,13-octadecadienoic acid, methyl ester 30.10; 9-octadecenoic acid, methyl ester 3.06; octadecanoic acid, methyl ester 9.98; 14-methylpentadecanoic acid, methyl ester 2.16; methyl-10-trans,12-cis-octadecadienoate 0.85; n-propyl-9,12-octadecadienoate 0.29; methyl-10-trans,12-cis-octadecadienoate 0.22; cis-10-nonadecenoic acid, methyl ester 0.21; methyl-9,10-methylene-octadecanoate 0.31; nonadecanoic acid, methyl ester 0.18; methyl-9-cis,11-trans-octadecadienoate 0.14; 2-methoxydecanoic acid 0.08; 5,8,11,14-eicosatetraenoic acid, methyl ester 0.70; methyl 8,11,14-eicosatrienoate 0.66; cis-11-eicosenoic acid, methyl ester 3.67; methyl-18-methylnonadecanoate 0.88; 14-octadecenoic acid, methyl ester 0.18; 2-n-butylacrolein 0.14; 4-Acetyl-cyclohexanone 0.27; dihydrotestosterone 0.12; 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-1,2-benzisothiazole,

1,1-dioxide 0.17; 11,13-eicosadienoic acid, methyl ester 0.05; heneicosanoic acid, methyl ester 0.12; 10,12-hexadecadien-1-ol acetate 0.10; 6-hydroxy-2-pyrazinecarboxylic acid, methyl ester 0.23; cis-7,10,13,16-docosatetraenoic acid, methyl ester 0.31; cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid, methyl ester 0.17; methacrylic acid, heptadecyl ester 0.13; mesityl oxide semicarbazone 0.13; 13-docosenoic acid, methyl ester 0.35; docosanoic acid, methyl ester 0.19; methyl(11R,12R,13S)-12,13-эпоху-11-метоху-9-октадеценоате 0.30; 3,5-dimethyl-1-[4-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl]-1H-pyrazole 0.20; 15-tetracosenoic acid, methyl ester 0.04; tetracosanoic acid, methyl ester 0.03; cholesterol 0.34.

Из представленных данных видно, что главная доля липидных компонентов, преимущественно жирных кислот, которых, как известно, в жировой части объектов природного происхождения достаточно много, сохранилась в облученном материале в неизменном виде. Однако в облученных образцах наблюдались определенные, достаточно значимые изменения в составе и строении составляющих компонентов. Так, встречалась миграция двойных химических связей в некоторых непредельных жирных кислотах, то есть происходило достоверное изменение жирнокислотного состава [19], выявлялось образование отсутствовавших в начальных образцах производных акролеина, антрацена и других довольно небезопасных для человека химических веществ.

В продуктах облучения отмечались различные ароматические соединения, которые отсутствовали в необлученном сырье и которые, как известно, могут вызывать неприятные и даже опасные для человека последствия при их потреблении с продуктами питания.

Также в облученных продуктах встречалось образование некоторого количества изомеров жирных кислот, например, 12-метилтридеcanoата, 11-тетрадеценоата и др., которые, как правило, полностью отсутствуют в сырье животного происхождения или их количество в начале естественного биосинтеза жирных кислот незначительно, как, например, 13-тетрадеценоат.

Полученные данные указывают на возможное развитие процессов конформационных превращений жирных кислот, результаты которого наблюдались даже при низких дозах облучения в 1 кГр.

Во всех пищевых системах, в том числе на основе животной ткани, важнейшим компонентом являются белки и составляющие их природные L-аминокислоты, которые образуют гликопротеиновые макрокомплексы. Массовая доля белковых веществ в зависимости от объекта обычно составляет 10–20%. В таблице 3 представлены данные аминокислотного состава исследованных объектов.

В результате облучения полный суммарный аминокислотный состав, на первый взгляд, изменился мало, однако содержание некоторых аминокислот, устанавливаемое в стандартном аминокислотном анализе [10], уменьшилось. Изменились в худшую сторону также важные для приготовления пищевых белковых систем соотношения N/E и MET/ИЛЕ, что позволяет утверж-

дать, что радиационная обработка образцов на основе животного сырья с дозами облучения до 6 кГр приводит к изменению аминокислотного состава. В таблице 3 для сравнения приведен аминокислотный анализ эталонного белка — альбумина. Видно, что аминокислотный состав облученного образца отличается от эталона больше, чем в случае необлученного образца.

Таблица 3

Аминокислотный состав облученного и необлученного сырья, г/100 г белка

Аминокислота	Белок с максимально сбалансированным составом аминокислот (яичный альбумин)	Исходный образец на основе животного сырья	Образец, облученный дозой 6 кГр
Незаменимые (N), в т.ч.	53,9	48,61	41,62
ИЛЕ	6,9	4,66	4,93
ЛЕЙ	8,2	8,41	8,11
ЛИЗ	7,6	10,3	6,23
МЕТ	4,8	3,21	2,66
ЦИС	1,9	1,12	1,03
ФЕН	4,8	4,62	4,55
ТИР	5,8	3,77	3,78
ТРЕ	7,0	5,81	4,92
ТРП	2,0	1,24	0,87
ВАЛ	4,9	5,47	4,56
Заменимые (E), в т.ч.	54,7	46,15	44,14
АЛА	6,7	3,41	3,63
АРГ	5,7	7,32	7,80
АСП	9,3	7,75	7,45
ГАМК	0,01	0,01	0
ГИС	2,4	3,32	2,11
ГЛИ	3,1	3,26	2,24
ГЛУ	16,5	15,9	16,4
ПРО	5,1	3,17	2,92
СЕР	5,9	2,02	1,59
N/E	0,98	1,05	0,93
MET/ИЛЕ	0,70	0,68	0,54
Массовая доля белка в природном образце, %	12,5	17,8	17,6

Известно, что под воздействием высокоэнергетических факторов в сочетании с наличием кислорода ряд аминокислот претерпевает определенные превращения. Так, цистеин дает соединения с сульфоновыми и дисульфидными S-S-связями, метионин легко подвергается дальнейшему окислению, гистидин образует 2-оксо-гистидин, пролин и аргинин образуют окси-производные, триптофан дает 6-нитротриптофан. Практически все аминокислоты способны образовывать N, S, O-замещенные производные [5].

Уменьшение массовой доли отдельных аминокислот, представленное в таблице 2, свидетельствует о том,

что происходящие под воздействием радиационного облучения изменения аминокислот белков при облучении до 6 кГр приводят и к соответствующему изменению белкового статуса пищевого продукта

Необходимо отметить, что сравнение необлученного образца с облученным показало, что содержание оксипролина, оцениваемое стандартным методом [10], во всех облученных образцах с дозой от 1 до 6 кГр возрастало с 0,05 до 0,6% от массы образца. То есть, процесс радиолитического разложения животной ткани приводил к кратному возрастанию содержания пролина, трансформированного в

оксипролин. Пероксидное число также увеличивалось с 1,1 до 2,35 ммоль акт. O_2 /кг жира. Следует также подчеркнуть, что массовая доля свободных аминокислот от обычного естественного уровня в 0,05–0,2% возрастала до 0,3–0,7%, что указывает на развитие гидролитических процессов в облученных образцах [11].

Наши исследования последних лет показывают, что вкусо-ароматические характеристики пищевых продуктов определяются синергетическим эффектом наличия сотен органических веществ с массовой долей их содержания значительно менее 0,001% [7, 11, 19]. И этот уровень контаминации химическими веществами фактически оказывается затронутым радиационным гамма-облучением.

Таким образом, обычно применяемый уровень облучения продукции на основе животного сырья дозами более 1 кГр приводит к достаточно существенному изменению химического состава продукта.

Заключение

Проведенный методом хромато-масс-спектрометрии анализ изменений в химическом составе продукции пищевого назначения позволил выявить факт изменения компонентного состава пищевых матриц в результате их обеззараживающего гамма-облучения. Исследования показали, что применяемое радиационное γ -облучение животного сырья и пищевых продуктов на его основе, дающее возможность увеличивать сроки хранения сырья и продукции, приводит к изменениям химического состава важнейших веществ, способствуя радиационно-химическому превращению компонентов.

Дальнейшие исследования опасности или безопасности такой продукции должны обязательно проводиться для получения достоверных данных о полезности и полной безопасности облученной пищевой продукции. Очевидно, что пищевая продукция с искусственно измененным под радиационным облучением химическим составом не может быть признана благоприятной.

Литература

1. Безопасность и пищевая ценность облученной пищи. — М.: Медицина, 1995. — 211 с.
2. Болдырев В.С., Ермолаева В.И., Синкевич В.В., Фадеев Г.Н. Дестабилизация соединения хелатной структуры поливинилпирролидон-иода в поле низкочастотных воздействий // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. — 2017. — № 4. — С. 90–99. doi: 10.18698/1812-3368-2017-4-90-99.

3. Гельфанд С.Ю., Петров А.Н., Филиппович В.П., Проккопенко А.В., Завьялов М.А. Современные аспекты радиационной обработки пищевых продуктов // Хранение и переработка сельхозсырья. — 2013. — № 2. — С. 25–31.
4. Горбунова Н.А. Перспективы применения технологии ионизирующего облучения мяса и мясных продуктов // Мясная индустрия. — 2016. — № 9. — С. 21–23.
5. Гринштейн Дж., Виниц М. Химия аминокислот и пептидов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1965. — 826 с.
6. Дроздова Н.А., Дыдыкин А.С., Горбунова Н.А., Семенова А.А. Применение ионизирующего и неионизирующего излучения в пищевой промышленности // Все о мясе. — 2017. — № 1. — С. 16–19.
7. Иванкин А.Н., Вострикова Н.Л., Куликовский А.В., Становова И.А., Курзова А.А., Фадеев Г.Н., Болдырев В.С. Радиационная обработка пищевых продуктов на основе мясного сырья // Мясная индустрия. — 2017. — № 11. — С. 26–29.
8. Исамов Н.Н., Санжарова Н.И., Кобялко В.О., Козьмин Г.В., Павлов А.Н., Губарева О.С., Полякова И.В., Урсу Н.В., Алешкина Е.Н. Применение радиационных технологий для обеспечения безопасности продуктов животного происхождения // Все о мясе. — 2017. — № 1. — С. 11–15.
9. Куликовский А.В., Вострикова Н.Л., Горбунова Н.А., Иванкин А.Н. Идентификация накопления химических маркеров облучения в биоматрицах при ионизирующей обработке мясного сырья // Все о мясе. — 2017. — № 1. — С. 21–25.
10. Лисицын А.Б., Иванкин А.Н., Неклюдов А.Д. Методы практической биотехнологии. — М.: Изд-во ВНИИМП, 2002. — 402 с.
11. Неклюдов А.Д., Бердугина А.В., Иванкин А.Н., Карпо Б.С. Кинетические характеристики ферментативного гидролиза сложных белково-минеральных субстратов // Прикладная биохимия и микробиология. — 2002. — Т. 38. — № 4. — С. 328–335.
12. Петриченко Л.К., Васильева А.Г. Влияние ионизирующих излучений на продукты питания // Известия вузов. Пищевая технология. — 2004. — № 1. — С. 95–98.
13. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. Биологически активные клатраты амилоидин и амилопектоидин в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады Академии наук. — 2012. — Т. 446. — № 4. — С. 466–470.
14. Ahn D.U., Lee E.J., Feng X., Zhang W., Lee J.H., Jo S., Nam R. Mechanisms of volatile production from sulfur-containing amino acids by irradiation // Radiation Physics and Chemistry. — 2016. — Vol. 119(1). — P. 80–84. doi: 10.1016/j.radphyschem.2015.09.009.
15. Chouliara I., Samelis J., Kakouri A., Badeka A., Savvaidis I.N., Riganakos K., Kontominas M.G. Effect of irradiation of frozen meat/fat trimmings on microbiological and physi-

- cochemical quality attributes of dry fermented sausages // *Meat Science*. — 2006. — Vol. 74(10). — P. 303–311. doi: 10.1016/j.meatsci.2006.03.021.
16. Directive 1999/2/EC of the European Parliament and of the Council on the approximation of the laws of Member States concerning foods and food ingredients treated with ionising radiation. OJ L 66, 13.3.1999.
 17. *El-Desouky W., Mahmoud A.H., Abbas M.M.* Antioxidant potential and hypolipidemic effect of whey protein against gamma irradiation induced damages in rats // *Applied Radiation and Isotopes*. — 2017. — Vol. 129(1). — P. 103–107. doi: 10.1016/j.apradiso.2017.07.058.
 18. *Hartwig A., Pelzer A., Burnouf D., Titeca H., Delincee H., Briviba K., Soika C., Hodapp C., Raul F., Miesch M., Werner D., Horvatovich P., Marchioni E.* Toxicological potential of 2-alkylcyclobutanones — specific radiolytic products in irradiated fat-containing food — in bacteria and human cell lines // *Food and Chemical Toxicology*. — 2007. — Vol. 45(12). — P. 2581–2591. doi: doi.org/10.1016/j.fct.2007.05.033.
 19. *Ivankin A.N., Oliferenko G.L., Kulikovskii A.V., Chernuha I.M., Semenova A.A., Spiridonov K.I., Nasonova V.V.* Determination of unsaturated fatty acids with a migrating double bond in complex biological matrices by gas chromatography with flame ionization and mass spectrometry detection // *Journal of Analytical Chemistry*. — 2016. — Vol. 71(11). — P. 1131–1137. doi: 10.1134/S1061934816110046.
 20. *Lee J.Y., Cho S.B., Kim Y.Y., Ohh S.J.* Effect of gamma irradiation and autoclaving on sterilization and amino acids digestibility of diets for specific pathogen free mini-pigs containing either soybean meal or whey protein // *Livestock Science*. — 2012. — Vol. 149(1–2). — P. 201–207. doi: 10.1016/j.livsci.2012.07.010.
 21. *Zanardi E., Caligiani A., Palla L., Mariani M., Ghidini S., Di Ciccio P.A., Palla G., Ianieri A.* Metabolic profiling by ¹H NMR of ground beef irradiated at different irradiation doses // *Meat Science*. — 2015. — Vol. 103(5). — P. 83–89. doi: 10.1016/j.meatsci.2015.01.005.
 22. *Zhang H., Wang W., Wang H., Ye Q.* Effect of e-beam irradiation and microwave heating on the fatty acid composition and volatile compound profile of grass carp surimi // *Radiation Physics and Chemistry*. — 2017. — Vol. 130(2). — P. 436–441. doi: 10.1016/j.radphyschem.2016.10.007.
 23. *Zhao L., Zhang Y., Pan Z., Venkitasamy C., Zhang L., Xiong W., Guo S., Xia H., Liu W.* Effect of electron beam irradiation on quality and protein nutrition values of spicy yak jerky // *LWT — Food Science and Technology*. — 2018. — Vol. 87(1). — P. 1–7. doi: 10.1016/j.lwt.2017.08.062.

PHYSICO-CHEMICAL TRANSFORMATION OF THE COMPONENT COMPOSITION OF FOOD PRODUCTS UNDER THE INFLUENCE OF HIGH-ENERGY RADIATION

A.V. KULIKOVSKII¹, N.L. VOSTRIKOVA¹, V.S. BOLDYREV², G.N. FADEEV²,
A.N. IVANKIN², V.A. BELYAKOV²

¹*V.M. Gorbatov Federal Scientific Center of Food Systems,*
²*Bauman Moscow State Technical University, Moscow*

Some aspects of the formation and transformation of organic substances in food systems based on raw materials of animal origin under the influence of radiation exposure with a dose of 1–6 kGy have been studied by chromatographic mass spectrometry. Modeling mixtures of animal raw materials and food products based on it were used as objects of research. Studies have shown that the applied γ -irradiation, which allows increasing the shelf life, leads to changes in the chemical composition of the most important components, contributing to the radiation-chemical transformation of chemicals. It was shown that the migration of double chemical bonds of unsaturated fatty acids took place in the irradiated samples, formation of some of the isomers of fatty acids, such as 12-methyltridecanoate, 11-tetradecenoate, formation of derivatives of acrolein and anthracene was absent in the initial samples. In the irradiation products, other aromatic compounds were observed, which were absent in the unirradiated raw material. It was shown that even with low irradiation doses of 1 kGy, the transformation of natural amino acids occurred in the irradiated products, in particular, the content of hydroxyproline increased, the mass fraction of free amino acids increased from 0.05–0.2% to 0.3–0.7%. It was concluded that γ -irradiation used for microbiological disinfection of food systems leads to changes in the chemical composition of products, which can affect both the flavor and aroma characteristics and the safety of food products in general.

Keywords: radiation exposure, chemical composition of food products.