

ЕВРОПЕЙСКИЙ КОНГРЕСС РАБОТНИКОВ  
И И МЯСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

th EUROPEAN CONGRESS  
OF MEAT RESEARCH INSTITUTES

ter EUROPÄISCHER KONGREGß  
DER FLEISCHFORSCHUNGSINSTITUTE

ème CONGRES EUROPEEN  
DES INSTITUTS DE RECHERCHES  
SUR LES VIANDES

W.W. Palmin

DIE VERÄNDERUNG DER EIGENSCHAFTEN  
VON STICKSTOFFVERBINDUNGEN BEI  
 $\gamma$ -BESTRAHLUNG VON RINDFLEISCH

174

.N

19

МОСКВА 1962г.

DIE VERÄNDERUNG DER EIGENSCHAFTEN VON STICKSTOFFVERBINDUNGEN  
BEI  $\gamma$ -BESTRAHLUNG VON RINDFLEISCH

Doz., Kand.Chem.Wiss. W.W.Palmin

Das Moskauer Technologische Institut  
der Fleisch- und Milchwirtschaft. UdSSR

Die Bestrahlung von Fleisch mit hohen  $\gamma$ -Strahlendosen wird von der Veränderung einiger stickstoffhaltigen Extraktivstoffe, wie Glutathion, Aminosäuren, Kreatin sowie Eiweißstoffe, begleitet. Diese Veränderungen bedingen in hohem Maße unerwünschte organoleptische Eigenschaften beim bestrahlten Rindfleisch. Es wurde gezeigt, dass die Umwandlung von Myosin und Glutathion während der Bestrahlung von Fleischbeschaffenheit sowie von Bestrahlungsbedingungen abhängt (1-3). In der vorliegenden Arbeit wird über einige Umwandlungen von Glutathion (4), freien Aminosäuren (5) und wasserlöslichen Eiweißstoffen infolge der Fleischbestrahlung (4) berichtet.

Das zerkleinerte Rindfleisch wurde in luftdichten Dosen mit  $^{60}\text{Co}$  (von  $0,7 \cdot 10^6$  bis  $5 \cdot 10^6$  r.) bestrahlt. Die Versuchsmethodik wurde früher (1-3) veröffentlicht.

Die Veränderung von Glutathion. Mit Steigerung der Bestrahlungsdosis ab  $0,7 \cdot 10^6$  r. nimmt in Gegenwart von Luft die Menge von reduziertem Glutathion ab (Abb 1). Eine besonders intensive Glutathionsdestruktion erfolgt im Dosenbereich

177-

von  $1,5 \cdot 10^6$  bis  $3,0 \cdot 10^6$  r. Bei Muskelgewebebestrahlung wird das Glutathion in Gegenwart von Luft aktiver als unter Vakuum zerstört (Tab.1). Bei diesen Versuchen wurden einige Dosen voll mit Fleisch aufgefüllt, wobei die Luft im wesentlichen verdrängt wurde. Nach Grant (8) wurde das in den Kapillarräumen von zerkleinertem Fleisch verbliebene Luftsauerstoff unter Einwirkung von Fleischpigmenten und hauptsächlich von Succindehydrogenase (8) absorbiert. Die anderen Dosen wurden mit Fleisch nur halbgefüllt.

Tabelle 1.

Die Veränderung des Glutathionsgehaltes (in mg%) im Muskelgewebe von Luftanwesenheit abhängig. Die Dosisleistung beträgt 60 r./sek.

Versuchsnummer	Auffüllung der Dosen mit Fleisch	Bestrahlungsdosis			
		0	$1,5 \cdot 10^6$ r.	$3,0 \cdot 10^6$ r.	$5,0 \cdot 10^6$ r.
4.	voll	38	38	17	-
	zur Hälfte	38	19	7	-
5.	voll	28	28	21	17
6.	voll	28	21	11	8
	zur Hälfte	28	7	4	4
7.	voll	27	18	11	7
	zur Hälfte	27	9	5	4

Wie in unseren früheren Versuchen mit Fleischbestrahlung unter Vakuum mit Dosen bis  $1,3 \cdot 10^6$  r. (3) ergab auch die Bestrahlung von Fleisch mit  $5 \cdot 10^6$  r., dass die Glutathionsdestruktion in Anwesenheit von Luft wesentlich zunimmt. Die

170

unter der Einwirkung von Strahlung auf Sauerstoff entstehende Produkte, die möglicherweise mit den Produkten der Wasserradiolyse rekombiniert werden, rufen eine zusätzliche Destruktion von Tripeptid hervor.

Zum Studium der Zerstörungsintensität von Glutathion von der Dosisleistung abhängig wurde ein Teil von Dosen mit Fleisch mit  $\gamma$ -Strahlen bei Dosisleistung 600 r./sek. behandelt, wobei die Dosis  $5 \cdot 10^6$  r. nach 3-stündlicher Exposition erreicht wurde. Ein anderer Teil von Dosen wurde bei Dosisleistung 60 r./sek. bestrahlt und die Dosis  $5 \cdot 10^6$  r. nach 23 Stunden erreicht.

Tabelle 2.

Der Glutathionsgehalt (in mg%) im Muskelgewebe nach der Bestrahlung bei verschiedenen Dosisleistungen

Versuchsnummer	Bestrahlungsdosis/Bestrahlungszeit		
	0 ; $5 \cdot 10^6$ r./3 St.	$5 \cdot 10^6$ r./23 St.	$5 \cdot 10^6$ r./23 St. <sup>x)</sup>
8	28	22	19
9	25	14	16

Aus der Tab. 2 ist ersichtlich, dass die Glutathionsdestruktion im Fleisch nach der Bestrahlung mit  $5 \cdot 10^6$  r. im Laufe von 3 und 23 Stunden annähernd gleich ist. Die Glutathionsdestruktion hängt also nicht von der Leistung der absorbierten Dosis, sondern von der Dosis der  $\gamma$ -Strahlung ab. Diese Ergebnisse zeugen auch davon, dass das in der Struktur

<sup>x)</sup> Die Dosen wurden mit Fleisch zur Hälfte aufgefüllt.

von chemischen Komponenten des abgekühlten Fleisches enthaltene Glutathion den autolytischen Umwandlungen während der Bestrahlung nicht unterliegt. Diese Umwandlungen würden eine zusätzliche Destruktion von Glutathion fördern. Wie auch in früheren Versuchen geht die Glutathionsdestruktion bei Fleischbestrahlung in Anwesenheit von Luft mehr intensiv vor sich.

Die Veränderung von Aminosäuren. Die Umwandlungen von freien Aminosäuren im Fleisch erfolgen während der Bestrahlung unter der Einwirkung von zwei Faktoren - der Bestrahlung, die von der unwesentlichen Destruktion einiger Aminosäuren begleitet wird, und der Autolyse, die die Aminosäurenfreisetzung aus Eiweißstrukturen bedingt (9). Während der darauffolgenden langfristigen Lagerung von bestrahltem Fleisch bei Temperaturen über  $0^{\circ}$  steigt der Gehalt an freien Aminosäuren unter dem Einfluss von Cathepsinen (10) an, was sich auf die organoleptische Beschaffenheit des Fleisches negativ auswirkt (11). Zender u. Mitarb. (12) schlagen vor, zur Hemmung der Autolyse die Adrenalisierung der Tiere vor der Schlachtung durchzuführen. Infolgedessen stellt sich im Fleisch nach der Schlachtung ein höheres pH ein, das die Cathepsinenaktivität hindert.

Wir (5) haben die Veränderung des Gehaltes an einigen freien Aminosäuren im Fleisch bei der Bestrahlung und darauffolgenden Lagerung untersucht. Dabei wurde auch parallel das Fleisch untersucht, bei dem zum Inhibieren der Proteolyse die Umgebungsaktivität künstlich verändert wurde.

Die Versuche ergaben, dass bei  $\gamma$ -Bestrahlung von Rind-

127

fleisch mit  $1,5 \cdot 10^6$  und  $3 \cdot 10^6$  r. der Cystingehalt (Abb. 2) sowie die Asparaginsäure-Konzentration bedeutend abnehmen. Der Gehalt an anderen untersuchten Aminosäuren steigt dabei an. Beim künstlich veränderten pH (7,2) vermindert sich die Destruktion von Asparaginsäure und Cystin, der Gehalt an Tyrosin bleibt unverändert und die Freisetzung der anderen Aminosäuren erfolgt ebenso wie im Ausgangsfleisch. Bei viermonatlicher Lagerung des mit  $1,5 \cdot 10^6$  r. bestrahlten Fleisches (Abb. 3) nimmt der Gehalt an allen freien Aminosäuren intensiv zu. Eine Ausnahme bietet dabei Cystin, dessen Gehalt nur unwesentlich ansteigt. Bei Lagerung des mit  $3 \cdot 10^6$  r. bestrahlten Fleisches nimmt der Aminosäuregehalt auch zu, aber weniger intensiv als in dem mit  $1,5 \cdot 10^6$  r. bestrahlten Fleisch. Die Ansammlung von  $\beta$ -Alanin der Asparaginsäure sowie Threonin und Cystin erfolgt viel langsamer. Darum ist anzunehmen, dass die Cathepsinenaktivität mit der Steigerung der Bestrahlungsdosis stärker gehemmt wird.

Bei Bestrahlung und Lagerung von Fleisch hört die Autolyse infolge der pH-Verschiebung nicht auf, aber ihr Charakter ändert sich bedeutend (Abb. 4). Die Freisetzung von Cystin erfolgt etwas schneller, während sich die von Threonin, Glycin, Serin sowie  $\beta$ -Alanin stark verlangsamt und die Abspaltung von Tyrosin besonders aktiv gehemmt wird. Eine bedeutende Herabsetzung der fermentativen Freisetzung von Oxyaminosäuren (Threonin, Serin, Tyrosin) ermöglicht die Annahme, dass bei der künstlichen pH-Erhöhung im Fleisch vor der Bestrahlung entweder die Destruktion einiger Cathepsine erfolgt oder die ungünstigen Bedingungen zur Entwicklung deren

Aktivität geschaffen werden.

Zur Zeit werden 4 Gruppen von Cathepsinen identifiziert. Die von uns nachgewiesene Inhibierung betrifft vor allem die Cathepsine, die eine hydrolytische Abspaltung von Oxyaminosäuren fördern. Die erhaltenen Resultate ergeben auch, dass die Bestimmung einer optischen Dichte (bei  $278 \text{ m}\mu$ ) von eiweißfreien Fleischextrakten (12) die Dynamik der Proteolyse nicht immer voll übergeben kann. Es ist anzunehmen (13), dass ein unerwünschter Geschmack bei bestrahltem, gelagertem Fleisch von der Tyrosin- und möglicherweise auch Tryptophanmenge abhängt. Darum wird ein selektives Blockieren von Fermentgruppen, die diese Säuren abspalten, Nutzen bringen.

Die Veränderung von wasserlöslichen Eiweissen. Bei der Elektrophorese bilden die Eiweißstoffe von Sarkoplasma im Ausgangsfleisch fünf Fraktionen. Aus der Abb. 5 sind Elektrophoregramme für die Sarkoplasmaeiweiße und entsprechende Kurven ersichtlich. Wie es die Kurve (Abb. 5 b, c) zeigt, verändert sich mit Erhöhung der Bestrahlungsdosis der Charakter der Trennung von Eiweißstoffen bei der Elektrophorese. Dabei werden einige Fraktionen von Eiweißstoffen weniger beweglich und die Trennung derselben - weniger deutlich. Bei der Dosis  $5 \cdot 10^6$  r. bleiben drei Gipfel (Abb. 5c): der I und V. sowie noch einer beim Aufeinanderlegen der Gipfel II, III und IV (der Gipfel von Myogen und Globulin X) entstehender. Drei Versuchsreihen ergaben ähnliche Resultate. Diese Veränderungen sind mit der Eiweißstoff-Denaturierung zu erklären, die infolge der Bestrahlung unter dem Einfluss von OH-Radikalen sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$  erfolgt und von der Aggregation (14) sowie von der

178  
Eiweißstoff-Destruktion (17, 18) begleitet wird. Wakabajaschi u.a. (15) bestrahlten Serumglobulin mit  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen bei Dosen  $1 \cdot 10^5$ ,  $10 \cdot 10^5$  und  $50 \cdot 10^5$  r. Mit Hilfe der Elektrophorese stellten sie fest, dass die Beweglichkeit von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Globulinen abnimmt. Mit Steigerung der Dosis nähern sich die Gipfel einander und fallen schliesslich zusammen, was der Meinung der Verfasser nach als Folge der Denaturierung zu werten ist. Über ähnliche Ergebnisse bei der  $\gamma$ -Bestrahlung von Serum mit  $1,5 \cdot 10^6$  r. berichtet auch Troizky (16).

Während der Bestrahlung von isolierten wasserlöslichen Fleischeiweißstoffen stellten Hedin u.a. (20) mit Hilfe der Elektrophorese fest, dass der Auszug von Ausgangsfleisch zwei Eiweissfraktionen enthält. Nach der Bestrahlung (5 Mrd) nimmt die Menge einer von Eiweissfraktionen zu, was der Meinung der Verfasser nach auf Kosten der anderen erfolgt. Die von den Verfassern nachgewiesene Trennung von Eiweissen nur zu zwei Fraktionen bei der Elektrophorese des wässrigen Auszugs ist offensichtlich mit einer recht dauernden Eiweissbehandlung während der Extrahierung (Dialyse, Verdampfen, Lyophilisation) und mit der dabei möglichen teilweisen Denaturierung derselben zu erklären (21).

#### ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Destruktion von reduziertem Glutathion im Fleisch während der Bestrahlung nimmt mit der Erhöhung der Bestrahlungsdosis zu und hängt von der Höhe der Bestrahlungsdosis und nicht von der Dosisleistung ab. In Anwesenheit von Luftsauer-



stoff geht die Glutathionszerstörung bedeutend aktiver, als in dessen Abwesenheit.

2. Die Intensität der Autolyse im bestrahlten Fleisch nimmt mit der Erhöhung der  $\gamma$ -Bestrahlungsdosis ab, was durch die steigende Inhibierung der Cathepsine bedingt wird.

3. Infolge der künstlichen Erhöhung von pH im Fleisch ändert sich bei dessen Bestrahlung und darauffolgenden Lagerung der Charakter der Autolyse. Es wird weniger Oxyaminosäuren aus Eiweißstrukturen freigesetzt, wobei die Intensität der Freisetzung anderer untersuchten Aminosäuren der im Ausgangsfleisch gleich bleibt.

4. Die Untersuchung der Autolyse im bestrahlten Ausgangsfleisch und im Fleisch mit dem veränderten pH-Wert ermöglicht die Annahme, dass man die Intensität der Proteolyse in eiweissfreien Fleischauszügen durch einen einzigen Wert der optischen Dichte (gemessen bei 278  $m\mu$ ) nicht immer charakterisieren kann.

5. Bei  $\gamma$ -Bestrahlung von Fleisch setzt sich die elektrophoretische Beweglichkeit von Sarkoplasmaeiweissen mit der Erhöhung der Bestrahlungsdosis (im Bereich von  $5 \cdot 10^6$  r.) allmählig herab. Statt fünf Eiweissfraktionen, die im gekühlten Fleisch nachgewiesen werden, enthält das bestrahlte Fleisch (Dosis  $5 \cdot 10^6$  r.) nur drei Fraktionen.

177

LITERATUR

1. Пальмин В.В., Алехина Л.Т., Радиобиология I, № 2, 206, 1961.
2. Пальмин В.В. У Международной биохим. конгр. Рефераты I, 1961.
3. Пальмин В.В., Алехина Л.Т. Изв. вуз. СССР. Пищевая технол. № 4, 75, 1961.
4. Пальмин В.В., Брегер А.Х. Изв. вуз. СССР. Пищевая технология (в печати).
5. Пальмин В.В., Неверович А. *Roznicki chemii i Technologii Zivnoszi* (в печати).
6. Алехина Л.Т., Журавская Н.К., Пальмин В.В. "Мясн. индустрия СССР", № 5, 54, 1959.
7. Пальмин В.В., Журавская Н.К., Алехина Л.Т. Изв. вуз. СССР, Пищевая технология, № 6, 91, 1959.
8. Grant N.H. *Food Res.*, 20, № 3, 250, 1955.
9. Фрумкин М.Л., Павлова Г.Л., Дозорец Д.П. Консерв. и овоще-суш. пром., № II, 14, 1961.
10. Doty D.M., Wachter J.P., *J. Agric. a. food chem.* 3, 61, 1955.
11. Drake M.P., Giffie J.W., Ryer R. III., Harriman H., *Science* 125, 23, 1957.
12. Zender R., Raduco-Thomas C., Lataste-Dorolle C., Busset R., Meyer H.M., Mouton R.F., *Food Res.*, 24, 453, 1959.
13. West R.G., Pearson A.M., McArdle F.Y., *J. food sci.*, 26, № 1, 79, 1961.
14. Павловская Т.В., Масынский А.Г. Биохимия, 22, № 2, 262, 1957.
15. Wakabajaschi M., Kawamura F., Okidate J. *Jap. J. Physiol.* 5, 382, 1956.
16. Троицкий В.Л., Туманин М.А., Першина З.Г. и др. Труды второй Международной конф. по мирн. исп. атом. энергии, т. 5, 329, М., 1959.
17. Tsien B.S., Johnson B.C., *J. Nutrition* 69, 45, 1959.

18. Johnson B.C., Metta V.C., Tsien N., Sec. Unit. Nat. Conf. Uses. Atom. Ener., Jenev 1958.
19. Masao Fnjimaco, Arakawa N., Ogawa G., J.food sci., 26, №1, 178, 1961.
20. Hedin P.A., Kurtz G.W., Koch R.B., Food Res., 25, 389, 1960; 26, 112, 1961; 26, 212, 1961.
21. Иванов И.И., Кадыков В.В., Юрьев В.А. Бюллет. эксперим. биолог. и мед. № 7, 46, 1959.

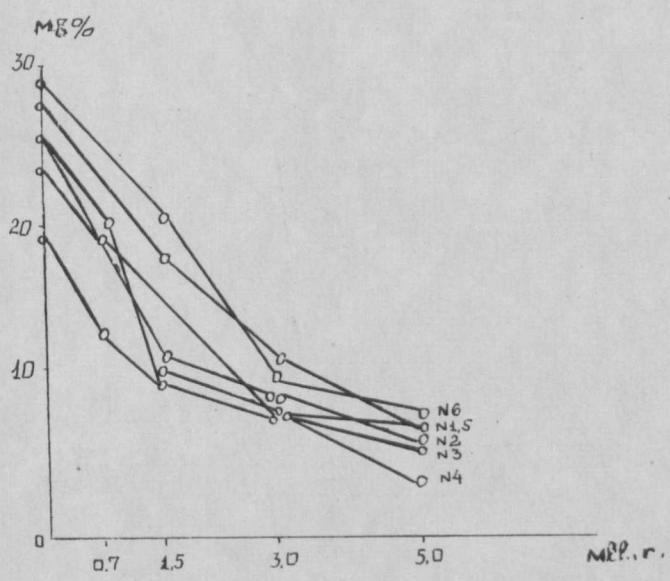


Abb. 1. Die Veränderung des Gehaltes an reduziertem Glutathion bei  $\gamma$ -Bestrahlung des Fleisches.

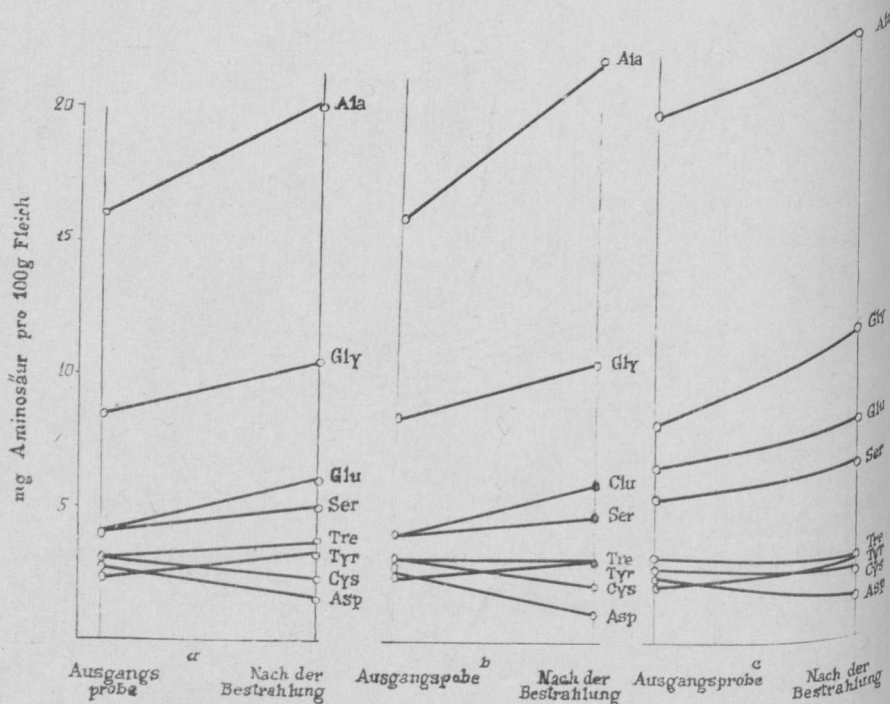


Abb. 2. Die Veränderung des Aminosäuregehaltes bei  $\gamma$ -Bestrahlung von Fleisch: a - der pH-Wert beträgt 5,6, und die Bestrahlungsdosis -  $1,5 \cdot 10^6$  r.; b - der pH-Wert beträgt 5,6, und die Bestrahlungsdosis -  $3 \cdot 10^6$  r.; c - der pH-Wert beträgt 7,2, und die Bestrahlungsdosis -  $3 \cdot 10^6$  r.

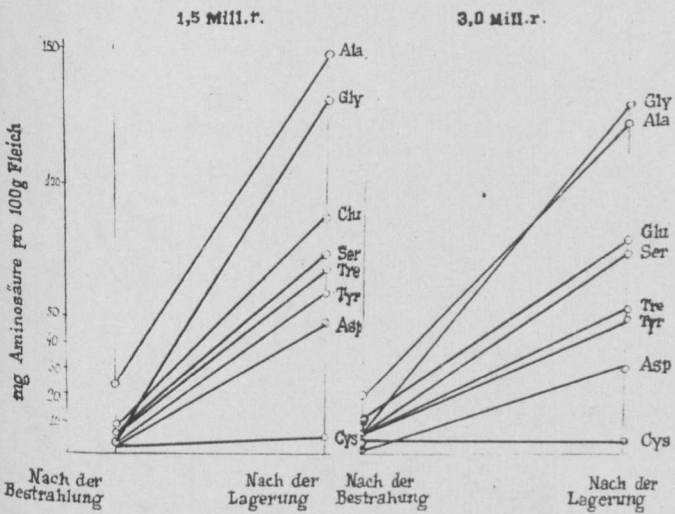


Abb. 3. Die Veränderung des Aminosäuregehaltes von bestrahltem Fleisch (pH 5,6) während viermonatlicher Lagerung bei Temperatur 20°C.

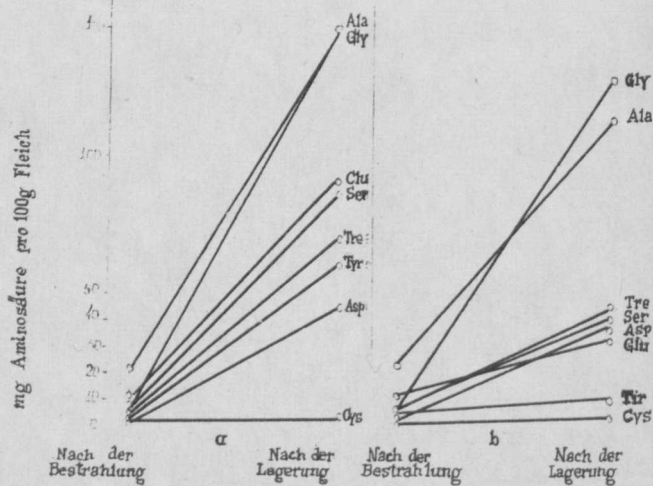


Abb. 4. Die Veränderung des Aminosäuregehaltes von dem mit  $3 \cdot 10^6$  r. bestrahlten Fleisch während viermonatlicher Lagerung bei Temperatur  $20^\circ\text{C}$ : a - der pH-Wert beträgt 5,6; b - der pH-Wert beträgt 7,2.

182

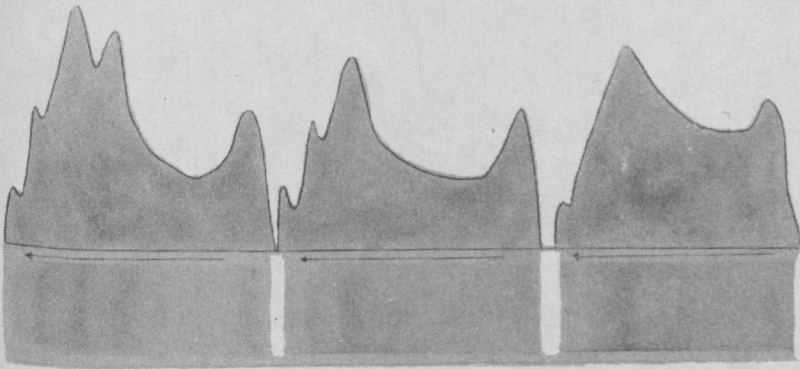


Abb. 5. Das Elektrophoreogramm für die Eiweißstoffe von Sarkoplasmaauszug des abgekühlten Rindfleisches: a - das Ausgangsfleisch; b - das mit  $1,5 \cdot 10^6$  r. bestrahlte Fleisch; c - das mit  $3 \cdot 10^6$  r. bestrahlte Fleisch.



