Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 85 (1994)

Heft: 6

Artikel: Nachweis einer Strahlenbehandlung von Beeren = Identification of irradiated berries

Autor: Gemperle, Claudius / Zehnder, Hans-Jürg

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982784

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **85**, 751–758 (1994)
Eingegangen 22. Juli 1994. Angenommen 24. August 1994

Nachweis einer Strahlenbehandlung von Beeren

Identification of Irradiated Berries

Key words: Berries, Food irradiation, Shelf life, Radicals, ESR-spectroscopy

Claudius Gemperle
Kantonales Laboratorium Aargau, Aarau

Hans-Jürg Zehnder
Eidg. Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil

Einleitung

Bei der Strahlenbehandlung von Lebensmitteln entstehen freie Radikale. Diese sind äusserst reaktionsfähig. Vor allem mit dem in Lebensmitteln vorhandenen Wasser reagieren die Radikale sehr schnell und sind daher meist nur sehr kurzlebig. In trockenen Lebensmitteln und trockenen Teilen derselben (Knochen, Schalen, Samen, verholzte Stiele usw.) bleiben sie aber über längere Zeit erhalten. Mit Hilfe der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) gelingt es, die Existenz dieser Radikale und damit eine vorangegangene Strahlenbehandlung nachzuweisen. Dieses Verfahren zur Erkennung bestrahlter Lebensmittel ist aber nur dort anwendbar, wo es über die gesamte kommerziell interessante Lagerzeit des betreffenden Lebensmittels gelingt, auftretende ESR-Signale aus bestrahlten von jenen aus unbestrahlten Lebensmitteln klar zu unterscheiden.

Die Messung von ESR-Signalen von Knochen, Schalen oder Gräten von Geflügel, Säugetieren, Meeresfrüchten und Fischen oder von Samen, Schalen oder anderen trockenen Teilen von Früchten und Nüssen zur Feststellung einer erfolgten Strahlenbehandlung hat sich bereits als Methode etabliert und soll in der Schweiz als provisorische Methode ins Lebensmittelbuch aufgenommen werden (1, 2).

Beeren, z. B. Erdbeeren, werden bestrahlt, um ihre Haltbarkeit zu verbessern. Durch diese Behandlung werden Mikroorganismen abgetötet – vor allem Schimmelpilze und Hefen –, welche zum Verderb von Früchten oder von Produkten, die diese Früchte enthalten, führen. Dazu sind Strahlendosen zwischen 1 und 3 kGy notwendig (3). Eine Strahlenbehandlung von Erdbeeren ist in Argentinien, Chile, England, Frankreich, Israel, Südafrika, Syrien, Thailand, Russland und den USA

ohne Einschränkung zugelassen (4). Nach Artikel 11b der zurzeit noch geltenden eidgenössischen Lebensmittelverordnung von 1936 bzw. in Artikel 14 der zurzeit in Vernehmlassung stehenden neuen Lebensmittelverordnung ist die Bestrahlung von Lebensmitteln nicht ohne die Bewilligung des Bundesamtes für Gesundheitswesen (BAG) erlaubt (5, 6). Das BAG hat bisher jedoch noch keine solche Bewilligung erteilt. Die Gefahr, dass Beeren in der Schweiz bestrahlt werden, ist gering. Es ist jedoch durchaus vorstellbar, dass bestrahlte Beeren aus dem Ausland importiert werden. Der Handel mit oder die Verwendung von solchen Beeren ist verboten. Der Erlass eines Verbotes ist jedoch nur vernünftig, wenn es auch kontrolliert werden kann.

Im Beerenfleisch sind die durch eine Strahlenbehandlung induzierten Radikale wegen des hohen Wassergehaltes nicht stabil. Beeren besitzen jedoch trockene Samen, in denen entstandene Radikale eine lange Lebensdauer aufweisen. Die Samen befinden sich entweder im Beereninnern (z. B. bei Himbeeren, Brombeeren, Heidelbeeren, Traubenbeeren) oder sie sitzen auf der Aussenhaut der Beeren (Erdbeeren). Diese Samen können gewonnen und auf eine Strahlenbehandlung hin geprüft werden.

Dodd et al. (7) fanden bei der ESR-Messung von Erdbeersämchen (botanisch gesehen handelt es sich um Nüsschen) ein Signal, das mit zunehmender Strahlendosis grösser wird. Dieses Signal tritt aber auch bei Samen von unbestrahlten Erdbeeren auf. *Raffi* et al. (8) stellten mit anderer Geräteeinstellung ein zusätzliches Signal fest, welches ausschliesslich in bestrahlten Proben nachgewiesen werden kann. Dieses strahlenspezifische Signal rührt von einem Celluloseradikal her. Es lässt sich auch bei anderen bestrahlten cellulosehaltigen Lebensmitteln, wie z. B. Papayas (Samen), Pistazien, Walnüssen (Schalen), Tafeltrauben (verholzte Stiele, Kerne) oder Paprikapulver (9, 10), nachweisen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt Untersuchungen zur Erkennung bestrahlter Beeren: Erdbeeren, Himbeeren, Brombeeren und Heidelbeeren.

Prinzip der ESR-Spektroskopie

Bei der ESR-Spektroskopie werden Verbindungen mit ungepaarten Elektronen (z. B. Radikale) detektiert. Ein starkes äusseres Magnetfeld bewirkt eine Aufspaltung der Energieniveaus der beiden Spinzustände ms = + 1/2 und ms = – 1/2. Wird Energie mit der entsprechenden Mikrowellenfrequenz eingestrahlt (Resonanzfrequenz), so werden Übergänge zwischen beiden Zuständen induziert, was als Energieabsorption beobachtbar ist. Bei der aus technischen Gründen üblichen Feldsweepmethode wird Mikrowellenenergie mit fester Frequenz (normal ca. 9,5 GHz) eingestrahlt und die Stärke des Magnetfelds variiert. Die Abszisse des ESR-Spektrums entspricht daher der Stärke des Magnetfelds in Tesla (T). Die früher gebräuchliche Einheit war das Gauss (1 mT = 10 G). Die Signale (Abb. 1, Signal A) in ESR-Spektren sind die Ableitungen von Absorptionssignalen (Abb. 1, Signal A'). Das ESR-Spektrum von Samen von bestrahlten Beeren (vgl. Abb. 1) ist eine

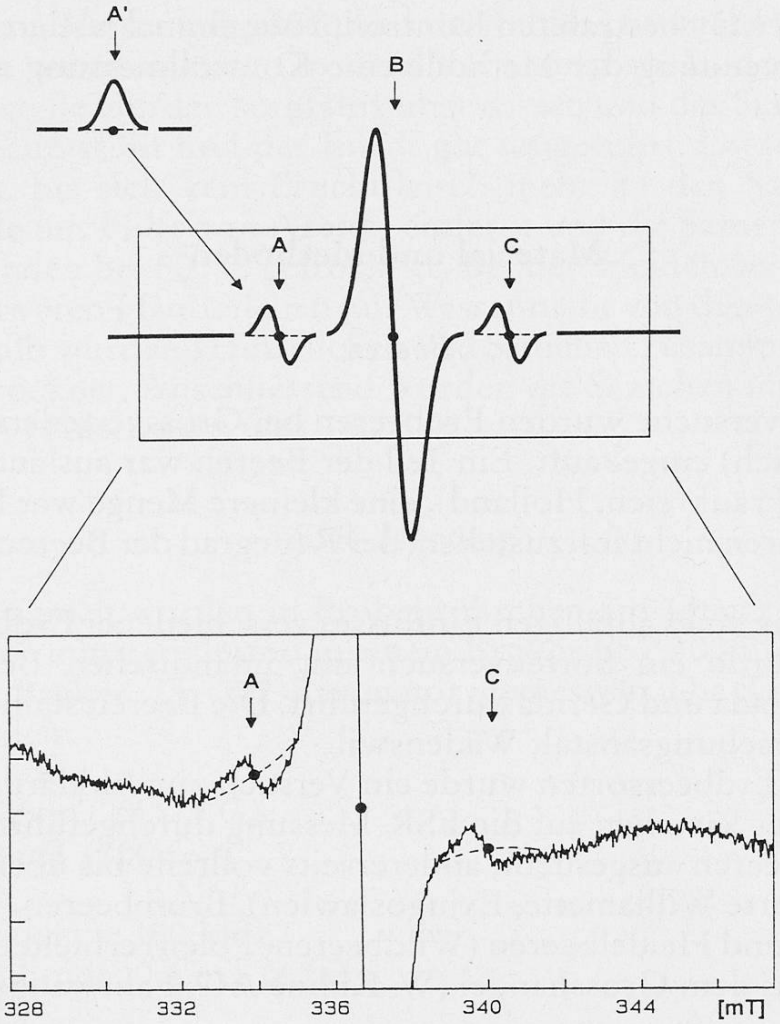

Abb. 1. oben: Schematische Darstellung eines ESR-Spektrums von bestrahlten Beeren; unten: zugehöriges ESR-Spektrogramm (Himbeeren, 3 kGy)

Überlagerung von verschiedenen Signalen. Das Hauptsignal B wird bei allen, auch nicht bestrahlten, cellulosehaltigen Lebensmitteln beobachtet (8). Es rührt wahrscheinlich von einem Quinonradikal her. Das vom Celluloseradikal erzeugte Signalpaar A, links (tieferes Feld) und C, rechts (höheres Feld) des Hauptsignals wird nur in bestrahlten Proben beobachtet. Seine Intensität ist bis zu einer Strahlendosis von 6–8 kGy proportional zur Konzentration an Radikalen (1, 2). Der Abstand des Signalpaars beträgt ca. 6 mT (60 G). Den Signalen A, C und B sind noch schwache, breite Linien überlagert, die von Mn^{2+}-Ionen (paramagnetisch) herrühren.

Die relativ schwachen strahlenspezifischen Signale werden wegen des starken Hauptsignals leicht übersehen. Eine gute Empfindlichkeit des ESR-Geräts ist daher zwingend und oft ist ein Aufsummieren mehrerer Spektren nötig. Die ESR-Geräteeinstellungen (Mikrowellenleistungen ca. 0,1 mW, Modulationsamplitude ca. 0,4 mT (4 G)) müssen bezüglich dem Signalpaar A, C optimiert werden, damit die negativen Steigungen (abfallendes Signal) in beiden Flanken des Hauptsignals auftreten. Diese negativen Steigungen sind der klare Beweis für eine erfolgte Strahlenbehandlung. Sind die ESR-Geräteeinstellungen und die Empfindlichkeit

anhand einer mit 1 kGy bestrahlten Kontrollprobe einmal justiert und kontrolliert, so ist bei der Anwendung der Methode eine Kontrollmessung nicht mehr unbedingt erforderlich.

Material und Methoden

Beeren

Für erste Messversuche wurden Erdbeeren bei Grossverteilern (Coop, Migros, Engrosmarkt Zürich) eingekauft. Ein Teil der Beeren war ausländischer Herkunft (Italien, Spanien, Frankreich, Holland), eine kleinere Menge war Inlandware (Wallis). Die Sorten waren nicht festzustellen, der Reifegrad der Beeren war meist knapp reif.

Zur Feststellung eines allfälligen Einflusses verschiedener Erdbeersorten auf die ESR-Messung wurde ein Sortenversuch mit inländischen Beeren der Sorten Chandler, Marmolada und Gerida durchgeführt. Die Beeren stammten aus Anbauversuchen der Forschungsanstalt Wädenswil.

Mit denselben Erdbeersorten wurde ein Versuch zur Abklärung des Einflusses des Reifegrades der Sämchen auf die ESR-Messung durchgeführt. Einerseits wurden knapp reife Beeren ausgesucht, andererseits vollreife bis überreife Beeren.

Himbeeren (Sorte Williamette, Exjugoslawien), Brombeeren (Sorte Himalayan Giants, England) und Heidelbeeren (Wildbeeren, Polen) erhielten wir in tiefgefrorenem Zustand aus dem Grosshandel (W. Kühne AG, Fahrwangen/AG).

Strahlenbehandlung

Die Beeren wurden in frischem (Erdbeeren) bzw. tiefgefrorenem Zustand (Himbeeren, Brombeeren, Heidelbeeren) in der Gamma-Bestrahlungsanlage der Forschungsanstalt Wädenswil mit Strahlendosen von 0; 1 und 3 kGy bestrahlt.

Lagerung

Um die Bedingungen bis zum Verkauf bzw. um eine Beimischung zu einem Produkt zu simulieren, wurden die Beeren nach der Strahlenbehandlung während 5 Tagen bei Temperaturen von 8 °C in Karton- oder Kunststoff-Fruchtkörbchen (Erdbeeren) bzw. in offenen PE-Säcken gelagert, bevor die Samen gewonnen wurden.

Samengewinnung

Diese war bei allen Beerenarten, mit Ausnahme der Heidelbeeren, dieselbe. Beeren wurden mit wenig Wasser im Mixer (geringe Drehzahl der Messer) zerkleinert. Die entstandene dünnflüssige Pulpe wurde in ein 1-Liter-Standglas gegossen,

dieses mit frischem Wasser aufgefüllt und der Inhalt gut umgerührt. Im Lauf von wenigen Minuten setzte sich ein Grossteil der Samen am Boden des Gefässes ab. Wasser und Pulpeteile wurden sorgfältig abgegossen und das Standglas wieder mit frischem Wasser aufgefüllt und der Inhalt gut umgerührt. Dieser Vorgang wurde sooft wiederholt, bis sich kein Fruchtfleisch mehr an den Samen befand. Das Restwasser wurde mit Hilfe von Aceton entfernt und die Samen auf einem Filterpapier einige Stunden bei 50 °C getrocknet. Bei den Heidelbeeren liessen sich die festen, relativ schweren Hautteilchen mit Wasser nicht von den sehr kleinen Samen separieren. Deshalb wurden Hautteilchen und Sämchen zusammen in der beschriebenen Weise getrocknet. Anschliessend wurden die Sämchen mit Hilfe eines Kaffeesiebes von den Häuten getrennt.

ESR-Messung

Etwa 100 mg Samen wurden in Probenröhrchen aus Quarz mit einem Innendurchmesser von 3 mm gefüllt und in einem Bruker ESP 300 Elektronenspinresonanz-Gerät mit Bruker TE 102-Resonator gemessen. Die Geräteeinstellungen waren die folgenden:
Frequency: 9,44 GHz
Center Field: 337,5 mT (3375 G)
Sweep Width: 20 mT (200 G)
Power: 0,1 mW
Modulation Frequency: 100 kHz
Modulation Amplitude: 0,4 mT (4 G)
Sweep Time: 168 s
Time Constant: 82 ms
Receiver Gain: 8×10^4
Number of Scans: 16
Scale: 15 (Abbildungen)

Die Messungen wurden am Laboratorium für physikalische Chemie der Eidg. Techn. Hochschule Zürich durchgeführt.

Resultate und Diskussion

Die ESR-Messung von Beerensamen lässt eine vorangegangene Strahlenbehandlung von Beeren deutlich erkennen. Abbildung 2 zeigt das ESR-Spektrum von unbestrahlten sowie mit Dosen von 1 und 3 kGy bestrahlten Erdbeeren der Sorte Chandler. Mit steigender Strahlendosis nimmt auch die Höhe des Signalpaares A, C zu. Zu den ESR-Spektren der anderen untersuchten Beerenarten (Himbeeren, Brombeeren, Heidelbeeren) bestehen nur unwesentliche Unterschiede. Bei Erdbeeren konnte keine Beeinflussung des ESR-Signals durch die Sorte (Abb. 3) festgestellt werden. Es ist kaum anzunehmen, dass die ESR-Spektroskopie von

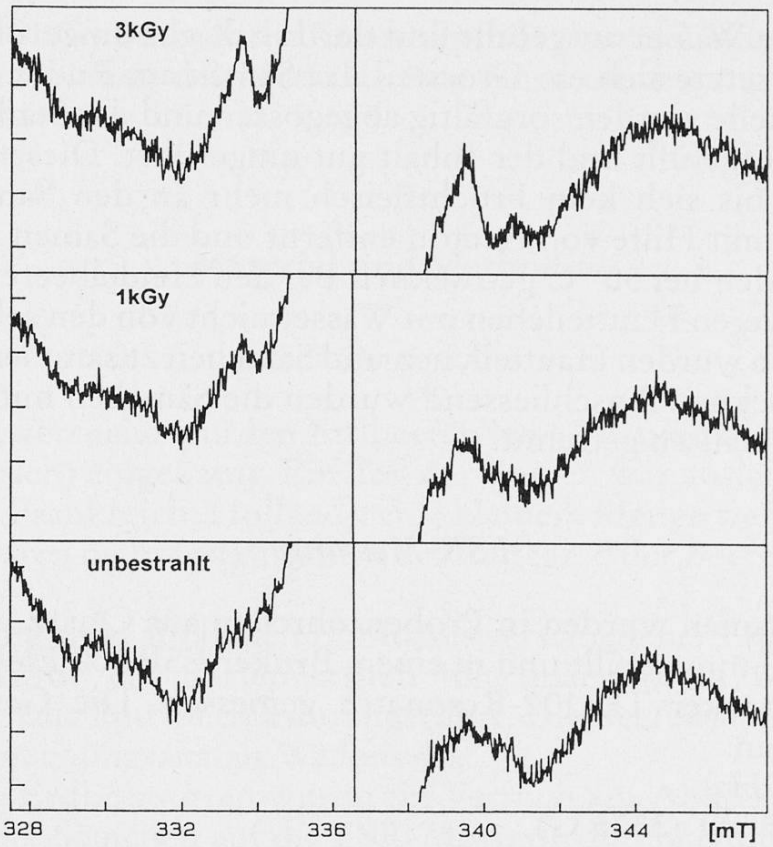

Abb. 2. ESR-Spektren von bestrahlten und unbestrahlten Erdbeeren

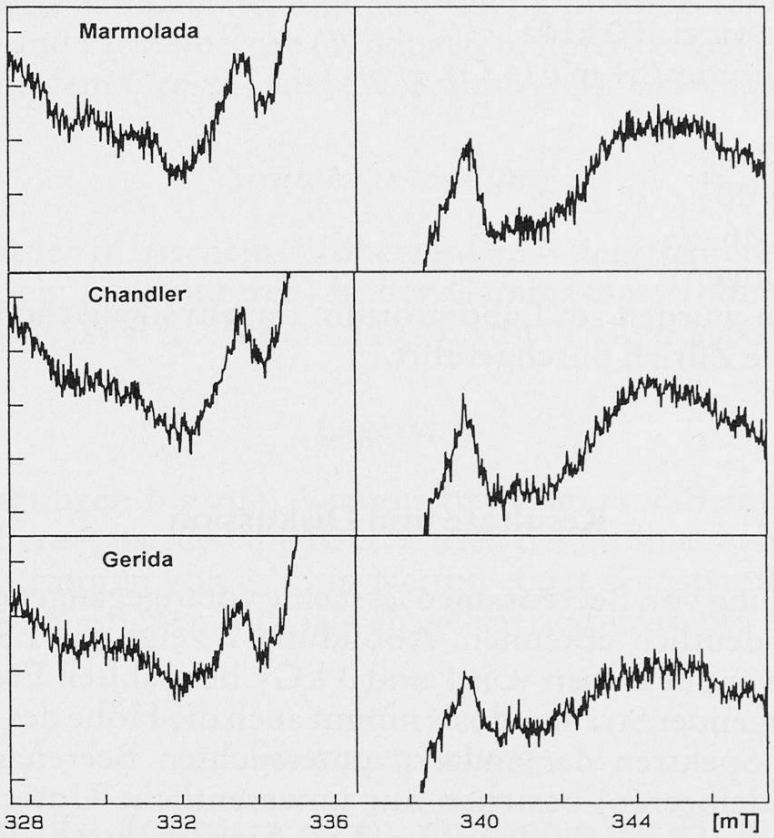

Abb. 3. Einfluss der Erdbeersorte auf das strahlenspezifische ESR-Signal (Strahlendosis 3 kGy)

Samen weiterer, nicht untersuchter Erdbeersorten wesentlich andere Resultate ergibt. Die Vermutung, dass der Reifegrad der Erdbeeren und damit der Erdbeersamen einen wesentlichen Einfluss auf die festgestellte Signalhöhe haben könnte, liess sich nicht bestätigen (Abb. 4).

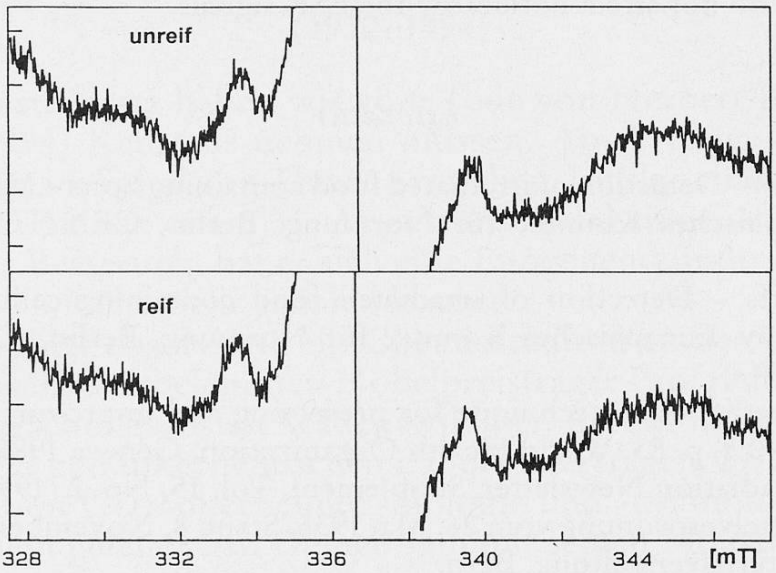

Abb. 4. Einfluss des Reifegrades der Erdbeersamen auf das strahlenspezifische ESR-Signal (Strahlendosis 3 kGy)

Damit darf festgehalten werden, dass sich mit Hilfe der ESR-Spektroskopie von Samen eine vorangegangene Strahlenbehandlung von Beeren leicht und sicher feststellen lässt. Die untere Grenze einer Erkennung liegt für das in dieser Arbeit verwendete ESR-Gerät bei einer Strahlendosis von 1 kGy.

Zusammenfassung

Eine erfolgte Strahlenbehandlung von Beeren zum Zweck einer Hygienisierung ist mit Hilfe der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) festzustellen, indem in den Samen der Beeren die ESR-Signale von Cellulose-Radikalen detektiert werden. Dazu ist jedoch eine gute Empfindlichkeit des ESR-Spektrometers nötig. Beerenart, Beerensorte und Reifegrad der untersuchten Samen haben keinen wesentlichen Einfluss auf die Art und Intensität der gemessenen Signale.

Résumé

La preuve d'une irradiation de baies en vue d'une amélioration de leur état hygiénique peut se faire par la détection des radicaux de cellulose à l'aide de la résonance paramagnétique électronique (RPE) des semences. Mais il faut utiliser un spectromètre RPE d'une bonne sensibilité. L'espèce et la sorte de baie ainsi que le degré de maturité des semences n'ont pas d'influence significative sur les signaux RPE.

Summary

Recognition of irradiation hygienization of berries is possible by detection of cellulose radicals with the help of electron spin resonance spectroscopy (ESR) of the seeds. However, a good sensitivity of the spectrometer is needed. Kind and variety of the berries or the degree of the seed ripeness do not affect noticeably the ESR signals.

Literatur

1. CEN: Foodstuffs – Detection of irradiated food containing bone – Method by ESR-spectroscopy. Europäisches Komitee für Normung, Berlin, CEN/TC 275/WG 8 N 27, Januar 1994.
2. CEN: Foodstuffs – Detection of irradiated food containing cellulose – Method by ESR-spectroscopy. Europäisches Komitee für Normung, Berlin, CEN/TC 275/WG 8 N 29, Januar 1994.
3. WHO: Food irradiation, a technique for preserving and improving the safety of food. ISBN 92 4 154240 3, p. 83. World Health Organization, Geneva 1988.
4. IAEA: Food Irradiation Newsletter, Supplement, Vol. 15, No. 2 (1991).
5. Eidg. Lebensmittelverordnung vom 26. Mai 1936, Stand 8. November 1991. Eidg. Drucksachen- und Materialverwaltung, Bern.
6. Neue eidg. Lebensmittelverordnung, z. Z. in Vernehmlassung.
7. *Dodd, N.J.F., Swallow, A.J.* and *Ley, F.J.:* Use of ESR to identify irradiated food. Radiat. Phys. Chem. **26,** 451–453 (1985).
8. *Raffi, J.J., Agnel, J.-P.L., Buscarlet, L.A.* and *Martin, C.C.:* Electron spin resonance identification of irradiated strawberries. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **84,** 3359–3362 (1988).
9. *Helle, N., Maier, D., Linke, B., Such, P., Bögl, K.W.* und *Schreiber, G.A.:* Elektronen-Spin-Resonanzmessungen mit einem Kompakt-ESR-Spektrometer. Bundesgesundhbl. 7/92.
10. *Raffi, J.J., Stevenson, M.H., Kent, M., Thiery, J.M.* and *Belliardo, J.J.:* European intercomparison on electron spin resonance identification of irradiated foodstuffs. Int. J. Food Sci. Technol. **27,** 111–124 (1992).

Hans-Jürg Zehnder
Eidg. Forschungsanstalt für Obst-,
Wein- und Gartenbau
CH-8820 Wädenswil

Dr. Claudius Gemperle
Kantonales Laboratorium
Kunsthausweg 24
CH-5000 Aarau