

Nachweis bestrahlter Lebensmittel : Chemilumineszenzmessungen an Gewürzen und Trockengemüsen = Identification of irradiated foods : chemiluminescence measurements on spices and dried vegetables

Autor(en): **Meier, W. / Konrad-Glatt, Vreni / Zimmerli, B.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **79 (1988)**

Heft 2

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982586>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Kurze Mitteilung — Communication brève

Nachweis bestrahlter Lebensmittel: Chemilumineszenzmessungen an Gewürzen und Trockengemüsen

Identification of Irradiated Foods:
Chemiluminescence Measurements on Spices and Dried Vegetables

W. Meier und *Vreni Konrad-Glatt*
Kantonales Laboratorium, Zürich

B. Zimmerli
Bundesamt für Gesundheitswesen, Bern

Einleitung

Der Verderb von Lebensmitteln, dem bei einer Nahrungsmittelknappheit auch gesundheitliche Bedeutung zukommt, und die Kontamination von Lebensmitteln durch Krankheitserreger vor allem tierischen Ursprungs stellen überall auf der Welt beträchtliche Gesundheitsrisiken dar. Die chemische und bakteriologische Zersetzung von Lebensmitteln und das Auftreten von Lebensmittelinfektionen lassen sich z. Z. am erfolgreichsten durch die Anwendung geeigneter Weiterverarbeitungsmethoden — wie Pasteurisation, Verpackung in Konserven und Bestrahlung — verhindern.

Es wurde eine Bestrahlung von rohem Fleisch und Meeresfrüchten empfohlen, bei denen die Anwendung anderer Verfahren ungeeignet oder unpraktisch ist. Auch für Lebensmittelzutaten wie Gewürze ist die Bestrahlung als Alternative einer chemischen Dekontamination — z. B. mit Ethylenoxid — vorgeschlagen (1).

Verschiedenste Länder haben die Bestrahlung von Gewürzen, Getreide, Fleisch, Meeresfrüchten, Pilzen usw. erlaubt, und es ist damit zu rechnen, dass auch bestrahlte Lebensmittel in die Schweiz eingeführt werden. In der Schweiz ist gegenwärtig eine Bestrahlung von Lebensmitteln nicht zugelassen. Zu Kontrollzwecken werden somit Analysenverfahren benötigt, die es erlauben, einerseits eindeutig zwischen bestrahlter und unbestrahlter Ware zu unterscheiden und andererseits, wenn immer möglich, die angewandte Strahlendosis zu bestimmen.

Bögl und *Heide* (2, 3) veröffentlichten eine Methode, um bestrahlte Trockenprodukte, vor allem Gewürze, nachzuweisen. Beim Auflösen oder Suspendieren bestrahlter Feststoffe in Wasser oder Lösungen entsteht bei Anwesenheit geeigneter Stoffe Licht in Form eines kurzen Impulses. Dieser Effekt wird als Chemilumineszenz (CL) bezeichnet und kann durch Zusatz von Photosensibilisatoren, wie z. B. Luminol, Optimierung des pH-Wertes und anderer Reaktionsbedingungen, vergrößert werden. Ausgelöst wird die Lichtreaktion u. a. durch Folgeprodukte der Bestrahlung wie Kohlenstoff- und Peroxidradikale, Wasserstoffperoxid oder generell durch Oxidationsmittel (4).

Um Erfahrungen mit der vorgeschlagenen Methode zu sammeln, wurden diese auf in die Schweiz importierte Gewürze und Trockengemüse angewandt; erste Ergebnisse wurden bereits früher publiziert (5).

Experimentelles

Von April bis Juni 1986 wurden von den verschiedenen Zollämtern ca. 500 Proben Gewürze und Trockengemüse erhoben.

Am Kantonalen Laboratorium Zürich wurde von allen Proben die Chemilumineszenz gemäss den Vorschriften *Bögl* und *Heide* (2, 3) gemessen, und zwar ebenfalls mit einem Luminometer 1251 der Firma LKB (Einwaagen 10–20 mg, je nach Gewürz). Es wurden jeweils 5 Bestimmungen durchgeführt und nach Weglassen des höchsten und tiefsten Wertes der arithmetische Mittelwert gebildet (Angabe in mVs).

Resultate

Da vermutet wurde, dass die Feuchtigkeit der Lebensmittel einen Einfluss auf die Chemilumineszenzwerte haben könnte, wurde die Chemilumineszenz von drei verschiedenen Proben bei drei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden bestimmt. Gleichzeitig wurde der Einfluss der Einwaage und der Luminolmenge untersucht (Tabelle 1).

Von der Firma McCormick SA, Regensdorf (Schweiz) erhielten wir 20 garantiert unbestrahlte Gewürzproben, die an der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Obst- und Weinbau mit 10 kGy (der von der WHO vorgeschlagenen Maximaldosis für die Bestrahlung von Lebensmitteln) bestrahlt wurden. Vor und 2–4 Tage nach der Bestrahlung wurde die Chemilumineszenz gemessen (Tabelle 2).

Von den am Zoll erhobenen Proben wurde bei denjenigen mit den höchsten und tiefsten Chemilumineszenzwerten die Gesamtkeimzahl bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 1. Einfluss der Feuchtigkeit, der Proben- und Reagenzmenge auf die Chemilumineszenz

	Feuchtig- keit (%)	400 μ l Luminol		200 μ l Luminol	
		$\bar{x} \pm s$ (mVs)	$\bar{x} \pm s$ (mVs)	$\bar{x} \pm s$ (mVs)	$\bar{x} \pm s$ (mVs)
		1 Korn	2 Körner	1 Korn	2 Körner
Schwarzer Pfeffer	4	59 \pm 19	135 \pm 8	46 \pm 10	49 \pm 15
	6	89 \pm 20	169 \pm 70	44 \pm 12	32 \pm 3
	7	83 \pm 36	89 \pm 29	34 \pm 215	39 \pm 5
Weisser Pfeffer	4	155 \pm 54	191 \pm 37	71 \pm 5	56 \pm 12
	8	124 \pm 17	136 \pm 19	31 \pm 8	31 \pm 9
	11	63 \pm 23	54 \pm 15	51 \pm 21	40 \pm 12
		15 mg	30 mg	15 mg	30 mg
Knoblauch	4	393 \pm 70	323 \pm 43	346 \pm 67	225 \pm 76
	7	319 \pm 139	130 \pm 20	71 \pm 19	62 \pm 25
	12	44 \pm 7	25 \pm 19	18 \pm 1	11 \pm 2

Tabelle 2. Chemilumineszenz der unbestrahlten und bestrahlten McCormick-Proben

Gewürz	unbestrahlt ¹		bestrahlt ¹		Zunahme/Abnahme der Chemilumines- zenz (%)
	$\bar{x} \pm s$ (mVs)	$\bar{x} \pm s$ (mVs)	$\bar{x} \pm s$ (mVs)	$\bar{x} \pm s$ (mVs)	
Ingwer	13,6 \pm 2,7		24,8 \pm 0,9		82
Cayenne Pfeffer	8,0 \pm 0,7		8,8 \pm 1,1		10
Basilikum	7,6 \pm 1,1		13,0 \pm 4,5		71
Rosmarin	13,6 \pm 4,3		17,2 \pm 3,7		26
Koriander	12,6 \pm 1,8		13,0 \pm 1,0		3
Estragon	8,8 \pm 3,6		9,8 \pm 3,3		11
Majoran	40,6 \pm 13,7		49,2 \pm 22,9		21
Wachholder	87,2 \pm 12,5		691,8 \pm 525,5		693
Schwarzer Pfeffer	34,2 \pm 10,6		65,1 \pm 13,1		90
Muskat	13,2 \pm 4,0		17,2 \pm 3,3		30
Knoblauch	11,4 \pm 2,1		37,8 \pm 4,7		332
Bohnenkraut	25,2 \pm 6,9		26,4 \pm 2,8		5
Nelken	10,0 \pm 2,5		7,8 \pm 0,5		-22
Thymian	21,3 \pm 7,4		29,6 \pm 6,3		39
Oregano	22,2 \pm 12,1		28,4 \pm 8,9		28
Anis	28,2 \pm 5,2		60,8 \pm 7,1		116
Zimt	37,2 \pm 7,3		41,6 \pm 8,7		12
Senfkörner	16,0 \pm 4,3		34,8 \pm 5,4		118
Kümmel	95,4 \pm 13,6		150,0 \pm 47,0		57
Paprika	8,8 \pm 1,3		12,8 \pm 1,1		45

¹ Mittelwert \pm Standardabweichung

Tabelle 3. Chemilumineszenz (CL) und Gesamtkeimzahl von importierten Gewürzen und Trockengemüsen

Lebensmittel	CL tief (mVs)	Keim- zahl/g	CL hoch (mVs)	Keim- zahl/g	Bewertung ¹
Schwarzer Pfeffer	10	11 000 000	196	6 000	+
	12	4 000 000	157	13 000	+
	20	7 000 000	87	8 000 000	
Thymian	8	7 000	310	6 000	
	15	100 000	252	5 000 000	
	17	3 000 000	85	6 000 000	
Majoran	28	404 000	253	100 000	
Bohnenkraut	19	1 600 000	450	14 400	+
Lorbeerblätter	72	2 400	354	< 100	* +
Lorbeer	22	800 000	136	400	+
Curry	4	166 000	10	11 000	* +
Nelken	8	100	250	< 100	* +
Kerbel	4	300 000	28	10 000	+
Kurkuma	3	16 000 000	230	10 000 000	
Ingwer	67	208 000	190	4 300	+
Roter Pfeffer gem.	3	5 100 000	45	200	+
Kümmel	10	160 000	217	1 600	* +
Schnittlauch	10	132 000	52	1 000	+
Petersilie	5	6 800	50	5 000	+
Knoblauch	6	70 000	75	19 200	* +
Muskat	6	3 200	66	9 400	
Basilikum	14	1 600 000	65	11 000 000	
Paprika	6	5 400	33	14 400	
Zimt	45	500	463	160 000	
			1200	4 100	
Oregano	30	7 000	189	22 000	
Wachholder	17	1 800	130	2 400	*
Vanille	11	31 000	30	160 000	
Koriander	4	200	33	120 000	*
Weisser Pfeffer	56	25 000	278	40 000	
Zwiebel	9	66 000	222	180 000	*

* = Lebensmittel, bei denen gemäss Bögl (6) eine Bestrahlung nachweisbar ist, wenn die gemessene CL mindestens doppelt so hoch ist wie der höchste Wert einer unbestrahlten Probe.

+ = Lebensmittel, bei denen aufgrund der gemessenen Chemilumineszenz und der Gesamtkeimzahl eine Bestrahlung stattgefunden haben könnte.

Diskussion

Aus den Resultaten (siehe Tabelle 1) ist ersichtlich, dass bei steigender Feuchtigkeit die Chemilumineszenzwerte (CL) in der Regel kleiner werden. Dies ist

eine weitere Schwierigkeit, Proben allein mit Hilfe der CL als bestrahlt oder unbestrahlt zu identifizieren, wenn man nicht über die unbestrahlte Probe verfügt.

Der Einfluss der Probemenge und der Luminolmenge auf die CL ist unklar, so dass alle Versuche gemäss den Vorschriften von Bögl (2, 3) durchgeführt wurden.

Ein grosser Nachteil der Chemilumineszenzmessung ist ihre z. T. sehr schlechte Reproduzierbarkeit (s. Tabellen 1 und 2). Sie ist zum einen durch die Inhomogenität des Probenmaterials und zum anderen durch die unterschiedlichen Reaktionen mit der Luminollösung bedingt (6). In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat auch *Delincee* (7) auf diesen Nachteil der Methode hingewiesen und verschiedenste Modifikationen zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit vorgeschlagen, wie Anwendung anderer Kooxidantien, Zugabe von EDTA oder von Diazoniumsalzen oder anderer Verstärker, Verwendung verschiedener Puffer, Messung bei erhöhter oder erniedrigter Temperatur, Verwendung anderer Sensibilisatoren. Als Schlussfolgerung all seiner Versuche ergab sich aber, dass eine genügend grosse Zahl von Wiederholungsmessungen vorgenommen werden muss, damit die Ausreisser mit einem statistischen Test eliminiert werden können.

Die Unterschiede in den Chemilumineszenzwerten zwischen unbestrahlter und bestrahlter Probe sind z. T. sehr klein, verglichen mit den Werten der importierten Gewürze und Trockengemüse (s. Tabellen 2 und 3). Aufgrund der gemessenen Chemilumineszenzwerte und Gesamtkeimzahlen könnte behauptet werden, dass insgesamt 14 Proben der Tabelle 3 bestrahlt worden waren. Bei 5 dieser Proben würde diese Behauptung mit der Vorhersage gemäss Bögl (6) übereinstimmen. Allerdings könnte die Keimzahl auch durch eine chemische Dekontamination reduziert worden sein.

Gemäss unseren Untersuchungen dürfte es unmöglich sein, bestrahlte Proben allein mit Hilfe der Chemilumineszenz zu identifizieren, wenn die unbestrahlte Probe nicht verfügbar ist. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass mit CL allein bei gewissen Substraten nicht zwischen einer begasten oder bestrahlten Probe unterschieden werden kann (7). Ob eine von *Heide* (4) inzwischen vorgeschlagene Kombination von Chemi- und Thermolumineszenzmessungen in Verbindung mit mikrobiologischen Methoden zum Ziele führen wird, bleibt abzuwarten.

Dank

Wir danken

- der Firma *McCormick SA*, Regensdorf, für die Überlassung von 20 unbestrahlten Gewürzen
- Herrn *F. Schmucki*, Oberzolldirektion, für die Organisation der Probenahme an den verschiedensten Zollämtern
- Herrn *H. J. Zehnder*, Eidg. Forschungsanstalt Wädenswil, für die Durchführung der Bestrahlung und die Einstellung der Feuchtigkeitsgehalte
- Frl. *R. Rieker*, Kantonales Laboratorium Zürich, für die Bestimmung der Gesamtkeimzahlen

- der Abteilung Lebensmittelkontrolle des BAG für die leihweise Überlassung des Chemilumineszenz-Messgerätes.

Zusammenfassung

In der Literatur sind zum Nachweis bestrahlter Gewürze und Trockengemüse Chemilumineszenzmessungen vorgeschlagen worden. Das Verfahren wurde auf derartige Importprodukte angewendet. Die Resultate zeigen, dass der sichere Nachweis einer stattgefundenen Bestrahlung nicht möglich ist, selbst wenn die Totalkeimzahl der Proben bekannt ist.

Résumé

Des mesures de la chimioluminescence ont été proposées dans la bibliographie pour la recherche d'épices et de légumes secs irradiés. La méthode a été appliquée à ce genre de produits d'importation. Les résultats ont démontré que, même lorsque le nombre total de germes de l'échantillon est connu, il est impossible de déceler avec certitude si une irradiation a eu lieu.

Summary

In the literature chemiluminescence measurements have been proposed for the identification of irradiated spices and dried vegetables. The procedure has been applied to such products (import). The results show that a reliable identification of irradiated spices is not possible, even if the total bacterial count of the sample is known.

Literatur

1. WHO-Arbeitsgruppentagung über Kontrollverfahren für strahlenbehandelte Lebensmittel und deren gesundheitliche Auswirkungen. Neuherberg, 17.–21. Nov. 1986, Nr. ICP/CEH 038(S).
2. Bögl, W. und Heide, L.: Nachweis der Gewürzbestrahlung. Identifizierung gammabehandelter Gewürze durch Messung der Chemilumineszenz. Fleischwirtsch. **64**, 1120–1126 (1984).
3. Heide, L. und Bögl, W.: Chemilumineszenzmessungen an 20 Gewürzen zum Nachweis der Behandlung mit ionisierenden Strahlen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. **181**, 283–288 (1985).
4. Heide, L., Stumpf, E., Albrich, S. und Bögl, W.: Die Identifizierung bestrahlter Lebensmittel mit Hilfe von Lumineszenzmessungen. Bundesgesundhbl. **29**, (2), 51–56 (1986).
5. Meier, W. and Zimmerli, B.: Experiments with chemiluminescence measurements. Preliminary results with imported spices. WHO-Arbeitsgruppentagung über Kontrollverfahren für strahlenbehandelte Lebensmittel und deren gesundheitliche Auswirkungen. Neuherberg, 17.–21. Nov. 1986 (im Druck).
6. Heide, L., Albrich, S., Mentle, E. und Bögl, W.: Thermolumineszenz- und Chemilumineszenzmessungen als Routine-Methoden zur Identifizierung strahlenbehandelter Ge-

würze, Untersuchungen zur Festlegung von Grenzwerten für die Unterscheidung bestrahlter von unbestrahlten Proben. ISH-Bericht 109, Bundesgesundheitsamt.

7. *Delinsee, H.*: Ist die Bestrahlung von Gewürzen durch Chemilumineszenz nachweisbar? *Fleischwirtsch.* 67, 1410–1418 (1987).

Dr. B. Zimmerli
Bundesamt für Gesundheitswesen
Abteilung Lebensmittelkontrolle
Sektion Lebensmittel- und Radiochemie
Postfach
CH-3000 Bern 14

Dr. W. Meier
Vreni Konrad-Glatt
Kantonales Laboratorium
Postfach
CH-8030 Zürich