

Bestrahlungsnachweis bei Pfeffer und Ingwer durch Viskositäts- und Stärkebestimmungen

Autor(en): **Wegmüller, Fritz / Meier, Werner / Schwarze, Helen**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **90 (1999)**

Heft 5

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-981791>

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.

Bestrahlungsnachweis bei Pfeffer und Ingwer durch Viskositäts- und Stärkebestimmungen

Fritz Wegmüller und Werner Meier, Kantonales Laboratorium Zürich, Zürich

Helen Schwarze, Institut für Lebensmittelwissenschaft, ETH Zentrum, Zürich

Eingegangen 22. Juni 1999, angenommen 31. August 1999

Einleitung

Die Pasteurisation von Lebensmitteln mittels Gammastrahlen bietet gegenüber anderen Methoden den Vorteil, dass beim Probengut kaum Qualitätseinbussen zu verzeichnen sind und das Probengut im verpackten Zustand bestrahlt werden kann.

Gemäss Artikel 22 Absatz i der geltenden Lebensmittelverordnung (LMV, 1996) dürfen in der Schweiz bestrahlte Lebensmittel nur in Verkehr gebracht werden, wenn eine Bewilligung des BAG vorliegt. Derart behandelte Lebensmittel sind mit der Aufschrift «mit ionisierenden Strahlen behandelt» oder mit dem Hinweis «bestrahlt» zu deklarieren.

Es existieren heute verschiedene Methoden, um eine erfolgte Bestrahlung nachzuweisen.

Offizielle CEN-Methoden sind:

- ESR (Elektronenspinresonanz) für knochenhaltiges Fleisch, Fische mit Gräten und Schuppen, Früchte mit Kernen.
- TL (Thermolumineszenz) für Gewürze, Kräuter, Trockengemüse, frische Früchte.
- Bestimmung von strahleninduzierten flüchtigen Kohlenwasserstoffen in fett-haltigen Lebensmitteln.

Weitere angewandte Methoden sind:

- PSL (photostimulierte Lumineszenz) für Gewürze, Kräuter, Trockengemüse und Früchte.
- o-Tyrosin für Fleisch, Fische, Meeresfrüchte.
- Mikrobiologie für Gewürze, Poulet.
- DNA-Abbauprodukte für Fleisch, Früchte.

Für den Nachweis von bestrahltem Pfeffer sind weder die Thermolumineszenz, die photostimulierte Lumineszenz noch die Elektronenspinresonanz geeignet (1-3). Bekannt ist, dass sich bestrahlter Pfeffer in alkalischen Suspensionen rheologisch von unbestrahlten Proben unterscheidet (4-7).

Das Ziel dieser Arbeit war, die alkalischen Extraktionsbedingungen für Pfeffer aus Vorarbeiten (6) so einzugrenzen, dass selbst schwach bestrahlte Proben (2-5 kGy) durch Viskositätsmessungen von unbestrahltem Material unterschieden werden können.

Stärke ist die Hauptkomponente des Pfeffers. Da Stärke bekanntlich in Lösung Gele auszubilden vermag und sich radiolytisch nicht inert verhält (8-14), wurde auch deren Freisetzung eingehender analysiert.

Nebst weissem und schwarzem Pfeffer wurde auch Ingwer in die Untersuchungen miteinbezogen.

Material und Methoden

Chemikalien

Kaliumhydroxid p.a. (Merck 5033), Essigsäure p.a. (Merck 63) Methanol p.a. (Merck 6009), Ethanol p.a. (Merck 980), Aceton p.a. (Merck 14), Toluol p.a. (Merck 8325), Iod p.a. (Merck 4761), Kaliumiodid p.a. (Merck 5043), Stärke und Stärke-Test Kit Nr. 207748 (Boehringer, D-Mannheim), Amyloglucosidase (Sigma A9913, CH-9471 Buchs).

Iod-Iodkaliumlösung: Ethanol/Iod/Kaliumiodid = 97/2/1.

Geräte

Heizplatte, Typ RET B (IKA Labortechnik, D-Staufen).

Zentrifuge, Typ Rotanda (Hettich AG, CH-8806 Bäch).

Ultrazentrifuge, Typ Sorvall RC plus (Digitana, CH-8810 Horgen).

Viskosimeter, Typ DV-1, LV-Spindeln Nr.1,2,3,4 (Hunter & Caprez, CH-8126 Zuzikon).

UV/VIS-Photometer, Typ Uvikon 860 (Kontron, CH-8010 Zürich).

Viskograph, Typ E (Brabender, D-Duisburg).

Labormikroskop, Typ Diaplan (Leitz, CH-8152 Glattbrugg).

Gewürze

Für die Untersuchungen wurde weisser Pfeffer, schwarzer Pfeffer und Ingwer der Korngrösse < 500 µm verwendet. Die Gewürze wiesen folgende Stärkegehalte und Trockenmassen auf:

Gewürz	Trockenmasse (g/100 g)	Stärke (g/100 g)
Pfeffer weiss	90	65 ± 2
Pfeffer schwarz	91,5	37 ± 2
Ingwer	92,7	44 ± 2

Bestrahlung

Die Gewürzproben wurden in Plastiksäcken mit Dosen von $2 \pm 0,1$ kGy, $7 \pm 0,4$ kGy und $13 \pm 1,5$ kGy in der Co-60-Bestrahlungsanlage der Eidg. Forschungsanstalt, CH-8820 Wädenswil, bestrahlt (Dosisleistung : 0,64 kGy/h).

Lagerung der Proben

Die bestrahlten und unbestrahlten Proben lagerten, lichtgeschützt und in Plastiksäcken abgefüllt, unter Raumbedingungen (nichtgelagerte Proben: Lagerdauer nach der Bestrahlung: < 3 Wochen, gelagerte Proben: Lagerdauer nach der Bestrahlung: 1 Jahr).

Verkleisterungstemperatur der Stärke

Die Verkleisterungstemperaturen der oben erwähnten Gewürze wurden mit Hilfe des Brabender-Viskographen bestimmt.

Bestimmung der Stärkeverkleisterung

- 60 g Gewürzpulver in 600 g bidest. Wasser einrühren und die Suspension in den Messbecher des Viskographen überführen.
- Bei einer Spindeldrehzahl von 75 min^{-1} die Suspension von 30 bis 90 °C mit $1,5 \text{ °C/min}$ aufheizen, während 15 min bei 90 °C halten und mit 1 °C/min abkühlen auf 30 °C.

Alkalischer Extrakt der Gewürze

- 50 g Gewürz einwiegen und mit 20 g Ethanol befeuchten.
- 450 g KOH-Lösung (2 g KOH/100 g) zufügen.
- Unter ständigem Rühren auf 90 °C erwärmen und 15 min bei 90 °C halten.
- Abkühlen lassen auf ca. 60 °C.
- Die Suspension bei 4000 rpm zentrifugieren und dekantieren.
- Den Überstand für die Viskositätsmessung und die Stärkebestimmung verwenden.

Bestimmung der Viskosität von alkalischen Auszügen

- Messvolumen: 100 ml
- Messtemperatur von 25 ± 1 °C einstellen
- Viskositätsmessungen bei mindestens drei verschiedenen Scherraten (Scherratenbereich: 0,1–13 sec^{-1}) vornehmen.
- Berechnung der Ausgleichsgeraden $y = Bx + A$, $x = \log \gamma$, $y = \log \eta$ (γ : Scherrate [sec^{-1}], η : Viskosität [$\text{mPa}\cdot\text{s}$]).
- Bestimmung der Viskosität bei der Scherrate $\gamma = 1 \text{ sec}^{-1}$ ($\log \gamma = 0$).
- Angabe der Viskosität in $\text{mPa} \cdot \text{s}$.

Stärkebestimmung iodometrisch

- 25 g alkalischen Überstand einwiegen.
- 0,6 ml Essigsäure zufügen.
- Mit bidest. Wasser ergänzen zu 100 ml Lösung.
- 15 min ultrazentrifugieren (ca. 20 000 g).
- Je nach Stärkegehalt 100–1000 μl der überstehenden Lösung hinzufügen zu Gemisch von 1000 μl Essigsäure, 1000 μl bidest. Wasser und 100 μl Iod-Iodkaliumlösung.
- 1 min bei Raumtemperatur reagieren lassen und danach mit bidest. Wasser zu 50 μl Lösung ergänzen.
- Die Absorption der Lösungen bei 580 nm messen.

Stammlösung

0,5 g Stärke versetzen mit 1 g KOH, während 1 h bei 60–70 °C aufschliessen, 1,5 ml Essigsäure hinzufügen und verdünnen mit bidest. Wasser zu 50 ml Stammlösung.

Messlösung

Aliquote à 50–1000 μl der Stammlösung zu Gemisch von 1000 μl Essigsäure, 1000 μl bidest. Wasser und 100 μl Iod-Iodkaliumlösung hinzufügen, 1 min reagieren lassen, mit bidest. Wasser zu 50 ml ergänzen und analog den Proben die Absorption der Bezugslösungen bei 580 nm bestimmen.

Stärkebestimmung enzymatisch

- 10 g alkalischen Überstand einwiegen.
- Zugabe von 0,5 g KOH fest.
- Bei 60 °C während 30 min hydrolysieren lassen.
- Zugabe von 500 μl Essigsäure.
- Zugabe von 200 μl Amyloglycosidase.
- Lösung während 30 min Lösung bei 60 °C halten.
- Lösung mit bidest. Wasser zu 20 ml ergänzen.

- Die enzymatische Bestimmung erfolgt nach der Anleitung des Stärketestkits Nr. 207748.

Mikroskopiepräparate von weissem Pfeffer

- Ca. 25 mg weissen Pfeffer in 3 ml Wasser, 1 ml Ethanol und 0,2 ml Iodtinktur aufschlännen.
- Das heterogene Gemisch 2 min bei 30–35 °C halten.
- Verdünnen mit 5 ml Aceton/Methanol = 9/1, zentrifugieren, dekantieren, den Rückstand 2 x mit je 2 ml Aceton/Methanol waschen und aufschlännen in 0,8 ml Aceton/Toluol = 5/3.
- 3–4 Tropfen auf den Objektträger geben, an Luft trocknen lassen und mit Kanadabalsam und einem Deckglas für die Mikroskopieaufnahmen abdecken.

Resultate

Bestimmung der scheinbaren Viskosität bei der Scherrate $\gamma = 1 \text{ sec}^{-1}$

Die Viskositätswerte (η) bei der Scherrate $\gamma = 1 \text{ sec}^{-1}$ wurden aus den Achsenabschnitten $x = \log(\gamma) = 0$ der Ausgleichsgeraden ($\log \gamma_i$ vs. $\log \eta_i$) bestimmt. Die Ergebnisse der linearen Regressionen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Korrelationskoeffizienten ($R \geq 0,97$) sämtlicher Datensätze belegen die lineare Verknüpfung zwischen den logarithmierten Viskositätsmesswerten und den entsprechenden Scherraten bei den untersuchten Pfeffer- und Ingwerproben. Die Viskositätsbestimmungen von weissem Pfeffer (7 kGy) und schwarzem Pfeffer (2 kGy), die bei je zwei verschiedenen Scherratenintervallen im Bereich von $0,1 \leq \gamma \leq 13 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$ gemessen wurden ergaben vergleichbare Werte (Tabelle 1).

Tabelle 1
**Daten der linearen Regression ($\log \gamma$ (x) vs. $\log \eta$ (y)), γ : Scherrate (sec^{-1}),
 η : Viskosität ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)**

Pfeffer weiss

Dosis (kGy)	Scherrate (1/s)	Datenpaare	Ausgleichsgerade $y = Bx + A$		
			A	B	R
0	0,3–1,2	3	$4,667 \pm 0,022$	$-0,584 \pm 0,004$	0,999
$2 \pm 0,1$	1,2–13	4	$4,028 \pm 0,073$	$-0,472 \pm 0,042$	0,992
$7 \pm 0,7$	0,13–1,3	4	$2,691 \pm 0,045$	$-0,164 \pm 0,014$	0,993
$7 \pm 0,7$	2,5–13	3	$2,849 \pm 0,051$	$-0,249 \pm 0,013$	0,998
$13 \pm 1,5$	1,3–13	3	$1,760 \pm 0,063$	$-0,023 \pm 0,006$	0,971

Pfeffer schwarz

Dosis (kGy)	Scherrate (1/s)	Datenpaare	Ausgleichsgerade $y = Bx + A$		
			A	B	R
0	2,5–13	3	$4,277 \pm 0,044$	$-0,638 \pm 0,010$	0,999
$2 \pm 0,1$	0,6–2,5	3	$3,891 \pm 0,282$	$-0,505 \pm 0,090$	0,985
$2 \pm 0,1$	2,5–13	3	$3,910 \pm 0,084$	$-0,529 \pm 0,021$	0,999
$7 \pm 0,7$	0,3–1,3	3	$3,207 \pm 0,033$	$-0,490 \pm 0,011$	0,999
$13 \pm 1,5$	1,3–7	3	$2,410 \pm 0,404$	$-0,455 \pm 0,102$	0,976

Ingwer

Dosis (kGy)	Scherrate (1/s)	Datenpaare	Ausgleichsgerade $y = Bx + A$		
			A	B	R
0	2,5–13	3	$4,083 \pm 0,105$	$-0,498 \pm 0,026$	0,998
$2 \pm 0,1$	2,5–13	3	$3,514 \pm 0,023$	$-0,614 \pm 0,055$	0,996
$7 \pm 0,7$	2,5–13	3	$2,778 \pm 0,019$	$-0,387 \pm 0,048$	0,999
$13 \pm 1,5$	2,5–13	3	$2,540 \pm 0,099$	$-0,389 \pm 0,024$	0,998

Alkalische Extraktionsbedingungen

Die Resultate der Versuche zur Optimierung der alkalischen Extraktionsbedingungen wurden mit weissem Pfeffer durchgeführt und sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Der Tabelle 2 lässt sich entnehmen, dass analog den Ergebnissen der Vorarbeiten (6) die alkalischen Extrakte von bestrahlten Proben gegenüber jenen von unbestrahlten Proben dünnflüssiger waren. Sämtliche Extrakte zeigten ein pseudoplastisches Fließverhalten. Die Viskositäten von unbestrahltem (0 kGy) und bestrahltem

Tabelle 2

Viskositäten von unterschiedlich extrahierten alkalischen Auszügen von weissem Pfeffer, Scherrate = 1 sec^{-1}

Extraktionsbedingungen		scheinbare Viskosität (mPa·s)		
Temp./Zeit (°C/min)	Pfefferkonz. (g/g)	Pfeffer, weiss unbestrahlt (A)	Pfeffer, weiss 7 kGy (B)	Verhältnis A/B
60 / 15	0,1	< 10	< 10	–
90 / 15	0,1	47000 ± 1000	520 ± 100	90 ± 18
90 / 45	0,1	33000 ± 1200	300 ± 30	110 ± 12
90 / 15	0,05	4100 ± 70	60 ± 20	68 ± 23
90 / 15	0,02	< 10	< 10	–

weissem Pfeffer (7 kGy), welche mit Gewürzgehalten von 10 g/100 g alkalische KOH angesetzt worden waren und während 15 und 45 min bei 90 °C gehalten wurden, unterschieden sich um die Faktoren 90 ± 18 und 110 ± 12 . Wurden die Suspensionen bei tieferen Temperaturen diggeriert, reduzierten sich die Viskositäten der Suspensionen auch beim unbestrahlten Pfeffer drastisch. Bei 75 °C wurde ein ca. 10 x kleinerer Wert bestimmt (nicht in Tabelle 2 aufgeführt). Bei 60 °C war das Fließverhalten der Suspensionen nicht mehr von dem des Wassers zu unterscheiden. Das Herabsetzen der Pfefferanteile in den Suspensionen verringerte die Viskosität bei unbestrahlten Proben um zwei Größenordnungen. Bei einer Pfefferkonzentration von 2 g/100 g KOH zeigten die Extrakte wässrige Fliesseigenschaften.

Alle nachfolgend aufgeführten alkalischen Extrakte wurden nach der oben beschriebenen Methode «Alkalische Extrakte der Gewürze» hergestellt.

Strahlendosisinfluss auf die Viskosität von alkalischen Extrakten

Die Resultate der Viskositätsmessungen sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Viskositäten von unterschiedlich bestrahlten Pfeffer- und Ingwerproben, Scherrate = 1 sec⁻¹

Dosis (kGy)	scheinbare Viskosität (mPa·s)		
	Pfeffer, weiss	Pfeffer, schwarz	Ingwer
0	47000 ± 1000	19000 ± 500	12100 ± 600
2 ± 0,1	10700 ± 300	8000 ± 600	3000 ± 100
7 ± 0,7	600 ± 110	1600 ± 100	600 ± 50
13 ± 1,5	60 ± 20	260 ± 40	350 ± 35

Die Viskositäten der Extrakte von bestrahltemweissem Pfeffer, schwarzem Pfeffer und Ingwer variierten dosisabhängig. Die Messwerte der Proben mit den applizierten Dosen von 0, 2, 7 und 13 kGy unterschieden sich innerhalb jeder Gewürzart signifikant voneinander. Alle Kontrollproben wiesen bei der Scherrate $\gamma = 1 \text{ sec}^{-1}$ Viskositäten von $\geq 10\,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ auf. Die Viskositäten der Extrakte von schwach bestrahlten Gewürzen (2 kGy) waren gegenüber jenen der nichtexponierten Proben um Faktoren 2–4 kleiner. Bei den mit 7 und 13 kGy bestrahlten Gewürzproben verringerten sich die Viskositäten zusätzlich um Faktoren > 4 .

Strahlendosis abhängiges Freisetzen von Pfeffer- und Ingwerstärke in alkalischen Extrakten

Die in den alkalischen Extrakten gelösten Stärkeanteile wurden iodometrisch und enzymatisch erfasst. Die Messdaten sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Gelöste Stärke in alkalischen Extrakten von Pfeffer und Ingwer

Dosis (kGy)	extrahierte Stärkeanteile in g pro 100 g Gewürz					
	Pfeffer, weiss		Pfeffer, schwarz		Ingwer	
	iodometr.	enzym.	iodometr.	enzym.	iodometr.	enzym.
0	13 ± 1	14 ± 0,5	5 ± 0,5	14 ± 0,5	11 ± 1	–
2 ± 0,1	25 ± 3	21 ± 0,7	7 ± 0,7	19 ± 0,7	20 ± 2	27 ± 1
7 ± 0,4	50 ± 5	60 ± 2,1	9 ± 0,9	30 ± 1	20 ± 2	37 ± 1,3
13 ± 1,5	69 ± 6	65 ± 2,5	23 ± 2,5	37 ± 1,3	30 ± 3	44 ± 1,5

iodometr. = iodometrisch, enzym. = enzymatisch bestimmt, Lagerdauer zw. Bestrahlung und Analyse: < 3 Wochen

Mit zunehmender Bestrahlungsdosis wurde bei allen drei untersuchten Gewürzen vermehrt Stärke freigesetzt. Bei Dosen von 7 kGy wurden ca. 80 g/100 g Stärke, bei 13 kGy wurde die gesamte Stärke durch die alkalische Prozedur mobilisiert. Die kleinsten gelösten Stärkeanteile wiesen die Extrakte der Kontrollproben auf (< 20 g Stärke/100 g Trockenmasse). Iodometrisch und enzymatisch wurden beim weissen Pfeffer übereinstimmende gelöste Stärkeanteile bestimmt. Signifikante Unterschiede zeigten die entsprechenden Resultate beim schwarzen Pfeffer und Ingwer. Die enzymatisch erfassten Gehalte waren bei diesen Gewürzen gegenüber den iodometrisch bestimmten Stärkegehalten um Faktoren 2–3 grösser.

Einfluss der Lagerdauer nach erfolgter Bestrahlung

Das Stärkefreisetzungsverhalten in alkalischen Extrakten von 1 Jahr unter Raumbedingungen gelagertem Pfeffer und Ingwer ist in Tabelle 5 aufgeführt.

Der Vergleich der Daten von Tabellen 4 und 5 zeigt, dass die während längerer Zeit gelagerten Proben ähnliche oder leicht höhere gelöste Stärkeanteile aufwiesen.

Tabelle 5

Gelöste Stärke in alkalischen Extrakten von gelagertem Pfeffer und Ingwer, iodometrisch bestimmt, Lagerdauer zw. Bestrahlung und Analyse: 1 Jahr

Dosis (kGy)	Stärkeanteile in g pro 100 g Gewürz		
	Pfeffer, weiss	Pfeffer, schwarz	Ingwer
	iodometr.	iodometr.	iodometr.
0	21 ± 2	4 ± 0,4	5 ± 0,5
2 ± 0,1	41 ± 4	15 ± 1,5	–
4 ± 0,2	56 ± 1	15 ± 1,5	–
7 ± 0,4	62 ± 6	25 ± 2,5	37 ± 4

Diskussion

Extraktionsbedingungen und Ausgleichsrechnung

Die bestehende Extraktionsmethode (6) wurde lediglich geringfügig abgeändert. NaOH wurde durch KOH ersetzt, weil die Kaliumgehalte bei Pflanzen in der Regel höher sind als die Na-Gehalte und zudem beträchtlich variieren (weisser Pfeffer: 100–200 mg K/100 g, 5–9 mg Na/100 g, schwarzer Pfeffer: 1200–1400 mg K/100 g, 11–12 mg Na/100 g (16)). Die KOH-Konzentration wurde mit 2 g/100 g festgesetzt, da native Stärken im KOH-Konzentrationsbereich von < 1 % unterschiedlich quellen (15) und die grössten Viskositätsunterschiede zwischen bestrahltem und unbestrahltem Pfeffer im alkalischen Bereich (pH > 13) bestimmt wurden (4, 7). Gemäss den Erfahrungen von *Gfeller* und *Wegmüller* (6) ändert das Fließverhalten von Pfeffersuspensionen mit KOH-Konzentrationen > 2 g/100 g lediglich geringfügig. Auf das Waschen mit Ethanol wurde verzichtet. Dadurch liess sich die Extraktionsmethode vereinfachen und allfällige Stärkeverluste konnten so vermieden werden.

Die Resultate der Optimierungsversuche zeigen (Tabelle 2), dass die früher erarbeiteten Extraktionsbedingungen hinreichen. Bestrahlter weisser Pfeffer lässt sich unter diesen Bedingungen durch Viskositätsmessungen von unbestrahltem Proben-gut unterscheiden, wurde beispielsweise die Temperatur abgesenkt, die Feststoffkonzentration in der Lösung verringert oder das alkalische Medium durch Wasser ersetzt (Tabelle 6), konnte das strahlenexponierte Gewürz rheologisch nicht mehr von der Kontrollprobe unterschieden werden.

Der Viskositätsverlust der Extrakte beim längeren Halten auf 90 °C (vgl. Tabelle 2: 90 °C/15 min und 90 °C/45 min (Viskositätsreduktion ca. 40%)) lässt sich durch Retrogradationsvorgänge von Pfefferstärke erklären.

Das beobachtete stark temperaturabhängige Fließverhalten der Pfeffersuspensionen im Bereich zwischen 60 und 90 °C (weiterer Messpunkt bei 75 °C, Daten nicht aufgeführt) lässt sich durch Quellungs- und/oder Verkleisterungsvorgänge der nativen Stärke erklären, da der erwähnte Temperaturbereich mit dem im Bra-

Tabelle 6

Viskositätsdaten (Scherrate = 1 sec⁻¹) und gelöste Stärkeanteile aus Messungen von wässrigen Extrakten von bestrahltem und unbestrahltem weissem Pfeffer, Pfefferkonzentration in Suspension: 0,1 g/100 g Wasser

Wässriger Auszug von weissem Pfeffer

Dosis (kGy)	Viskosität (mPa·s)	Stärke, iodometr. (g/100 g)
0	4300 ± 250	47 ± 5
7 ± 0,4	3300 ± 200	62 ± 6

bender Viskographen gemessenen Verkleisterungsbeginn von 84,8 °C übereinstimmt (Tabelle 7).

Tabelle 7

Verkleisterungsbeginn der Stärke von weissem Pfeffer und Ingwer

Dosis (kGy)	Verkleisterungstemperatur (°C)	
	Pfeffer, weiss	Ingwer
0	84,8 ± 0,3	85,1 ± 0,3
7 ± 0,4	84,8 ± 0,3	84,8 ± 0,3

Die bestimmte Verkleisterungstemperatur wiederum ist durch Pfefferdaten von Seidemann (15), Ramadas Bhat and Tharanathan (21) und Farkas et al. (14) abgesichert. Seidemann gibt für Pfeffer einen Quellungsbereich von 79–88 °C an. Nach Bhat and Tharanathan quillt schwarzer Pfeffer zwischen 80 und 90 °C. Farkas et al. (14) zeigten mittels kalorischer Messungen, dass weisser Pfeffer Strukturveränderungen im Bereich von ≥ 76 °C (14) erfährt.

Nicht untersucht wurde der Einfluss der Wasseraktivität (a_w) und der Lagerungszeit auf das Fliessverhalten von alkalischen Pfefferextrakten. Die Ergebnisse von Farkas et al. (5) zeigen aber, dass die genannten Parameter das Fliessverhalten nicht oder nur geringfügig beeinflussen. Aliquote von bestrahltem (2–32 kGy) und unbestrahltem schwarzem Pfeffer, die bei relativen Feuchtigkeitswerten von 25–75% (a_w : 0,25–0,75) equilibriert wurden, zeigten feuchtigkeitsunabhängig nach < 10 Tagen und 100 Tagen dieselben Viskositätswerte. Auch die Viskositätswerte der unbestrahlten Pfefferproben (a_w : 0,75) lagen nach dem Lagern (100 Tage) nur unwesentlich (Faktor 2) unter jenen der ungealterten Vergleichsproben.

Die phänomenologische log-log-Verknüpfung zwischen der Viskosität (η) und der Scherrate (γ) im Scherratenbereich von 0,1–13 sec⁻¹ lässt sich durch den Fliessmodellansatz $\eta_{\text{eff}} = K\gamma^{n-1}$ ($n < 1$) von Ostwald-De Waele (17) für nichtnewtonsche Flüssigkeiten erklären.

Strahlendosisinfluss auf die Viskosität von alkalischen Gewürzextrakten

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, dass betrahlter Pfeffer und Ingwer (≥ 2 kGy) in alkalischen Extrakten durch Viskositätsmessungen von unbestrahlten Proben der analysierten Provenienzen unterschieden werden können. Analog den Befunden von Heide et al. (4), Farkas et al. (5) und Hayashi et al. (7, 18) verringert sich die Viskosität mit zunehmend applizierten Strahlendosen stetig. Die Bestimmungsgrenze dieser Arbeit (ca. 2 kGy) liegt unter jener von Farkas et al. (5) von 4 kGy. Das empfindlichere Messverhalten lässt sich durch die Extrapolation der Viskosität auf die Scherrate $\gamma = 1$ sec⁻¹ erklären.

Gewürze verschiedener Herkunft wurden in dieser Arbeit nicht untersucht. Die Resultate von *Hayashi et al.* (18) zeigen, dass die Viskositätsmesswerte von alkalischen Extrakten von unbestrahltem weissem Pfeffer (9 Provenienzen) im Bereich von < 15% streuen (schwarzer Pfeffer ca. 20%). Da die Viskositäten der bestrahlten Gewürzextrakte gegenüber den Kontrollproben selbst durch niedrige Gammadosen von 2 kGy um Faktoren > 2 tiefer sind (Tabelle 3), wird angenommen, dass herkunftsbedingte Unterschiede im Fließverhalten beim vorgestellten rheologischen Test auf allfällig bestrahlten Pfeffer und Ingwer nicht stören.

Zur Pasteurisation von Gewürzen sind Dosen von 5–15 kGy erforderlich. Es darf deshalb gefolgert werden, dass mittels Gammabestrahlung behandelte Pfeffer- und Ingwerproben durch die beschriebene Viskositätsmessmethode erfasst werden. Extrakte der genannten Gewürze, die Viskositäten von < 10 000 mPa·s (weisser Pfeffer < 20 000 mPa·s) aufweisen, sind als bestrahlt einzustufen. Ferner ist anzunehmen, dass sich aufgrund der deutlichen Viskositätsunterschiede der Extrakte im Dosisbereich von 2–13 kGy (Ingwer 2–7 kGy) allfällig applizierte Dosen bei den analysierten Gewürzen durch Viskositätsbestimmungen künftig abschätzen lassen.

Als Methode zur Bestätigung von positiven Befunden kann die LC-GC-Vorschrift für Fettextrakte «Bestimmung von radiolytisch gebildeten Kohlenwasserstoffen» herangezogen werden (19, 20).

Strahlendosis abhängiges Freisetzen von Pfeffer- und Ingwerstärke in alkalischen Extrakten

Die Ergebnisse der Tabelle 4 zeigen, dass bei den untersuchten Gewürzen iodometrisch und enzymatisch Stärke in allen alkalischen Extrakten nachgewiesen wurde. Bei der enzymatischen Analyse resultierten beim schwarzen Pfeffer und Ingwer gegenüber den iodometrischen Bestimmungen grössere Stärkegehalte. Die Gehaltsunterschiede lassen sich durch enzymatisch zusätzlich erfasste Kohlenhydrate, z. B. Stärkeabbauprodukte, aus dem Frucht- bzw. Wurzelwandbereich erklären. Da bei iodometrischen Analysen Stärke direkt erfasst wird, werden nachfolgend lediglich die iodometrischen Daten diskutiert. Mit 2 kGy bestrahlter weisser Pfeffer und Ingwer wiesen verglichen mit den Kontrollproben signifikant grössere Stärkeanteile (Faktor $\geq 1,8$) in den Extrakten auf. Beim schwarzen Pfeffer unterschieden sich die Stärkeanteile erst ab Dosen von 7 kGy. Bei den erwähnten bestrahlten Proben betragen die freigesetzten Stärkeanteile 31, 40 bzw. 24 % der vorhandenen Stärke. Pfeffer- und Ingwerproben, bei denen in alkalischen Extrakten iodometrisch gelöste Stärkegehalte von ≥ 25 –30 g/100 g Gewürz (schwarzer Pfeffer: 10 g/100 g) nachgewiesen werden können, sind somit als bestrahlt einzustufen. Diesem Stärkeschwellenwert entsprechen auch Proben, die ein Jahr lagerten (Tabelle 5).

Das beobachtete strahlendosisabhängige Freisetzen von Pfeffer- und Ingwerstärke kann nicht durch Veränderungen der nativen Stärke erklärt werden

Das verstärkte Freisetzen von Stärke bei bestrahltem Pfeffer und Ingwer gegenüber Kontrollproben lässt sich nicht durch radiolytische Veränderungen der nativen Stärke erklären. Verschiedenste Arbeiten belegen, dass sich native Stärken gegenüber Strahlendosen < 20 kGy invariant verhalten. Eigene Messungen mit dem Brabender-Viskographen zeigten, dass sich die Verkleisterungstemperaturen von bestrahltem und unbestrahltem Pfeffer und Ingwer nicht voneinander unterscheiden (Tabelle 7).

Ähnliche Beobachtungen machten auch *Nene et al.* (10) und *Farkas et al.* (14). Erstere stellten bei Dosen von 10 kGy an Stärke von *Cajanus cajan* (Red Gram) keine strahlenbedingten Veränderungen der Verkleisterungstemperaturen fest. *Farkas et al.* (14) zeigten kalorimetrisch (DSC), dass sich bestrahlter weisser und schwarzer Pfeffer bei Dosen ≤ 16 kGy nicht von den unbestrahlten Kontrollgewürzen unterscheiden.

Aus den Absorptionsmessungen der Iod-Stärkekomplexe lassen sich vergleichbare Schlüsse ziehen. Die Absorptionsmaxima verhielten sich invariant gegenüber den Bestrahlungen und lagen bei den Kontrollproben und den bestrahlten Proben bei 578 ± 10 nm (Pfeffer), bzw. bei 572 ± 10 nm (Ingwer). Da der gelösten Stärke aus diesen Maxima ein Amylopektin- zu Amyloseverhältnis von drei zugeordnet werden kann, das dem der unbestrahlten Gewürze entspricht (9, 21), lässt sich folgern, dass die Polymere durch die Bestrahlung und die alkalische Behandlung nicht messbar verändert wurden. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen von *Zhu et al.* (22) und *Haase et al.* (23), die beim Fluten von Mung-Bohnen und Erbsen mit 0,05 n NaOH bei 20 °C und 50 °C zur Stärkeisolierung gegenüber dem wässrigen Milieu keine Qualitätseinbussen bei der gewonnenen Stärke feststellten.

Die in den alkalischen Extrakten freigesetzte Stärke lässt sich nur schwerlich durch strahleninduzierte Anteile erklären. Die Konzentrationen von radiolytisch gebildeten Produkten sind durchwegs geringer, als die in dieser Arbeit freigesetzten Stärkeanteile von > 10 g/100 g nativer Stärke. Bei Gamma-Dosen von ≤ 20 kGy wurden in Pfeffer und Maisstärke reduzierende Zucker in der Grössenordnung von < 1 g/100 g Stärke (11, 14), in Mais strahlenbedingte freie Säureanteile von $\leq 0,1$ Val pro 100 g Maisstärke (24), Tryptophanprodukte aus Peptiden und Lysozym von $< 0,1$ g/100 g (25), in Fleischprodukten o-Tyrosin (aus Phenylalanin PA) von $\leq 0,05$ g/100 g PA (2) und in Fischen radiolytisch veränderte Kohlenwasserstoffe im Bereich von 1–2 mg C_{n-1} /100 g C_n (19) nachgewiesen.

Die freigesetzte Stärke ist nicht die rheologisch bestimmende Grösse in den alkalischen Extrakten

Die Viskositäten und die freigesetzten Stärkeanteile verhielten sich gegenläufig. Bei kleineren Viskositäten wurden in den Extrakten grössere Stärkeanteile be-

stimmt. Zudem zeigten wässrige Extrakte von bestrahlten und unbestrahlten Pfefferproben identische Viskositäten, obwohl mit Ausnahme des Lösungsmediums (Wasser) unter vergleichbaren Bedingungen extrahiert wurde und > 70 % der vorhandenen Stärke in der Lösung nachgewiesen wurden (Tabelle 6). Das unterschiedliche Fließverhalten der alkalischen Extrakte von bestrahlten und unbestrahlten Pfeffer- und Ingwerproben kann somit nicht durch das Freisetzen der Stärke erklärt werden.

Kann das Freisetzen der Stärke trotzdem eng mit dem Gelierverhalten der alkalischen Extrakte gekoppelt sein?

Die obige Diskussion zeigt, dass Gamma-Bestrahlungen (Dosis < 20 kGy) das physikalische und chemische Verhalten von nativer Stärke nicht grundlegend verändern. Die radiolytisch gebildeten Fehlstellen werden offenbar in den dreidimensionalen, semikristallinen Schichtstrukturen der Stärke durch bestehende Bindungen kompensiert. Ein anderes Verhalten wird bei ketten- und/oder flächenartig verknüpften, membranähnlichen Polymerstrukturen erwartet. Strahlengeschädigte Glieder können in derartigen Gebilden nicht durch umliegende Bindungen wettgemacht werden. Risse sind die Folge. Die verstärkte Freisetzung von darunter liegenden oder eingeschlossenen Substanzen, wie in diesem Beispiel der Stärke (26), wird erwartet. In der Tat zeigte der Vergleich (Abb. 1a, 1b), dass durch die Iod-Behandlung beim bestrahlten weissen Pfeffer wesentlich mehr Stärkefragmente angefärbt werden als bei den Kontrollproben. Zudem fällt auf, dass sich die Korngrenzen der Stärkekörner bei der genannten Probe gegenüber jenen der unbestrahlten Probe deutlicher vom umgebenden Material abheben. Diese Beobachtung deckt sich mit dem Ergebnis von *Rayas-Duarte* and *Rupnow* (27), die mikroskopisch oberflächliche Risse an strahlengeschädigten Stärkekörnern von Bohnen nachwie-

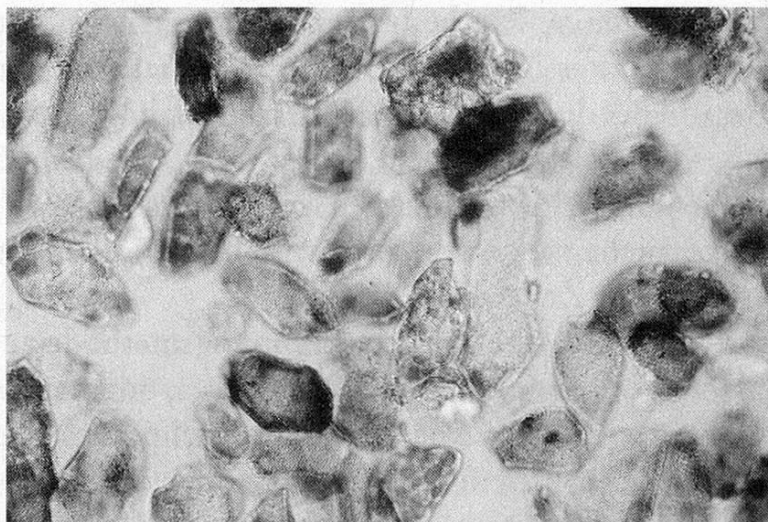


Abbildung 1a Weisser Pfeffer unbestrahlt, mit Iod angefärbt (Vergr. 200 x)

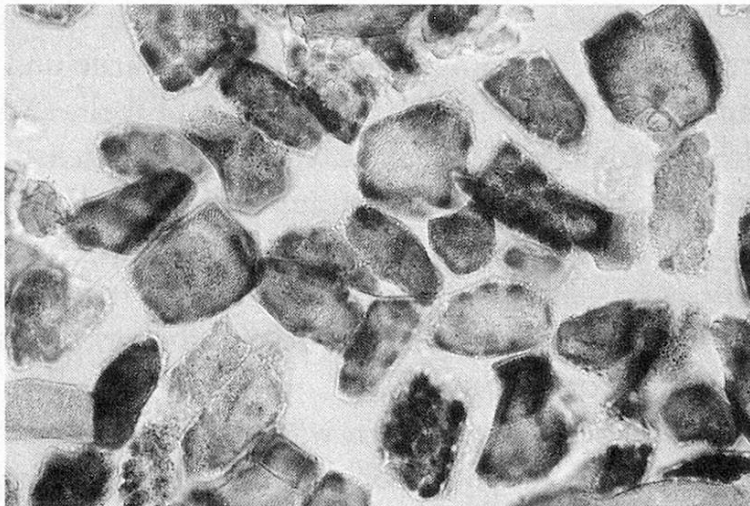


Abbildung 1b Weisser Pfeffer bestrahlt (7 kGy), mit Iod angefärbt (Vergr. 200 x)

sen. Da in den genannten membranartigen Zellwandgebilden (26) gelierfähige Substanzen wie Pectine, Hemicellulosen, Cellulose und Glykoproteine angereichert sind (28), lässt sich die mit der Strahlungsdosis gekoppelte Reduktion des Geliervermögens durch strahlengeschädigte Polymere der genannten Gattung erklären.

Die verstärkte Freisetzung von Stärke im wässrigen Auszug von unbestrahltem Pfeffer gegenüber vergleichbaren alkalischen Extrakten (Tabellen 4, 7) kann ebenfalls auf ein durch Strahlenschäden reduziertes Stärkerückhaltevermögen gedeutet werden. Die tiefere Viskosität des wässrigen Auszuges lässt sich dabei durch eine stärkere Hydrolyse von Fruchtwandstrukturen erklären.

Ausblick

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass sich die Bestimmung der Viskosität von alkalischen Extrakten als Screening-Methode zum Nachweis von bestrahltem Pfeffer und Ingwer eignet. Bestrahlter Zimt lässt sich möglicherweise ebenfalls rheologisch erfassen (2). Die Anzahl der durch Viskositätsmessungen bestimmbaren bestrahlten Lebensmittel ist aber begrenzt, weil viele Spurenstoffe, die beim Suspendieren in Lösung gehen, die Gelierfähigkeit reduzieren, so dass bestrahltes Probengut durch Viskositätsmessungen nicht mehr von unbestrahltem Probengut unterschieden werden kann (z. B. Paprika, Zwiebeln (2)).

Die in dieser Arbeit aufgezeigte Stärkebestimmungsmethode zur Erfassung von bestrahlten pflanzlichen Lebensmitteln ist, iodometrisch oder enzymatisch, einfach und kostengünstig. Da sie in jedem Analytiklabor durchgeführt werden kann, darf die Methode als hilfreiche Erweiterung der bestehenden Testpalette gewertet werden. Verglichen mit der Viskositätsmessung wird dieser Methode ein breiterer Anwendungsbereich zum Nachweis von bestrahlten Lebensmitteln eingeräumt. Zahlreiche Früchte und Wurzeln von Pflanzen speichern Reservestärke, und die Mehr-

heit der Pflanzen enthält transitorische Stärke in Chloro- und Amyloplasten (28). Doch erst weitere Untersuchungen werden zeigen, ob sich diese Stärke im Vergleich zum unbehandelten Probengut nach Bestrahlungen ebenfalls rascher freisetzt.

Dank

Wir danken Frau *U. Stemmer*, Kant. Laboratorium ZH, für die Hilfe bei den Mikroskopie-Aufnahmen, Frau *B. Bastian* und Frau *M. Walteich*, COOP Schweiz AG, für die Diskussionsbeiträge und das zur Verfügungstellen der Gewürze, Frau Dr. *H. Nüssli*, LMI ETH Zürich, und Herrn *H.J. Zehnder*, FFA Wädenswil, für die Beiträge in den Sitzungen und das Bestrahlen der Proben, Herrn Dr. *R. Etter*, Kant. Laboratorium ZH, für die Durchsicht des Manuskriptes und Herrn Prof. *F. Escher*, LMI ETH Zürich, für die gebotene Möglichkeit, die vorliegende Arbeit im Rahmen von Praktikumsarbeiten auszuführen.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass bestrahlter weisser und schwarzer Pfeffer sowie Ingwer (Dosen ≥ 2 kGy) in alkalischen Suspensionen durch Viskositätsmessungen und durch Stärkebestimmungen nachgewiesen werden können. Beide Methoden lassen sich bei Pfeffer und Ingwer als Screening-Tests zum Nachweis von bestrahlten Proben einsetzen. Das unterschiedliche Fließverhalten der alkalischen Extrakte von unbestrahlten und bestrahlten Pfeffer- und Ingwerproben kann nicht durch die freigesetzte Stärke erklärt werden. Das unterschiedliche rheologische Verhalten wird strahlengeschädigten gelierfähigen Zellwandkomponenten zugeschrieben, die in der Frucht- bzw. Wurzelwand angereichert sind.

Résumé

Les effets de l'irradiation (dose > 2 kGy) sur les poivres blanc et noir ainsi que sur le gingembre ont été étudiés par des mesures de viscosité et la détermination d'amidon dans des suspensions alcalines. Les deux méthodes peuvent être utilisées pour démontrer la présence d'échantillons irradiés. La différence de comportement rhéologique entre les échantillons irradiés et non irradiés ne peut pas s'expliquer par une libération d'amidon dans la suspension. Elle peut s'interpréter par une augmentation d'agents gélifiants modifiés par le rayonnement sur les parois cellulaires du poivre et du gingembre.

Summary «Irradiated Pepper and Ginger Detected by Viscosity and Starch Measurements»

Starch and rheological measurements of alkaline suspensions of white pepper, black pepper and ginger are a useful tool to distinguish not irradiated samples from the gamma-treated spices (dose ≥ 2 kGy). In addition it is shown that starch is not the material which determines the different rheological behaviour of the alkaline

suspensions of the spices. The differences in the viscosity data are rather due to irradiation damages of polymers which are enriched in the cell wall material of the pepper grains and the roots of the ginger.

Key words

Pepper, Ginger, Irradiation, Starch, Viscosity

Literatur

- 1 Heide, L. und Bögl, K.: Fortschritte bei der Identifizierung bestrahlter Gewürze durch Messung der Chemilumineszenz, Thermolumineszenz und Viskosität. *Fleischwirtschaft* **68**, 1558–1564 (1988).
- 2 Heide, L. und Bögl, K.: Detection methods for irradiated food luminescence and viscosity measurements. *Int. J. Radiat. Biol.* **57**, 201–219 (1990).
- 3 Zehnder, H.J. und Meier, W.: Lebensmittelbestrahlung. *Swiss Food* **15**, 7–16 (1993).
- 4 Heide, L., Nürnberger, E. and Bögl, K.: Investigations on the detection of irradiated food by measuring the viscosity of suspended spices and dried vegetables. *Radiat. Phys. Chem.* **36**, 613–619 (1990).
- 5 Farkas, J., Sharif, M.M. and Konz, A.: Detection of some irradiated spices on the basis of radiation induced damage of starch. *Radiat. Phys. Chem.* **36**, 621–627 (1990).
- 6 Gfeller, K. und Wegmüller, F.: Interne Mitteilung (Praktikumsbericht). Kantonales Laboratorium ZH, CH-8032 Zürich (1996).
- 7 Hyashi, T. and Todoriki, S.: Detection of irradiated peppers by viscosity measurements at extremely high pH. *Radiat. Phys. Chem.* **48**, 101–104 (1996).
- 8 Esteves, M.P., Girio, F.M., Amaral-Collaço, M.T., Andrade, M.E. and Empis, J.: Characterization of starch from white and black pepper treated by ionizing radiation. *Sci. Aliments* **17**, 289–298 (1997).
- 9 Radley, J.A.: The effects of irradiation by high energy cathode rays on starch. *Stärke* **12**, 201–203 (1960).
- 10 Nene, S.P., Vakil, U.K. and Sreenivasan, A.: Effect of gamma radiation on physico-chemical characteristics of red gram (*Cajanus cajan*). *J. Food Science* **40**, 943–947 (1975).
- 11 El Saadany, R.M.A., El Saadany, F.M. and Foda, Y.H.: Degradation of corn starch under the influence of gamma irradiation. *Die Stärke* **28**, 208–211 (1976).
- 12 Raffi, J., Dauberte, B., d'Urbal, M. and Pollin, C.: Gamma radiolysis of starches derived from different foodstuffs. *Starch/Stärke* **33**, 301–306 (1981).
- 13 Roushdi, M., Harras, A., El-Meligi, A. and Bassim, M.: Effect of high doses of gamma rays on corn grains. *Starch/Stärke* **35**, 15–18 (1983).
- 14 Farkas, J., Sharif, M.M. and Barabàssy, S.: Analytical studies into radiation-induced starch damage in black and white peppers. *Acta Alimentaria* **19**, 273–279 (1990).
- 15 Seidemann, J.: Quellung und Verkleisterung von Stärke. In: Seidemann, J. (Hrsg.), *Stärke-Atlas*, p. 58. P. Parey, Berlin 1966.
- 16 Gerhardt, U.: Inhaltsstoffe von Gewürzen. In: Gerhardt, U. (Hrsg.), *Gewürze in der Lebensmittelindustrie*, 2. Auflage, p. 60. Behr's Verlag, Hamburg 1994.
- 17 Tscheuschner, H.-D.: Rheologie der Lebensmittel. In: Tscheuschner, H.-D. (Hrsg.), *Grundzüge der Lebensmitteltechnik*, 2. Auflage, p. 150. Behr's Verlag, Hamburg 1997.
- 18 Hayashi, T., Todoriki, S. and Kobayama, K.: Irradiation effects on pepper starch viscosity. *J. Food Science* **59**, 118–120 (1994).
- 19 Bendini, A., Gallina-Toschi, T. and Lercker, G.: Influence of gamma-irradiation and microwaves on the linear unsaturated hydrocarbon fraction in spices. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A* **207**, 214–218 (1998).

- 20 Spiegelberg, A., Schulzki, G., Bögl, K.W. und Schreiber, G.A.: Identifizierung strahleninduzierter Kohlenwasserstoffe in Heilbutt, Kabeljau und Riesengarnele mit on-line gekoppelter LC-GC/MS-Technik. Bundesgesundhbl. 10, 370–378 (1997).
- 21 Bhat, R. and Tharanathan, R.N.: Physico-chemical properties of black pepper starch. Starch/Stärke 35, 189–192 (1983).
- 22 Zhu, J.H., Haase, N.U. and Kempf, W.: Investigations on the laboratory scale of mung bean starch. Starch/Stärke 42, 1–4 (1990).
- 23 Haase, N.U., Kempf, W., Tegge, G. und D'heur, U.: Vergleichende Untersuchungen zur Erbsenstärkeisolierung auf nasschemischem Wege. Starch/Stärke 39, 416–421 (1987).
- 24 Sokhey, A.S. and Hanna, M.A.: Properties of irradiated starches. Food Structure 12, 397–410 (1993).
- 25 van Wickern, B., Simat, T. and Steinhart, H.: HPLC analysis of gamma-irradiation-induced products of tryptophan in peptides and lysozyme. Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A 205, 446–451 (1997).
- 26 Möller, J.: Pfeffer. In: Möller, J., Mikroskopie der Nahrungs- und Genussmittel, 2. Auflage, p. 343–347. Verlag J. Springer, Berlin 1905.
- 27 Rayas-Duarte, P. and Rupnow, J.H.: Gamma-irradiation affects some physical properties of dry bean (*Phaseolus vulgaris*) starch. J. Food Science 58, 389–394 (1993).
- 28 Lüttge, U., Kluge, M. und Bauer, G.: Die chemische Zusammensetzung der Zellwände. In: Lüttge, U., Kluge, M. und Bauer, G.: Botanik, 2. Auflage, p. 150–151. Verlag Wiley-VCH, Weinheim 1997.

Korrespondenzadresse: Fritz Wegmüller, Kantonales Laboratorium Zürich, Postfach, CH-8030 Zürich