Eine einfache Methode, um bestrahlte Lebensmittel mit Hilfe der Thermolumineszenz zu erkennen = A simple method to detect irradiated foodstuffs by thermoluminescence

Autor(en): **Zehnder, Hans-Jürg / Marzari, Christian M.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **86 (1995)**

Heft 1

PDF erstellt am: **28.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983621

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **86**, 29–44 (1995)
Eingegangen 13. Oktober 1995. Angenommen 12. Januar 1995

Eine einfache Methode, um bestrahlte Lebensmittel mit Hilfe der Thermolumineszenz zu erkennen

A simple Method to Detect Irradiated Foodstuffs by Thermoluminescence

Key words: Food irradiation – Control methods, Spices, Herbal tea, Mineral contamination, Irradiation dose, Thermoluminescence

Hans-Jürg Zehnder und *Christian M. Marzari*
Eidg. Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil

Einleitung

Wenn dielektrisches Material kurzwelliger Strahlung (UV-, ionisierende Strahlung) ausgesetzt wird, werden darin Elektronen freigesetzt. An bestimmten Störstellen, z.B. Fremdatomen in einem Kristallgitter, können diese festgehalten werden (Elektronenfallen). Durch Radikalreaktionen, durch thermische Stimulierung oder durch Lichtbestrahlung kann spontan eine Freisetzung dieser Elektronen erfolgen. Diese Freisetzung hat exothermen Charakter. Die freigesetzte Energie wird zum grossen Teil als Wärme, der Rest als Licht emittiert. Die Lichtemission heisst Lumineszenz. Die thermische Auslösung der Elektronenfreisetzung nennt man Thermolumineszenz (TL). Lumineszenz lässt sich messen.

Erstmals berichtete 1984 eine deutsche Forschergruppe über die Erscheinung einer erhöhten Thermolumineszenz in bestrahltem Gewürz (1). Die gemessene Erhöhung der Thermolumineszenz in bestrahltem Gewürz ist allerdings gering und die Werte für identische, bestrahlte und unbestrahlte Proben liegen manchmal sehr nahe beieinander. Ausserdem können bei gleichen Gewürzen verschiedener Herkunft für identische Strahlenbehandlungen sehr unterschiedliche Werte gemessen werden. In Deutschland wurde 1989 die Messung der Thermolumineszenz bei Gewürzen zur offiziellen Methode für die Erkennung bestrahlter Gewürze erklärt (2). 1989 berichtete eine Forschergruppe der Universität Glasgow, dass nicht die Gewürze selber für die erhöhte Thermolumineszenz verantwortlich sind, sondern der daran haftende mineralische Schmutz (Silikate, Ton, Feldspat, Glimmer usw.) (3). Die Abtrennung der mineralischen Verunreinigungen von den Gewürzen und die Messung der Thermolumineszenz verbesserte die Unterscheidbarkeit zwischen

bestrahlten und unbestrahlten Gewürzen gewaltig. Die Methode wurde innerhalb der europäischen Arbeitsgruppe «Nachweis von bestrahlten Lebensmitteln», koordiniert vom Community Bureau of Reference (BCR), modifiziert und weiter bearbeitet. Besonders das deutsche Bundesgesundheitsamt (BGA) engagierte sich stark bei der Entwicklung dieser Erkennungsmethode (4). 1993 ersetzte die modifizierte Erkennungsmethode die 1989 in Deutschland eingeführte Erkennungsmethode (5). 1994 wurde die neue Methode vom European Committee for Standardization (CEN) zur Europäischen Standardmethode vorgeschlagen (6). Bei dieser Methode werden die gewonnenen Mineralien nach einer ersten Thermolumineszenzmessung nachbestrahlt und eine zweite Bestimmung des Thermolumineszenzwertes vorgenommen. Der erste Messwert wird nun durch den zweiten dividiert. Bei Gewürzen und ähnlichen Produkten muss für eine zweifelsfreie Entscheidung «bestrahlt» bzw. «nicht bestrahlt» der Quotient der beiden Zahlen einen Wert von mehr als 0,6 erreichen. Bei anderen Lebensmitteln gelten andere Werte: bei Kartoffeln 0,3 und bei Crevetten 0,5. Dieser Vorgang wird Normalisierung genannt.

Die Gewinnung der Mineralien und die Thermolumineszenzmessung mit Normalisierung bei dieser deutschen bzw. europäischen Methode ist sehr aufwendig. An der Forschungsanstalt Wädenswil wurde eine einfachere Methode zur Abtrennung der mineralischen Verunreinigungen entwickelt (7). Thermolumineszenzmessungen an mineralischem Verunreinigungen aus bestrahlten Gewürzen liessen zudem vermuten, dass auch ohne Normalisierung eine klare Unterscheidung bezüglich «bestrahlt» und «nicht bestrahlt» möglich ist. In der vorliegenden Arbeit wird über die Resultate von Untersuchungen zur Erkennung bestrahlter Gewürze, Gewürzmischungen und Kräuterteemischungen berichtet.

Experimentelles

Untersuchungsmaterial

Die vorliegende Untersuchung umfasst 25 verschiedene Gewürze, 1 Kräutertee und 4 Kräuterteemischungen (Tabelle 1). Von 8 Gewürzen konnten 2–4 verschiedene Herkünfte untersucht werden. Bei 4 Gewürzen wurden kommerzielle Reinigungsverfahren in den Versuch mit einbezogen. Ausserdem wurden zum Vergleich Messungen an Seesand (Silikate) und Calciumcarbonat durchgeführt.

Strahlenbehandlung

Die gemahlenen Gewürze wurden mit Dosen von 0, 2,0 bzw. 2,5, 5,0 und 10,0 kGy in der Gamma-Bestrahlungsanlage der Forschungsanstalt Wädenswil bestrahlt. In ersten Versuchen wurden auch Strahlendosen von 0,5 und 1,0 kGy angewandt. Seesand und Calciumcarbonat wurden mit Strahlendosen von 0,01, 0,1, 0,3, 1,0 und 2,0 kGy bestrahlt.

Tabelle 1. Liste der untersuchten Gewürze und Teemischungen

Gewürz/Tee	Lieferant	Herkunft	Bemerkungen
Basilikum	Pakoba	Ägypten	–
Basilikum	McCormick	Balkan	–
Coriander	Pakoba	Osteuropa	–
Curcuma	Pakoba	Indien	–
Curcuma	McCormick	Indien	–
Curry	McCormick	Indien	–
Curry	Hepro	Indien	kommerz. bestrahlt
Ingwer	Pakoba	Indien	–
Kümmel	Pakoba	Holland	–
Kümmel/welsch (Kreuzkümmel)	Pakoba	Türkei	–
Liebstöckel-Blätter	Pakoba	Ungarn	–
Liebstöckel-Wurzel	Pakoba	Ungarn	–
Lorbeerblätter	Pakoba	Türkei	–
Macis	Pakoba	Indonesien	–
Majoran	Pakoba	Ägypten	gereinigt
Majoran	Pakoba	Ägypten	ungereinigt
Majoran	Fridlin	Griechenland	–
Muskatnuss	Pakoba	Indonesien	–
Nelken	Pakoba	Madagaskar	–
Oregano	Pakoba	Chile	gereinigt
Oregano	Pakoba	Chile	ungereinigt
Oregano	McCormick	Türkei	–
Oregano	Fridlin	Türkei	–
Oregano	Fridlin	Griechenland	–
Oregano	Fridlin	Peru	–
Paprika	Pakoba	Ungarn	–
Paprika	Hepro	Südafrika	kommerz. bestrahlt
Petersilie	Pakoba	Deutschland	–
Pfeffer weiss	Pakoba	Indonesien	gereinigt
Pfeffer weiss	Pakoba	Indonesien	ungereinigt
Pfeffer weiss	McCormick	Indonesien	–
Pfeffer schwarz	Pakoba	Indonesien	gereinigt
Pfeffer schwarz	Pakoba	Indonesien	ungereinigt
Pfeffer schwarz	Fridlin	Indonesien	
Pfeffer schwarz	Fridlin	Brasilien	
Pfeffer schwarz	Hepro	Brasilien	kommerz. bestrahlt
Rosmarin	Pakoba	Spanien	–
Sellerie	McCormick	–	–
Senf	Pakoba	Kanada	–
Sternanis	Pakoba	China	–
Wacholderbeeren, getrocknet	Pakoba	Bulgarien	
Zimt	Pakoba	Indonesien	–
Senna-Blätter	Dixa	Indien	Abführmittel

Gewürz/Tee	Lieferant	Zusammensetzung
Schlaftee	Kennel	Orangenblüten, Lavendel, Melisse, Anis, Pfefferminze, Fenchel, Hopfen, Baldrian, Süssholzwurzel
Abführtee	Kennel	Senna-Bl., Senna-Fr., Süssholz-W., Anis, Wacholder, Coriander, Fenchel, Kümmel
Hustentee	Kennel	Anis, Primelblüten, Primel-W., Thymian, Spitzwegerich, Süssholz-W., Eucalyptus, Pfefferminze
Rheumatee	Kennel	Salweidenrinde, Krausminze, Stevia-Bl., Grenadillen-Bl., Pappelknospen

Abtrennung des mineralischen Sediments

15 g fein gemahlenes Gewürz werden in einen Scheidetrichter eingewogen (je nach Gewürz sind 60 bis 180 Gramm Probematerial zur Gewinnung von genügend mineralischem Material notwendig). Dazu werden 50 ml Tetrachlorethylen gegeben. Der Scheidetrichter wird mit einem Stopfen verschlossen und während einer Minute kräftig geschüttelt. Während 15 Minuten Standzeit steigt das leichte organische Material an die Oberfläche des Tetrachlorethylens, während die schweren mineralischen Teilchen in die Trichterspitze absinken. Anschliessend wird das Sediment in ein Auffanggefäss abgezogen. Der Vorgang der Sedimentation wird mindestens dreimal wiederholt. Das gesammelte Sediment wird mit Aceton gewaschen, getrocknet und anschliessend mit 5 ml HCl 1 mol/l versetzt. Dabei wird $CaCO_3$ in CO_2 und $CaCl_2$ umgesetzt. Nach einer Standzeit von 15 Minuten wird die HCl abgegossen und das verbliebene Sediment bis zur Neutralität mit H_2O dest. gewaschen. Mit Aceton wird das Sediment erneut getrocknet.

Die Terachlorethylen/Gewürz-Mischung wird abfiltriert, das verschmutzte Tetrachlorethylen durch eine Destillation gereinigt und anschliessend wiederverwendet.

Aschebestimmung im Sediment

Etwa 5 mg Sediment werden auf 0,1 mg genau in einen während 3 Stunden bei 550 °C im Muffelofen ausgeheizten, während 30 Minuten im Exsikkator abgekühlten und anschliessend tarierten Quarztiegel eingewogen *(a)*. Auf einem Spiegelbrenner wird das Sediment sodann langsam verkohlt. Im Muffelofen wird das verkohlte Sediment über Nacht bei 550 °C verascht. Der Tiegel wird während 30 Minuten im Exsikkator abgekühlt und der Inhalt sodann schnell auf 0,1 mg genau gewogen *(b)*. Die Berechnung des Aschenanteils erfolgt nach folgender Formel:

$$\frac{100\% \cdot b}{a}$$

Thermolumineszenzmessung

Für die Messungen stand uns am Kantonalen Laboratorium Zürich ein einfaches Thermolumineszenz-Messgerät (Harshaw, Mod. 3000 A) zur Verfügung. Dieses Gerät ist nur in der Lage, die über eine bestimmte Messzeit integrierte Summe der Lichtemissionen in Nano- bzw. Mikro-Coulombs anzugeben. Es ist mit diesem Gerät nicht möglich, eine sogenannte Glühkurve (zeitliche Aufzeichnung der Lichtemission) aufzuzeichnen. Für die Thermolumineszenzmessung werden 3–5 mg Sediment in eine Vertiefung der Heizplatte gegeben und mit einem Deckgläschen (Mikroskopie) bedeckt. Nach dem Einschieben der Heizplatte in die Messkammer wird der Messvorgang gestartet. Während 20 s wird die Temperatur der Heizplatte von ca. 30 °C kontinuierlich auf 200 °C erhöht. Während 10 s wird diese Temperatur gehalten. Ab 100 °C beginnt die Registrierung der Lichtemission. Um ein Verbrennen der Probe während der Messung zu verhindern und um den Messuntergrund möglichst klein zu halten, wird Stickstoff in die Messkammer eingeleitet. Nach dem Abkühlen wird die gemessene Probe entfernt und die Messkammer erneut mit einer frischen Probe beschickt.

Für einen Messversuch stellte uns die Firma Münchner Apparatebau GmbH, D-82024 Taufkirchen, ein modernes Messgerät (Rialto, NE Technology Ltd., Reading, UK) zur Verfügung. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Harshaw-Gerät, wo nur die über eine bestimmte Messzeit integrierte Summe der Lichtemissionen bestimmt werden kann, ermöglicht dieses Gerät die Aufzeichnung einer Glühkurve und verfügt über eine automatische Probenzuführung für 30 Proben.

Messzeitpunkt

Die Separierung der Sedimente sowie die Messung der Thermolumineszenz erfolgte innerhalb weniger Tage nach der Strahlenbehandlung sowie nach einer Lagerzeit von 6 Monaten bei Raumtemperatur im Dunkeln. Weitere Lagerversuche, um allfällige Einflüsse der Lagerbedingungen auf die Thermolumineszenz festzustellen, wurden im Dunkeln, am Licht (UV und sichtbares Licht), bei Raumtemperatur, bei Kälte (–18 °C), bei erhöhter Temperatur (bis 80 °C) und bei erhöhter relativer Luftfeuchtigkeit (82%) durchgeführt.

Resultate und Diskussion

Separierung von mineralischem Sediment

Die Mengen an mineralischem Sediment in Gewürzen sind im allgemeinen sehr gering. Blattgewürze enthalten meist mehr mineralische Teilchen als Samengewürze. An den mit Härchen besetzten Majoranblättern haften wesentlich mehr Staubpartikel als an den glatten Lorbeerblättern. Bei Samen gilt dasselbe, je glatter ein

Samen, desto weniger Schmutzpartikel haften daran. Wurzeln (Curcuma, Ingwer, Liebstöckel) enthalten erstaunlicherweise nicht mehr mineralischen Schmutz als Blattgewürze, z.T. sogar deutlich weniger. An getrockneten Beeren haften meist wenig Mineralien. Wenn, wie beim weissen Pfeffer, das Fruchtfleisch entfernt wird, bleibt praktisch kein Sediment zurück. Es spielt für eine mineralische Kontamination der Gewürze zudem eine grosse Rolle, wie diese nach der Ernte gelagert werden oder wie sauber eine allfällige weitere Bearbeitung vorgenommen wird.

Carbonate werden aus den mineralischen Sedimenten mit Hilfe von einmolarer Salzsäure chemisch entfernt, weil sie nach einer Strahlenbehandlung nur eine geringe Thermolumineszenz aufweisen (Abb. 1). Nach der HCl-Behandlung der Sedimente stellten wir fest, dass über die Hälfte der untersuchten mineralischen Gewürzsedimente zu mehr als 70% aus Carbonaten bestanden. Die Extremwerte lagen bei 97% (Coriander) bzw. 21% (Curcuma). Vor der HCl-Behandlung zur Enfernung von Calciumcarbonat lagen die Anteile an mineralischem Sediment zwischen 0,01 (weisser Pfeffer) und 6% (gemahlene Liebstöckelblätter) des Ausgangsmaterials. Nach der HCl-Behandlung fielen die Anteile auf 0,002% (Coriander, Rosmarin, Senf) bis 1,2% (Basilikum). Von Coriander, Kümmel, Lorbeer, Petersilie, weissem Pfeffer, Rosmarin, Senf, Wacholderbeeren und Zimt liessen sich nur äusserst geringe Mengen an carbonatfreiem mineralischem Sediment separieren.

Abgesehen von wenigen Ausnahmen wiesen die untersuchten HCl-behandelten Sedimente einen Aschenanteil von 80 bis 100% auf. Ausnahmen waren die Sedimente von Selleriepulver (78%), Senfsamen (30%!) und getrockneten Wacholderbeeren (66%).

Von 4 durch ein spezielles Verfahren gereinigten Gewürzen stand sowohl das Ausgangsmaterial, wie auch das gereinigte Produkt für Vergleiche zur Verfügung. Generell ist festzustellen, dass eine mechanische Reinigung vor allem Verunreinigungen mit geringem spezifischen Gewicht zu entfernen vermag. Bei den schwereren Teilchen, die überdies oft noch an Gewürzteilen haften, ist eine mechanische Entfernung schwieriger. Durch die Reinigung wurden bei Majoran 0%, bei schwarzem Pfeffer dagegen 85% des carbonatfreien mineralischen Sediments entfernt.

Thermolumineszenz-Messungen

In einem ersten Versuch wurde die Thermolumineszenz von bestrahltem Calciumcarbonat und Seesand (Silikate) gemessen. Dabei zeigte sich, dass bestrahltes Calciumcarbonat im Gegensatz zu den Silikaten eine nur sehr geringe Thermolumineszenz aufweist (Abb. 1). Eine Abtrennung der Carbonate aus den Sedimenten bedeutet daher eine weitere Aufkonzentrierung der thermolumineszenzaktiven Mineralien.

Im weiteren zeigte sich bei den Silikaten wie auch beim Calciumcarbonat eine Sättigung, bei der keine freien Elektronen mehr von den Elektronenfallen eingefangen werden und die Thermolumineszenz trotz steigender Bestrahlungsdosis nicht mehr zunimmt. Dieser Sättigungseffekt konnte auch bei Sedimenten, die aus

bestrahlten Gewürzen gewonnen wurden, festgestellt werden (Abb. 2). *Pliquet* und *Solcev* (8) berichten über einen Sättigungseffekt bei UV-Bestrahlung bei biologischen Objekten, verneinen ihn jedoch für die Gamma-Bestrahlung.

In Tabelle 2 sind die Resultate der Thermolumineszenz-Messungen an mineralischen Sedimenten, die aus Gewürzen und Kräutertees unmittelbar nach einer Strahlenbehandlung sowie nach 6 Monaten Lagerung der Gewürze und Tees bei Raumtemperatur im Dunkeln gewonnen wurden, zusammengestellt. Von 32 Sedimentproben aus unbestrahlten Gewürzen und Tees zeigten 15 Proben Thermolumineszenzwerte unter 1 nC, 15 Proben Werte zwischen 1 und 5 nC, 2 Proben Werte zwischen 10 und 15 nC und eine Probe einen Wert über 50 nC. Von 92 Sedimentproben aus ungelagerten Gewürz- und Teeproben, welche mit Dosen zwischen 2,5 und 10 kGy bestrahlt wurden, wies eine Probe einen Thermolumineszenzwert von knapp 36 nC auf und 91 Proben zeigten Werte über 50 nC. Als Minimalwert zur Erkennung einer erfolgten Gewürzbestrahlung kann daher eine Thermolumineszenz von 20 nC angenommen werden.

Mit einer Ausnahme konnten die bestrahlten Proben ohne Schwierigkeiten von den unbestrahlten Proben unterschieden werden. Die Ausnahme war eine Curryprobe aus Südafrika, welche als unbestrahlt bezeichnet wurde, die jedoch einen Thermolumineszenzwert von 708 nC aufwies. Bei Curry handelt es sich um eine aus verschiedenen Gewürzen zusammengesetzte Mischung. Es ist nun sehr gut möglich, dass in einem Land wie Südafrika, in dem die Gewürzbestrahlung in grossem Massstab durchgeführt wird, eine der Komponenten bereits vor dem Zusammenstellen der Gewürzmischung bestrahlt war. Es ist uns nicht gelungen, diese Theorie durch weitere Informationen seitens der Lieferfirma zu erhärten. Alle Fakten sprechen jedoch dafür.

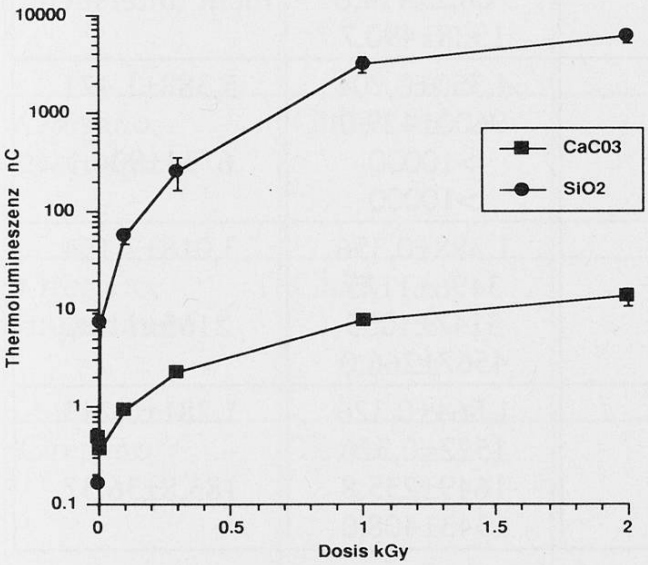

Abb. 1. Thermolumineszenz von Calciumcarbonat und Silicaten

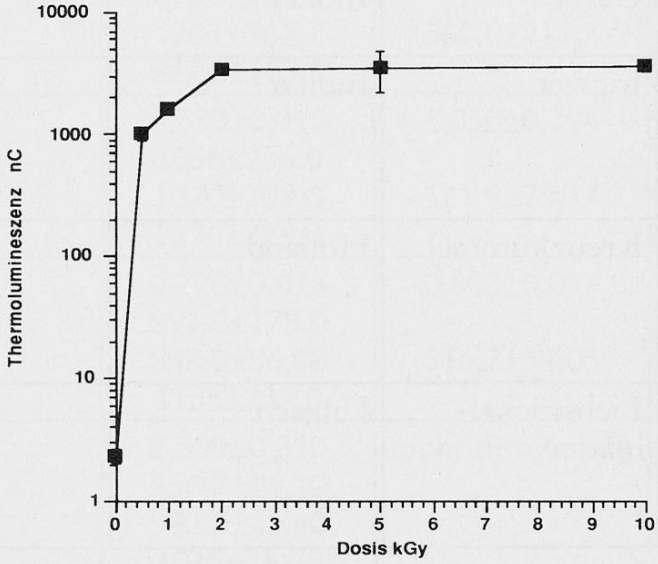

Abb. 2. Sättigung der Fähigkeit zur Thermolumineszenz bei Sediment aus bestrahltem, türkischem Oregano

Tabelle 2. Thermolumineszenz von mineralischen Sedimenten aus bestrahlten Gewürzen und Teemischungen

Sediment aus:	Herkunft	Dosis (kGy)	Thermolumineszenz (nC)[2]	
			sofort	nach 6 Monaten
Gewürze[1]				
Basilikum	Ägypten	0	0,378±0,041	0,316±0,039
		2,5	466,4±37,18	
		5,0	570,1±2,660	356,5±67,90
		10,0	1113±73,17	
Basilikum	Balkan	0	0,589±0,135	nicht untersucht
		2,5	35,68±10,43	
		5,0	112,5±93,33	
		10,0	135,8±123,3	
Curcuma	Indien	0	1,482±0,332	1,479±0,334
		2,5	6113±588,0	
		5,0	8088±1162	4313±656
		10,0	>10000	
Curcuma	Indien	0	3,514±1,443	nicht untersucht
		2,5	1868±293,9	
		5,0	2507±654,2	
		10,0	3964±650,3	
Curry	Indien	0	2,065±1,372	2,111±1,286
		2,5	3232±528,8	
		5,0	4523±696,9	3395±552,4
		10,0	6440±1896	
Curry	Indien	0	708,2±414,6	nicht untersucht
		8,0	1528±490,7	
Ingwer	Indien	0	4,350±0,704	5,388±1,471
		2,5	9600±429,0	
		5,0	>10000	6734±904,1
		10,0	>10000	
Kreuzkümmel	Holland	0	1,388±0,356	3,018±2,154
		2,5	3496±1175	
		5,0	5147±1055	2165±1128
		10,0	4567±266,0	
Liebstöckel-blätter	Ungarn	0	1,564±0,326	1,281±0,243
		2,5	1522±0,326	
		5,0	1649±235,8	185,8±36,37
		10,0	1343±408,0	

Sediment aus:	Herkunft	Dosis (kGy)	Thermolumineszenz (nC)[2]	
			sofort	nach 6 Monaten
Liebstöckel-wurzel	Ungarn	0	0,929±0,191	1,646±0,962
		2,5	2458±463,5	
		5,0	3285±620,0	1992±261,4
		10,0	4073±893,0	
Macis	Indonesien	0	0,282±0,116	0,253±0,134
		2,5	194,1±101,2	
		5,0	398,6±268,2	115,8±24,53
		10,0	542,9±350,7	
Majoran, gereinigt	Ägypten	0	0,480±0,100	0,415±0,100
		2,5	1705±201,0	
		5,0	1744±248,0	548,9±65,44
		10,0	2182±249,0	
Majoran, ungereinigt	Ägypten	0	0,490±0,090	0,705±0,420
		2,5	1567±187,0	
		5,0	2391±324,0	870,6±60,34
		10,0	2205±244,0	
Majoran	Griechenland	0	0,340±0,133	nicht untersucht
		2,5	1181±112,4	
		5,0	794,7±131,9	
Muskatnuss	Indonesien	0	0,710±0,097	0,351±0,055
		2,5	81,69±23,22	
		5,0	307,6±122,7	109,5±75,20
		10,0	265,7±212,4	
Nelken	Madagaskar	0	0,497±0,131	0,487±0,127
		2,5	741,7±161,1	
		5,0	1203±467,7	560,0±211,7
		10,0	847,8±185,8	
Oregano, gereinigt	Chile	0	0,550±0,015	1,050±0,094
		2,5	1036±256,0	
		5,0	1070±208,0	521,8±29,14
		10,0	1276±379,0	
Oregano, ungereinigt	Chile	0	0,770±0,016	0,802±0,094
		2,5	891,0±178,0	
		5,0	838,0±96,00	516,2±54,05
		10,0	1135±237,0	
Oregano	Türkei	0	2,599±0,310	nicht untersucht
		2,5	836,7±14,10	
		5,0	992,0±23,40	
		10,0	1015±28,70	

Sediment aus:	Herkunft	Dosis (kGy)	Thermolumineszenz (nC)[2]	
			sofort	nach 6 Monaten
Oregano	Griechenland	0	2,372±0,320	nicht untersucht
		2,5	3436±161,9	
		5,0	3501±1295	
		10,0	3626±349,2	
Oregano	Peru	0	1,457±0,171	nicht untersucht
		2,5	1786±144,6	
		5,0	3480±635,9	
		10,0	5554±441,1	
Paprika	Ungarn	0	2,612±0,544	1,574±0,576
		2,5	3875±528,6	
		5,0	5875±552,6	3005±229,5
		10,0	6905±939,4	
Paprika	Südafrika	0	0,669±0,210	nicht untersucht
		8,0	680,2±156,1	
Pfeffer, schwarz, ungereinigt	Indonesien	0	0,290±0,010	1,217±0,627
		2,5	290,0±99,10	573,0±114,2
		5,0	1415±180,1	
		10,0	1500±115,3	
Pfeffer, schwarz, gereinigt	Indonesien	0	0,441±0,100	0,351±0,256
		2,5	2073±1237	
		5,0	3473±1228	2516±525,9
		10,0	4466±1817	
Pfeffer, schwarz	Brasilien	0	0,341±0,025	nicht untersucht
		8,0	450,4±147,0	
Sellerie		0	1,579±0,723	nicht untersucht
		2,5	1694±53,10	
		5,0	1422±63,20	
		10,0	1284±45,30	
Sternanis	China	0	13,21±9,940	1,078±0,353
		2,5	516,3±96,62	
		5,0	917,1±111,5	421,5±80,24
		10,0	1283±108,3	
Teemischungen				
Senna	Indien	0	3,607±0,680	2,639±0,710
		2,5	4326±615,0	
		5,0	8102±931,0	2740±312,0
		10,0	4732±486,0	
Schlaftee	Mischung	0	1,531±0,311	nicht untersucht
		2,5	732,2±69,38	
		5,0	806,7±272,5	
		10,0	1407±691,2	

Sediment aus:	Herkunft	Dosis (kGy)	Thermolumineszenz (nC)[2]	
			sofort	nach 6 Monaten
Hustentee	Mischung	0	11,30±12,14	nicht untersucht
		2,5	6065±989,4	
		5,0	4795±1138	
		10,0	8815±704,6	
Abführtee	Mischung	0	1,578±0,405	nicht untersucht
		2,5	324,0±63,34	
		5,0	729,1±825,2	
		10,0	744,7±393,2	
Rheumatee	Mischung	0	1,477±0,292	nicht untersucht
		2,5	471,7±200,2	
		5,0	689,3±0,989	
		10,0	804,4±528,3	

1 Von Coriander, Kümmel, Lorbeer, Petersilie, Pfeffer weiss, Rosmarin, Senf, Wacholderbeeren und Zimt liessen sich nicht genügend carbonatfreie Mineralien für mehrere Messungen gewinnen, so dass die Messresultate nicht aufgeführt sind.

2 Die aufgeführten Messresultate sind die Mittelwerte von 3–6 Messungen sowie die daraus errechneten Standardabweichungen.

Wir mussten feststellen, dass die Thermolumineszenzwerte bei wiederholten Messungen am selben Ausgangsmaterial stark streuen. Der Grund dafür sind die verschiedenen Materialien, aus denen ein Sediment zusammengesetzt ist. Diese lassen sich bereits beim Betrachten der Sedimente durch eine gute Lupe an ihrer Farbe und Struktur unterscheiden. Die verschiedenen Mineralien besitzen unterschiedliche Fähigkeit zur Thermolumineszenz. Je nach Zusammensetzung einer Messprobe kann die gemessene Lichtmenge grösser oder kleiner sein. Aus statistischen Gründen muss deshalb die Messung bei einem Sediment mit immer neuem Material mehrmals wiederholt werden. Dies bedingt, dass genügend mineralisches Sediment für 4–6 Messungen (20–30 mg), aus denen Mittelwert und Standardabweichung berechnet werden, vorliegt. Es ist allerdings festzuhalten, dass die Unterschiede zwischen bestrahlten und unbestrahlten Proben meist so gross sind, dass auch grosse Streuungen eine klare Unterscheidung zwischen «bestrahlt» und «unbestrahlt» erlauben.

Messungen der Thermolumineszenz bei zwei schwarzen Pfeffern mit unterschiedlicher geographischer Herkunft zeigten sehr unterschiedlich verlaufende Thermolumineszenzkurven (Abb. 3). Dies ist mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die unterschiedliche Zusammensetzung der beiden Sedimente zurückzuführen. Auch bei anderen Gewürzen wurde dieselbe Erscheinung festgestellt (Basilikum, Curcuma, Majoran, Oregano). Neben dem Sättigungseffekt liegt damit ein zweiter Grund vor, dass aus den Thermolumineszenzwerten kein Rückschluss auf die applizierte Strahlendosis gezogen werden kann.

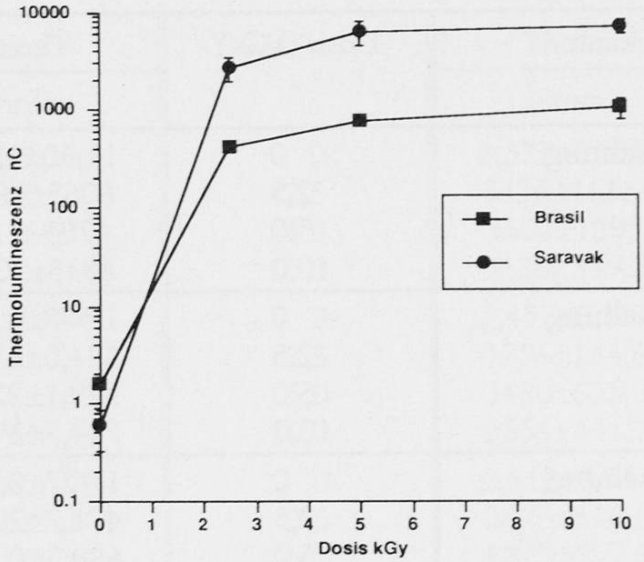

Abb. 3. Unterschiedliche Thermolumineszenz bei den Sedimenten aus zwei bestrahlten schwarzen Pfeffern von geographisch unterschiedlicher Herkunft

Einfluss der Lagerung

Die Routinemessungen an den mineralischen Sedimenten von 19 untersuchten Gewürzen (Tabelle 2) zeigten nach Ablauf einer Lagerzeit von 6 Monaten eine z.T. ganz erhebliche Abnahme der Thermolumineszenzwerte. Dabei lag der Extremwert bei 89% Abnahme (Liebstöckelblätter), der Minimalwert bei 25% (Curry). Bei einem detaillierteren Versuch mit chilenischem Oregano, bei welchem Proben in Abständen von zwei Monaten untersucht wurden, war die Abnahme anfänglich gering. Nach 6 Monaten erreichte sie jedoch einen Wert von 71%. Bei türkischem Oregano war die Abnahme mit 47% geringer (Tabelle 3). Bei einem Abführtee (Sennablätter) stellten wir fest, dass die Thermolumineszenzwerte nach einer Lagerung von einem Jahr im Vergleich zu den nach 6 Monaten gemessenen Werten nicht mehr wesentlich gesunken waren. Trotz der Abnahme der Thermolumines-

Tabelle 3. Einfluss einer Gewürz-Lagerung bei Raumtemperatur im Dunkeln auf die Thermolumineszenz von Sediment aus Oregano

Herkunft	Lagerzeit (Monate)	Dosis		Abnahme (%)
		0 kGy	5 kGy	
Chile	0	1,374±0,567	810,2±230,5	
	2	1,484±0,627	695,1±76,92	14
	4	4,565±3,513	706,6±132,9	13
	6	0,924±0,699	236,5±85,49	71
Türkei	0	2,372±0,320	3501±1295	
	6	3,925±2,157	1863±313,5	47

zenz nach 6 Monaten Lagerung konnte bei allen untersuchten Gewürzen ganz klar zwischen bestrahlten und unbestrahlten Proben unterschieden werden. Im schlechtesten Fall zeigte das Sediment aus dem bestrahltem Gewürz (Sternanis) noch einen um einen Faktor 32 erhöhten Thermolumineszenzwert gegenüber dem Wert des Sediments aus der ungelagerten Kontrollprobe.

Eine Lagerung bei tiefer Temperatur (–18 °C) oder bei erhöhter relativer Luftfeuchtigkeit (82%) verhinderte eine Abnahme der Thermolumineszenz von mineralischem Sediment aus türkischem Oregano während einer sechsmonatigen Lagerung. Eine kontinuierliche Erhöhung der Lagertemperatur bei demselben Gewürz von 25 auf 80 °C innerhalb von 14 Tagen, um eine Lagerung bei erhöhter Temperatur, wie sie in warmen Ländern auftreten kann, oder eine Temperaturerhöhung als Folge einer Gährung zu simulieren, führte zu einer Abnahme der Sediment-Thermolumineszenz um 80%. Eine Beleuchtung des Gewürzes während je 14 Tagen mit UV-Licht von 254 und 366 nm sowie mit Neonlicht hatte keine wesentliche Veränderung der Thermolumineszenzwerte zur Folge.

Einfluss einer mechanischen Belastung

Beim Mahlen von Gewürz, besonders beim Mahlen in der Schlagmühle, stieg die Temperatur des Mahlgutes merklich an (bis 45 °C). Die Messung der Thermolumineszenz ergab jedoch keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Gewürzen, welche vor bzw. nach dem Mahlen bestrahlt worden waren.

Messung der Glühkurve

In der kurzen Zeit, in der uns das Rialto-Gerät zur Verfügung stand, konnten nur Messungen an zwei verschiedenen Gewürzen – Majoran und Liebstöckel (Blätter) – vorgenommen werden. Prinzipiell unterscheiden sich die über die Zeit integrierten Summen der Lichtemissionen nicht von jenen, die mit einem einfacheren Gerät gemessen wurden. Die Daten zeigen, dass die Streuungen der Messresultate auch mit diesem modernen Gerät relativ gross sind. Die aufgezeichneten Glühkurven bestätigen, dass die von uns bereits früher angewandten Messparameter (Temperatur, Aufheizzeit, Messzeit), mindestens bei den hier gemessenen Gewürzen, richtig waren. Dazu ist allerdings festzustellen, dass wir die Möglichkeiten, welche das Gerät bietet, nicht voll ausschöpfen konnten.

Schlussfolgerung

Generell können wir uns der Meinung von *Wagner* et al. (9) anschliessen, wonach bei Lebensmitteln, aus denen genügend Mineralien gewonnen werden können, eine erfolgte Strahlenbehandlung mit Dosen von 1 kGy und mehr mit hoher Sicherheit erkannt werden kann. Dazu ist unserer Meinung nach jedoch

keine Normalisierung, wie sie das Europäische Komitee für Normung (CEN) vorschlägt, nötig. Bei der Teilnahme an einem Ringversuch, der durch das BGA in Berlin durchgeführt wurde und über dessen Resultate anderswo berichtet wird, mussten wir jedoch erkennen, dass eine Strahlenbehandlung von Kartoffeln, wozu nur sehr kleine Strahlendosen (0,04–0,15 kGy) notwendig sind, ohne Normalisierung nicht festzustellen ist.

Dank

Die Autoren danken den Firmen *Pakoba,* Stetten, *J.C. Fridlin,* Hünenberg, *McCormick SA,* Regensdorf, *Dixa AG,* St. Gallen, *Hans Kennel AG,* Baar, sowie *High Energy Processing Ltd.* (Hepro), Pretoria (RSA), für das Überlassen von Gewürzen und Teemischungen sowie für die notwendigen Informationen.

Dem *Kantonalen Laboratorium Zürich* danken wir für die Möglichkeit, Thermolumineszenzmessungen durchzuführen.

Der Firma *Münchner Apparatebau GmbH,* D-82024 Taufkirchen, danken wir für die gewährte Möglichkeit, ein modernes Thermolumineszenz-Messgerät zur Aufzeichnung der Glühkurven zu benützen.

Diese Studie wurde vom *Bundesamt für Gesundheitswesen* finanziell unterstützt (FE 316-92-378).

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein einfaches Vorgehen zur Erkennung bestrahlter Gewürze und Kräuterteemischungen auf Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit untersucht. Wenn genügend Mineralien für 4–6 Messungen (20–30 mg) aus den vorliegenden Proben gewonnen werden können, ist eine erfolgte Strahlenbehandlung mit hoher Sicherheit zu erkennen. Die Thermolumineszenz von Mineralien, welche von bestrahlten Gewürzen und Tees abgetrennt werden konnten, nahm im Laufe einer Lagerung ab. Eine Feststellung der applizierten Strahlendosis mittels Thermolumineszenz-Messung ist aus verschiedenen Gründen nicht möglich:

- die Fähigkeit der verschiedenen Mineralien zu thermolumineszieren ist unterschiedlich gross,
- die Zusammensetzung der mineralischen Sedimente ist abhängig von der Herkunft der bestrahlten Produkte und
- die bestrahlten Mineralien zeigen einen Sättigungseffekt.

Eine Normalisierung der Thermolumineszenzmessung zur Erkennung von mit Dosen von 1 kGy und mehr bestrahlten, mineralienhaltigen Lebensmitteln, wie sie das Europäische Komitee für Normung (CEN) vorschlägt, ist nicht nötig. Bei den mit sehr kleinen Strahlendosen, wie sie gegen das Auskeimen von Kartoffeln oder Zwiebeln eingesetzt werden könnten, ist die sichere Feststellung einer erfolgten Strahlenbehandlung dagegen nur mit Hilfe einer Normalisierung möglich.

Résumé

Dans ce travail, nous examinons l'application et la fiabilité d'une méthode simple pour l'identification d'épices et de mixtures de thé herbal irradiés. Les minéraux extraits d'épices et de thés irradiés montrent une thermoluminescence plus intensive que celle de produits non irradiés. Une identification correcte d'un traitement d'irradiation est faisable avec une grande probabilité, si l'on peut obtenir une quantité suffisante de minéraux pour 4 à 6 mesurages de la thermoluminescence (20–30 mg). La thermoluminescence diminue pendant le stockage des épices et des thés irradiés. La détermination de la dose d'irradiation à l'aide du mesurage de la thermoluminescence n'est pas possible pour plusieurs raisons:

- l'aptitude à la thermoluminescence dépend du type des minéraux,
- la composition des minéraux obtenus dépend de l'origine du produit irradié et
- les minéraux irradiés montrent un effet de saturation.

Une normalisation du mesurage de la thermoluminescence, proposée par le Comité Européen de Normalisation (CEN), avec le but d'une mise en évidence d'un traitement d'irradiation d'aliments contenants des minéraux par des doses de 1 kGy et d'avantage, n'est pas nécessaire. Cependant, pour les très petites doses d'irradiation appliquées par exemple aux pommes de terre ou aux oignons (0,04–0,15 kGy), une identification certaine des produits irradiés n'est possible que par une normalisation.

Summary

In this investigation we examined the applicability and reliability of a simple method of detecting the irradiation of spices and herbal tea mixtures. Mineral contamination from irradiated spices and teas showed a much higher thermoluminescence than those from non irradiated samples. Correct identification of an irradiation treatment is highly probable, if enough minerals for 4 to 6 thermoluminescence measurements (20–30 mg) can be obtained from the samples. Thermoluminescence of the minerals decreased during storage of the irradiated spices and teas. The determination of the applied irradiation dose by thermoluminescence measurements is not possible for several reasons:

- the ability to produce thermoluminescence depends on the type of mineral,
- the composition of the extracted minerals depends on the origin of the irradiated product and
- irradiated minerals show a saturation effect.

A normalization of the themoluminescence measurement, as proposed by the European Committee for Standardization (CEN), for the identification of mineral containing food, irradiated with doses of 1 kGy and more, is not necessary. However, with the very small irradiation doses used to prevent sprouting of potatoes or onions (0.04–0.15 kGy), a reliable recognition of irradiation treated products is only possible after normalization.

Literatur

1. *Heide, L.* und *Bögl, W.:* Die Messung der Thermolumineszenz – Ein neues Verfahren zur Identifizierung strahlenbehandelter Gewürze. ISW-Heft 58, 1984, Institut für Strahlenhygiene des Bundesgesundheitsamtes, Neuherberg/München.

2. *Deutsches Bundesgesundheitsamt:* Nachweis einer Strahlenbehandlung (ionisierende Strahlen) bei Gewürzen durch Messung der Thermolumineszenz. Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG, Untersuchung von Lebensmitteln, 53.00-2, Mai 1989.
3. *Sanderson, D.C.W., Slater, C.* and *Cairns, K.J.:* Thermoluminescence of foods: origins and implications for detecting irradiation. Radiat. Phys. Chem. **34,** 915–924 (1989).
4. *Schreiber, G.A.* et al.: Thermoluminescence analysis to detect irradiated spices, herbs and spice-and-herb mixtures – An intercomparison study. SozEp-Hefte, 2, Institut für Sozialmedizin und Epidemiologie des Bundesgesundheitsamtes, Berlin 1993.
5. *Deutsches Bundesgesundheitsamt:* Nachweis einer Strahlenbehandlung (ionisierende Strahlen) von Gewürzen und Gewürzmischungen durch Messung der Thermolumineszenz. Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG, Untersuchung von Lebensmitteln, 53.00-2, August 1993.
6. *CEN:* Food analysis, Horizontal methods – Irradiated foodstuffs. Proposal for a draft European Standard. Detection of irradiated food containing silicate minerals. Method by thermoluminescence. CEN, European Committee for Standardization, Brussels, June 1994.
7. *Zehnder, H.J.:* Erkennung bestrahlter Lebensmittel (Gewürze, Trockengemüse, Tee, Drogen usw.) mit Hilfe der Thermolumineszenz. Entwurf für eine Analysenmethode. Eidg. Forschungsanstalt Wädenswil, Februar 1992.
8. *Pliquett, F.* und *Solncev, M.K.:* Thermolumineszenz biologischer Objekte. In: Beier, W. (ed.), Fortschritte der experimentellen und theoretischen Biophysik, Band 22. VEB Georg Thieme, Leipzig (1978).
9. *Wagner, U., Helle, N., Bögl, K.W.* und *Schreiber, G.A.:* Thermolumineszenz bestrahlter Lebensmittel. SozEp-Hefte 10, Institut für Sozialmedizin und Epidemiologie des Bundesgesundheitsamtes, Berlin 1993.

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