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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 60 (1969)

Heft: 4

Artikel: Elektronenspinresonanz-Messungen an bestrahlter Stärke und bestrahltem Reis

Autor: Fritsch, G. / Bouldoires, J.P.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982491

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: 13.12.2025

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

die mit großem Applaus erfolgte Wahl zum Präsidenten annahm. Als Vorstandsmitglied vertrat er unsere Gesellschaft in bester Art bei verschiedensten Anlässen im In- und Ausland und wirkte bei der Organisation von Tagungen und Symposien tatkräftig mit. Doch nicht nur um ihren Präsidenten, sondern in erster Linie um den so menschenfreundlichen, warmherzigen, feinfühligen und kultivierten Menschen Ruedy Müller trauert die SGaaC; seine verehrte Gemahlin, die ihrem lieben Mann in seiner Tätigkeit stets verständnisvoll und selbstlos unterstützte, kann versichert sein, daß er allen unvergeßlich bleiben wird. J. R.

Elektronenspinresonanz-Messungen an bestrahlter Stärke und bestrahltem Reis

G. Fritsch und *J. P. Bouldoires*
Forschungslaboratorium für Nestlé-Produkte, Vevey

Einleitung

Die Nachweismöglichkeit einer erfolgten Behandlung von Lebensmitteln mit ionisierenden Strahlen ist für Kontrollzwecke nötig. Es ist wünschenswert, nicht nur Auskunft darüber zu bekommen, ob ein bestimmtes Produkt bestrahlt oder nicht bestrahlt ist, sondern auch möglichst verläßliche Angaben über Dosis, Strahlenart und Zeitpunkt der Bestrahlung. Im Augenblick ist keine Methode bekannt, die derartige Informationen liefern könnte. In der Literatur werden mehrere Methoden diskutiert (1, 2), die alle nur Teilwirkungen der Bestrahlung benützen. Es wird deshalb nötig sein, mehrere Methoden kombiniert anzuwenden.

Durch die direkten und indirekten Strahlungsprozesse werden im bestrahlten Produkt chemische Bindungen aufgespalten und freie Radikale gebildet. Mittels der Methode der Elektronenspinresonanz (ESR) ist es möglich, die Anzahl freier Radikale pro Gramm Substanz zu bestimmen. Bei Lebensmitteln kann im allgemeinen wenig über die Art der freien Radikale erfahren werden, da die Signale meist breit und unspezifisch sind. Da freie Radikale meistens aggressive Moleküle sind und andere Substanzen verändern können, wie z. B. Zerstörung von Aromastoffen, ist man auch aus lebensmittelchemischen Gründen daran interessiert, Näheres über ihre Wirkungen, Lebensdauer, Einfluß der Atmosphäre usw. zu erfahren.

Experimentelles

Wir bestrahlten Kartoffelstärke, mit Hexan entölten und normalen Vialonereis mit ungefilterten Röntgenstrahlen (150 kV) oder hochenergetischen Elektronen (400 keV)* in Luft oder Stickstoff bei Raumtemperatur. Der Feuchtigkeitsgehalt der Kartoffelstärke betrug 3 %, der des normalen Reises 13,3 % und der des entölten Reises 8,2 %. Die bestrahlten Proben wurden in einem Hilger & Watts ESR-Spektrometer bei 9400 MHz (X-Band) gemessen. Die Empfindlichkeit des Gerätes betrug 2×10^{12} spins bei 1 Gauss Linienbreite und einer Zeitkonstante von 1 s. Um die zeitliche Abnahme der Anzahl ungepaarter Elektronen bzw. Anzahl freier Radikale im bestrahlten Produkt zu erhalten, wiederholten wir die ESR-Messungen in verschiedenen Zeitabständen. Die Anzahl ungepaarter Elektronen berechneten wir durch Vergleich der Signalhöhen mit der geeichten Signalhöhe der ersten ESR-Messung. Die Eichung erfolgte in üblicher Weise durch Doppelintegration der gemessenen ersten Ableitung der Resonanzsignale der bestrahlten Proben und einer bekannten DPPH-Probe. Der Fehler in der Bestimmung absoluter Werte der Anzahl ungepaarter Elektronen pro g Substanz kann sehr erheblich sein (5) und hängt sehr stark von der Qualität der Referenzprobe ab. Der Fehler für die relative Anzahl ungepaarter Elektronen derselben Probe zu verschiedenen Zeitpunkten nach Bestrahlungsende wird auf etwa ± 20 % geschätzt. Das Signal-Rausch-Verhältnis der kleinsten Signale (10^{13} spins/mg; Figuren 1, 2 und 4) betrug etwa 3. Die Kontrollmessungen unbestrahlter Stärke- und Reisproben ergaben kein ESR-Signal.

Ergebnisse und Diskussion

a) *Stärke*

Die Höhe des ESR-Signals von, mit Röntgenstrahlen bestrahlter Stärke (3 Mrad) als Funktion der Zeit ist in Figur 1 dargestellt. Die Proben wurden entweder unter Luft (a) oder Stickstoff (n) bestrahlt. In einer der beiden unter Luft bestrahlten Proben wurde 24 Stunden nach Ende der Bestrahlung die Luft durch Stickstoff ersetzt (a/n), während die zweite weiterhin unter Luft blieb.

* INRESCOR, Schwerzenbach (ZH).

Figur 1: ESR-Signal von bestrahlter Kartoffelstärke als Funktion der Zeit (in Stunden) nach Bestrahlungsende. Ungefilterte Röntgenstrahlen von 150 kV. Dosis 3 Mrad.
a in Luft.
a/n in Luft, nach 24 Stunden Luft durch Stickstoff ersetzt.
n Stickstoff.
n/a in Stickstoff, nach 40 Stunden durch Luft ersetzt.

Figur 2: ESR-Spektrum von bestrahlter Kartoffelstärke a) und Reis b). Ungefilterte 150 kV-Röntgenstrahlen, 3 Mrad. ESR: X-Band, Modulation peak/peak 1,5 Gauss (100 kHz).

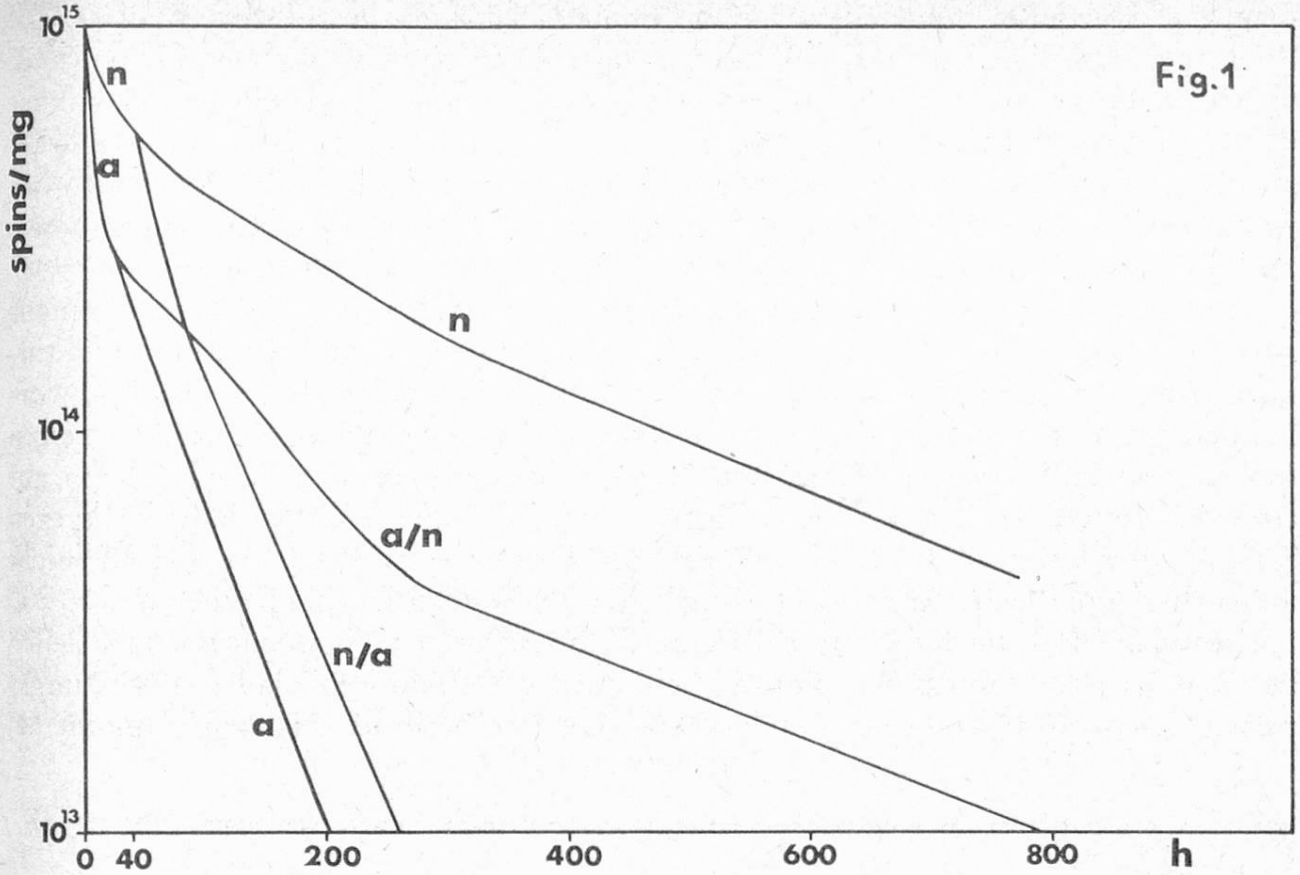


Fig.1
spins/mg
10^{15}
10^{14}
10^{13}
n
a
n
a/n
n/a
a
0
40
200
400
600
800
h

20 gauss

Fig. 2 a

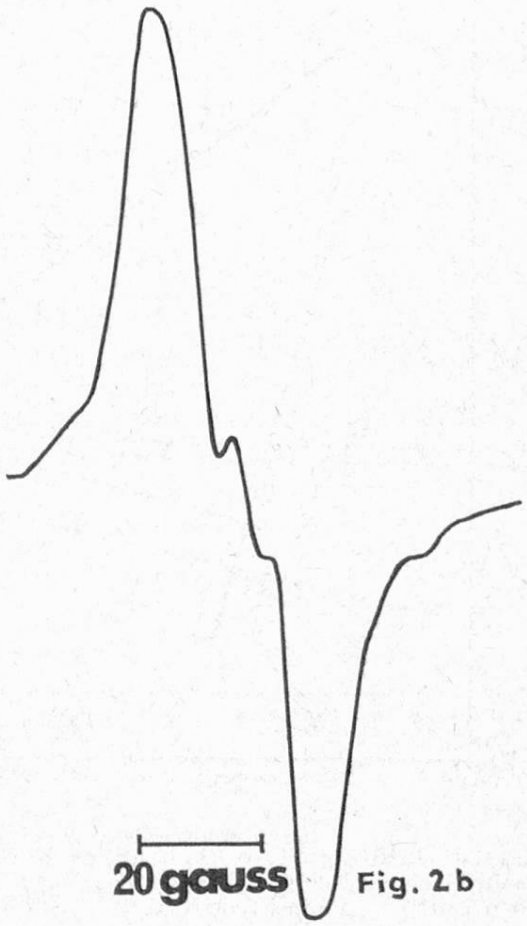
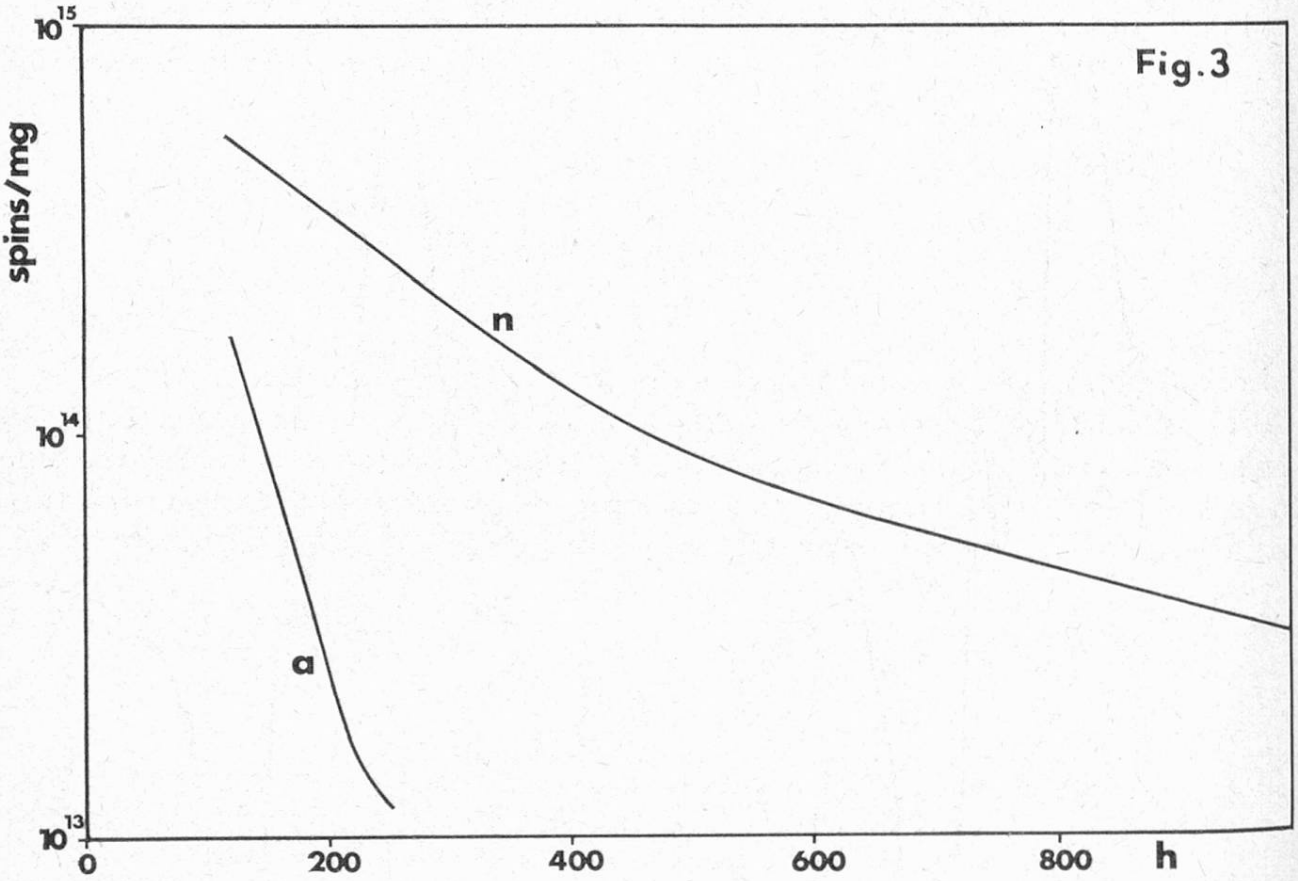

20 gauss

Fig. 2 b

Dagegen wurde in einer der beiden unter Stickstoff bestrahlten Proben der Stickstoff 40 Stunden nach Bestrahlungsende durch Luft ausgetauscht (n/a), während die zweite unter Stickstoff blieb. Wie aus Figur 1 ersichtlich ist, nimmt die Anzahl freier Radiale durch den Sauerstoff der Luft fünf- bis sechsmal stärker ab als in reiner Stickstoffatmosphäre (Kurven a und n). Dasselbe bestätigt sich, wenn wir die Atmosphäre in den Proben ändern: Gleiche Kurvenneigung von a und n/a bzw. n und a/n.

Das ESR-Signal von bestrahlter Stärke ist in Figur 2a abgebildet. Eine genaue Interpretation ist wegen der ungenügenden Auflösung der Hyperfeinstrukturlinien kaum möglich. Es ist aber wahrscheinlich, daß mehr als ein Radikal vorhanden ist. Dafür spricht die Unsymmetrie im ESR-Spektrum. Außerdem zeigen die Kurven in Figur 1 mehrere signifikante Aenderungen der Neigung, was auf eine Aenderung in der Reaktionskinetik zurückgeführt werden kann. Dagegen spricht allerdings, daß sich die Form des ESR-Spektrums mit der Zeit nicht wesentlich ändert. *M. Samec* und Mitarbeiter (3) bestrahlten Stärke bei — 170 °C und fanden, daß die Radikale bei tiefen Temperaturen nicht identisch mit denen bei Raumtemperatur sind. Außerdem schließen diese Autoren, daß sich das ungepaarte Elektron nicht an der —CH_2OH— Gruppe befindet. Nach *K. Adamič* (4)



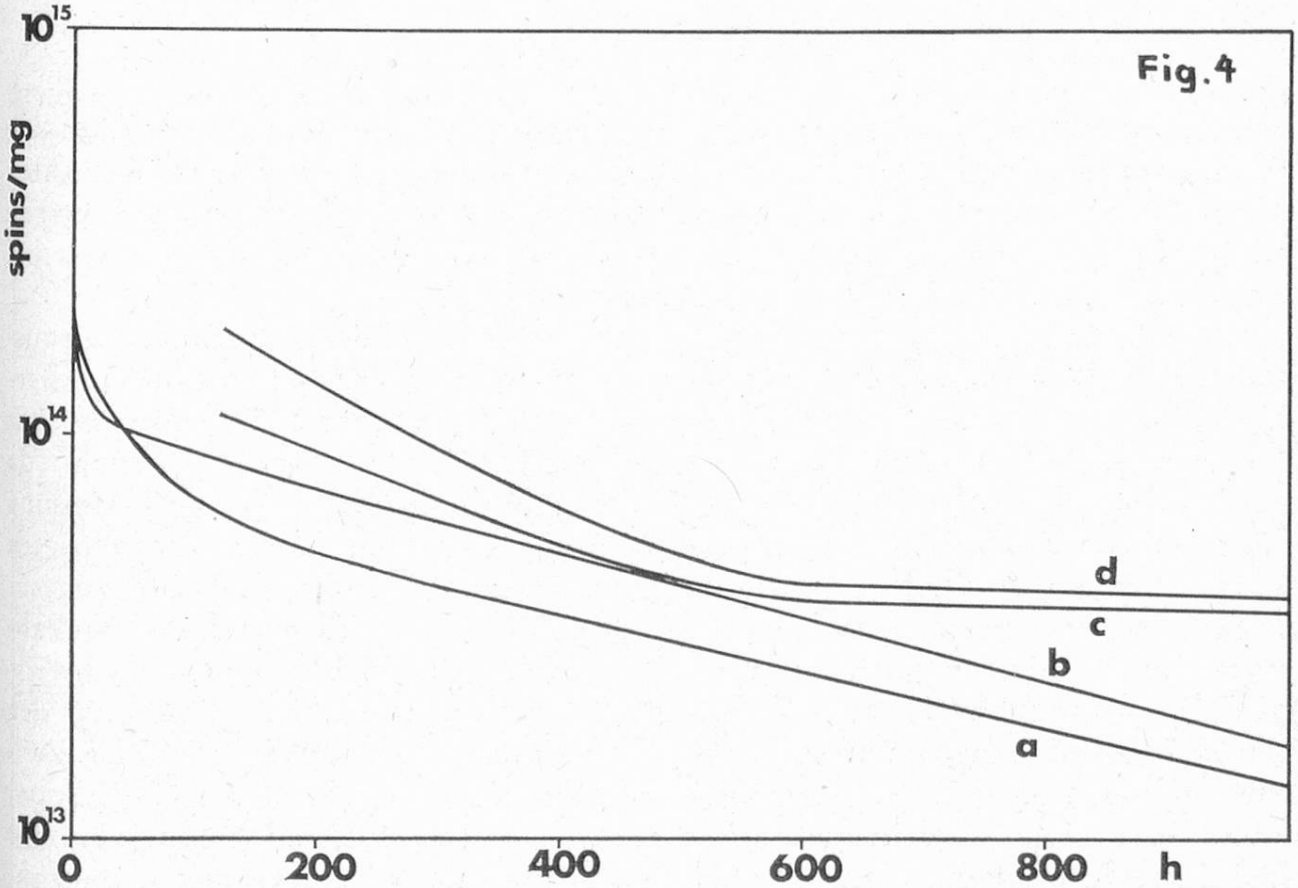
Figur 3: ESR-Signal von bestrahlter Kartoffelstärke als Funktion der Zeit (in Stunden) nach Bestrahlungsende. 400 keV Elektronen, Dosis 10 Mrad.
a in Luft, n in Stickstoff.

soll es sich aber an dem C-Atom des Pyranoseringes aufhalten, welches die —CH_2OH— Gruppe trägt.

Aehnliche Resultate erhielten wir bei Stärke, die mit 400 keV-Elektronen bestrahlt worden war. Die entsprechenden Kurven für die Abnahme des ESR-Signals mit der Zeit (Figur 3) zeigen eine stärkere Neigung, d. h. eine schnellere Abnahme als bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Das läßt eine höhere Radikalkonzentration als bei der Röntgenbestrahlung vermuten, was eine stärkere Rekombinationsrate zur Folge hat.

b) *Reis*

Um zufällige Unterschiede in den Reiskörnern zu erfassen, bestrahlten wir drei Proben mit je vier Körnern mit Röntgenstrahlen bei einer Dosis von 90 krad. Die qualitativen und quantitativen Unterschiede zwischen den ESR-Spektren der drei Proben waren vernachlässigbar klein. Die Ergebnisse der ESR-Messungen von bestrahltem Reis sind in Figur 4 dargestellt. Obwohl die Bestrahlungen in Luft durchgeführt wurden, zeigte sich ein wesentlich langsamerer zeitlicher Abfall des ESR-Signals als bei Stärke. Entsprechende Versuche in Stickstoffatmo-



Figur 4: ESR-Signal von bestrahltem Reis als Funktion der Zeit (in Stunden) nach Bestrahlungsende. Bestrahlung in Luft.

a unbehandelt } 150 kV-Röntgenstrahlen ; 7,8 Mrad.
b entölt }

c unbehandelt } 400 keV-Elektronen ; 10 Mrad.
d entölt }

sphäre erbrachten die gleichen Resultate wie in Luft. Wegen der bedeutend kleineren Oberfläche und der Dicke der Körner ist im Reis die Diffusion von Gasen viel schwächer als bei Stärke. Die größeren ESR-Signale bei Elektronenbestrahlung (Kurven c und d) gegenüber denen bei Röntgenbestrahlung (Kurven a und n) sind zum Teil durch die unterschiedliche Dosis von 10 Mrad bzw. 7,8 Mrad bedingt. Berücksichtigt man noch den Gesamtfehler, so kann man keinen signifikanten Unterschied zwischen den «Abklingkurven» der ESR-Signale nach Elektronenbestrahlung (400 keV) und denen nach Röntgenbestrahlung feststellen.

Die Fehler in der Dosisbestimmung bei der Bestrahlung mit 400 keV-Elektronen (Eindringtiefe in Wasser etwa 0,5 mm) und mit ungefilterten Röntgenstrahlen werden auf ± 30 % geschätzt. Die mittlere relative Abweichung der Dosiswerte derselben Strahlenart dürfte höchstens ± 5 % sein. Die höhere Radikalkonzentration bei gleicher Dosis und Strahlenart im entölten Reis gegenüber dem unbehandelten Reis ist nicht signifikant. Die Form des ESR-Signals (Figur 2b) ist sowohl in der Linienbreite als auch im Abstand der Hyperfeinstrukturlinien dem ESR-Signal der Stärke (Figur 2a) sehr ähnlich. Außerdem konnte kein wesentlicher Unterschied zwischen den ESR-Signalen des normalen und des entölten, bestrahlten Reises gefunden werden.

Schlußfolgerungen

In Reis und Stärke konnten wir mit Hilfe der ESR-Methode freie Radikale nachweisen, die durch eine vorausgegangene Bestrahlung mit ionisierenden Strahlen erzeugt worden waren. Die zeitliche Abnahme der Anzahl freier Radikale wurde für Stärke und verschieden vorbehandelten Reis bestimmt. Dabei zeigte sich bei Stärke ein empfindlicher Einfluß der Atmosphäre.

Die Verwendung der ESR-Methode zum Nachweis einer eventuell vorausgegangenen Bestrahlung bei Lebensmitteln erscheint im Prinzip möglich. Allerdings existieren starke Einschränkungen ihrer Anwendbarkeit. Lebensmittel mit mittlerem und hohem Feuchtigkeitsgehalt werden kaum in Frage kommen, da mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt die Empfindlichkeit der ESR-Messung stark sinkt und somit im günstigsten Fall nur sehr hohe Dosen nachgewiesen werden können. Außerdem nimmt die Lebensdauer der freien Radikale mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt stark ab, so daß nur kurze Zeit nach der Bestrahlung eine Nachweismöglichkeit mit ESR besteht. Die kleinste, noch nachweisbare Dosis ist abhängig von der Beschaffenheit des bestrahlten Produkts, den Umgebungsbedingungen (Atmosphäre, Temperatur), der verflossenen Zeit zwischen Bestrahlung und Messung, sowie von der Empfindlichkeit des ESR-Apparates. Diese Dosis wird in günstigsten Fällen bei etwa 10 krad liegen. Für eine praktische Anwendung dieser Methode zur Kontrolle einer eventuellen Bestrahlung von Lebensmitteln müssen viele systematische ESR-Messungen an bestrahlten Produkten gemacht werden. Es muß dabei geklärt werden, für welche Produkte eine Anwendungsmöglichkeit besteht, welche Schwankungen die Abklingkurven der ESR-Signale verschiedener Proben desselben Produktes erfahren und in wel-

cher Weise der Feuchtigkeitsgehalt des Produkts und die Umgebungsbedingungen die ESR-Signale beeinflussen. Zu ähnlichen Folgerungen kommen auch *Diehl* und *Hofmann* (6), die ESR-Untersuchungen an verschiedenen strahlenkonservierten Lebensmitteln durchführten. Rückschlüsse auf Strahlenart, Zeitpunkt der Bestrahlung und Dosis werden im allgemeinen nicht eindeutig gemacht werden können. Zum Nachweis einer eventuell erfolgten Bestrahlung bei Lebensmitteln wird deshalb die ESR-Methode nur zusammen mit anderen Methoden zu informativen Resultaten führen.

Zusammenfassung

Die zeitliche Abnahme der Konzentration strahlungsinduzierter freier Radikale in Stärke und Reis wurde mittels Elektronenspinresonanz gemessen. Die Bestrahlung mit Röntgenstrahlen und 400 keV-Elektronen und die Lagerung der Proben erfolgte unter Luft oder Stickstoff. Die Erkennbarkeit einer eventuell stattgefundenen Bestrahlung von Lebensmitteln mittels der Elektronenspinresonanz-Methode ist nur in gewissen Grenzen möglich. Eine Kombination dieser Methode mit anderen erscheint notwendig.

Résumé

La décroissance de la concentration des radicaux libres produits par irradiation dans de l'amidon et du riz a été mesurée par résonance paramagnétique électronique. L'irradiation (rayons X ou électrons de 400 keV) et le stockage des échantillons ont été faits sous air ou sous azote. Par cette méthode, il n'est possible de détecter une irradiation préalable des denrées alimentaires que dans certaines limites et dans certaines conditions. Cette technique devrait être employée simultanément avec d'autres.

Summary

The decrease in time in the concentration of radiation-induced free radicals in starch and rice was measured by electron spin resonance. The samples were irradiated by X-rays and 400 keV-electrons and then stored under air or nitrogen. The detection of a previous irradiation of food products by means of the electron spin resonance method is only possible in certain conditions. A combination of this method with other ones seems to be necessary.

Literatur

1. *Lafontaine A.:* Proc. of a Symposium on Food Irradiation, Karlsruhe 1966, S 917.
2. *Tuchscheerer Th., Kuprinoff J.:* Fette — Seifen — Anstrichmittel, **67**, Nr. 2 (1965), S. 120.
3. *Samec M., Blinc R., Herak K., Adamič J.:* Die Stärke, Bd. 16 (1964), S. 181.
4. *Adamič K.:* Die Stärke, Nr. 1 (1968), S. 3.
5. *Pihl A., Sanner T.:* Rad. Res. 28 (1966), 98—108.
6. *Diehl J. F., Hofmann S.:* Lebensm.-Wiss. u. Technol., Vol. 1 (1968), S. 19.