

Vitamin A in bestrahlten Lebensmitteln*

Johannes-Friedrich Diehl

Bundforschungsanstalt für Ernährung,
Engesserstr. 20, D-7500 Karlsruhe 1, Bundesrepublik Deutschland

Vitamin A in Irradiated Foodstuffs

Summary. Vitamin A losses induced by 10 MeV electrons in cream cheese, calf liver sausage, pig liver, whole egg powder and margarine continued to increase during storage for 4–8 weeks in presence of air. Thus, vitamin A loss in sausage irradiated with 5 Mrad was 22% on the day after irradiation, 61% after 4 weeks. Irradiation and storage at 0 °C instead of at ambient temperature reduced these losses considerably. Exclusion of air (vacuum, nitrogen) or irradiation on dry ice (approx. –80 °C) were even more effective in preventing destruction of vitamin A. After 4 weeks of storage, cream cheese irradiated at 5 Mrad had lost 60% when irradiated and stored in air at ambient temperature, 20% in nitrogen atmosphere, 5% in vacuum package, and 5% when irradiated on dry ice and stored at ambient temperature.

Zusammenfassung. Durch 10 MeV Elektronenstrahlen induzierte Vitamin-A-Verluste in Frischkäse, Kalbsleberwurst, Schweineleber, Trocken-Vollei und Margarine nahmen während 4–8wöchiger Lagerung in Luftgegend zu. Die Verluste waren erheblich geringer, wenn bei 0 °C statt bei Raumtemperatur bestrahlt und gelagert wurde. Luftausschluß (Vakuum oder Stickstoff) oder Bestrahlung auf Trockeneis (etwa –80 °C) verhinderten Vitamin-A-Verluste noch wirksamer.

Ältere Untersuchungen über den Einfluß ionisierender Strahlen auf den Vitamin-A-Gehalt von Lebensmitteln, über die Kuprianoff u. Lang [1] zusammenfassend berichteten, liefern ein recht widersprüchliches Bild. So wurde von Gaden et al. [2] eine Vitamin-A-Zerstörung von 10% in mit 0,29 MR bestrahlter Milch gefunden, während Kung et al. [3] nach Bestrahlung von Milch mit 0,08 MR 31% und mit 0,24 MR 46% Abnahme des

* Für die zuverlässige und selbständige Ausführung der experimentellen Arbeiten sei Frau A. Schaffer auch an dieser Stelle gedankt

Vitamin-A-Gehaltes feststellten¹. Nachdem eigene Untersuchungen gezeigt hatten, daß die strahleninduzierten Verluste an Vitamin E [4] und Vitamin B₁ [5] in einigen Lebensmitteln während der Lagerung zunehmen, erhob sich die Frage, ob dies auch bei Vitamin A der Fall ist. Bhushan u. Kumta [6] haben kürzlich über die Strahlenwirkung auf Vitamin A in Kokosnußöl und in wäßriger Dispersion berichtet – die Analysen scheinen jedoch nur unmittelbar nach der Bestrahlung durchgeführt worden zu sein. Snauwaert et al. [7] fanden in mit 0,3 Mrad bestrahlten Garnelen unmittelbar nach Bestrahlung keine Abnahme des β -Carotinhaltigen, nach 20tägiger Lagerung bei 4 °C jedoch Verluste von 18–25%.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war es, den Vitamin-A-Gehalt einiger Lebensmittel zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Bestrahlung zu bestimmen. Ferner sollten durch Wahl geeigneter Bestrahlungs- und Lagerungsbedingungen (Atmosphäre, Temperatur) Wege gefunden werden, um den Vitamin-A-Verlust möglichst gering zu halten.

Methoden

Vitamin A-Bestimmung: Verseifung mit KOH/Äthanol in Gegenwart von Butylhydroxyanisol, Dehydratisierung mit Toluolsulfonsäure in Dichlormethan, spektrophotometrische Messung bei 397 nm, wie von Thies u. Steinigen [8] beschrieben. Bei Leber 1 g einwiegen, bei anderen Lebensmitteln je 2 g. Die in Tabelle 1 angegebenen Vitaminverluste bei Frischkäse, Leberwurst und Schweineleber beruhen auf Analysen von Einzelproben, während die für Margarine und Eipulver angegebenen Werte, ebenso wie die Daten der Tabelle 2, Mittelwerte von je 4 Proben sind.

Bestrahlungsbedingungen: Elektronenstrahlen, Energie 10 MeV (Linearbeschleuniger). Stromstärke 400 mA, mittlere Impulsdosisleistung 10¹⁰ rad/s. Variation der Strahlendosis durch unterschiedliche Bestrahlungsdauer, z. B. bei 0,5 Mrad 40 s, bei 5 Mrad 400 s.

1 Die Dosisinheit R (Röntgen) kann ungefähr der Einheit rad gleichgesetzt werden, die der Absorption von 100 erg Strahlenenergie pro g bestrahlter Materie entspricht. 1 MR = 1 Megaröntgen, etwa 10⁶ rad. Nach dem S.I.-System ist künftig die Dosisinheit Gray (Gy) zu verwenden, für die der Umrechnungsfaktor 1 Gy = 100 rad gilt

Tabelle 1. Einfluß von Strahlendosis, Temperatur und Lagerdauer nach der Bestrahlung auf Vitamin-A-Verluste in verschiedenen Lebensmitteln. Lagerung ohne Luftausschluß im Dunkeln

Material und Anfangs-Vitamin-A-Gehalt	Temp.	Dosis Mrad	Vitamin-A-Verlust in % nach					
			1 Tag	1 Woche	2 Wochen	4 Wochen	6 Wochen	8 Wochen
Doppelrahm-Frischkäse (60% Fett i. Tr.) 0,30 mg/100 g	0 °C	0	0	0	0	0	0	—
		0,5	0	1	0	0	—	—
		5,0	1	10	9	12	11	—
	20 °C	0,5	6	6	10	10	—	—
		5,0	11	17	29	66	—	—
Kalbsleberwurst 1,28 mg/100 g	0 °C	0	1	1	2	2	—	—
		0,5	5	11	14	20	—	—
		5,0	8	30	38	36	39	—
	20 °C	0,5	15	18	15	22	—	—
		5,0	22	37	50	61	—	—
Schweineleber 3,03 mg/100 g	0 °C	0	0	4	14	31	—	—
		0,5	4	8	32	40	—	—
		5,0	7	21	24	23	25	—
	20 °C	0,5	18	22	30	—	—	—
		5,0	33	30	45	50	50	—
Margarine 0,76 mg/100 g	20 °C	0	—	0	0	3	—	3
		0,5	—	5	9	15	—	17
		1,0	—	18	18	23	—	24
Trockenvollei 0,89 mg/100 g	20 °C	0	0	0	0	0	—	—
		0,5	2	4	12	23	—	30
		1,0	10	13	—	26	—	—

Tabelle 2. Einfluß der Atmosphäre und der Bestrahlungstemperatur auf Vitamin-A-Verluste in Eipulver und Frischkäse. Lagerung bei Raumtemperatur (etwa 20 °C) im Dunkeln

Material, Anfangs-Vitamin-A-Gehalt und Strahlendosis	Bestrahlungs- und Lagerungsbedingungen	Vitamin-A-Verlust in % nach		
		1 Tag	1 Woche	4 Wochen
Trockenvollei 0,99 mg/100 g 1 Mrad	Stickstoff-Atmosphäre Bestrahlung bei 20 °C	5	8	15
	Vacuum Bestrahlung bei 20 °C	0	6	6
	Luft Bestrahlung bei –80 °C	2	4	7
	Luft Bestrahlung bei 20 °C	10	13	22
Doppelrahm-Frischkäse (60% Fett i.Tr.) 0,33 mg/100 g 5 Mrad	Stickstoff-Atmosphäre Bestrahlung bei 20 °C	8	7	20
	Vacuum Bestrahlung bei 20 °C	0	5	5
	Luft Bestrahlung bei –80 °C	0	1	5
	Luft Bestrahlung bei 20 °C	10	15	60

Material: Die Lebensmittelproben (Handelsware) mit Luft, Stickstoff oder unter Vacuum in Folienbeutel einschweißen und entweder bei Raumtemperatur (etwa 20 °C), oder auf Scherbeneis (0 °C) oder Trockeneis (etwa -80 °C) bestrahlen und bis zur Analyse entweder bei 0 °C oder Raumtemperatur im Dunkeln lagern. Bei den ohne Luftausschluß verpackten Proben Polyäthylenfolie verwenden, bei den unter Stickstoff oder Vacuum verpackten Proben gasundurchlässige Hostaphan/Polyäthylenfolie.

Ergebnisse und Diskussion

Die Auswahl der untersuchten Lebensmittel erfolgte nicht unter dem Gesichtspunkt besonderer Eignung für die praktische Anwendung des Bestrahlungsverfahrens. Vielmehr sollten möglichst verschiedenartig zusammengesetzte Vitamin-A-Träger untersucht werden: fettreiche wie Margarine, proteinreiche wie Leber, wasserreiche auf der einen Seite und wasserarme, wie Eipulver, auf der anderen.

Während in den unbestrahlten Proben die Vitamin-A-Verluste während der Lagerung nicht meßbar oder geringfügig waren, ergab sich bei allen in Luftgegenwart bestrahlten und gelagerten Proben ein mit der Strahlendosis und der Lagerdauer zunehmender Vitamin-A-Verlust (Tabelle 1). Wurde bei 0 °C bestrahlt und gelagert, so waren die Verluste deutlich geringer als bei Raumtemperatur. Die Stabilität des Vitamins A war in den verschiedenen Lebensmitteln recht unterschiedlich. Sie scheint nicht vom Anfangsgehalt, sondern von der Zusammensetzung des Lebensmittels abzuhängen. So traten in Schweineleber trotz eines 10fach höheren Anfangs-Vitamin-A-Gehaltes höhere prozentuale Verluste auf als in Frischkäse.

Während die zu Beginn der Lagerung festgestellten Verluste unmittelbar auf die Strahlenwirkung zurückzuführen sind, kann die nach längerer Lagerung beobachtete Vitaminabnahme in den unbestrahlten (z. B. Leber) und den mit 0,5 Mrad bestrahlten Proben auch mit mikrobiellen Vorgängen zusammenhängen. Erfahrungsgemäß sind dagegen mit 5 Mrad bestrahlte Proben steril. Der nach 4 Wochen Lagerzeit bei 0 °C beobachtete Verlust von 40% in der 0,5 Mrad Probe bei nur 23% Verlust in der 5-Mrad-Probe ist aufgrund strahlenchemischer Reaktionsabläufe unerwartet und möglicherweise auf mikrobielle Aktivität in der 0,5 Mrad-Probe zurückzuführen.

Durch Luftausschluß konnten Vitamin-A-Verluste weitgehend vermieden werden (Tabelle 2). Die Vacuumverpackung wirkte sich noch etwas günstiger aus als die Verpackung unter Stickstoff. Die Bestrahlung auf Trockeneis war ebenso wirksam wie die Vacuumverpackung.

Die Ergebnisse zeigen, daß ältere Veröffentlichungen, in denen nicht angegeben wird, zu welchem Zeitpunkt nach der Bestrahlung die Vitaminanalyse durchgeführt wurde, von fraglichem Wert sind. Über

die Ursache des in Luftgegenwart stattfindenden strahleninduzierten Vitamin-A-Abbaus während der Lagerung sind nur Vermutungen möglich. Durch die Bestrahlung erzeugte freie Radikale sind in trockenen Lebensmitteln noch nach monatelanger Lagerung nachweisbar [9] und könnten sich im Fall des Eipulvers vitaminzerstörend ausgewirkt haben. Bei den anderen untersuchten Materialien war der Wassergehalt zu hoch, um ein Weiterwirken langlebiger freier Radikale annehmen zu können. Es ist bekannt, daß im Lipidanteil von in Luftgegenwart bestrahlten Lebensmitteln eine beschleunigte Autoxydation stattfinden kann [10] und ein Vitamin-A-Abbau durch so gebildete Peroxide oder deren Folgeprodukte wäre denkbar.

Die Schutzwirkung cryogener Temperaturen bei der Bestrahlung sowohl hinsichtlich der sensorischen Eigenschaften als auch hinsichtlich der Vitamingehalte der Lebensmittel ist wiederholt beschrieben worden und das in den US Army Natick Laboratories entwickelte Verfahren zur Herstellung von Fleisch-Sterilkonserven durch Bestrahlung bedient sich dieser Erkenntnis [11]. Dabei wird jedoch unter Luftausschluß gearbeitet, und es überrascht, daß sich in den hier beschriebenen Versuchen auch in Luftgegenwart die Bestrahlung bei tiefer Temperatur so günstig auswirkte.

Die bei diesen Untersuchungen z. T. angewendete Strahlendosis von 5 Mrad ist als Obergrenze für den praktischen Einsatz der Lebensmittelbestrahlung zu betrachten. Für die meisten Anwendungen, z. B. die Salmonellenbekämpfung, genügen Dosen von weniger als 1 Mrad. Im Vergleich zu Vitamin E [12] und B₁ [5] gehört Vitamin A nicht zu den strahlenempfindlichsten Vitaminen.

Literatur

1. Kuprianoff, J., Lang, K.: Strahlenkonservierung und Kontamination von Lebensmitteln. S. 70. Darmstadt: Steinkopff 1960
2. Gaden, E. L., jr., Henley, E. J., Collings, V. P.: Food Technol. **5**, 506 (1951)
3. Kung, H.-C., Gaden, E. L., jr., King, C. G.: J. Agr. Food Chem. **1**, 142 (1953)
4. Diehl, J. F.: Food Irradiation **9**, 2 (1969)
5. Diehl, J. F.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. **158**, 83 (1975)
6. Bhushan, B., Kumta, U. S.: J. Agr. Food Chem. **25**, 131 (1977)
7. Snauwaert, F., Tobback, P. P., Maes, E.: Lebensm.-Wiss. u. Technol. **6**, 7 (1973)
8. Thies, H., Steinigen, M.: Deut. Apotheker-Z. **106**, 1451 (1966)
9. Diehl, J. F.: Lebensm.-Wiss. u. Technol. **5**, 51 (1972)
10. Nawar, W. W.: In: Radiation Chemistry of Major Food Components (Ed. P. S. Elias, A. J. Cohen) Kap. 3, Amsterdam: Elsevier 1977
11. Josephson, E. S., Brynjolfsson, A., Wierbicki, E.: In: Radiation Preservation of Food. p. 471. Int. Atomic Energy Agency, STI/PUB/317, Wien 1973
12. Diehl, J. F.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. **142**, 1 (1970)

Eingegangen am 12. September 1978