

PORALAKÚ ÉLELMISZEREK VIZSGÁLATA FIZIKAI MÓDSZEREK
ALKALMAZÁSÁVAL

Kispéter József^M - Beczner Judit^{MM} - Borbély-Kiss Ildikó^{MMM}
Horváth László^{MMMM} - Kiss László^M - Rózsa Zsuzsanna^{MMMM}

Bevezetés

Az élelmiszer-analitika sokoldalú szerepet tölt be mind az élelmiszeripari nyersanyagok és késztermékek minősítésében, mind a gyártási folyamatok irányításában és az élelmiszertudományi kutatásokban /1/. Az élelmiszeripari mikrobiológiai, kémiai és biológiai kutatások sorából ma már nem hiányozhatnak az élelmiszerfizikai kutatások sem. Az élelmiszerfizika az emberi és állati fogyasztásra alkalmas élelmiszerek és takarmányok fizikai természetével és tulajdonságaival foglalkozik /2/. Ezen belül a poralakú élelmiszerek és fűszerek vizsgálata külön feladatot, illetve területet jelent.

Jelen munka alapját a G-8 093 állami megbízású "Ionizáló sugárzás és poralakú élelmiszerek kölcsönhatásának vizsgálata" című kétéves kutatás eredményei képezik.

Ismeretes, hogy az élelmiszeripari termékek termelése és előállítás mellett fontos feladat azok tárolása, illetve raktározása; ennek egyik alternatív módszere az ionizáló sugárkezelés /3/. Továbbá fontos terület az élelmiszerek makro- és mikroelem összetételének ismerete és ezeknek táplálkozásélet-tani szempontból való vizsgálata /4/.

^MKÉE Élelmiszeripari Főiskolai Kar, Műszaki Intézet, Mat.-Fiz. Tanszék

^{MM}Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet

^{MMM}MTA Atommagkutató Intézet, Debrecen

^{MMMM}MTA Szegedi Biológiai Központja

A fentiek figyelembevételével, véleményünk szerint a fizikai módszerek alkalmazása, azaz az élelmiszerfizikai kutatások az alábbi területeken jelentősek:

- ionizáló sugárzás - élelmiszeripari minták (termékek) kölcsönhatásának értelmezése alapkutatás szintű vizsgálatokkal,
- poralakú élelmiszerek és fűszerek esetében a besugárzott-ság mértékének kimutatására gyakorlatban is alkalmazható módszerek felderítése és ajánlások célműszerek készítéséhez.

E célok alapján tejporon, mint modellanyagon végzett kutatásunkról számolunk be, illetve mutatunk be a dolgozat keretében néhány jellegzetes eredményt.

Anyag és módszer

A vizsgálatokhoz a tejport és a ferro-glükonáttal adalékolt tejport a Magyar Tejgazdasági Kísérleti Intézetétől (Moson-magyaróvár) és a Mátészalkai Tejporgyártól kaptuk.

Mintáinkat az MTA Szegedi Biológiai Központjában működő ^{60}Co gamma sugárforrással sugároztuk be 1-10 kGy elnyelt dózis intervallumban. A mérésekhez a mintákat 1 mm vastag lapos korong formában, préseléssel állítottuk elő.

A vizsgálatoknál az alábbi fizikai módszereket alkalmaztuk:

- a) részecske indukált röntgen emisszió (PIXE) /5/
- b) elektronspin rezonancia (ESR) /6/
- c) termolumineszcencia (TL) /7/
- d) kemilumineszcencia (KL) /8/
- e) elektromos vezetőképesség és dielektromos állandó mérése /9/.

- e) Töltött részecskével bombázva az atomot, az az elektronhéjak valamelyikéről kiűthet egy vagy több elektront, melyek helyén lyukak maradnak vissza. A gerjesztett állapotból az egyensúly elérése karakterisztikus röntgensugárzást eredményez, amelynek energiája a kibocsátó elemre jellemző, intenzitása pedig a mintában lévő atomok számával arányos. Vizsgálatainknál az ATOMKI-ben működő 5 MeV-os Van de Graeff gyorsítójának a 2 MeV energiájú proton nyalábját használtuk. A röntgenspektrum felvételére Si(Li) detektort alkalmaztunk, ezzel a $Z \geq 13$ rendszámú elemek detektálhatók. A kapott spektrumokat számítógéppel értékeltük.
- b) Az ESR egy nagy érzékenységgű analitikai módszer, amelyel a párosítatlan szabad elektront tartalmazó szabad gyökök kimutathatók és azonosíthatók. Az ESR méréseket JEOL-PE-IX (Japán) típusú spektrométeren végeztük 100 kHz-es modulációs technikát alkalmazva. A mérések szobahőmérsékleten történtek. A készülék érzékenységének figyelembevételével a tömegegységre vonatkoztatott ESR-abszorpciót (ESR-intenzitást), illetve spinkoncentrációt (ESR-intenzitást), illetve spinkoncentrációt tekintettük jellemző adatnak.
- c) A TL alapelve: egy előzetesen gerjesztett minta sötétben történő melegítés során fényt bocsát ki. A gerjesztés lehet fény vagy ionizáló sugárzás. Az anyag a gerjesztő sugárzás energiájának egy részét tárolja, amely melegítés hatására felszabadul. A felszabaduló energia egy része fény formájában emittálódik, amelynek intenzitását a hőmérséklet függvényében ábrázolva nyerjük a TL-görbét. A TL intenzitás jellemző a besugárzottság mértékére, és a TL-görbe paramétereiből meghatározható a csapda aktivációs energiája is.

- d) Ha különböző szilárd anyagokat ionizáló sugárzásnak tesszük ki, akkor ezek vízben való oldásakor rövid impulzus formájában fényt bocsátanak ki. A jelenséget már 1895-ben Wiedermann figyelte meg alkáli halogenid kristályon. Sugárkezelt élelmiszerekkel kapcsolatban a jelenséget 1960-ban észlelték /10/ és ettől az időtől vizsgálják. Megállapították, hogy ha az oldási folyamatban érzékenyítő anyagokat (általában luminolt) alkalmaznak, a fénykibocsátás jelentősen megnő. Luminolt alkalmazva a kibocsátott fény emissziós KL spektruma vízben történő oldásnál 424 nm-nél mutat maximumot. A hőmérsékletfüggésben mért KL-intenzitás kapcsolatba hozható a szilárd élelmiszerek besugárzottságának mértékével. A méréseket MEDICOR-LUMINOMÉTERREL (CLD-1) valósítottuk meg.
- e) Az elektromos vezetőképesség és dielektromos állandó ismerete és hőmérsékletfüggése alapvető információkat szolgáltat a szilárd és poralakú mintákról. Mértük a minták egyen- és váltóáramú elektromos vezetőképességét. Az egyenáramú méréseknél korrekcióba kellett venni a külső elektromos térrel ellentétes irányú, hőmérsékletfüggő polarizációs feszültséget. A váltóáramú sajátságokat TESLA gyártmányú félautomata precíziós híddal mérve egyidőben nyertük a minta G vezetését és C kapacitását. Jellemző adatnak a σ fajlagos elektromos vezetőképességét és az ϵ relatív dielektromos állandót tekintettük. A vezetőképesség hőmérsékletfüggéséből, a $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$ összefüggés szerint számoltuk a ΔE termikus aktivációs energiát.

Mérési eredmények és értékelésük

Kapott eredményeinkből csak néhány jellegzeteset mutatunk be.

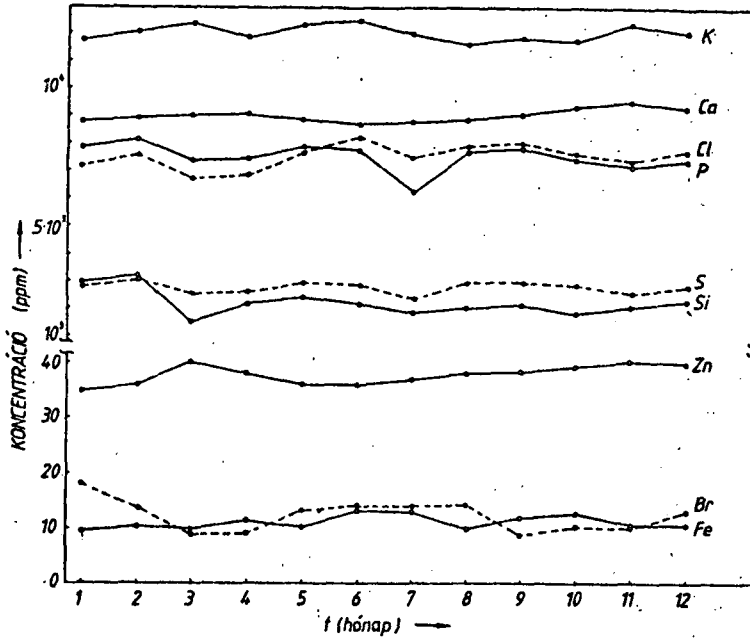
A tejpor makro- és mikroelem összetételének változását a Mátészalkai Tejpogártól havonta kapott mintákon 1 éves intervallumban vizsgáltuk PIXE módszerrel.

Az eredményeket az 1. ábra mutatja. A mikroelemek közül csak a Zn-t, Br-t és Fe-t adtuk meg. Az évszakoknak megfelelően feltételezett változást a komponensek összetételében nem tudtunk kimutatni, csak $\pm 5\%$ -on belüli változást regisztrálhatunk.

Ismeretes, hogy a vas az emberi szervezetbe csak ferro-vas formájában épül be és fontos funkciót tölt be pl. a vérvézésben és sejtképzésben; így fontos a vas jelenléte táplálékainkban is.

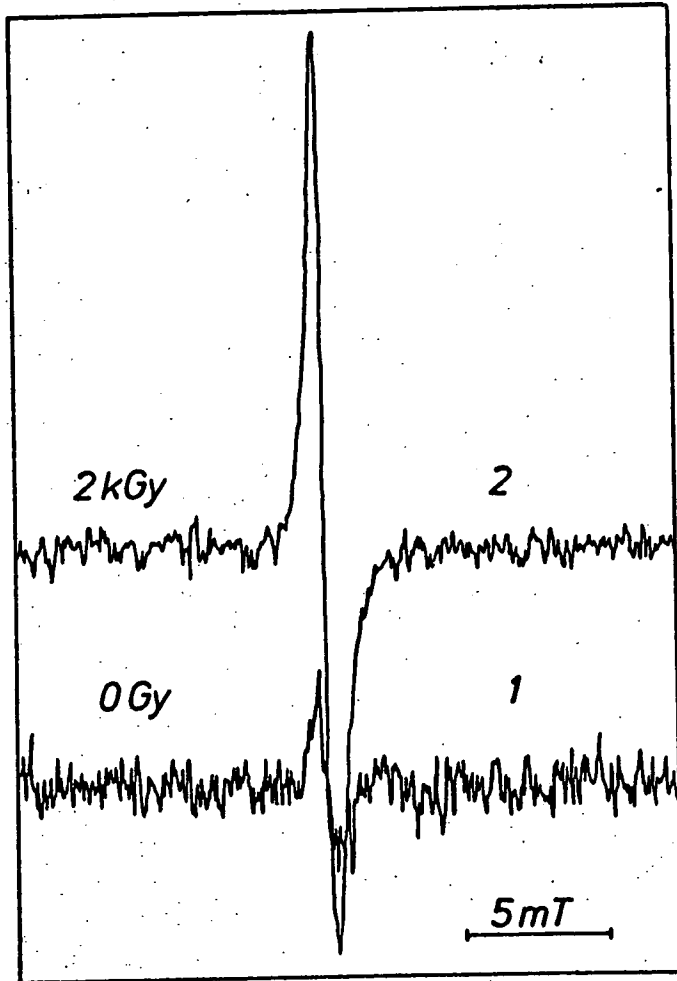
A tejporban a vas csak kis mennyiségben (10 ppm) van jelen, ezért tűztük ki célul, hogy vizsgáljuk a ferro-vas hatását a tejpor tulajdonságaira, amit humán táplálkozási anyag ferro-glükonát ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{FeO}_{14}$) formájában különböző koncentrációkban - 10^2 , 10^3 és 10^4 ppm ($=10^6\text{ g/g}$)- adalékolunk a tejporhoz. A PIXE módszerrel meghatározott vaskoncentrációkat és a makro-, mikroelem koncentrációkat az I. táblázat tartalmazza.

A besugárzatlan és a 2 kGy elnyel gamma dózisu tejporminta ESR spektrumát a 2. ábra mutatja. A sugárkezelt minta spektruma egy széles szinglettből áll $0,85\text{ mT}$ félérték szélességgel. A jelintenzitás - a tömegegységre vonatkoztatott ESR-intenzitás - egyértelmű összefüggést mutat az elnyelt sugárdózissal, és az adalékolat vaskoncentrációval (II. táblázat).



1. ábra

A tejpor makro- és mikroelem összetételének időfüggése



2. ábra

A tejpor ESR-spektruma

1. görbe: besugáztatlan minta, 2. görbe: 2 kGy gamma sugárdózis kapott minta görbéje

I. táblázat

A tejporban PIXE-módszerrel meghatározott
makro- és mikroelem koncentrációk

ELEM	P	S	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Cu	Zn	Br	Rb
Tejpor	9432	2991	10211	17539	13280	5	26	1,8	65	14	13
(c _{Fe})	9045	2953	10254	17470	13163	7	136	1,2	61	11	14
(ppm)	8842	3124	10080	17271	13015	8	1229	1,7	66	13	14
	8823	4296	9345	16279	13320	9	12028	2,5	52	11	13

Látható, hogy dózisfüggésben 10 kGy-ig az ESR-intenzitás minden esetben nő, és az adalékolt vaskoncentráció növelésével pedig csökken, azaz csökkennek a szabad gyökök a mintákban.

II. táblázat

A tejpor ESR-intenzitása az elnyelt dózis és a vas-koncentráció függvényében

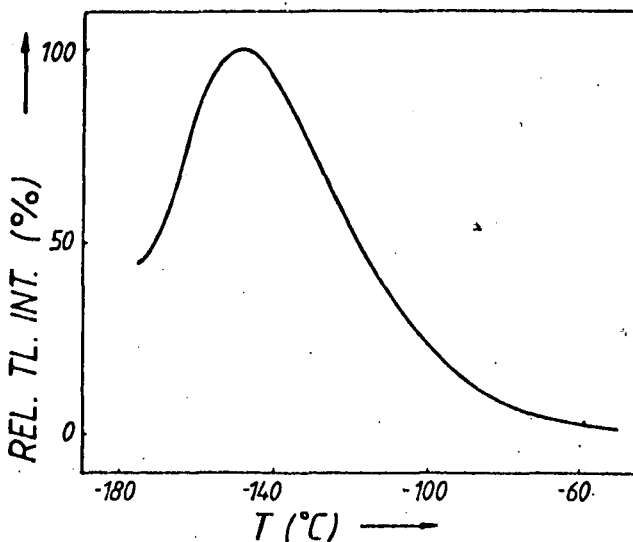
Fe (10^6 g/g)	ESR INTENZITÁS (Rel.egys.)				
	0	1	Dózis (kGy) 2	5	10
26	1,26	10,5	15,1	18,9	31,2
136	2,74	11,5	12,8	21,4	28,4
1229	5,79	12,1	12,3	20,1	31,3
12028	2,23	4,45	7,65	8,77	14,3

A TL-vizsgálatoknál - a gyakorlati szempontokat figyelembe véve - különbséget kell tenni a sekély- és mély csapdák által eredményezett alacsony és magas hőmérsékletű TL-görbék között. A "szilárd" élelmiszerek besugárzottságának kimutatására (a szilárd doziméterekhez hasonlóan) a 370 K fölötti hőmérsékleten fellépő ún. magas hőmérsékletű TL csúcsok alkalmasak, ez esetben a jól regisztrálható jel érdekében 5-10 K/S felfűtési sebességet alkalmaznak. Most az alap kutatási célokat tekintve a tejpor mintákon mért alacsony hőmérsékletű TL görbék-ből mutatunk be. 100 K-en 1 percig történő UV (Xe-lámpával)

gerjesztés után minden mintánál szabad szemmel is látható, percekig tartó utóvilágítást - foszforeszcenciát - észleltünk.

(Ilyen lassan csillapodó foszforeszcenciát tapasztaltak oldatba vitt aromás aminosavak és fehérjék TL vizsgálatánál /11/.)

A TL-görbéket a foszforeszcencia lecsengése után vettük fel 0,33 K/s lineáris felfűtési sebességgel. Egy jellegzetes TL-görbét a 3. ábra mutat, amelynek maximuma 125 K-nél van.



3. ábra

A tejpor alacsony hőmérsékleti TL-görbéje

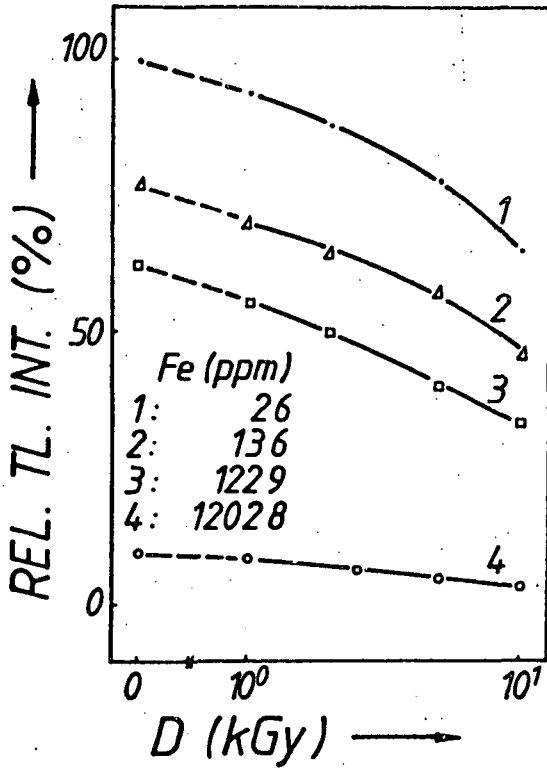
A TL-görbe maximuma a relatív TL intenzitás függ az elnyelt dózistól és az adalékolt vaskoncentrációtól (4. ábra), azonban a TL görbe maximumához tartozó hőmérséklet nem változik a két paraméterrel. Látható, hogy a dózis és a vaskoncentráció növelésével a TL intenzitás csökken. A legnagyobb vaskoncentráció szinte teljesen kioltja a TL-t. (Az ESR vizsgálatoknál hasonlót tapasztaltunk).

A tejporon mért KL-eredményeket az 5. ábra tartalmazza. A KL-intenzitás az elnyelt dózis függésében jelentős növekedést mutat és a besugárzottság még 36 nap után kimutatható, de az intenzitások több mint egy nagyságrenddel kisebb értékűek (5. ábra, betétábra). Meg kell jegyezni, hogy a KL-mérésekhez használt luminol-oldat vasérzékeny és ez nehézséget okozott a vassal adalékolt tejporok vizsgálatánál.

A besugárzatlan tejpor egyen- és váltóáramú vezetőképességét $10^6 - \frac{1}{T}$ ábrázolásban a 6. ábra tartalmazza. Mindhárom görbe két-két lineáris szakaszból áll. Karakterisztikusnak a magas hőmérsékleti szakaszok és az ezen szakaszok adataiból számolt

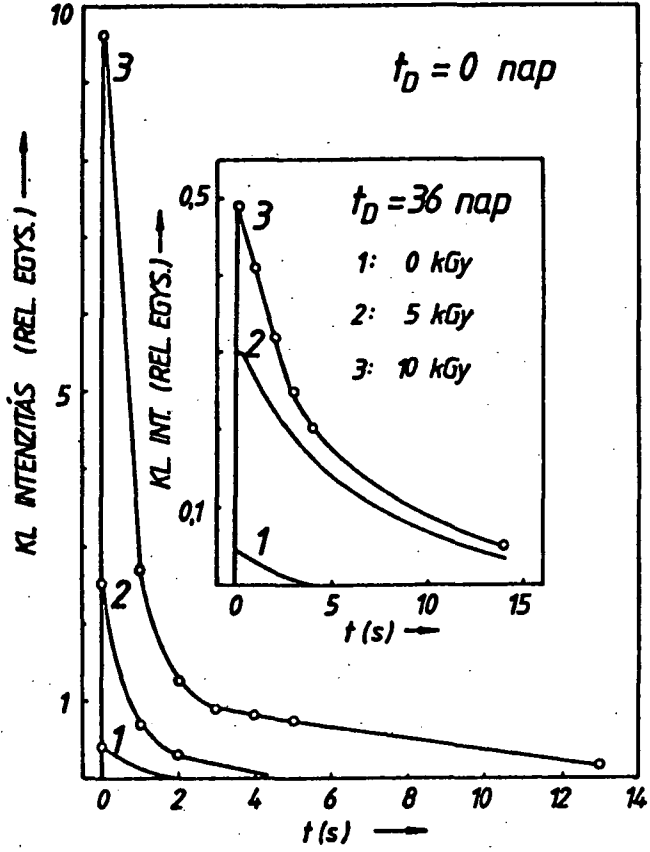
E termikus aktivációs energiák tekinthetők. A mérőfrekvencia növelésével a vezetőképességek nőnek, míg a ΔE értékei csökkennek.

A besugárzott minták vezetőképesség és dielektromos állandó értékei csökkennek az elnyelt dózissal (a csökkenés mértéke még függ a mérőfrekvenciától is); a ΔE értékek egyenáramú mérésnél nőnek, míg a váltóáramúnál csökkennek. A vaskoncentráció növelése a vezetőképesség értékeit növeli, a ΔE értékeket és a dielektromos állandó értékeit csökkenti. A ΔE csökkenés 1000 Hz mérőfrekvencia alatti frekvenciáknál számottevő, míg a felett egyre kisebb.



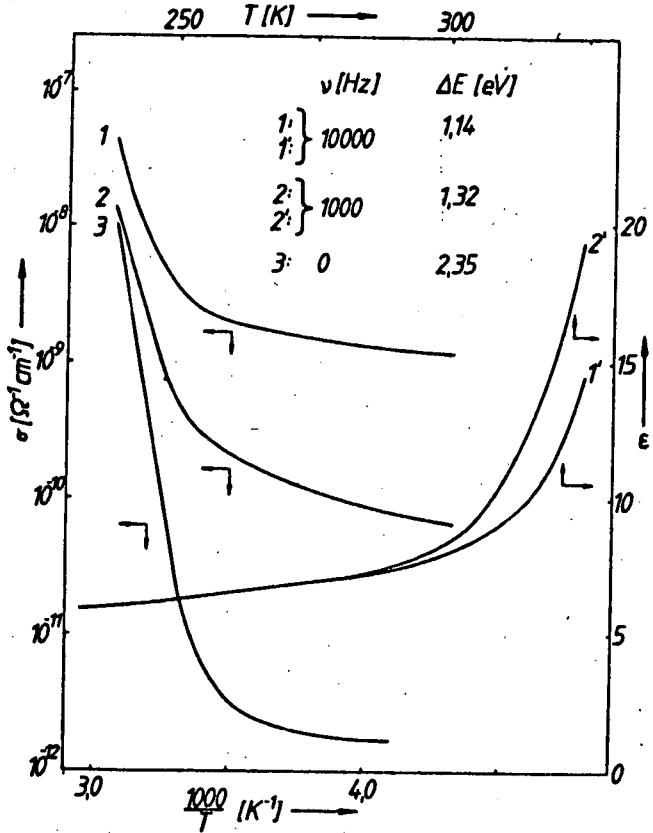
4. ábra

A tejpor TL intenzitásának függése az elnyelt gamma dózistól és az adalékolt vas koncentrációtól



5. ábra

A tejpor KL görbéi az elnyelt gamma dózis függésében a besugárzás után. Betétábra: 36 nap tárolás után



6. ábra

A tejpor σ elektromos vezetőképességének és ϵ relatív dielektromos állandójának hőmérsékletfüggése

A bemutatott eredmények alapján az alábbi főbb megállapításokat tehetjük:

- a PIXE módszer alkalmas poralakú élelmiszereknél és fűszereknél a makro- és mikroelem összetétel meghatározására (Z > 13 rendszámú elemeknél), és az adott célú mikroelem adagolás követésére,
- a többi módszer kimutatja a tejpor - mind modellanyag - besugárzottságának mértékét.
Gyakorlati szempontból a TL, KL és a váltóáramú elektromos vezetőképesség mérését tekintjük elsődlegesnek,
- a sugárzás-anyag kölcsönhatás értelmezéséhez a TL, ESR és az alacsonyfrekvenciájú elektromos és dielektromos mérések adnak hasznos információkat.

IRODALOM

- /1/ Lásztity R., Törpely D.: Az élelmiszeraanalitika elméleti alapjai I. kötet.
Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1987.
- /2/ N.N. Mohsenin: Food Physics, In: Food process engineering 1979. 230-237
- /3/ Vas K.: A besugárzásos élelmiszertartósítás helyzete, Élelmészeti Ipar XXX. évf. 325-331 (1976)
- /4/ Szabó S.A.: Aktivációs analízis az élelmiszerekémiában
Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1986.
- /5/ Borbély-Kiss I., Kispéter J., Koltai E., Szabó S.A.:
Proton indukált röntgenemissziós (PIXE) analízis
(megjelenés alatt)

- /6/ Csányi L., Farsang Gy., Szakács O.: Mőszeres analízis,
Tankönyvkiadó, Budapest, 1974
- /7/ L.Heide, W.Bőgl.: Die Messung der thermolumineszenz
- ein neues Verfahren zur Identifizierung strahlenbehandelten Gewürzte, ISH-Heft 58 (1984)
Insitut für Strahlenhygiene des Bundesgesundheitsamtes,
Neuherberg
- /8/ K.V. DYKE: Bioluminescence and chemiluminescence:
Instruments and Applications. Vol. I. CRC Press. Inc.
Boca Raton, Florida, 1985
- /9/ I.Bunget, M.Popescu: Physics of solid dielectrics,
Elsevir, Amsterdam-Osford-New York-Tokyo, 1984.
- /10/ W.Bőgl, L. Heide: Nachweis der Gewürzbestrahlung,
Identifizierung gammabestrahelter Gerwürzte durch Messung
der Chemilumineszens
Fleschwirtsch. 64 1120-1126 (1984).

STUDY OF FOODSTUFF POWDERS WITH PHYSICAL METHODS

J.Kispéter, J.Beczner, I.Borbély-Kiss, L.Horváth, L.Kiss and
Zs.Rózsa

The effects of ionizing radiation (up to an adsorbed gamma dose of 10 kGy) and of iron (addition of ferric gluconate) were studied by means of physical methods on milk powder as a model substance. Methods used: electron spin resonance, thermoluminescence, chemiluminescence, electric conductivity measurement and dielectric constant measurement: Particle-induced X-ray emission was used to determine the micro- and

macroelement compositions of milk powder and the effective iron concentrations. The applied methods were found to be suitable with the given milk powder (but also other foodstuff products) for the demonstration of the degree of irradiation; further, they provide important information relating to interpretation of the radiation - material interaction.

UNTERSUCHUNG PULVERFÖRMIGER LEBENSMITTEL MIT
PHYSIKALISCHEN METHODEN

J.Kispéter, J.Beczner, Ildikó Borbély-Kiss, L.Horváth
L.Kiss, Zs.Rózsa

An Milchpulver als Modellmaterial wurde die Wirkung ionisierender Strahlung - bis zur Dosis von 10 kGy absorbierter Gammastrahlen und die Wirkung des Eisens mittels Dosierung von Ferro-Glukonat mit physikalischen Methoden - mit Elektronenspin-Resonanz, Thermolumineszenz, Chemilumineszenz bzw. Messung der elektrischen Leitfähigkeit und dielektrischer Konstanten - geprüft. Anhand teilcheninduzierter Röntgenemission werden die Mikro- und Makroelementenzusammensetzung des Milchpulver und die effektiven Eisenkonzentrationen bestimmt. Es zeigte sich, dass die angewandten Methoden bei dem getesteten Milchpulver (und auch bei anderen Erzeugnissen der Lebensmittelindustrie) zum Nachweise des Bestrahlungsausmasses geeignet sind und wichtige Informationen betreffs der Interpretation der Bestrahlung-Material-Wechselwirkung (Interaktion) liefern.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ПИЩЕВОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ
МЕТОДОВ

Йозеф Кишпетер - Одит Бецнер - Бёрбей-Ильдико Киш -
Ласло Хорват - Ласло Киш - Жужанна Рожа

На сухом молоке, как образце, с помощью физических методов мы исследовали влияние ионизирующего облучения до дозы 10 кДж поглощённой гаммы и - дозированием ферро-глюконата - влияние железа; электроспинной резонанцией, термолуминисценцией, химилуминисценцией, постоянным измерением электрической проводимости и диэлектрическим измерением. С помощью частицеиндуцированной рентгеновской эмиссии мы определили состав микро- и макроэлементов сухого молока и концентрации эффективного железа. Мы пришли к заключению о том, что использованные методы при исследовании сухого молока (а также при исследовании других пищевых продуктов) пригодны для определения степени облучённости и дают важную информацию при трактовке взаимного влияния облучение - вещество.