

DIN EN 1787

ICS 67.050

Entwurf

Einsprüche bis 2019-12-11
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 1787:2000-07

**Lebensmittel –
ESR-spektroskopischer Nachweis von bestrahlten cellulosehaltigen
Lebensmitteln;
Deutsche und Englische Fassung prEN 1787:2019**

Foodstuffs –

Detection of irradiated food containing cellulose by ESR spectroscopy;
German and English version prEN 1787:2019

Produits alimentaires –

Détection par spectroscopie RPE d'aliments ionisés contenant de la cellulose;
Version allemande et anglaise prEN 1787:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2019-10-11 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nal@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL), 10772 Berlin, Saatwinkler Damm 42/43, 13627 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 33 Seiten

DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 1787:2019) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 „Lebensmittelanalytik — Horizontale Verfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 057-01-02 AA „Bestrahlte Lebensmittel“ im DIN-Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 1787:2000-07 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) in den Anwendungsbereich wurde die Information aufgenommen, dass die Untersuchung von gebleichten Nüssen zu falsch positiven Ergebnissen führen kann;
- b) Abschnitt 8 „Grenzen des Verfahrens“ wurde um die Information ergänzt, dass es, nachdem festgestellt wurde, dass es mit einigen Matrices (z. B. gebleichte Nüsse) zu falsch positiven Ergebnissen führen kann, in der Verantwortung des Analytikers ist, sicherzustellen, dass das Verfahren für die untersuchte Matrix auch geeignet ist (fit for purpose);
- c) Abschnitt 8 „Grenzen des Verfahrens“ wurde ebenso durch die Information ergänzt, dass das Bleichen von Nüssen in Schalen (Haselnüssen, Walnüssen, Pistazien) zu ähnlichen positiven Signalen führen kann, die mit Signalen verwechselt werden können, die durch die Bestrahlung herrühren;
- d) im Anhang A wurden die Bilder A.5 bis A.8 eingefügt, um zu zeigen, wie Spektren von unbestrahlten aber gebleichten Nussschalen von bestrahlten Haselnuss- oder Walnussschalen unterschieden werden können;
- e) Norm redaktionell überarbeitet und den derzeit gültigen Gestaltungsregeln angepasst.

Lebensmittel — ESR-spektroskopischer Nachweis von bestrahlten cellulosehaltigen Lebensmitteln

Produits alimentaires — Détection par spectroscopie RPE d'aliments ionisés contenant de la cellulose

Foodstuffs — Detection of irradiated food containing cellulose by ESR-spectroscopy

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Prinzip	4
5 Geräte und Hilfsmittel	5
6 Durchführung	5
6.1 Probenvorbereitung	5
6.1.1 Allgemeines	5
6.1.2 Schalen, Samen, Kerne und Steine	5
6.1.3 Gewürze	5
6.1.4 Erdbeeren	5
6.2 ESR-Spektroskopie	6
6.2.1 Geräteeinstellungen	6
6.2.2 Probenmessung	7
7 Auswertung	7
8 Grenzen des Verfahrens	7
9 Validierung	8
10 Untersuchungsbericht	9
Anhang A (normativ) Bilder	10
Anhang B (informativ) Weitere Informationen zur Anwendbarkeit	13
Literaturhinweise	14

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 1787:2019) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 275 „Lebensmittelanalytik — Horizontale Verfahren“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 1787:2000 ersetzen.

Der Vorgänger dieses Dokumentes wurde auf der Grundlage einer Vorschrift erarbeitet, die im Rahmen einer von der Kommission der Europäischen Union (XII C.5) unterstützten gemeinsamen Aktion entwickelt wurde. Fachleute und Laboratorien aus EU- und EFTA-Mitgliedsstaaten trugen gemeinsam zur Ausarbeitung dieser Vorschrift bei.

Die Änderungen zwischen diesem Dokument und der vorherigen Ausgabe sind wie folgt:

- Der Anwendungsbereich enthält die Information, dass die Untersuchung von gebleichten Nüssen zu falsch positiven Ergebnissen führen kann.
- Der Abschnitt zu den Grenzen des Verfahrens wurde um die Information ergänzt, dass es, nachdem festgestellt wurde, dass es mit einigen Matrices (z. B. gebleichte Nüsse) zu falsch positiven Ergebnissen führen kann, in der Verantwortung des Analytikers ist, sicherzustellen, dass das Verfahren für die untersuchte Matrix auch geeignet ist (fit for purpose).
- Der Abschnitt zu Grenzen des Verfahrens wurde ebenso durch die Information ergänzt, dass das Bleichen von Nüssen in Schalen (Haselnüssen, Walnüssen, Pistazien) zu ähnlichen positiven Signalen führen kann, die mit Signalen verwechselt werden können, die durch die Bestrahlung herrühren.
- Bild A.5 bis Bild A.8 wurden eingefügt, um zu zeigen, wie Spektren von unbestrahlten aber gebleichten Nussschalen von bestrahlten Haselnuss- oder Walnussschalen unterschieden werden können.
- Diese neue Version wurde nach den derzeitigen Schreibregeln redaktionell aktualisiert.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zum Nachweis von mit ionisierender Strahlung behandelten cellulosehaltigen Lebensmitteln fest. In diesem Verfahren wird das ESR (Elektronen-Spin-Resonanz) – auch bekannt als EPR (Elektronen-Paramagnetische-Resonanz)-Spektrum des Lebensmittels analysiert, siehe [1] bis [13].

Dieses Verfahren wurde im Ringversuch erfolgreich an Pistazienschalen [14] bis [18], an Paprikapulver [19] und [20] und an frischen Erdbeeren [21] geprüft. Es hat sich jedoch gezeigt, dass das Verfahren bei der Untersuchung von gebleichten Nüssen zu falsch positiven Ergebnissen führen kann. Weitere Informationen siehe Abschnitt 7 zu den Grenzen des Verfahrens.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Laborzwecke — Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696:1987)*

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

4 Prinzip

Mit der ESR-Spektroskopie werden paramagnetische Zentren (z. B. Radikale) nachgewiesen. Diese sind entweder auf paramagnetische Substanzen, die durch die Bestrahlung erzeugt werden, oder auf andere Verbindungen zurückzuführen. Ein starkes externes Magnetfeld erzeugt eine Differenz zwischen den Energieniveaus der Elektronenspins $m_s = +\frac{1}{2}$ und $m_s = -\frac{1}{2}$. Dies führt zur Absorption einer eingestrahnten Mikrowelle mit der Resonanzfrequenz im Spektrometer. ESR-Spektren werden üblicherweise als erste Ableitung des Absorptionssignals in Abhängigkeit von der angewandten Magnetfeldstärke dargestellt.

Die Werte der Magnetfeldstärke und der Mikrowellenfrequenz hängen von der experimentellen Anordnung (Probenvolumen, Probenhalterung und Eigenschaften des Spektrometers) ab, während ihr Verhältnis (d. h. der g-Wert), eine charakteristische Größe des paramagnetischen Zentrums und seiner Umgebung ist. Weitere Informationen siehe [1] bis [13].

Durch die Einwirkung ionisierender Strahlen werden spezifische Radikale erzeugt, die hauptsächlich in harten und trockenen Bestandteilen des Lebensmittels nachgewiesen werden können. Die Intensität des erhaltenen Signals steigt in Abhängigkeit von der Konzentration der paramagnetischen Verbindungen und deshalb auch mit der angewandten Dosis.

5 Geräte und Hilfsmittel

Übliche Laborausrüstung und insbesondere Folgendes:

5.1 ESR-Spektrometer (X-Band, handelsüblich) mit Magnet (elektro oder permanent), Mikrowellenbrücke, Bedienungskonsole mit Feldsteuerung und Signalkanal sowie einem Rechteck- oder zylindrischen Resonator

5.2 ESR-Küvetten, geeignet für das ESR-Spektrometer, (z. B. Suprasil®¹-Quarzküvetten)

5.3 Analysenwaage, zum Wägen auf ± 1 mg (wahlweise)

5.4 Unterdruck-Wärmeschrank oder Gefriertrockner

5.5 Elektrisches Mischgerät, Labormixer

5.6 Filterpapier

5.7 Skalpell, Pinzette

5.8 Wasser von mindestens Qualität 3 nach EN ISO 3696

6 Durchführung

6.1 Probenvorbereitung

6.1.1 Allgemeines

Proben dürfen nicht gemahlen werden, da das feine Zerkleinern sowohl das Signal/Geräuschverhältnis verkleinern als auch die Form des ESR-Spektrums verändern oder zu anderen ESR-Spektren führen kann [25].

6.1.2 Schalen, Samen, Kerne und Steine

Probenstücke geeigneter Größe (etwa 50 mg bis 100 mg, z. B. 3,0 mm bis 3,5 mm Durchmesser) werden aus den Schalen, Samen, Kernen oder Steinen des Lebensmittels, z. B. mit einem Skalpell oder einer Pinzette, entnommen. Eine Trocknung (z. B. im Gefriertrockner oder im Unterdruck-Wärmeschrank (5.4) bei etwa 40 °C) ist im Falle von Nussschalen gewöhnlich nicht notwendig, wird aber für Samen und Kerne empfohlen.

6.1.3 Gewürze

Für die Messung werden beispielsweise 150 mg bis 200 mg des zu untersuchenden Gewürzes verwendet. Eine vorherige Trocknung (z. B. im Gefriertrockner oder im Unterdruck-Wärmeschrank (5.4) bei etwa 40 °C) ist gewöhnlich nicht notwendig.

6.1.4 Erdbeeren

Erdbeerproben sollten unmittelbar nach Erhalt untersucht werden. Anderenfalls werden die Proben bei etwa –18 °C bis zur Untersuchung aufbewahrt.

1 Suprasil® ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Information dient lediglich zur Unterrichtung der Anwender dieser Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses Produktes durch CEN.

Zur ESR-Messung werden etwa 200 mg Nüsschen (Achänen) von Erdbeeren verwendet. Diese können in der Regel von etwa 80 g Erdbeeren gewonnen werden.

Zur Abtrennung der kleinen Nüsschen von der Frucht wird entweder die Haut abgezogen (Empfehlung: im gefrorenen Zustand), oder es wird die ganze Frucht verwendet (jedoch ohne Stiele und Blätter). Die Erdbeeren werden im elektrischen Mischgerät (5.5) homogenisiert. 500 ml Wasser werden zur Fruchtpulpe gegeben, und die Mischung wird gründlich gerührt. Nachdem sich die Nüsschen abgesetzt haben, wird das meiste Wasser zusammen mit der schwimmenden Fruchtpulpe dekantiert. Um die Fruchtpulpe vollständig zu entfernen, wird dieser Waschvorgang noch einmal oder zweimal wiederholt.

Die Nüsschen werden auf ein Filterpapier gelegt, um anhaftendes Wasser zu entfernen. Die Nüsschen werden in einem Gefriertrockner oder 2 h in einem Unterdruck-Wärmeschrank (5.4) bei etwa 40 °C getrocknet.

Die Lagerung der Proben in gefrorenem Zustand beeinträchtigt den Nachweis einer Strahlenbehandlung nicht.

6.2 ESR-Spektroskopie

6.2.1 Geräteeinstellungen

Die folgenden Geräteeinstellungen haben sich im Ringversuch als hilfreich erwiesen (siehe Abschnitt 8.). Sie sollten jedoch abhängig entsprechend der Probe und Spektrometerspezifikationen optimiert werden.

Zeitkonstante und Aufnahmegeschwindigkeit (oder Aufnahmezeit) werden so gewählt, dass sie für ein ESR-Signal mit einer Peak-to-peak-Linienbreite von 0,8 mT geeignet sind. Die nachstehend beispielhaft aufgeführten ESR-Spektrometereinstellungen haben sich als geeignet erwiesen:

Mikrowellenstrahlung: Frequenz 9,78 GHz², Leistung 0,4 mW (für z. B. Pistazien) bis 0,8 mW (für z. B. Paprikapulver oder Erdbeeren)³;

Magnetfeld: 348 mT² Zentrum, 20,0 mT Aufnahmebreite;

Signalkanal: 50 kHz bzw. 100 kHz Modulationsfrequenz;
0,4 mT bis 1,0 mT Modulationsamplitude;
100 ms bis 200 ms Zeitkonstante⁴,
Aufnahmegeschwindigkeit 5 mT min⁻¹ bis 10 mT min⁻¹
(Aufnahmezeit 2,4 min bis 1,2 min) oder
die Messung kann durch Akkumulation von 3 bis 5 Spektren mit größerer
Aufnahmegeschwindigkeit und kleinerer Zeitkonstante durchgeführt werden;

Verstärkung: zwischen 10⁴ und 10⁶;

Temperatur: Raumtemperatur.

2 Diese Werte beziehen sich auf die angegebene Mikrowellenfrequenz und das angegebene Magnetfeld; ist die Frequenz höher (niedriger), so ist die entsprechende Magnetfeldstärke größer (kleiner).

3 Wenn eine Sättigung vermutet wird, sollte die Mikrowellenleistung verringert werden, siehe [10].

4 Diese Werte gelten für die angegebene Aufnahmebreite.

6.2.2 Probenmessung

Die Untersuchung der nach 6.1 vorbereiteten Proben wird in einer ESR-Küvette (5.2) durchgeführt.

7 Auswertung

Die ESR-Spektren aller cellulosehaltiger Lebensmittel, einschließlich Spektren unbestrahlter Proben, zeigen ein einzelnes zentrales Signal c, mit einem g-Wert von etwa $g \approx 2,004$ (siehe Bild A.1, Bild A.2, Bild A.3, Bild A.4, Bild A.6 und Bild A.8). Im Fall bestrahlter Proben ist die Intensität dieses Signals gewöhnlich sehr viel größer, und ein Linienpaar erscheint links (bei niedrigerem Magnetfeld) und rechts (bei höherem Magnetfeld) des zentralen Signals.

Dieses Linienpaar wird auf Celluloseradikale zurückgeführt, die durch ionisierende Strahlung gebildet wurden. Der Abstand der beiden Linien voneinander beträgt $6,05 \text{ mT} \pm 0,05 \text{ mT}$ und ist für eine erfolgte Strahlenbehandlung charakteristisch (siehe Bild A.2, Bild A.4, Bild A.6 und Bild A.8).

In einigen Lebensmittelarten werden neben den erwähnten Signalen breite Linien geringer Intensität beobachtet, die auf Mn^{2+} -Ionen (paramagnetisch) zurückzuführen sind. Diese nehmen jedoch im Magnetfeld eine andere Position ein, und der Abstand zwischen zwei Manganlinien (Kopplungskonstante) unterscheidet sich mit 9,0 mT deutlich von demjenigen des bestrahlungsspezifischen Linienpaares.

Die Bestätigung der Strahlungsempfindlichkeit kann, falls erforderlich, durch Bestrahlung der Probe und erneute Prüfung erreicht werden.

8 Grenzen des Verfahrens

Nachdem festgestellt wurde, dass das Verfahren mit bestimmten Matrices (z. B. mit gebleichten Nüsse) falsch positive Ergebnissen liefert, liegt es in der Verantwortung des Analytikers, sicherzustellen, dass das Verfahren für die untersuchte Matrix auch geeignet ist (fit for purpose).

Die Nachweisgrenzen und Stabilität werden durch den Gehalt an kristalliner Cellulose und durch den Feuchtegehalt der Probe beeinflusst. Das positive Erkennen der Celluloseradikale ist ein Beweis für die Strahlenbehandlung der validierten Matrices, jedoch ist die Abwesenheit dieses Signals nicht der Beweis, dass die Probe nicht bestrahlt wurde.

Der Nachweis von bestrahlten Pistazien wurde für Bestrahlungsdosen von 2 kGy und darüber validiert, wobei erwartet wird, dass die Stabilität der Signale für den Nachweis der Bestrahlung über mindestens ein Jahr nach erfolgter Strahlenbehandlung nicht beeinflusst wird.

Der Nachweis von bestrahltem Paprikapulver wurde für Bestrahlungsdosen von 5 kGy und darüber validiert. Die Stabilität der Celluloseradikale im Paprikapulver hängt stark von den Lagerungsbedingungen (insbesondere Feuchte) ab und kann kürzer als der Verwendungszeitraum des Produktes sein.

Der Nachweis von bestrahlten frischen Erdbeeren wurde für Bestrahlungsdosen von 1,5 kGy und darüber validiert. Der Nachweis von strahlenbehandelten Beeren wurde für Bestrahlungsdosen von 0,5 kGy und darüber untersucht. Der Nachweis ist üblicherweise auf die ersten 3 Wochen nach der Strahlenbehandlung beschränkt. Die Stabilität der Celluloseradikale in Beeren hängt von den Lagerungsbedingungen ab und kann kürzer als der Verwendungszeitraum des Produktes sein.

Es hat sich gezeigt, dass das Bleichen von Nüssen in Schalen (Haselnüssen, Walnüssen, Pistazien) zu ähnlichen positiven Signalen führen kann, die mit Signalen verwechselt werden können, die durch die Bestrahlung herrühren (siehe [23], [24] und Bild A.5 bis Bild A.8).

9 Validierung

Dieser Europäische Norm-Entwurf basiert auf zwei Ringversuchen an Pistazienschalen [14] bis [18], einem Ringversuch an Paprikapulver [19], [20] und einem Ringversuch an frischen Erdbeeren [21].

In einem Ringversuch, der vom Referenzbüro der Europäischen Gemeinschaften (BCR) durchgeführt wurde [17], [18], identifizierten 21 Laboratorien codierte Proben von Pistazienschalen, die entweder unbestrahlt oder mit Dosen von 2 kGy, 4 kGy oder 7 kGy bestrahlt waren (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 — Ringversuchsdaten

Produkt	Probenanzahl	Anzahl der falsch negativ identifizierten Proben ^a	Anzahl der falsch positiv identifizierten Proben ^b
Pistazienschalen	84	15	2
^a Falsch negativ identifizierte Proben sind bestrahlte Proben, die als unbestrahlt identifiziert werden.			
^b Falsch positiv identifizierte Proben sind unbestrahlte Proben, die als bestrahlt identifiziert werden.			

Nach Überarbeitung der ersten Versuchsbeschreibung identifizierten 17 Laboratorien in einem Ringversuch, der vom Deutschen Bundesgesundheitsamt (BGA) durchgeführt wurde [16], codierte Proben von Pistazienschalen, die entweder unbestrahlt oder mit Dosen von 4 kGy oder 6 kGy bestrahlt waren (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2 — Ringversuchsdaten

Produkt	Probenanzahl	Anzahl der falsch negativ identifizierten Proben ^a	Anzahl der falsch positiv identifizierten Proben ^b
Pistazienschalen	68	0	1
^a Falsch negativ identifizierte Proben sind bestrahlte Proben, die als unbestrahlt identifiziert werden.			
^b Falsch positiv identifizierte Proben sind unbestrahlte Proben, die als bestrahlt identifiziert werden.			

In einem weiteren Ringversuch, der vom BGA durchgeführt wurde [19], [20], identifizierten 20 Laboratorien codierte Proben von Paprikapulver, das entweder unbestrahlt oder mit Dosen von 5 kGy oder 10 kGy bestrahlt waren (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3 — Ringversuchsdaten

Produkt	Probenanzahl	Anzahl der falsch negativ identifizierten Proben ^a	Anzahl der falsch positiv identifizierten Proben ^b
Paprikapulver	160	0	1
^a Falsch negativ identifizierte Proben sind bestrahlte Proben, die als unbestrahlt identifiziert werden.			
^b Falsch positiv identifizierte Proben sind unbestrahlte Proben, die als bestrahlt identifiziert werden.			

In einem Ringversuch, der vom Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, Deutschland (BgVV) durchgeführt wurde [21], identifizierten 23 Laboratorien codierte Proben von Erdbeeren, die entweder unbestrahlt oder mit Dosen von 1,5 kGy oder 3 kGy bestrahlt waren (siehe Tabelle 4).