

**Zeitschrift:** Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène  
**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit  
**Band:** 47 (1956)  
**Heft:** 4

**Artikel:** Über chemische Veränderungen von Zuckern durch Kathodenstrahlen  
**Autor:** Streuli, H.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-983967>

### **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:** 27.01.2026

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

# MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

## LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

## TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

---

### ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 17.— per Jahrgang (Ausland Fr. 22.—)	Preis einzelne Hefte Fr. 3.— (Ausland Fr. 4.—)
Suisse fr. 17.— par année (étranger fr. 22.—)	Prix des fascicules fr. 3 — (étranger fr. 4.—)

---

BAND – VOL. 47

1956

HEFT – FASC. 4

---

## Über chemische Veränderungen von Zuckern durch Kathodenstrahlen<sup>\*)</sup>

Von *H. Streuli*, Zürich

### I. Mitteilung

### Reaktion bestrahlter Lactose mit Thiobarbitursäure

Gewisse Substanzen, namentlich Abbauprodukte ungesättigter Fettsäuren, bilden beim Erhitzen mit Thiobarbitursäure (TBA) in saurer Lösung rote Farbstoffe, deren Absorptionsspektrum ein charakteristisches Maximum um 535 m $\mu$  aufweist (Figur 1). Das durch zahlreiche Publikationen<sup>3)</sup> belegte grosse Interesse, das gegenwärtig dieser verhältnismässig neuen Reaktion entgegengebracht wird, beruht auf der engen Korrelation zwischen der Extinktion bei 535 m $\mu$  (dem «TBA-Wert») und dem organoleptisch wahrnehmbaren oxydativen Fettverderb<sup>1)</sup>, der hohen Empfindlichkeit und dem entsprechenden diagnostischen Wert für Anfangsstadien des Verderbs<sup>4)</sup> und endlich der leichten Ausführung.

Zur Untersuchung durch ionisierende Strahlen verdorbener Lebensmittel wurde die Reaktion erstmals von *Hannan*<sup>2)</sup> (Butter) und *Wertheim*<sup>8)</sup> (Milch) herangezogen; auf Anregung von Herrn J. H. Wertheim, dem auch an dieser Stelle bestens dafür gedankt sei, hat sich auch der Schreibende mit dieser Reaktion befasst.

---

<sup>\*)</sup> Herrn Dr. Maximilian Staub, Zürich gewidmet.

# 1. Unterschiede der TBA-Reaktion bei oxydativem Fettverderb und nach Einwirkung von Kathodenstrahlen

## a) Keine Korrelation von Missgeschmack und TBA-Wert

Schon die ersten Versuche zeigten, dass bei bestrahlter Milch eine Verknüpfung von TBA-Reaktion und Off-flavour nicht besteht:

1. Der Off-flavour bestrahlter Milch kann im Vakuum grösstenteils abdestilliert werden; das Destillat zeigt üblen Geruch und Geschmack, aber keine TBA-Reaktion (*Wertheim*).
2. Der Off-flavour kann an Kohle vollständig absorbiert werden, ohne dass eine wesentliche Verminderung des TBA-Wertes eintritt (*Wertheim*).
3. Unmittelbar nach Bestrahlung reagiert die Milch TBA-positiv, der Geschmack schlägt aber erst etwa nach einer halben Stunde um.
4. Bestrahlte Magermilch und Vollmilch haben unterschiedlichen Missgeschmack, aber praktisch gleichen TBA-Wert (Figur 2).
5. Bestrahlte dialysierte Milch mit 5 % Lactose schmeckt widerlicher als eine dialysierte, nach Zusatz von 5 % Lactose bestrahlte Probe (Tabelle 1), zeigt aber ungleich kleinern TBA-Wert.
6. Mit Hilfe eines Anionen-Austauschers in der Bisulfit-form kann der Missgeschmack von dialysierter, nach Zusatz von 5 % Lactose bestrahlter Milch grösstenteils entfernt werden; der TBA-Wert vermindert sich dabei nur geringfügig.

Tabelle 1

Sinnenprüfung von Modellmilch unterschiedlicher Zusammensetzung im Moment der Bestrahlung. (Triangle Test)

Prüfer		Vorliebe für	
		(DM) + L	(DM + L)
Total	19		
Es vermochten zu unterscheiden	17	2	15

(DM) + L: Dialysierte Milch, bestrahlt mit  $2 \cdot 10^6$  rep; + 5% Lactose.

(DM + L): Dialysierte Milch + 5% Lactose, bestrahlt mit  $2 \cdot 10^6$  rep.

## b) Unterschiedliche Spektren der roten Reaktionsprodukte

Ein weiterer Unterschied der TBA-Reaktion von «oxydierter» Milch und von mit Kathodenstrahlen behandelter Milch besteht im Spektrum der roten Farbe: vgl. Figuren 1 und 2. Charakteristisch für das Spektrum nach Elektronenbestrahlung ist neben einem Maximum bei 535—537 m $\mu$  das Maximum bei 498—500 m $\mu$  (es wurde erstmals von *Wertheim* beobachtet). — Maxima um 450 m $\mu$

wurden schon von *Dunkley* und *Jennings* bei talgiger Milch (450 m $\mu$ ), von *Wilbur et al.* bei Fructose (445 m $\mu$ ), von *Fujimaki* bei Saccharose (430 m $\mu$ ) und Glucose (450 m $\mu$ ) gefunden.

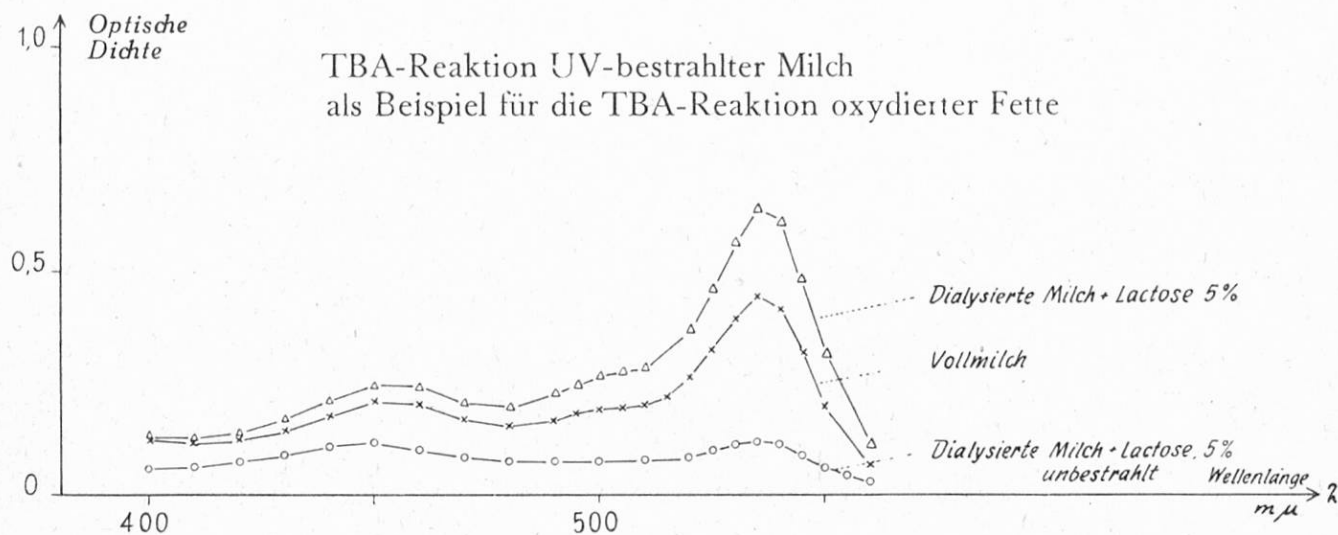


Fig. 1  
Zur Reaktion verwendet: 10 ml Lösung

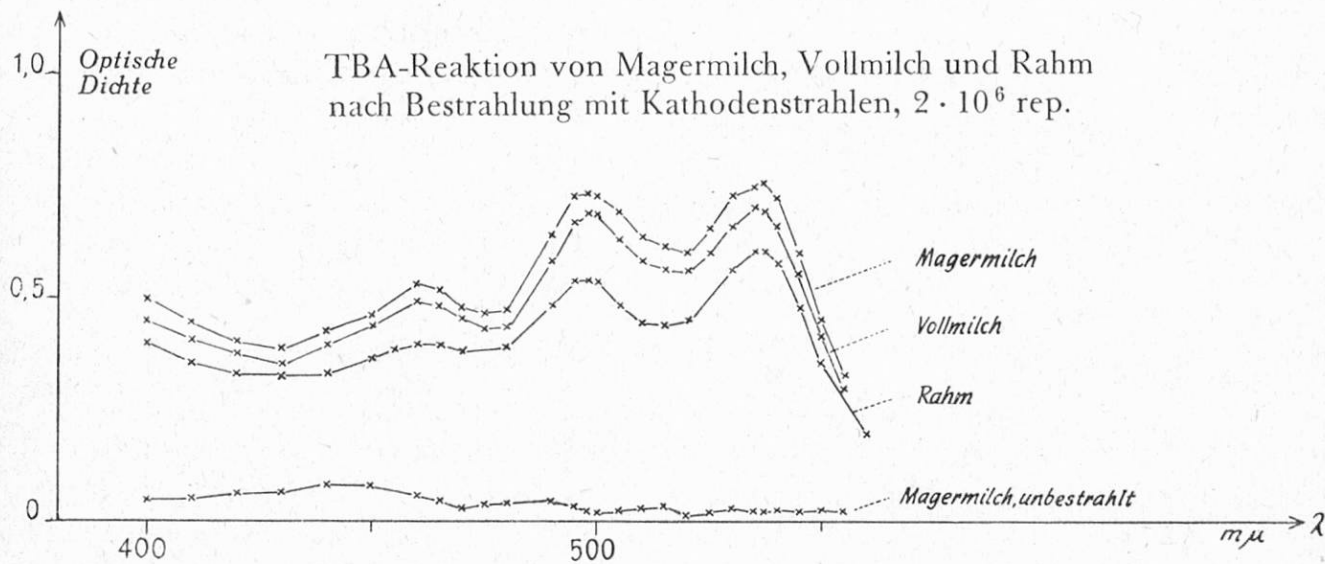


Fig. 2  
Zur Reaktion verwendet: 5 ml Lösung



## 2. Abkunft der Reaktionsträger

Mit Ausnahme von 2-amino-pyrimidin<sup>5)</sup> und ditertiärem Butylperoxyd<sup>10)</sup> stammen alle bekannten TBA-reaktiven Verbindungen aus Fetten bzw. Fettsäuren. Die fast identischen Spektren von elektronenbestrahlter Magermilch, Vollmilch und Rahm trotz unterschiedlichen Fettgehaltes (0,1 %; 3,5 %; 36 %) lassen bezweifeln, dass dies auch hier der Fall sei. Die TBA-Reaktion bestrahlten dialysierten Rahms beweist, dass hier die TBA-reaktiven Substanzen nicht oder kleinstenteils aus Fetten stammen (Figur 3). Vielmehr sind Umsatzprodukte der Lactose für die TBA-Reaktion verantwortlich, wie die Figuren 4 und 5 belegen.

Aus Figur 5 geht ferner hervor, dass Bestrahlen von Lactoselösung allein nicht genügt, um die charakteristische TBA-Reaktion hervorzurufen. In destilliertem Wasser bestrahlte Lactose reagiert tatsächlich negativ. Positive Reaktion tritt jedoch ein, wenn die Lactose in *gepuffelter* Lösung bestrahlt wird! Schon Leitungswasser als Medium bewirkt stark erhöhte Absorption bei 498 und 535 m $\mu$ .

Die Entstehung TBA-reaktiver Substanzen ist aber nicht etwa an das Mitbestrahlen nur von Salzen geknüpft: Dialysierte Milch mit 5 % Lactose, bestrahlt mit  $2 \cdot 10^6$  rep gibt ebenfalls die rote TBA-Farbe mit den charakteristischen Absorptionsmaxima bei 498 und 535 m $\mu$ . Das Spektrum ist recht ähnlich demjenigen von (Dialysierter Milch + Puffer + Lactose) in Figur 4; ein strenger Vergleich ist der leicht veränderten Versuchsbedingungen wegen nicht möglich. Ersetzt man die Dialysierte Milch durch eine Aminosäurelösung (Versuch mit Argininhydrochlorid), so zeigt sich nach Bestrahlung ebenfalls unsere TBA-Reaktion. Bemerkenswert, dass die TBA-Spektren der zwei Gemische (Arginin + Lactose + Pufferlösung) + Wasser (Spektrum siehe Figur 6) und (Arginin + Lactose + Wasser) + Pufferlösung (in Klammern die bestrahlte Komponente des Gemisches) praktisch zusammenfallen.

Unmittelbar nach Bestrahlung reagiert Milch TBA-positiv, worauf schon oben hingewiesen wurde. Die Reaktionsträger entstehen also gänzlich oder grösstenteils während der Bestrahlung, nicht durch Nachwirkung («after-effect»).

## 3. Verschwinden der Reaktionsträger

Wird elektronenbestrahlte Milch aufbewahrt, so sinkt die Intensität der TBA-Reaktion (gemessen durch die optische Absorption des Pyridin/Amylalkohol-Extrakts bei 498 und 535 m $\mu$ ). Der Intensitätsabfall ist umso grösser, je länger die Lagerdauer und je höher die Lagertemperatur. Er wird zweifellos verursacht durch allmähliches Verschwinden der TBA-reaktiven Stoffe.

Versuche an Vollmilch, Dialysierter Milch mit Lactose und Caseinlösung mit Lactose deuteten an, dass der Intensitätsabfall bei 498 m $\mu$  grösser ist als bei 535 m $\mu$ . Gegensätzlich war der Befund an Molke (7 % Trockensubstanz; regeneriert aus Molkenpulver<sup>\*)</sup>), wo kein Unterschied im Abfall der beiden Maxima zu erkennen war.

<sup>\*)</sup> Western Condensing Company, Petaluma, Calif. Wir möchten dies r Firma für das uns freundlichst zur Verfügung gestellte Präparat bestens danken.

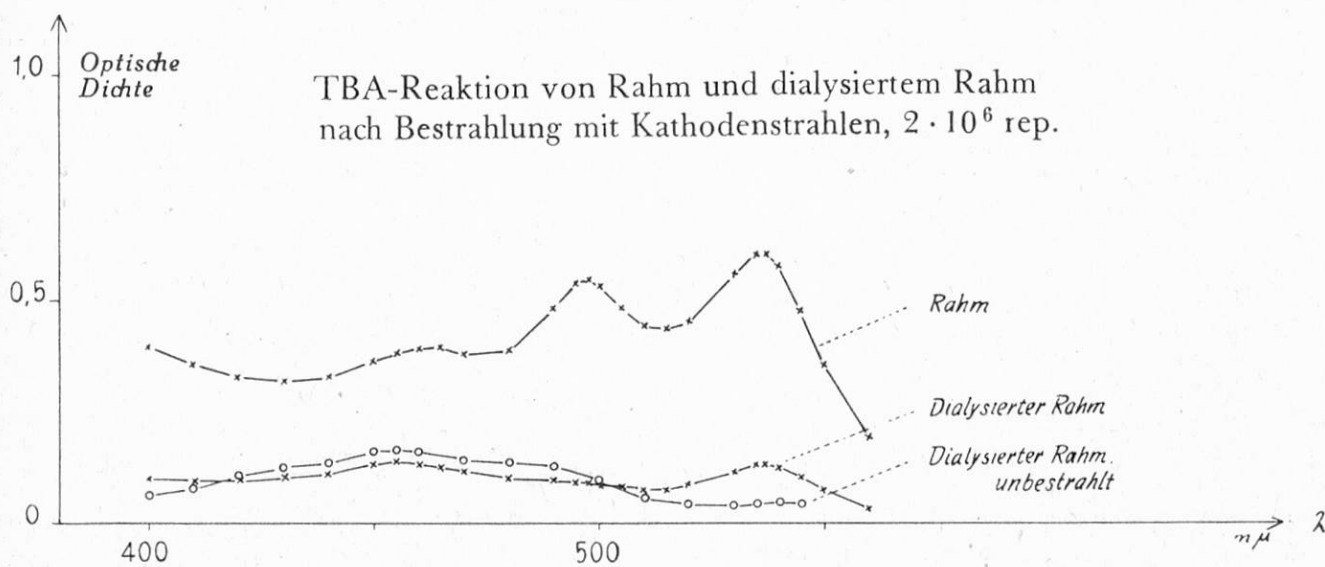


Fig. 3

Zur Reaktion verwendet: 5 ml Lösung

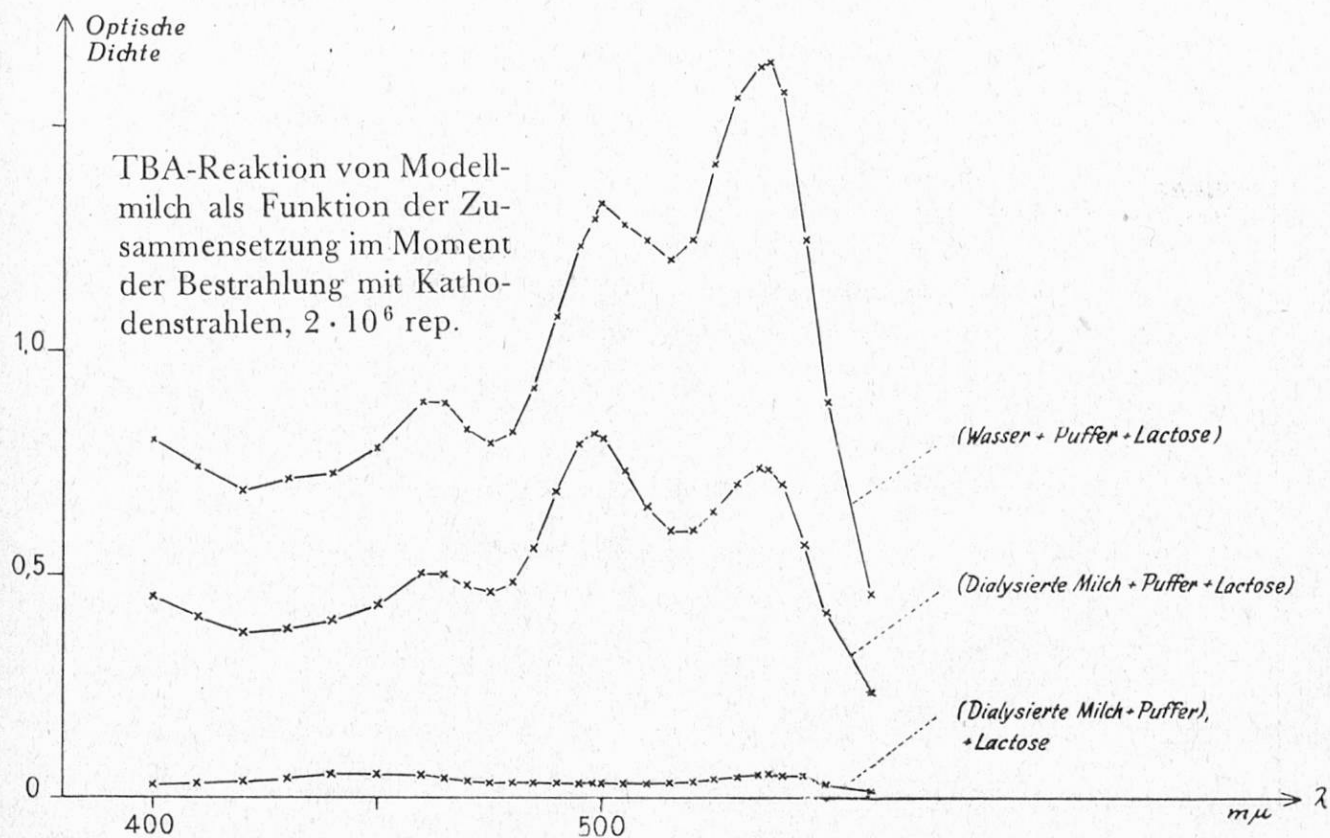


Fig. 4

Zur Reaktion verwendet: 5 ml Lösung

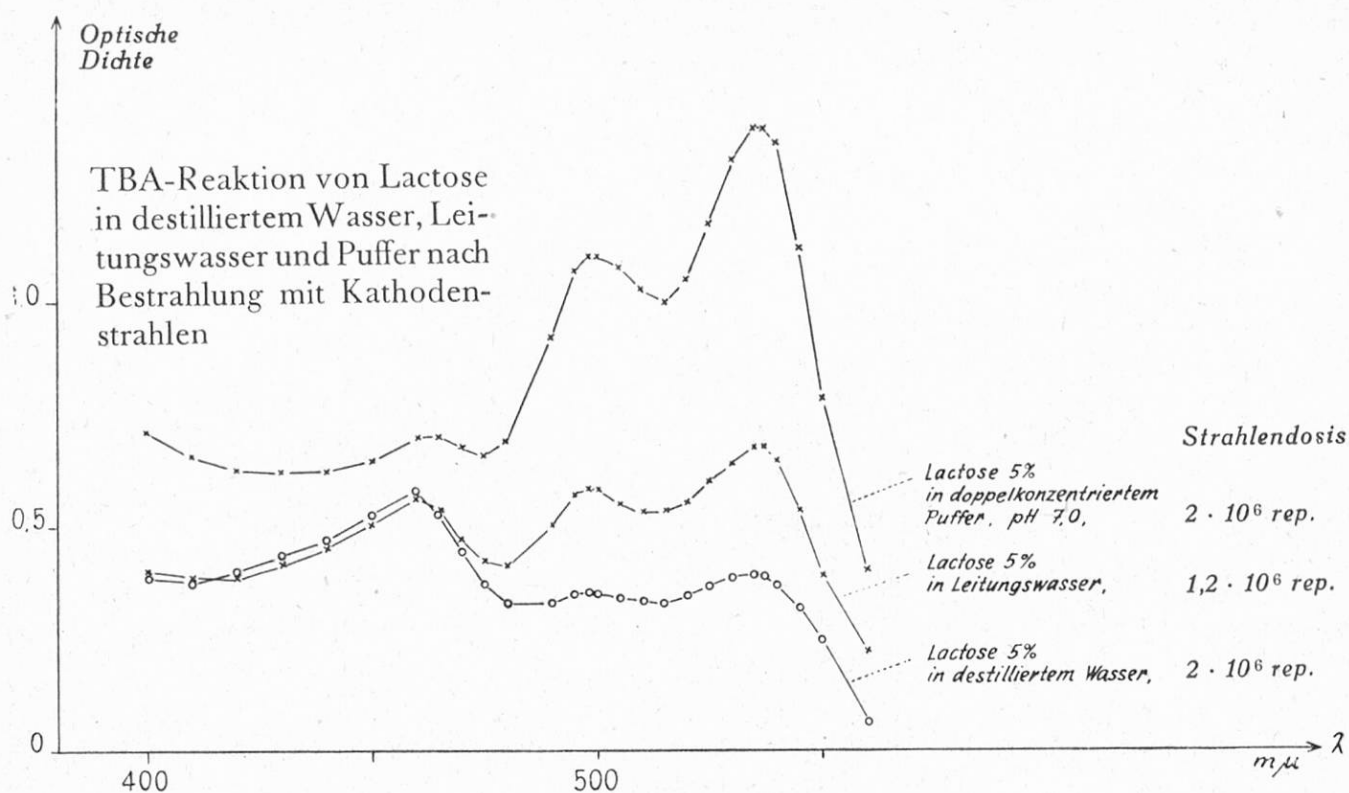


Fig. 5  
Zur Reaktion verwendet: 5 ml Lösung

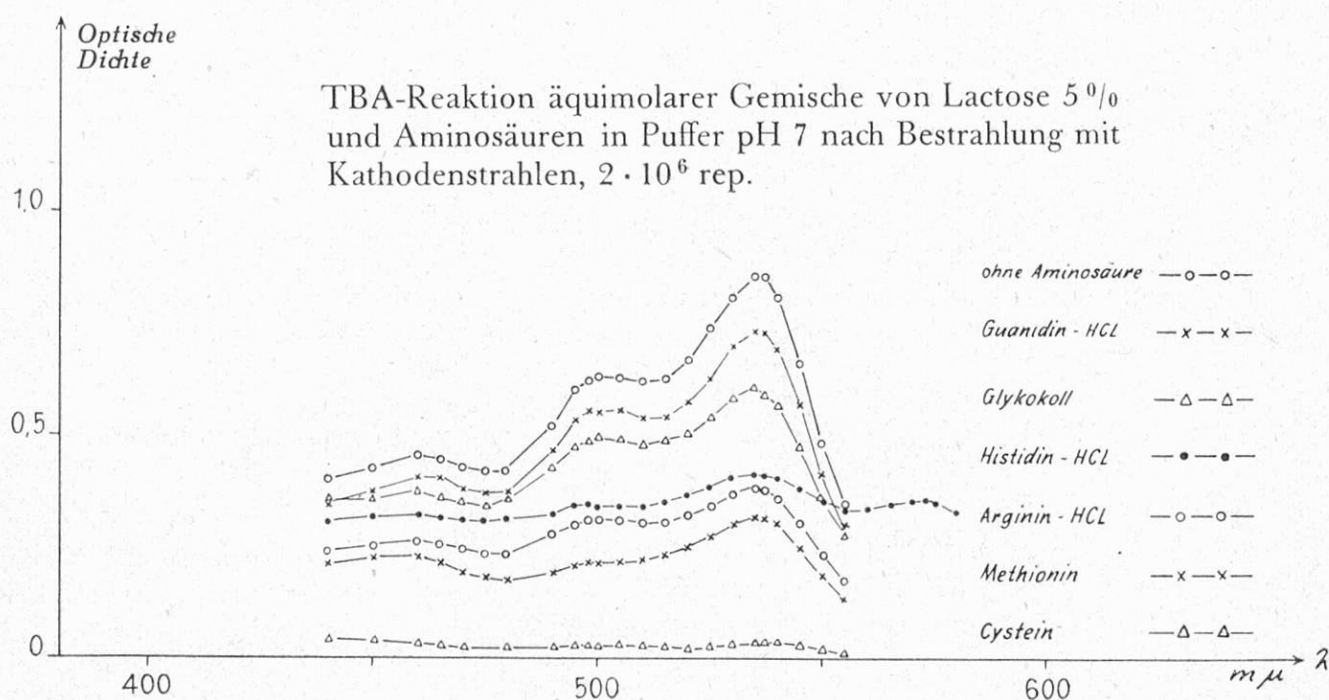


Fig. 6  
Zur Reaktion verwendet:  $2\frac{1}{2}$  ml Lösung



Interessant, wenn auch wahrscheinlich ohne direkten Zusammenhang mit der TBA-Reaktion ist die Beobachtung, dass mit steigender Lagerdauer auch der Missgeschmack der Milch abnimmt.

Umgekehrt zur Abnahme der Reaktionsträger tritt zunehmende Bräunung der Milch auf.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Bräunung von Milch nach Radiosterilisation<sup>6)</sup> haben wir die Auswirkungen von Aminosäuren und Verwandten auf die TBA-Reaktion untersucht.

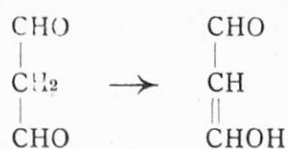
Aminosäuren sind an der Bildung TBA-reaktiver Stoffe wohl kaum als Ahnen beteiligt. (Man beachte jedoch das Spektrum des TBA-Reaktionsgemisches nach Bestrahlung von Lactose/Histidin; für das neu auftretende Maximum im längerwelligen Gebiet, das sich subjektiv als starke Blau-Nuance des roten Farbstoffes äussert, ist das Histidin sicher mitverantwortlich). Die regelmässige Kurvenschar, die durchwegs schwächere Absorption aufzeigt als die Kurve des Kontrollversuches mit Lactose, möchten wir dahin interpretieren, dass die Aminosäuren einen Teil der TBA-reaktiven Stoffe in unterschiedlichem Masse abfangen und damit von der TBA-Reaktion ausschliessen. Setzt man nämlich die Aminosäure erst unmittelbar nach Bestrahlung zu, so ist auch dann noch eine empfindliche Schwächung der Absorption festzustellen (Versuche mit Arginin). Eine solche träte nicht ein, wenn die Aminosäure rein protektiv wirkte. Die Schwächung ist allerdings nicht so ausgeprägt wie bei Mitbestrahlen der Aminosäure; protektive Wirkung der Aminosäure sub irradiatione scheint also ebenfalls vorhanden. Andere mögliche Erklärung: TBA-reaktive Stoffe in statu nascendi besser abgefangen durch die Aminosäuren. — Cystein wirkt vermutlich vorwiegend protektiv.

Ähnlich unterschiedlich erniedrigte TBA-Werte wie beim Zusatz von Aminosäuren findet man auch bei Zusatz von dialysierter Milch oder von Caseinlösung zu gepufferter Lactoselösung vor und nach Bestrahlung (vgl. z.B. Figur 4).

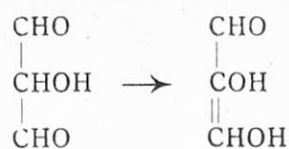
#### 4. Chemische Natur der Reaktionsträger

Dialysierte bestrahlte Milch zeigt nur noch sehr schwache TBA-Reaktion, im Spektrum ist die Absorption bei 535 m $\mu$  auf einen Viertel des ursprünglichen Wertes gefallen, das Maximum bei 498 m $\mu$  verschwunden. Dialyse entfernt offenbar grösstenteils die Reaktionsträger. Diese sind also nicht hochmolekular, insbesondere kann es sich nicht um chemisch veränderte Eiweisse handeln. Wir haben oben gezeigt, dass die Reaktionsträger aus Lactose entstehen.

Für die TBA-Reaktion oxydierten Milchfettes ist anscheinend Malondialdehyd verantwortlich (*Patton und Kurtz*<sup>4)</sup>). Wir haben nachgewiesen, dass bei Einwirkung von Kathodenstrahlen auf gelöste Zucker geringe Mengen von Reduktionen entstehen<sup>6)</sup>. Sollte an der Bildung unseres Kathodenstrahl-TBA-Farbstoffes etwa das dem Malondialdehyd strukturell nahestehende Trioseredukton beteiligt sein?



Malondialdehyd



Trioseredukton

Ein Versuch — TBA-Reaktion mit aus Glucose frisch hergestelltem <sup>9)</sup> Reduktion — ergab, dass diese Verbindung zumindest für das Maximum bei 498 m $\mu$  nicht verantwortlich gemacht werden kann. (Infolge eines Betriebsunfalles konnte das TBA-Spektrum nur bis 500 m $\mu$  aufgenommen werden).

Es bleibt zu prüfen, ob im Puffer bestrahlte Lactose nach Oxydation mit Jod in saurer Lösung immer noch TBA-positiv reagiert. — Wie verhält sich bestrahlte Lactose nach Einwirkung von Natriumborhydrid?

Cystein verhindert die Bildung nicht nur von TBA-reaktiven Substanzen (vgl. Figur 6), sondern auch von Promelanoidinen <sup>6)</sup>. Sollten die Reaktionsträger der Bräunungsreaktion identisch sein mit den Trägern der TBA-Reaktion? Kaum. Wir verweisen beispielsweise auf die Tatsache, dass bestrahlte Lösungen reiner Lactose keine TBA-Reaktion, wohl aber mit Aminosäuren starke Bräunung geben. (Allerdings bewirkt in Puffer bestrahlte Lactose (TBA-positiv) noch stärkere Bräunung).

Hitzegebräunte Milch zeigt ein sehr niedriges, flaches Maximum bei 535 m $\mu$  aber kein Maximum bei 498 m $\mu$ . Bräunung ist also nicht mit TBA-Reaktion verknüpft. Es scheint aber dennoch möglich, dass einzelne Umwandlungsprodukte der Lactose Träger der TBA-Reaktion wie auch Promotoren der Bräunung sind.

### Experimentelles

Strahlenquelle: Van de Graaff Generator, 3 MeV, Dept. of Physics, Massachusetts Institute of Technology <sup>7)</sup>. (Energie z. Zt. unserer Untersuchungen: 2,7 MeV).

Bestrahlung: Die zu bestrahlende Flüssigkeit wurde in Kristallisierschalen von 7,6 cm innerm Durchmesser (in angemessenem Verhältnis zur Grösse des Kathodenstrahlbündels) in Mengen von je rund 40 cm ca. 0,9—1 cm hoch (in angemessenem Verhältnis zur Energie = Reichweite der Strahlen) eingefüllt. Auf einem Band mit Motorantrieb durchqueren die Schalen das Strahlenbündel. Durch Veränderung der Durchlaufgeschwindigkeit kann die Strahlendosis variiert werden.

Bestrahlt wurde bei Temperaturen von 15—25 Grad Celsius. — Die angegebenen (aus den Betriebsdaten des Generators errechneten) Strahlendosen weichen von den wahren Dosen schlimmstenfalls um  $\pm 10\%$  ab, wie täglich von anderer Seite durchgeführte Messungen ergaben.

Strahlendosis:  $2 \cdot 10^6$  rep ist Sterilisationsdosis für Milch.

Aufbewahren der Proben: Nach Bestrahlung wurden die Proben in Erlenmeyer gegossen und in Eiswasser gestellt, sodann im Kühlschrank bei 0—5 Grad Celsius aufbewahrt. Die TBA-Reaktion wurde stets noch am Tag der Bestrahlung durchgeführt.

Milcherzeugnisse: Frische homogenisierte und pasteurisierte Magermilch, Vollmilch, Heavy Cream; in Kartonbehältern geliefert. Molkenpulver: Handelsprodukt, von sweet cheddar cheese Molke (Rennet-gerinnung).



**C h e m i k a l i e n :** «Zur Analyse», wo immer möglich. Lactose von Mallinckrodt und Baker.

**P u f f e r :** Phosphatpuffer nach Sørensen. «Puffer, doppeltkonzentriert» und dergl. heisse ich eine Lösung, die im Volumen das Doppelte der von Sørensen vorgeschriebenen Salzmengen enthält.

**W a s s e r** (zur Bereitung von zu bestrahlenden Lösungen): Doppelt destilliert, das zweitemal aus einer Glasapparatur.

**D i a l y s e :** In Schläuchen von 1 cm  $\phi$  bei 0—5 Grad Celsius gegen täglich erneuertes destilliertes Wasser; 4 Tage.

**T B A - R e a g e n s :** 0,02 M TBA (Eastman) in 2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  <sup>1)</sup>.

**T B A - R e a k t i o n :** Nach *Dunkley* <sup>1)</sup>. Gib 5 oder 10 ml der zu untersuchenden Lösung in ein 50-ml-Zentrifugenglas, ergänze nötigenfalls mit Wasser zu 10 ml, versetze mit 5 ml TBA-reagens, mische. Halte die Gläser mit lose aufgesetztem Stopfen genau 12 Minuten in siedendem Wasserbad, kühle rasch ab in kaltem Wasser. Füge 20 ml einer Mischung von Isoamylalkohol und Pyridin (2 : 1) zu, verschliesse, mische behutsam aber gründlich durch etwa dreissigmaliges Wenden der Gläser, zentrifugiere. Hebe einen Teil der überstehenden klaren roten Lösungsmittelschicht ab und miss sofort im Spektrophotometer gegen den Blindwert. — War die zu untersuchende Lösung gepuffert, so wird ein Teil des ad 10 ml zugesetzten Wassers durch Salzsäure ersetzt, so dass das pH auf 2 erniedrigt.

**P h o t o m e t e r :** Beckman Spektrophotometer DU.

**Z u F i g u r 1 :** Milch in Kristallisierschalen wie oben angegeben. UV-Bestrahlung während 2 Stunden mittels Sunraylampe in 15 cm Abstand. Durch Kühlung der Kristallisierschalen mit fliessendem Wasser wurde die Milch stets auf 20—25 Grad Celsius gehalten.

In der Figur des klarern Bildes halber nicht eingezeichnet, aber ebenfalls untersucht wurde das Spektrum von UV-bestrahlter dialysierter Milch. Es fällt von 400—440 m $\mu$  mit demjenigen unbestrahlter dialysierter Milch mit Lactose, von 520—560 m $\mu$  mit demjenigen UV-bestrahlter Vollmilch zusammen und liegt im Intervall von 440—520 m $\mu$  zwischen den beiden andern.

UV-bestrahlte Dialysierte Milch mit Lactose zeigt deutlich höhere TBA-Werte als UV-bestrahlte Dialysierte Milch. Dies verrät einen fördernden Einfluss der Lactose selbst auf die («normale»!) TBA-Reaktion. Dabei bleibt aber zu erklären, weshalb Vollmilch kleinere TBA-Werte aufweist als Dialysierte Milch mit Lactose, trotz annähernd gleichem Lactosegehalt. — Der Versuch zeigt aber auch, dass bei UV-Bestrahlung (Figur 1) Lactose keineswegs einen ähnlich entscheidenden Effekt auf das TBA-Spektrum ausübt wie bei Elektronenbestrahlung (Figur 4).

**Z u F i g u r 3 :** In der Figur nicht eingezeichnet, aber ebenfalls aufgenommen wurde das TBA-Spektrum von unbestrahltem Rahm. Es liegt von 400—500 m $\mu$  etwas höher als dasjenige von unbestrahltem Dialysiertem Rahm und fällt oberhalb 500 m $\mu$  praktisch mit diesem zusammen.

**Z u F i g u r 4 :** Dialysierte Milch wird mit soviel festem Phosphat versetzt, dass sie in bezug auf Salzgehalt genau einem halbkonzentrierten Sørensen-Puffer vom pH 6,64 entspricht. Vor oder nach Bestrahlung wird 5 % Lactose aufgelöst:

Symbol	Zusammensetzung
DM+P	Dialysierte Milch + Puffer, unbestrahlt
(DM+P)	Dialysierte Milch + Puffer, bestrahlt
DM+P+L	Dialysierte Milch + Puffer + Lactose, unbestrahlt
(DM+P)+L	Dialysierte Milch + Puffer, bestrahlt; + Lactose
(DM+P+L)	Dialysierte Milch + Puffer + Lactose, bestrahlt
(W+P+L)	Wasser + Puffer + Lactose, bestrahlt

Die hier angegebenen ersten vier Kombinationen zeigen alle nach TBA-Reaktion Spektren, die sich praktisch decken. In Figur 4 ist deshalb nur für eine dieser Kombinationen, (DM+P)+L als Vertreter aller, die Absorptionskurve aufgezeichnet.

Zu Figur 6: Bestrahlt wurden Lösungen von äquimolaren Mengen Lactose (5 % = 0,138 m) und Aminoverbindungen in Puffer pH 7,0; nach Bestrahlung Verdünnung mit Wasser aufs doppelte Volumen. Zur TBA-Reaktion verwendet 5 ml. — Unerklärlich ist die schlechte Übereinstimmung des Spektrums aus dem Aminosäurefreien Blindversuch (L+P) mit dem entsprechenden an einer Lösung doppelter Lactose- und Pufferkonzentration gewonnenen Spektrum in Fig. 4 in bezug auf die Ausprägung des Maximums bei 498 m $\mu$ . Dieses anormale Spektrum war aber schon bei einem andern Versuch 10 Tage früher beobachtet worden.

In der Figur des klarern Bildes wegen nicht eingezeichnet, aber ebenfalls untersucht wurden die TBA-spektren von

(L+P+ Ammoniumchlorid)	Spektrum zwischen denjenigen von Guanidin und Glykokoll
(L+P+ Lysin · HCl)	Spektrum stimmt bis 540 m $\mu$ mit dem Spektrum von Histidin ungefähr überein
(L+P+ Glutaminsäure)	Spektrum fällt mit dem von Methionin zusammen

Sämtliche Proben wurden gleichzeitig bestrahlt. Die TBA-Reaktionen der Proben mit Ammonium, Histidin, Methionin und Cystein sind aber 24 Stunden nach den andern ausgeführt worden; in der Zwischenzeit waren die Lösungen 12 Stunden in gefrorenem Zustand und weitere 12 Stunden bei 5 Grad Celsius aufbewahrt worden.

Eine Beziehung zwischen dem Ausmass der Depression des TBA-Wertes und dem pK-Wert der einzelnen Amino-Verbindungen besteht offenbar nicht.

Bei der Bestrahlung Cystein-haltiger, klarer Lösungen bildet sich ein weisser Satz. Zweifellos handelt es sich um Cystin.

Amino-Verbindungen geliefert durch die General Biochemicals, Inc. oder die Nutritional Biochemicals Corporation.

S i n n e n p r ü f u n g (Tabelle 1): Triangle Test. Sämtliche Prüfer weigerten sich, die übelriechenden Proben zu schmecken, und urteilen allein nach dem Geruch.

## Verdankung

Vorliegende Arbeit wurde bei einem Aufenthalt als Visiting Fellow am Department of Food Technology, Massachusetts Institute of Technology im Frühjahr 1955 ausgeführt. Herrn Prof. *B. E. Proctor*, Head of Department, schulde ich Dank für den zur Verfügung gestellten Arbeitsplatz und den geäußerten

Kredit. Die Arbeit wurde aus Mitteln der Armour Research Fellowship bestritten; für die grosszügige Förderung der akademischen Forschung in den Vereinigten Staaten durch die Industrie ist wohl kein Dank und kein Lob zu gross. Danken möchte ich auch Herrn Dr. K. A. Wright, unter dessen Aufsicht die Bestrahlungen durchgeführt wurden.

Besonders verbunden bin ich Herrn Dipl. Ing. J. H. Wertheim für zahlreiche anregende Diskussionen.

### *Zusammenfassung*

1. Mit Kathodenstrahlen behandelte Milch gibt eine Reaktion mit Thiobarbitursäure (TBA).
2. Diese Reaktion zeigt bemerkenswerte Unterschiede gegenüber der äusserlich sehr ähnlichen bekannten TBA-Reaktion oxydierter Milch oder oxydierter Fette:
  - a) Es besteht keine Korrelation zwischen Missgeschmack der Milch und TBA-Wert.
  - b) Der entstehende rote Farbstoff besitzt ein anderes Spektrum als die roten Farbstoffe aus oxydierten Fetten (welch letztere nach bisheriger Kenntnis durch Reaktion zwischen TBA und aus Fettsäuren entstehendem Malondialdehyd gebildet werden). Charakteristisch für unser neues Spektrum ist insbesondere ein Absorptionsmaximum bei 498 m $\mu$ .
  - c) Die Reaktionsträger entstammen nicht Fetten, sondern der Lactose.
3. Die Reaktionsträger entstehen gänzlich oder grösstenteils sub irradiatione, nicht durch Nachwirkung. Sie sind dialysierbar. Beim Aufbewahren der bestrahlten Milch vermindern sie sich mit steigender Lagerdauer und steigender Lagertemperatur.
4. Die Reaktionsträger sind Umwandlungsprodukte der Lactose, sie entstehen während der Bestrahlung durch Wechselwirkung der Lactose mit gewissen nach Natur und Wirkungsweise noch nicht näher bekannten Fremdstoffen, z.B. Salzen.
5. Das strukturell dem Malondialdehyd nahestehende Triose-Redukton ist nach vorläufigem Befund für das charakteristische Spektrum des roten TBA-Farbstoffes nicht verantwortlich.

### *Literatur*

- <sup>1)</sup> Dunkley W. L., Food Technol. 5, 342 (1951)
- <sup>2)</sup> Hannan R. S., Scientific and Technological Problems Involved in Using Ionizing Radiations for the Preservation of Food. H. M. Stationery Office, London; 1955.
- <sup>3)</sup> Jennings W. G., Dunkley W. L. und Reiber H. G., Food Res. 20, 13 (1955).
- <sup>4)</sup> Patton S. und Kurtz G. W., J. Dairy Sci. 34, 669 (1951).
- <sup>5)</sup> Shepherd R. G., Anal. Chem. 20, 1150 (1948).
- <sup>6)</sup> Streuli H., diese Mitt., demnächst.
- <sup>7)</sup> Trump J. G. und Van de Graaff R. J., J. Appl. Physics 19, 599 (1948).
- <sup>8)</sup> Wertheim J. H., Private Mitteilungen 1954/55.
- <sup>9)</sup> Weygand F., Arkiv Kemi 3, 11 (1951).
- <sup>10)</sup> Wilbur K. M., Bernheim F. und Shapiro O. W., Arch. Biochem. 24, 305 (1949).



## II. Mitteilung

### Bräunung von Milch nach Radiosterilisation

Bestrahlung von Lebensmitteln mit Kathodenstrahlen (beschleunigten Elektronen) bewirkt meist eine Bleichung der Farbe (vgl. *Proctor* und *Goldblith* <sup>2)</sup>). Auch bei Milch trifft dies zu: das cremige Gelb macht bei Bestrahlung einem kreidigen Weiss Platz. Gleichzeitig tritt aber — worauf unseres Wissens bisher noch nie hingewiesen wurde — eine sich im Laufe der Zeit verstärkende Bräunung auf.

War Bräunung von Lebensmitteln bisher vor allem als Folge langer Lagerdauer und höherer Verarbeitungs- oder Lagertemperaturen bekannt, so verläuft nach Bestrahlung der unten beschriebenen Materialien die Bräunung schon bei Raumtemperatur derart rasch, dass man gleichsam zusehen kann; ein Beispiel:

*Tabelle 1*

*Bräunung von Vollmilch nach Einwirkung von Kathodenstrahlen als Funktion der Lagertemperatur und der Lagerdauer*

Milch	Optische Dichte bei 490 m $\mu$		
vor Bestrahlung	0,020		
nach Bestrahlung ( $2 \cdot 10^6$ rep)	0,037		
Lagerung bei	5° C	20° C	30° C
nach 2 Stunden	0,038	0,039	0,044
nach 16 Stunden	0,038	0,050	0,068
nach 32 Stunden	0,041	0,056	0,083
nach 4 Monaten *)	0,145	0,190	0,268

\*) Diese Werte entstammen nicht derselben Versuchsserie, dürften jedoch repräsentativ sein.

Aus der Tabelle geht ferner mit aller Deutlichkeit hervor, dass die Bräunung kleinstenteils sub irradiatione, sondern als typische Nachwirkung («after effect») auftritt.

Fraktionierung der Milch und Bestrahlung der einzelnen Komponenten sollte Aufschluss geben, welche Bestandteile der Milch für die Bräunung verantwortlich sind.

Versuche: Modellmischungen von partiell bestrahlten Milchbestandteilen wurden 24 Stunden bei Raumtemperaturen aufbewahrt, darnach die Bräunung nach *Choi-Patton* <sup>1)</sup> bestimmt. (Mass für die Bräunung ist die optische Dichte der mit Trypsin behandelten und geklärten Mischung; vgl. Anhang: Experimentelles).

Ergebnis: Drei Beispiele: siehe Tabellen 2 und 3.

Tabelle 2

*Bräunung von Modell-Milch nach 24 Stunden bei 30 Grad Celsius als Funktion der Zusammensetzung im Moment der Bestrahlung*

Modellmischung	Optische Dichte	
	bei 400 m $\mu$	bei 490 m $\mu$
Dialysierte Milch + Puffer	0,115	0,059
Dialysierte Milch + Puffer, bestrahlt	0,120	0,025
Dialysierte Milch + Puffer, bestrahlt; + 5 % Lactose	0,111	0,023
Dialysierte Milch + Puffer + 5 % Lactose; bestrahlt	0,566	0,127
Dialysierte Milch + Puffer + 5 % Lactose	0,114	0,063
Destilliertes Wasser + Puffer + 5 % Lactose; bestrahlt		Nil
Destilliertes Wasser + Puffer + 5 % Lactose		Nil

Puffer:  $0,3 \cdot 9,078 \text{ g KH}_2\text{PO}_4 + 0,2 \cdot 11,876 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  für 1 l Dialysierte Milch. In bezug auf Salze entspricht die Modell-Milch also genau einem halbkonzentrierten Sörensen-Puffer vom pH 6,64. Volumvermehrung durch die aufgelöste Lactose vernachlässigt.

Strahlendosis:  $2 \cdot 10^6 \text{ rep}$ .

Tabelle 3

*Bräunung verdünnter Modell-Milch nach 24 Stunden bei 30 Grad Celsius als Funktion der Zusammensetzung im Moment der Bestrahlung*

Modell-Milch, verdünnt: Mischung gleicher Teile von		Optische Dichte	
Lösung A (bestrahlt; $2 \cdot 10^6 \text{ rep}$ )	Lösung B (unbestrahlt)	bei 400 m $\mu$	bei 490 m $\mu$
Casein 2,9 % in Pufferlösung	Lactose 5 % in Wasser	0,099	0,028
Lactose 5 % in Wasser	Casein 2,9 % in Pufferlösung	0,107	0,032
Casein 2,9 % + Lactose 5 % in Pufferlösung	Wasser	0,245	0,055
Wasser	Casein 2,9 % + Lactose 5 % in Pufferlösung	0,035	0,017
Dialysierte Milch + Puffersalz	Lactose 5 % in Wasser	0,106	0,040
Lactose 5 % in Wasser	Dialysierte Milch + Puffersalz	0,136	0,040
Dialysierte Milch	Lactose 5 % in Pufferlösung	0,089	0,023
Lactose 5 % in Pufferlösung	Dialysierte Milch	0,266	0,064
Dialysierte Milch + Puffersalz	Wasser	0,278	0,063
+ Lactose 5 %			
Dialysierte Milch + Lactose 5 %	Pufferlösung	0,255	0,059

Pufferlösung: Sörensen-Puffer pH 6,64.

Puffersalz: siehe Fussnote bei Tabelle 2.



### F o l g e r u n g :

1. Nennenswerte Bräunung tritt nur auf, wenn
  - a) die Modellmischung Eiweiss enthält,
  - b) die bestrahlte Komponente Lactose birgt.
2. Gleichzeitige Anwesenheit von Eiweiss neben Lactose in der bestrahlten Komponente ist nicht notwendig, verstärkt jedoch die Bräunung.
3. In Puffer bestrahlte Lactose besitzt stärkeres Bräunungsvermögen als in Wasser bestrahlte Lactose.

(Wir würden kaum wagen, derart weitreichende Folgerungen aus den spärlichen, wenig scharfen Tabellendaten abzuleiten, wenn sie nicht durch die subjektive Beurteilung dieser und ähnlicher Experimente — siehe auch III. Mitteilung — erhärtet worden wären).

Auf gewisse feinere subjektive Farbunterschiede innerhalb der ersten paar Stunden nach Bestrahlung soll noch kurz hingewiesen werden:

### V e r s u c h :

- a) Casein 3,4 % in Clark-Lubs-Puffer pH 7,0, bestrahlt ( $2 \cdot 10^6$  rep); + Lactose 5 %.
- b) Lactose 5 % in Clark-Lubs-Puffer pH 7,0, bestrahlt; + Casein 3,4 % in Puffer.
- c) Casein 3,4 % + Lactose 5 % in Clark-Lubs-Puffer, bestrahlt.

(Bei Milch und Modellmischungen, wie in Tabellen 2 und 3 b aufgeführt, wird die Bräunung überlagert durch die Bleichung der gelben Milchfarbstoffe, was die subjektive Beurteilung sehr erschwert. Der Versuch musste deshalb mit den beschriebenen Caseinmischungen ausgeführt werden).

E r g e b n i s : Unmittelbar nach Bestrahlung ist die Probe a deutlich grünlicher, dunkler als die (verdünntere) Probe b oder als eine unbestrahlte Caseinlösung. Probe c ist eindeutig am dunkelsten und schon bräunlich. Nach 2—3 Stunden aber sind die Proben a und b etwa farbgleich. Im weiteren zeitlichen Verlauf gewinnt Probe b an Farbtiefe und Brauntönung gegenüber Probe a, welche sich fast nicht verändert. Probe b nähert sich Probe c (die ihrerseits ebenfalls dunkler wird). Nach 1—2 Tagen bei Raumtemperatur sind die Proben b und c etwa gleich braun.

### F o l g e r u n g :

1. Bestrahlung bewirkt momentane Verfärbung der Eiweisse.
2. Ist in der bestrahlten Komponente der Mischung Lactose vorhanden, tritt Bräunung durch Nachwirkung auf
3. Sind in der bestrahlten Komponente Lactose und Eiweiss vorhanden, tritt momentane Bräunung auf, die nicht als Superposition der beiden erstgenannten Wirkungen zu erklären ist. (Eine mögliche Erklärung: Kurzlebige labile bräunende Abbauprodukte der Lactose in statu nascendi durch die Eiweisse abgefangen).

An der Bräunung von Milch nach Radiosterilisation sind mindestens vier verschiedene Effekte beteiligt; drei dieser Effekte sind in vorliegender Arbeit beschrieben, den vierten werden wir in der nächsten Mitteilung behandeln:

1. Wechselwirkung von Eiweissen und Lactose bzw. ihren Umwandlungsprodukten. — Momentanwirkung der Strahlen.
2. Reaktion von Umwandlungsprodukten der Lactose mit unveränderten Eiweissen. — Nachwirkung der Strahlen.
3. Verfärbung der Eiweisse ohne Beteiligung von Lactose. — Momentanwirkung.
4. Bräunung der Lactose ohne Beteiligung von Eiweissen. — Mindestens teilweise Momentanwirkung.

Entsprechend der unterschiedlichen zeitlichen Manifestation der Strahlenwirkung sind für die Bräunung unmittelbar nach Bestrahlung der erste und zweite Effekt, für die Bräunung nach geraumer Lagerdauer der dritte Effekt massgeblich verantwortlich. Der vierte Effekt ist in beiden Fällen wohl in ganz untergeordnetem, zu vernachlässigendem Masse beteiligt.

Analoga zu den Effekten 1, 3 und 4 finden wir auch bei der Hitzebräunung: Maillard-Reaktion, thermische Zersetzung, Caramelisation. Neu dagegen ist der zweite Effekt: Reaktion veränderten Zuckers mit unveränderten Eiweissen; er erweckt besonderes Interesse. Wir wenden uns daher der Wirkung von Kathodenstrahlen auf reine Zuckerlösungen und der Reaktion bestrahlter Zuckerlösungen mit Aminosäuren zu.

### *Experimentelles*

Siehe auch I. Mitteilung.

Messung der Bräunung von Milch: Die Methode von *Choi*, ausgeführt nach *Patton*<sup>1)</sup>, hat in unserer Hand bei bestrahlter Milch keine wirklich befriedigenden, reproduzierbaren Resultate gezeitigt. Man vergleiche etwa die schlechte Übereinstimmung der Braunwerte von unbestrahlter Vollmilch (Tabelle 1) und von unbestrahlter Dialysierter Milch (Tabellen 2 und 3 b), die Zunahme der Bräunung bestrahlter gegenüber unbestrahlter Vollmilch nach Tabelle 1, die entsprechende (scheinbare?) Abnahme der Bräunung bei Dialysierter Milch (Tabelle 2). Auch die Zahlenwerte der Tabelle 1 waren unbefriedigend reproduzierbar. — Schuld an der schlechten Reproduzierbarkeit mögen einige Versuchsmängel sein: die Temperatur des Wasserbades, worin die Proben zwecks tryptischer Verdauung 60 Minuten bei ca. 45 Grad Celsius gehalten wurden, war nur auf  $\pm 3$  Grad Celsius genau. Der Bestimmung in Serien wegen konnte auch die Zeitspanne zwischen Klärung der Proben und Messung des Filtrates im Photometer nicht immer konstant gehalten werden. Daneben aber tritt bei bestrahlten Lösungen zweifellos noch ein systematischer Fehler auf: 1 Stunde bei 45 Grad Celsius zwecks Spaltung der Eiweisse fördert die Bräunung.

### *Verdankung*

Siehe I. Mitteilung.

## *Zusammenfassung*

1. Milch wird durch Kathodenstrahlen gebräunt, teils momentan, sub irradiatione, teils in Nachwirkung («after effect»).
- Momentane und verzögerte Bräunung sind Funktionen der Strahlendosis; steigende Dosis bewirkt verstärkte Bräunung. Die Bräunung durch Nachwirkung vertieft sich mit steigender Lagertemperatur und steigender Lagerdauer.
2. An der momentanen Bräunung der Milch sind mindestens drei Effekte beteiligt: (in Reihenfolge derer Bedeutung)
  - a) Wechselwirkung von Eiweissen und Lactose bzw. ihren Umwandlungsprodukten.
  - b) Verfärbung der Eiweisse ohne Beteiligung von Lactose,
  - c) Bräunung der Lactose ohne Beteiligung von Eiweissen.
3. Die verzögerte Bräunung wird verursacht durch Reaktion unter Bestrahlung veränderter Lactose mit unveränderten Eiweissen.

## *Literatur*

<sup>1)</sup> Patton S., J. Dairy Sci. 35, 1053, (1952).

<sup>2)</sup> Proctor B. E. und Goldblith S. A., Adv. Food Res. 3, 119, (1951).

## III. Mitteilung

### Bräunung bestrahlter Zucker

In der II. Mitteilung wurde dargelegt, dass die Bräunung von Milch nach Radiosterilisation Folge einer Veränderung der Zucker durch die Kathodenstrahlen ist. Wir erinnern an die vorerst erstaunliche Tatsache, dass zur Erzielung von Bräunung gleichzeitige gemeinsame Bestrahlung von Zuckern und Eiweissen nicht notwendig ist: schon bestrahlte reine Zuckerlösungen führen nach Zusatz von Eiweissen zu starker Bräunung. In Pufferlösung bestrahlte Zucker zeigten stärkeres Bräunungsvermögen als in Wasser bestrahlte Zucker.

Diese Befunde sollten erhärtet und erweitert werden in Versuchen mit Aminosäuren statt Eiweissen. Hier sind die gebräunten Lösungen klar, die Bräunung kann daher bequem gemessen werden.

#### 1. Auswirkung unterschiedlicher Versuchsbedingungen auf die Bräunung

##### Versuche

##### *Vorgehen:*

Zuckerlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung (= Lösung A, bestrahlt) werden mit gleichen Volumina einer Aminosäurelösung (= Lösung B, unbestrahlt) versetzt, die Mischung 24 Stunden bei 30 Grad Celsius gehalten, darnach als Mass der Bräunung des Reaktionsgemisches die Optische Dichte bei  $\lambda =$



400 m $\mu$  und 490 m $\mu$  bestimmt. Neben der Bräunung wurde gelegentlich auch auf Begleiterscheinungen : Fluoreszenz im ultravioletten Licht, Caramelgeschmack, geprüft.

### Kritik

Nicht untersucht wurde leider die Bräunung der Lösung A unmittelbar nach Bestrahlung — dies hätte erlaubt, die Bräunung *nach* Bestrahlung von der Bräunung *bei* Bestrahlung zu trennen — noch die Bräunung unmittelbar nach Mischen der Lösungen A und B — dies hätte manifeste und latente Bräunung (vgl. Abschnitt 3) unterscheiden lassen.

### Vorversuche

Sie orientierten über die Zunahme der Bräunung mit steigender Lagerdauer und mit steigender Temperatur. Rasche und starke Bräunung erzielt man, wenn man die bestrahlte Lösung bzw. das Reaktionsgemisch 30 Minuten im siedenden Wasserbad hält. Um hitzebedingte Nebenreaktionen auszuschliessen, wählten wir für unsere spätern Versuche eine Lagertemperatur von 30 Grad Celsius, eine Lagerdauer von 24 Stunden aus praktischen Gründen.

In Anlehnung an unsere Untersuchungen über die Bräunung von Milch führten wir diese Versuche hauptsächlich mit Lactoselösungen durch. Um die Auswirkung unterschiedlicher Versuchsbedingungen abzuklären, ist die Wahl des Zuckers wohl von nebensächlicher Bedeutung. Zum Studium des Reaktionsmechanismus der Bräunung sollten allerdings einfachere Verbindungen als Lactose, etwa Glucose, Glycerin, Äthylenglykol herangezogen werden.

### 1. Bräunung von Lactose mit Aminoverbindungen

Variable Bedingungen («Faktoren»):

- |  |   |                   |
|--|---|-------------------|
| 1. Strahlendosis                               | a) 0  |                   |
|  | b) $2 \cdot 10^3$ rep   |                   |
| 2. Zuckergehalt der bestrahlten Komponente     | a) 0  |                   |
|  | b) Lactose, 5 % G/V = 0,138 m   |                   |
| 3. Pufferung der bestrahlten Komponente        | a) 0  |                   |
|  | b) Sörensen-Puffer, pH 6,98, doppelt konzentriert (vgl. I. Mitteilung: Experimentelles) |                   |
| 4. Aminosäuregehalt der bestrahlten Komponente | a) 0  |                   |
|  | b) 0,138 m  |                   |
| 5. Aminosäure                                  | a) Histidin · HCl   | f) Methionin      |
|  | b) Arginin · HCl  | g) Cystein        |
|  | c) Glykokoll  | h) Harnstoff      |
|  | d) Glutaminsäure  | i) Guanidin · HCl |
|  | e) Lysin · HCl  | k) Ammoniak · HCl |

*Tabelle 1*  
*Bräunung von Lactose mit Aminoverbindungen*

Aminosäure	Reaktionsgemisch: Mischung gleicher Volumina						Optische Dichte	
	Lösung A (bestrahlt)			Strahlen- dosis	+ Lösung B (unbestrahlt)			
	Zusammensetzung				Zusammensetzung			
	Lactose	Amino- säure	Lösungs- mittel		Amino- säure	Lösungs- mittel	400 m $\mu$	490 m $\mu$
	mol/l	mol/l	*	rep	mol/l		$\times 10^3$	$\times 10^3$
Beliebig	0,138	—	Wasser	0	0,138	Puffer	000	000
Nullversuch bezüglich Strahlendosis								
—	0.138	—	Wasser	$2 \cdot 10^6$	—	Puffer	040	005
Nullversuch bezüglich Aminosäure		—	Puffer		—	Wasser	107	015
Histidin · HCl	0,138	—	Wasser	$2 \cdot 10^6$	0,138	Puffer	144	031
		—	Puffer		0,138	Wasser	358	064
		0,138	Wasser		—	Puffer	706	251
		0,138	Puffer		—	Wasser	(908)	(342)*
Arginin · HCl	0,138	—	Wasser	$2 \cdot 10^6$	0,138	Puffer	142	026
		—	Puffer		0,138	Wasser	356	057
		0,138	Wasser		—	Puffer	241	048
		0,138	Puffer		—	Wasser	290	050
Glykokoll	0,138	—	Wasser	$2 \cdot 10^6$	0,138	Puffer	198	041
		—	Puffer		0,138	Wasser	436	089
		0,138	Wasser		—	Puffer	312	066
		0,138	Puffer		—	Wasser	404	087
Glutaminsäure	0,138	—	Wasser	$2 \cdot 10^6$	0,138	Puffer	024	002
		—	Puffer		0,138	Wasser	100	014
		0.138	Wasser		—	Puffer	043	011
		0,138	Puffer		—	Wasser	094	016
Lysin · HCl	0,138	—	Wasser	$2 \cdot 10^6$	0,138	Puffer	254	049
		—	Puffer		0.138	Wasser	559	122
		0,138	Wasser		—	Puffer	386	093
		0,138	Puffer		—	Wasser	529	117
Methionin	0,138	—	Wasser	$2 \cdot 10^6$	0,138	Puffer	232	036
		—	Puffer		0,138	Wasser	468	075
		0,138	Wasser		—	Puffer	171	030
		0,138	Puffer		—	Wasser	165	030
Cystein	0,138	—	Wasser	$2 \cdot 10^6$	0,138	Puffer	183	017
		—	Puffer		0,138	Wasser	170	023
		0,138	Wasser		—	Puffer	026	008
		0,138	Puffer		—	Wasser	039	013
Harnstoff	0,138	—	Wasser	$2 \cdot 10^6$	0,138	Puffer	040	008
		—	Puffer		0,138	Wasser	107	018
		0,138	Wasser		—	Puffer	046	005
		0,138	Puffer		—	Wasser	103	020

\* Opaleszenz



Tabelle 1 (Fortsetzung)

Aminosäure	Reaktionsgemisch: Mischung gleicher Volumina						Optische Dichte	
	Lösung A (bestrahlt)			+	Lösung B (unbestrahlt)			
	Zusammensetzung				Strahlen- dosis	Zusammensetzung		
	Lactose	Amino- säure	Lösungs- mittel			Amino- säure	Lösungs- mittel	400 m $\mu$
Guanidin · HCl	mol/l	mol/l		rep	mol/l		$\times 10^3$	$\times 10^3$
	0,138	—	Wasser	$2 \cdot 10^6$	0,138	Puffer	048	011
		—	Puffer		0,138	Wasser	110	019
		0,138	Wasser		—	Puffer	050	010
0,138		Puffer	—		Wasser	083	018	
Ammono- niak · HCl	0,138	—	Wasser	$2 \cdot 10^6$	0,138	Puffer	112	026
		—	Puffer		0,138	Wasser	216	048
		0,138	Wasser		—	Puffer	122	032
		0,138	Puffer		—	Wasser	200	044

Befund:

A. Bräunung. Siehe Tabelle 1. Der Versuch war derart geplant, dass die Auswirkung der einzelnen Faktoren auf die Bräunung mit Hilfe statistischer Methoden getrennt und scharf erfasst werden könnte. Da die qualitativen Verhältnisse aber schon aus der Tabelle klar hervortreten, verzichten wir auf eine strenge Auswertung.

B. Fluoreszenz. Recht genau proportional zur Bräunung. Schon die schwächergebräunten Harnstoff- und Guanidin-proben fluoreszieren sehr deutlich.

## II. Bräunung bestrahlter gepufferter Lactoselösung allein und mit Glykokoll-lösung.

Variable Bedingungen: pH der Pufferlösung Aminosäuregehalt der Mischung

Befund:

A. Bräunung. Siehe Tabelle 2.

B. Fluoreszenz. Stärker bei Anwesenheit von Glykokoll in der Mischung. Bei Abwesenheit von Glykokoll ist die Fluoreszenz im Bereich von pH 5,3—7,4 praktisch gleich, erst von 7,4 auf 8,0 steigt sie an. Bei Anwesenheit von Glykokoll nimmt mit steigendem pH die Fluoreszenz stetig, deutlich, wenn auch schwach zu. Mit steigender Lagertemperatur nimmt die Fluoreszenz anscheinend zu, aber so schwach, dass kaum zu erkennen.

*Tabelle 2*  
*Bräunung bestrahlter gepufferter Lactoselösung mit Glykokoll*

Ver- suchs- Nr.	Reaktionsgemisch: Mischung gleicher Volumina					La-ger- tempe- ratur	Lager- dauer	Optische Dichte	
	Lösung A (bestrahlt)		Strahlen- dosis	Lösung B (unbestrahlt)				400 m $\mu$	490 m $\mu$
	Lactoselösung			Glykokollösung					
	Konzen- tration	Lösungs- mittel: Puffer- lös ng		Konzen- tration	Lösungs- mittel: Wasser				
IV	Bräunung als Funktion des pH bei Bestrahlung								
	mol l	pH	10 <sup>6</sup> rep	mol l		° C	Std.	× 10 <sup>3</sup>	× 10 <sup>3</sup>
0	0,138	7,0	0	0,138		30 <sup>0</sup>	24	000	000
1	0,138	5,29	1,6	0,138		30 <sup>0</sup>	24	068	009
2		5,91						144	022
3		6,47						237	042
4		6,98						309	063
5		7,38						340	067
6		8,04						345	069
1a	0,138	5,29	1,6	0		30 <sup>0</sup>	24	036	009
2a		5,91						048	014
3a		6,47						058	013
4a		6,98						070	012
5a		7,38						098	019
6a		8,04						098	020

### III. Bräunung bestrahlter reiner (ungepufferter) Zuckerlösung allein und mit gepufferter Glykokoll-lösung.

Variable Bedingungen:

Versuche mit Lactose:

Strahlendosis,  
Aminosäuregehalt der Mischung  
Lagertemperatur  
pH der Pufferlösung  
Temperatur während der Bestrahlung

Versuche mit Saccharose, Glucose, Fructose:

Strahlendosis,  
Aminosäuregehalt der Mischung  
Zuckerkonzentration

Befund:

A. Bräunung. Siehe Tabellen 3 a und 3 b. In einem ähnlichen Versuch über Bräunung als Funktion der Strahlendosis wurde nach 4 Stunden bei 20 Grad Celsius die Absorption gemessen. Die ganze Stufenleiter der Bräunung ist schon von Auge schön zu erkennen. Selbst die Probe mit der Dosis  $0,2 \cdot 10^6$  rep (Optische Dichte bei 440 m $\mu$ : 0,004) hebt

sich von der Nullprobe deutlich ab. — Dialyse der gebräunten Lösungen entfernt die braunen Substanzen nur unvollständig.

B. Fluoreszenz. In allen Fällen stärkere Fluoreszenz bei Gegenwart von Aminosäuren in der Mischung *ceteris paribus*. Die Fluoreszenz nimmt zu mit steigender Strahlendosis, steigender Lagertemperatur, steigendem Lager-pH, ähnlich der Bräunung; sie verläuft jedoch der Bräunung nicht immer proportional. (Beispiel aus Tabelle 3 b: Probe Nr. X, 1 ist schwächer gebräunt als Probe Nr. X, 3 a; diese fluoresziert nicht, jene zeigt schwache Fluoreszenz). Das Fluoreszenzspektrum ist abhängig vom verwendeten Zucker: Monosaccharide fluoreszieren bläulich, Disaccharide fluoreszieren grünlich.

C. Caramelgeschmack. In den wenigen Fällen, wo auf Geschmack geprüft wurde, fanden wir als Begleiterscheinung stärkerer Bräunung (optische Dichte bei  $\gamma = 490 \text{ m}\mu$   $> 0,035$ ) einen Caramelgeschmack. Je intensiver gebräunt die Probe, desto stärker dieser Geschmack. Bei schwächerer Bräunung (optische Dichte bei  $490 \text{ m}\mu < 0,030$ ) konnten wir niemals Caramelgeschmack wahrnehmen.

*Tabelle 3*  
*Bräunung bestrahlter Zuckerlösung mit gepuffertem Glykokoll*

Ver- suchs- Nr.	Reaktionsgemisch: Mischung gleicher Volumina				Lager- tempe- ratur	Lager- dauer	Optische Dichte		
	Lösung A (bestrahlt)		+	Lösung B (unbestrahlt)			nach 24 Std. bei 30 ° C		
	Zuckerlösung		Strahlen- dosis	Glykokollösung			400 m $\mu$	490 m $\mu$	
	Konzen- tration	Lö- sungs- mittel: Wasser		Konzen- tration					Lösungs- mittel: Puffer- lösung
a) <i>Versuche mit Lactose</i>									
I	Bräunung als Funktion der Strahlendosis								
	mol/l		10 <sup>6</sup> rep	mol/l	pH	° C	Std.	× 10 <sup>3</sup>	× 10 <sup>3</sup>
0	0,138		0	0,138	7,0	30 <sup>0</sup>	24	000	000
1	0,138		0,2	0,138	7,0	30 <sup>0</sup>	24	017	005
2			0,4					033	011
3			0,8					071	021
4			1,6					120	023
5			3,2					241	050
6			6,4					487	094
1a	0,138		0,2	0	7,0	30 <sup>0</sup>	24	002	000
2a			0,4					006	003
3a			0,8					011	004
4a			1,6					023	006
5a			3,2					055	019
6a			6,4					125	022



Tabelle 3 (Fortsetzung)

Ver- suchs- Nr.	Reaktionsgemisch: Mischung gleicher Volumina					Lager- tempe- ratur	Lager- dauer	Optische Dichte	
	Lösung A (bestrahlt)		Strahlen- dosis	Lösung B (unbestrahlt)				nach 24 Std. bei 30°	
	Zuckerlösung			Glykokollösung				400 m $\mu$	490 m $\mu$
	Konzen- tration	Lö- sungs- mittel: Wasser		Konzen- tration	Lösungs- mittel: Puffer- lösung				
II	Bräunung als Funktion der Lagertemperatur								
	mol/l		10 <sup>6</sup> rep	mol/l	pH	° C	Std.	× 10 <sup>3</sup>	× 10 <sup>3</sup>
0	0,138		0	0,138	7,0	55°	24	000	000
1	0,138		1,6	0,138	7,0	5°	24	030	006
2						20°		065	010
3						30°		116	024
4						37°		152	035
5						55°		292	073
1a	0,138		1,6	0	7,0	5°	24	008	004
2a						20°		010	004
3a						30°		023	007
4a						37°		034	010
5a						55°		092	020
III	Bräunung als Funktion des Lager-pH								
	0,138		1,6	0,138	5,29	30°	24	020	003
2					5,91			045	010
3					6,47			085	018
4					6,98			120	023
5					7,38			152	033
6					8,04			168	035
1a	0,138		1,6	0	5,29	30°	24	009	000
2a					5,91			014	004
3a					6,47			017	003
4a					6,98			023	006
5a					7,38			024	007
6a					8,04			035	010
XX	Bräunung als Funktion der Temperatur während der Bestrahlung								
	0,138		2,0	0,138	7,0	30°	24		
1			(9–13° C)					183	034
2			(19–23° C)					203	039
3			(28–30° C)					208	039

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Ver- suchs- Nr.	Reaktionsgemisch: Mischung gleicher Volumina					Lager- tempe- ratur	Lager- dauer	Optische Dichte	
	Lösung A (bestrahlt)		Strahlen- dosis	Lösung B (unbestrahlt)				nach 24 Std. bei 30°	
	Zuckerlösung			Glykokollösung				400 m $\mu$	490 m $\mu$
	Konzen- tration	Lö- sungs- mittel: Wasser		Konzen- tration	Lösungs- mittel: Puffer- lösung				
b) <i>Versuche mit Saccharose, Fructose, Glucose</i>									
X	Bräunung als Funktion der Strahlendosis								
Saccharose	mol/l		10 <sup>6</sup> rep	mol/l	pH	° C	Std.	× 10 <sup>3</sup>	× 10 <sup>3</sup>
	0,138		0,2	0,138	7,0	30°	24	018	002
			0,4					041	011
			0,8					096	018
			1,6					168	026
			3,2					335	058
			6,4					600	113
	0,138		0,2	0	7,0	30°	24	007	003
			0,4					009	006
			0,8					032	012
			1,6					044	009
			3,2					118	032
			6,4					210	046
	Fructose	0,138		1,6	0,138	7,0	30°	24	103
0,138			1,6	0	7,0	30°	24	035	006
Glucose	0,138		1,6	0,138	7,0	30°	24	106	022
	0,138		1,6	0	7,0	30°	24	031	004
XI	Bräunung als Funktion der Zuckerkonzentration								
Saccharose	% G/V								
	1		2,0	0,138	7,0	30°	24	150	027
	5							205	038
	10							233	045
	20							260	046
	40							299	056
	60							443	084
	80							518	099



#### IV. Bräunung von Lactose mit Glykokoll in Gegenwart von Inhibitoren.

Die Auswirkung gewisser als Inhibitoren der Hitzebräunung bekannter Substanzen auf die Strahlenbräunung wurde untersucht.

Befund:

A. Bräunung. Siehe Tabelle 4.

*Tabelle 4*  
*Bräunung von Lactose mit Glykokoll in Gegenwart von Inhibitoren*

Reaktionsgemisch: Mischung gleicher Volumina der Lösungen A und B Lösung A: 5 g Lactosehydrat mit Puffer 7,0 ad 100 ml (= 0,138 m), bestrahlt mit $2 \cdot 10^6$ rep Lösung B: Glykokollösung, 0,138 m; + Inhibitor					
Inhibitor		Lager- tempe- ratur	Lager- dauer	Optische Dichte	
Art	Menge			400 m $\mu$	490 m $\mu$
	Äquivalente	° C	Std.	$\times 10^3$	$\times 10^3$
— (Blindversuch)	—	30 <sup>0</sup>	?	485	068
Natriumborhydrid	ca. 0,5	30 <sup>0</sup>	?	037	017
Natriumbisulfit	0,25	30 <sup>0</sup>	?	128	007
	0,5			116	008
	1,0			083	001
Formaldehyd (in 40 %iger Lösung)	2,5	30 <sup>0</sup>	?	500	053
	5			404	041
	10			303	025
Cystein	0,25	30 <sup>0</sup>	?	410	059
	0,5			301	041
	1,0			243	028
— (Blindversuch)	—	30 <sup>0</sup>	25	428	077
Natriumbisulfit	0,1	30 <sup>0</sup>	25	095	007
	0,5			072	007
	1,0			055	008
Formaldehyd (in 40 %iger Lösung)	0,1	30 <sup>0</sup>	25	551	083
	0,5			579	070
	1,0			520	057
Cystein	0,1	30 <sup>0</sup>	25	309	041
	0,5			166	017
	1,0			167	020
Dimedon	0,5	30 <sup>0</sup>	25	1182	185

Inhibitor-Äquivalent: relativ zur Zuckerkonzentration: 1 Äq = 0,138 mol/l Lösung A oder B.

Natriumborhydrid, im Gegensatz zu allen andern Inhibitoren, wurde nicht der Lösung B, sondern der Lösung A zugesetzt, 1—2 Minuten darauf die Lösung B beigemischt.

Optische Dichten der Mischungen mit Formaldehyd ohne Korrektur für die Verdünnung (0,1—1 ml/20 ml Mischung).

B. Fluoreszenz. Die Proben mit Natriumbisulfit fluoreszieren alle etwa gleich stark schwach, aber sehr deutlich. Ähnliches gilt von den Proben mit Cystein, die Fluoreszenz ist hier etwas stärker als mit Bisulfit. Mit Thiosulfat ist die Fluoreszenz etwa gleich stark, mit Formaldehyd etwas stärker als die der stark fluoreszierenden Nullprobe. Die Probe mit Dimedon fluoresziert nur schwach. (Bei der Niederschrift fragen wir uns, ob die hohe optische Dichte der Dimedon-probe etwa auf eine Trübung zurückzuführen war, die starke Bräunung also nur scheinbar existierte). Mit Natriumborhydrid ist die Fluoreszenz schwach und überraschenderweise hellblau, die Fluoreszenz der Nullprobe ist gelblichgrün.

C. Thiobarbitursäure-Reaktion. An einzelnen Mischungen wurde nach 30 Stunden Lagerung die TBA-Reaktion (siehe I. Mitteilung) durchgeführt, die Farben bloss orientierungshalber subjektiv miteinander verglichen. Die Blindprobe zeigt die typische Rötung positiver Reaktion, ebenso die Mischung mit Bisulfit. Die Probe mit Dimedon gibt Gelbfärbung, diejenige mit Formaldehyd reagiert völlig negativ.

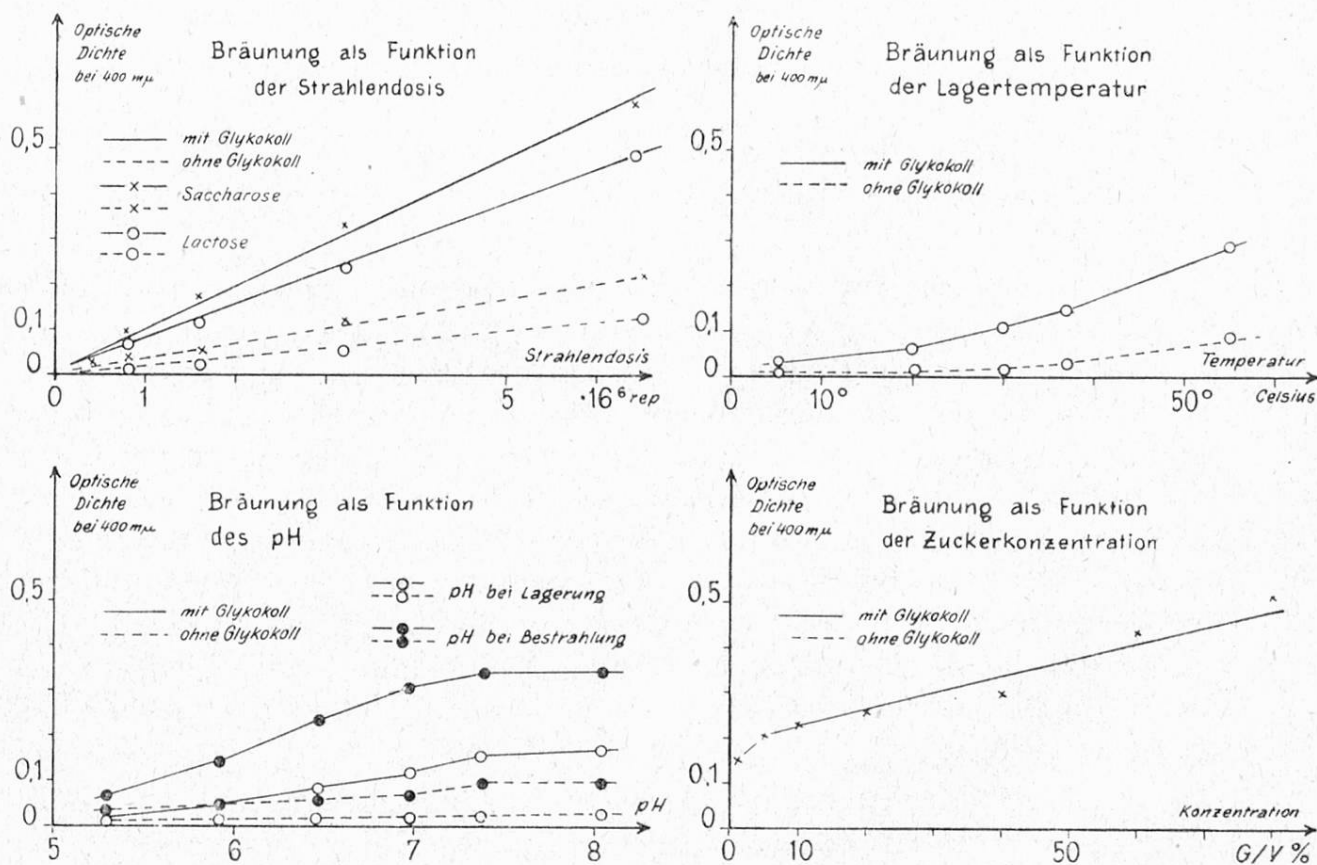


Fig. 1

## Folgerungen

### A. Bräunung

Im Rahmen der beschriebenen Versuchsbedingungen gilt:

#### 1. Die Bräunung bestrahlter Zucker ist abhängig von

##### a) Bedingungen sub irradiatione:

Strahlendosis — steigende Dosis bewirkt zunehmende Bräunung.

Temperatur des Substrates — steigende Temperatur bewirkt zunehmende Bräunung.

Chemische Zusammensetzung des Substrates.

##### b) Bedingungen post irradiationem:

Lagertemperatur — steigende Temperatur bewirkt zunehmende Bräunung.

Lagerdauer — je länger die Lagerung, desto stärker die Bräunung.

Chemische Zusammensetzung der Probe.

#### 2. Auswirkungen der chemischen Zusammensetzung.

##### a) Die Bräunung nimmt zu mit steigender Zuckerkonzentration.

##### b) Die Bräunung ist stärker, war die Bestrahlung in gepufferter Lösung erfolgt.

Ausnahme: Bestrahlung in Gegenwart von Methionin (vgl. Tabelle 1).

Die Bräunung nimmt zu mit steigendem pH des Puffers: tiefes pH kann die Bräunung verhindern.

##### c) Zur Erzielung von Bräunung ist Anwesenheit von Aminosäuren im Reaktionsgemisch nicht notwendig: schon bestrahlte reine Zuckerlösungen, neutralisiert, sind deutlich gebräunt. Doch ist die Bräunung in der Regel stärker, wenn die Mischung Aminoverbindungen enthält (vgl. Tabellen 2 und 3). Ausnahmen: 1) Cystein; vgl. unten. 2) Glutaminsäure verringert die Bräunung. 3) Harnstoff zeigt keine Wirkung.

Die verschiedenen Aminosäuren fördern die Bräunung in unterschiedlichem Masse. Eine Beziehung zwischen dem Bräunungsvermögen und den pK-Werten der Aminosäuren lässt sich nicht finden.

Je grösser das Konzentrationsverhältnis Aminosäure : Zucker bei gegebenem, konstantem Zuckergehalt, desto stärker die Bräunung. (Versuche hier nicht aufgeführt).

##### d) In der Regel besteht eine Wechselwirkung Aminosäuregehalt $\times$ Pufferung der bestrahlten Komponente: Gleichzeitige Bestrahlung von Zucker und Aminosäure bringt wesentlich stärkere Bräunung nur nach Bestrahlen in ungepufferter Lösung, schwächere Bräunung aber nach Bestrahlen in gepufferter Lösung.

Bemerkenswerte Ausnahme: Cystein, in gepufferter oder ungepufferter Lösung mitbestrahlt, verringert die Bräunung. Ein neues Beispiel für die bekannte protektive Wirkung des Cysteins sub irradiatione (vgl. auch



I. Mitteilung: Auswirkung mitbestrahlten Cysteins auf die TBA-Reaktion). Weitere Ausnahme: Methionin; auch hier offenbart sich eine protektive Wirkung. Bei den Nicht-Aminosäuren Harnstoff, Guanidin, Ammoniak ist die Verstärkung der Bräunung bei Mitbestrahlen in ungepufferter Lösung deutlich geringer als bei den Aminosäuren.

- e) Einige der Substanzen, die als Inhibitoren der Hitzebräunung bekannt sind — Bisulfit, Cystein — vermögen auch die Strahlenbräunung hintanzuhalten. Formaldehyd scheint in niedriger Konzentration die Bräunung zu fördern und erst bei hoher Konzentration eine hemmende Wirkung zu entfalten. Dimedon fördert die Strahlenbräunung (? vgl. oben).
3. Dialyse vermag die braunen Reaktionsprodukte grossenteils, aber nicht vollständig zu entfernen. Diese sind also teilweise hochmolekular.
4. Die Optische Dichte einer gebräunten Lösung bei 400 m $\mu$  ist grob proportional der Dichte bei 490 m $\mu$ , diese beträgt rund ein Fünftel jener.

### B. Fluoreszenz

Bedingungen, welche die Bräunung fördern, fördern im allgemeinen auch die Fluoreszenz. Es liegt nahe, kausale Verknüpfung von Bräunung und Fluoreszenz anzunehmen: es wären die braunen Produkte, welche fluoreszieren. Im Falle der Hitzebräunung traf diese Annahme nicht zu; vgl. *Hodge* <sup>1)</sup>. Auch hier ist die Fluoreszenz nicht immer proportional der Bräunung.

Das Fluoreszenzspektrum ist von der Natur des bestrahlten Zuckers abhängig.

### C. Caramelgeschmack

Stärkere Bräunung scheint nach vorläufigem Befund von Caramelgeschmack begleitet.

## 2. Begleiterscheinungen der Strahlenbräunung

Das Auftreten von Fluoreszenz und Caramelgeschmack haben wir schon erwähnt.

Bei der Bestrahlung von Zuckern werden «Aldosen» gebildet, wie wir in der nächsten Mitteilung nachweisen werden. Es interessierte uns, das Schicksal dieser Aldosen während der Bräunung zu verfolgen.

Versuch:

Unmittelbar nach Bestrahlung 0,138 molarer Zuckerlösungen mit steigenden Strahlendosen Bestimmung der Aldosen nach *Auerbach-Bodländer-Borries*. Teile der bestrahlten Lösungen wurden mit gleichen Volumina von Pufferlösung bzw. gepufferter Glykokoll-Lösung versetzt, das Gemisch 24 Stunden bei 30 Grad Celsius und (umständehalber) weitere 48 Stunden bei 5 Grad Celsius aufbewahrt, darnach die Aldosen wie oben und gleichzeitig die Bräunung bestimmt.

Befund: siehe Tabelle 5.



Tabelle 5

Aldosengehalt gebräunter Mischungen von bestrahlten Zuckern mit Glykokoll

Reaktionsgemisch: Mischung gleicher Volumina					„Aldosen“		Optische Dichte		
Lösung A (bestrahlt)		Strahlen- dosis	Lösung B (unbestrahlt)		in Lösung A	in Mischung			
Zuckerlösung 0,138 m			Glykokollösung		unmittel- bar nach Be- strahlung	nach 24 Std. bei 30° C u. 48 Std. bei 5° C			
Zucker	Lösungs- mittel: Wasser		Konzen- tration	Lösungs- mittel: Puffer- lösung			400 m $\mu$	490 m $\mu$	
		10 <sup>6</sup> rep	mol/l	pH	Millimol Aldose pro Mol bestrahlten Zuckers		× 10 <sup>3</sup>	× 10 <sup>3</sup>	
Saccharose		0	—	—	(6,2)				
		0,4			27,5				
		0,8			48,2				
		1,6			74,6				
		3,2			124,6				
		6,4			168,8				
Fructose		0	—	—	(8,7)				
		1,6			65,2				
Saccharose		0,4	0	7,0		21,0	009	006	
		0,8				39,1	032	012	
		1,6				56,5	044	009	
		3,2					118	032	
		6,4				176,1	210	046	
		0,4	0,138	7,0		32,6	041	011	
		0,8				47,8	096	018	
		1,6				81,2	168	026	
		3,2				121,7	335	058	
		6,4				208,0	600	113	
	Fructose		1,6	0	7,0		55,1	035	006
			1,6	0,138	7,0		73,2	103	022

Ein systematische Veränderung der Aldosen nach Bräunung gegenüber den Werten unmittelbar nach Bestrahlung ist nicht eindeutig zu erkennen. Ein besser ausgebautes Versuchsschema dürfte Klarheit schaffen. Dafür erkennt man deutlich, dass in den Mischungen ohne Glykokoll der Aldosengehalt niedriger liegt als in den Mischungen mit Glykokoll — wir hatten das Gegenteil erwartet.

Für eine Interpretation ist die experimentelle Basis zu schmal. Immerhin zeigt der Versuch, dass die Bräunung nach Bestrahlung nicht bloss eine langsame Reaktion durch die Bestrahlung vorgebildeter reaktiver Substanzen z.B. mit Aminosäuren ist, sondern wahrscheinlich komplizierter verläuft.

### 3. Erscheinungsformen der Strahlenbräunung

Sowenig «Hitzebräunung» Begriff für einen einheitlichen Vorgang ist, so wenig ist es die «Strahlenbräunung». Obschon wir die Erscheinungen bei der Strahlenbräunung erst sehr oberflächlich freigelegt haben, soll doch versucht werden, die beobachteten Erscheinungen nach äusserlichen Merkmalen zu gliedern: Tabelle 6.

*Tabelle 6*

*Übersicht über verschiedene Erscheinungsformen der Strahlenbräunung von Zuckern*

Bräunungstypus	Sub Irradiatione		Post Irradiationem	
	manifest	latent	manifest	latent
I. Bräunung in Gegenwart von Sauerstoff				
1. Selbstbräunung von Zuckern				
A. in festem Zustand	beobachtet (s. V. Mitt.)	—	beobachtet (s. V. Mitt.)	—
B. in gelöstem Zustand				
a) reine Zuckerlösung		beobachtet		
b) in Gegenwart gelöster anorganischer oder organischer Substanzen	beobachtet	—		
2. Bräunung von Zuckern mit organischen Verbindungen, insbesondere Aminosäuren				
α) Zucker allein bestrahlt	—	—	beobachtet	
β) Zucker in Gegenwart organischer Substanzen bestrahlt	beobachtet			
II. Bräunung unter Ausschluss von Sauerstoff				
nicht untersucht				

Erste Unterscheidung: Bräunung bei Bestrahlung (Momentwirkung) und nach Bestrahlung (Nachwirkung). (Der Reaktionsmechanismus ist möglicherweise verschieden).

«Latent gebräunt» heissen wir willkürlich jede (subjektiv) farblose bestrahlte Lösung, die durch Erhöhung des pH-Wertes auf 7,0 gelb- bis braunfarben wird, sei es durch Erhöhung der optischen Absorption, sei es durch bathochrome Ver-

schiebung. (Beispiel: Eine mit  $2 \cdot 10^6$  rep bestrahlte reine Zuckerlösung ist farblos, sie reagiert schwach sauer; neutralisiert man sie, so wird sie sofort gelb: die Bräunung wird manifest. —) Wir haben nicht geprüft, ob diese Bräunung durch pH-Verschiebung reversibel ist. Ist sie es nicht, möchten wir die Unterscheidung manifest-latent fallen lassen. (Die Unterscheidung fusst auf dem Verdacht, die Farbveränderung sei Folge einer Keto-Enol-Tautomerie).

«Selbstbräunung» unterscheiden wir von «Bräunung mit organischen Verbindungen» in der Annahme bzw. mit dem Kriterium, dass im ersten Fall die braunen Produkte ausschliesslich aus Zuckerabkömmlingen entstanden, im zweiten Fall auch zuckerfremde Bausteine darin enthalten sind.

Es ist zu vermuten, dass bei striktem Ausschluss von Sauerstoff die Bräunung anders verläuft als bei Gegenwart dieses Elementes; man unterscheide daher auch zwischen Bräunung in Gegenwart von Sauerstoff und Bräunung unter Ausschluss von Sauerstoff.

#### 4. Vergleich der Reaktion zwischen Zuckern und Aminosäuren unter Hitzewirkung und nach Bestrahlung mit Kathodenstrahlen

Der Bräunungsvorgang bestrahlter Zucker mit Aminosäuren zeigt viele Eigenschaften einer Maillard-Reaktion, doch auch gewisse Unterschiede:

	Strahlenbräunung	Hitzebräunung
1. Intensität der Bräunung		
= f (pH)	+	+
= f (Temperatur)	+	+
= f (Konzentration)	+	+
= f (Energienmenge)	+	+
2. Parallel zur Bräunung treten auf		
reduzierende Substanzen	+ *)	+
Reduktone	+ *)	+
Fluoreszenz	+	+
Caramelgeschmack	+	+
CO <sub>2</sub>	+ 2) *)	+
3. Parallel zur Bräunung verschwindet		
TBA-Reaktion	(+)	0
4. Inhibitoren der Bräunung		
NaBH <sub>4</sub>	+	+
— SH (Cystein)	+	+
HSO <sub>3</sub> '	+	+
HCHO	+ ?	+
Dimedon	— ?	+

\*) Diese Stoffe finden wir schon in bestrahlter Zuckerlösung (siehe IV. Mitteilung), ihr Auftreten im Gefolge der Bräunung selbst ist unbewiesen. Der Vergleich hinkt.



5. Reaktionspartner	Strahlenbräunung	Hitzebräunung
Aminosäuren + reduz. Zucker	+	+
Aminosäuren + Saccharose	+	—
Aminosäuren + Polyalkohole	+	—
6. Bräunung bei Raumtemperatur (Bsp. Lactose)	rasch	langsam
7. Zeitliche Beziehung der Bräunung zur Energiezufuhr	nachträglich	gleichzeitig

Unter Bezug auf die letztgenannte siebente Beziehung wird man sich mit Recht fragen, ob ein Vergleich der Maillard-Reaktion mit der Bräunung nach Bestrahlung überhaupt gerechtfertigt sei, ob nicht ein Vergleich mit der Wechselwirkung von Zuckern und Eiweissen bei Bestrahlung (die ja ebenfalls zu Bräunung führt, vgl. II. Mitteilung) sinnvoller wäre. Letzterer Vergleich ist zweifellos strenger. — Man wird auch darauf hinweisen, dass eine getrennte Bestrahlung von Zuckern unter nachträglicher Mischung mit Aminosäuren in praxi bei der Radiosterilisation gar nicht vorkommt.

Umso anregender aber die Gegenüberstellung. Wir vermuten, dass die an der Bildung der braunen Stoffe direkt beteiligten reaktiven Substanzen, wie sie bei der Maillard-Reaktion aus Zuckern erst unter Mitbeteiligung von Aminosäuren usw. gebildet werden (nach heutiger Vorstellung über N-Glykoside und 1-amino-1-desoxyketosen <sup>1)</sup>), unter Strahlenwirkung direkt entstehen.

## Verdankung

Siehe I. Mitteilung.

## Zusammenfassung

1. Mit Kathodenstrahlen behandelte Zuckerlösungen färben sich unter geeigneten Bedingungen gelb bis braun, teils unmittelbar bei Bestrahlung, teils erst nachträglich.
2. Die Intensität der Strahlenbräunung ist abhängig von
  - a) Bedingungen sub irradiatione:
    - Strahlendosis
    - Temperatur des Substrates
    - Chemische Zusammensetzung des Substrates, namentlich Natur des Zuckers bzw. Polyalkohols, Zuckerkonzentration, Salzgehalt, pH, Pufferkapazität, Gegenwart von Aminosäuren, Gegenwart protektiver Substanzen;
  - b) Bedingungen post irradiationem:
    - Lagertemperatur
    - Lagerdauer
    - Chemische Zusammensetzung der Probe, namentlich Konzentration an bestrahltem Zucker, pH, Gegenwart von Aminosäuren, Gegenwart von Inhibitoren.
3. Die Bräunung bestrahlter Zucker mit Aminosäuren zeigt zahlreiche Eigenschaften einer Maillard-Reaktion, doch auch gewisse Unterschiede. Bemerkenswert ist, dass auch bestrahlte Saccharose und bestrahlte Polyalkohole zu Bräunung führen.

4. Es wird versucht, die Erscheinungsformen der Strahlenbräunung von Zuckern nach bestimmten äussern Merkmalen zu gliedern und eine Übersicht über die bisherigen Beobachtungen zu geben.

### *Résumé*

1. On a étudié le brunissement de solutions de sucres sous l'influence des rayons cathodiques et constaté qu'il a lieu en partie au cours de l'exposition et en partie après celle-ci. L'intensité de ce brunissement dépend des facteurs suivants:
  - a) au cours de l'exposition: intensité du rayonnement, température du substrat, composition chimique du substrat (c. à d. nature du sucre ou du poly-alcool, teneur en sucre et en sels, pH, pouvoir tampon, présence d'acides aminés et de substances protectrices);
  - b) après l'exposition: température et durée d'entreposage, composition chimique de l'échantillon (teneur en sucre irradié, pH, présence d'acides aminés et d'inhibiteurs).
2. Le brunissement de solutions de sucres contenant des acides aminés présente de nombreuses caractéristiques de la réaction de Maillard et aussi certaines différences. A remarquer que l'exposition du saccharose et des polyalcools aux rayons cathodiques conduit aussi à un brunissement de la solution.
3. On a essayé de donner une vue d'ensemble des observations faites jusqu'à présent dans ce domaine.

### *Summary*

1. Sugar solutions which had been irradiated with cathode rays turn, under suitable conditions yellow to brown, in part already during irradiation, in part only afterwards in time.
2. The intensity of browning by irradiation depends on
  - a) conditions sub irradiatione:  
irradiation dose,  
temperature of the substrate,  
chemical composition of the substrate: type of sugar, sugar concentration, presence of salts, pH, buffer capacity, presence of amino acids, presence of protective substances
  - b) conditions post irradiationem:  
storage temperature  
storage time  
chemical composition of the sample.
3. The browning reaction of irradiated sugars with amino acids shows most of the properties of a Maillard-reaction, but there are also a few differences. Remarkable is that even irradiated sucrose and irradiated polyols give rise to browning.

### *Literatur*

- <sup>1)</sup> Hodge J. E., J. Agr. Fd. Chem. 1, 928 (1953)
- <sup>2)</sup> Phillips G. O., Nature 173, 1044 (1954)