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: 13.12.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VEROFFENTLICHT 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 A BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 17. - per Jahrgang (Ausland Fr. 22. -) Suisse fr. 17.— par année (étranger fr. 22.—)

Preis einzelne: Hefte Fr. 3. - (Ausland Fr. 4.-) Prix des fascicules fr. 3 — (étranger fr. 4.—)

BAND-VOL. 47

1956

HEFT-FASC. 4

Über chemische Veränderungen von Zuckern durch Kathodenstrahlen*)

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 mu aufweist (Figur 1). Das durch zahlreiche Publikationen 3) belegte grosse Interesse. das gegenwärtig dieser verhältnismässig neuen Reaktion entgegengebracht wird, beruht auf der engen Korrelation zwischen der Extinktion bei 535 mu (dem «TBA-Wert») und dem organoleptisch wahrnehmbaren oxydativen Fettverderb 1), der hohen Empfindlichkeit und dem entsprechenden diagnostischen Wert für Anfangsstadien des Verderbs 4) und endlich der leichten Ausführung.

Zur Untersuchung durch ionisierende Strahlen verdorbener Lebensmittel wurde die Reaktion erstmals von Hannan²) (Butter) und Wertheim⁸) (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.

^{*)} 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		Vorli	ebe für
		(DM) + L	(DM + L)
Total	19		1
Es vermochten zu unterscheiden	17	2	15

(DM) + L: Dialysierte Milch, bestrahlt mit $2\cdot10^6$ rep; + $5^{0/0}$ Lactose. (DM + L): Dialysierte Milch + $5^{0/0}$ Lactose, bestrahlt mit $2\cdot10^6$ 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 mµ das Maximum bei 498—500 mµ (es wurde erstmals von Wertheim beobachtet). — Maxima um 450 mµ

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

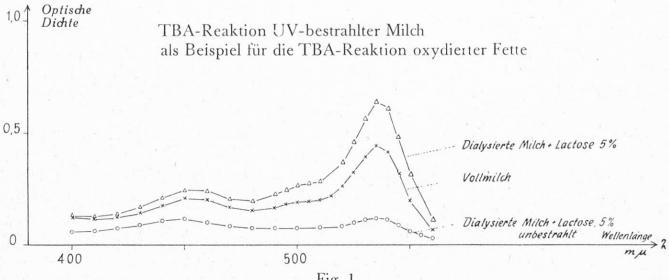
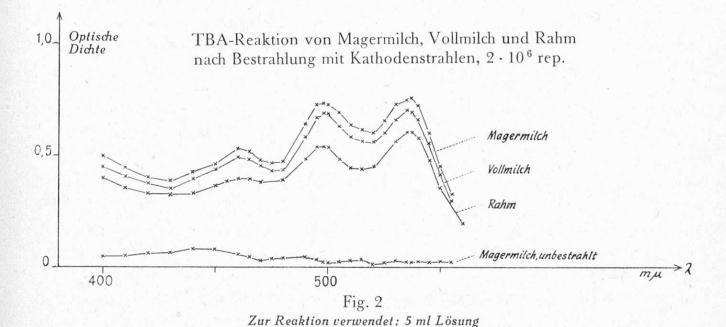


Fig. 1
Zur Reaktion verwendet: 10 ml Lösung



2. Abkunft der Reaktionsträger

Mit Ausnahme von 2-amino-pyrimidin ⁵) und ditertiärem Butylperoxyd ¹⁰) stammen alle bekannten TBA-reaktiven Verbindungen aus Fetten bzw. Fett-säuren. 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 gepufferter Lösung bestrahlt wird! Schon Leitungswasser als Medium bewirkt stark erhöhte Absorption bei 498 und 535 mu.

Die Entstehung TBA-reaktiver Substanzen ist aber nicht etwa an das Mitbestrahlen nur von Salzen geknüpft: Dialysierte Milch mit 5 % Lactose, bestrahlt mit 2·106 rep gibt ebenfalls die rote TBA-Farbe mit den charakteristischen Absorptionsmaxima bei 498 und 535 mm. 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.

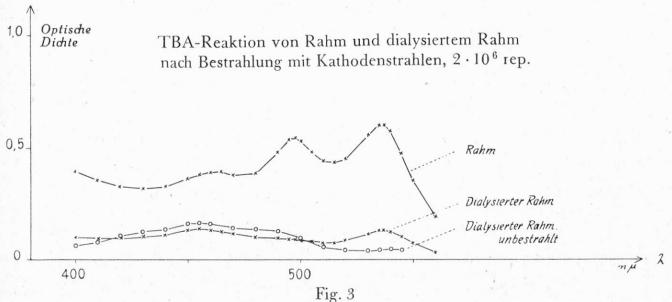
Unmittelbar nach Bestrahlung reagiert Milch TBA-positiv, worauf schon oben hingewiesen wurde. Die Reaktionsträger entstehen also gänzlich oder grösstenteils während der Bestrahlung, nicht durch Nachwirkung («after-effect»).

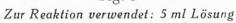
3. Verschwinden der Reaktionsträger

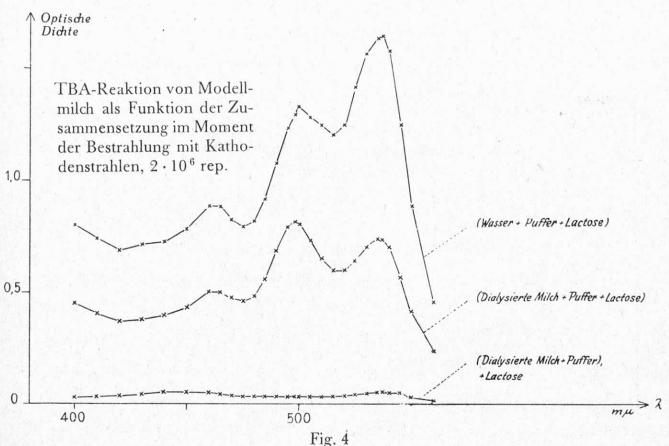
Wird elektronenbestrahlte Milch aufbewahrt, so sinkt die Intensität der TBA-Reaktion (gemessen durch die optische Absorption des Pyridin/Amylalkohol-Extrakts bei 498 und 535 mµ). Der Intensitätsabfall ist umso grösser, je länger die Lagerdauer und je höher die Lagertemperatur. Er wird zweifellos verursacht 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 mµ grösser ist als bei 535 mµ. Gegensätzlich war der Befund an Molke (7 % Trockensubstanz; regeneriert aus Molkenpulver *)), wo kein Unterschied im Abfall der beiden Maxima zu erkennen war.

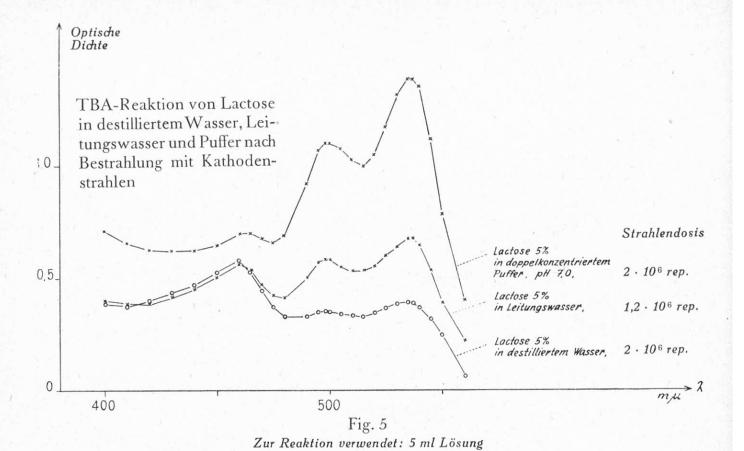
^{*)} Western Condensing Company, Petaluma, Calif. Wir möchten dies r Firma für das uns freundlichst zur Verfügung gestellte Präparat bestens danken.

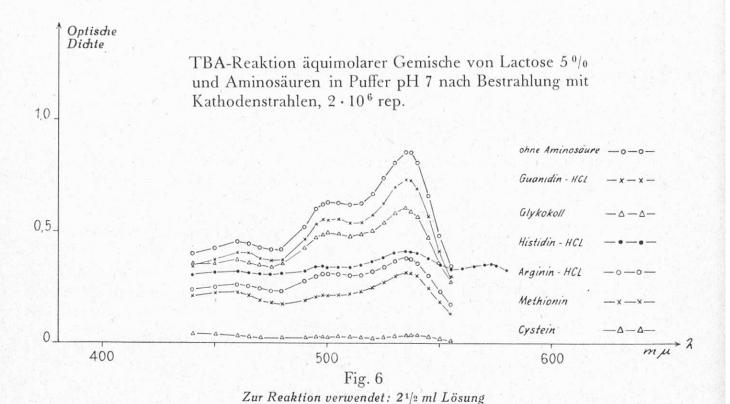






Zur Reaktion verwendet: 5 ml Lösung





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 ⁶) 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 mu auf einen Viertel des ursprünglichen Wertes gefallen, das Maximum bei 498 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* ⁴)). Wir haben nachgewiesen, dass bei Einwirkung von Kathodenstrahlen auf gelöste Zucker geringe Mengen von Reduktonen entstehen ⁶). Sollte an der Bildung unseres Kathodenstrahl-TBA-Farbstoffes etwa das dem Malondialdehyd strukturell nahestehende Trioseredukton beteiligt sein?

$$\begin{array}{c|cccc} CHO & CHO & CHO & CHO \\ \hline & & & & & & \\ \hline CH2 & \rightarrow & CH & & & CHOH \rightarrow & COH \\ \hline CHO & CHOH & CHO & CHOH \\ \hline Malondialdehyd & Trioseredukton \\ \end{array}$$

Ein Versuch — TBA-Reaktion mit aus Glucose frisch hergestelltem ⁹) Redukton — ergab, dass diese Verbindung zumindest für das Maximum bei 498 municht verantwortlich gemacht werden kann. (Infolge eines Betriebsunfalles konnte das TBA-Spektrum nur bis 500 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 6). 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 mu aber kein Maximum bei 498 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 7). (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: 2·106 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 chedder cheese Molke (Rennet-gerinnung). Chemikalien: «Zur Analyse», wo immer möglich. Lactose von Mallinckrodt und Baker.

Puffer: Phosphatpuffer nach Sörensen. «Puffer, doppeltkonzentriert» und dergl. heisse ich eine Lösung, die im Volumen das Doppelte der von Sörensen vorgeschriebenen Salzmengen enthält.

Wasser (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 ϕ bei 0—5 Grad Celsius gegen täglich erneuertes destilliertes Wasser; 4 Tage.

TBA-Reagens: 0,02 M TBA (Eastman) in 2 M H3PO4 1).

TBA-Reaktion: Nach Dunkley 1). 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.

Photometer: Beckman Spektrophotometer DU.

Zu Figur 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 mu mit demjenigen unbestrahlter dialysierter Milch mit Lactose, von 520—560 mu mit demjenigen UV-bestrahlter Vollmilch zusammen und liegt im Intervall von 440—520 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).

Zu Figur 3: In der Figur nicht eingezeichnet, aber ebenfalls aufgenommen wurde das TBA-Spektrum von unbestrahltem Rahm. Es liegt von 400—500 mµ etwas höher als dasjenige von unbestrahltem Dialysiertem Rahm und fällt oberhalb 500 mµ praktisch mit diesem zusammen.

Zu Figur 4: Dialysierte Milch wird mit soviel festem Phosphat versetzt, dass sie in bezug auf Salzgehalt genau einem halbkonzentrierten Sörensen-Puffer vom pH 6,64 entspricht. Vor oder nach Bestrahlung wird 5% Lactose zugelöst:

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 Lactoseund Pufferkonzentration gewonnenen Spektrum in Fig. 4 in bezug auf die Ausprägung des Maximums bei 498 mµ. 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
(I D I min HCl)	Glykokoll
$(L+P+Lysin \cdot HCl)$	Spektrum stimmt bis 540 mµ mit dem Spektrum von Histidin ungefähr überein
/T D Cl /	
(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.

Sinnenprüfung (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 geäufneten

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 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

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

II. Mitteilung Bräunung von Milch nach Kadiosterilisation

Bestrahlung von Lebensmitteln mit Kathodenstrahlen (beschleunigten Elektronen) bewirkt meist eine Bleichung der Farbe (vgl. *Proctor* und *Goldblith* ²)). 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	Opt	ische Dichte bei 490	$m\mu$
vor Bestrahlung nach Bestrahlung (2·10 ⁶ rep)		0,020 0,037	
Lagerung bei	5 ° C	20 ° C	30° C
nach 2 Stunden nach 16 Stunden nach 32 Stunden nach 4 Monaten*)	0,038 0,038 0,041 0,145	0,039 0,050 0,056 0,190	0,044 0,068 0,083 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 1) 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	Optisch	e Dichte
Modernmsending	bei 400 m μ	bei 490 m μ
		6.2
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	T .	Nil

Puffer: 0,3 · 9,078 g KH₂PO₄ + 0,2 · 11,876 g Na₂HPO₄ · 2 H₂O 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 · 106 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: M	lischung gleicher Teile von	Optisch	e Dichte	
Lösung A (bestrahlt; 2 · 10 ⁶ rep)	Lösung B (unbestrahlt)	bei 400 mµ	bei 490 mμ	
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	Wasser	0,245	0,055	
Pufferlösung 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 + Lactose 5 %	Wasser	0,278	0,063	
Dialysierte Milch + Lactose 5 %	Pufferlösung	0,255	0,059	

Pufferlösung: Sörensen-Puffer pH 6.64. Puffersalz: siehe Fussnote bei Tabelle 2.

Folgerung:

- 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:

Versuch:

- a) Casein 3,4 % in Clark-Lubs-Puffer pH 7,0, bestrahlt (2 · 106 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).

Ergebnis: 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 weitern 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.

Folgerung:

- 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 1), hat in unserer Hand bei bestrahlter Milch keine wirklich befriedigenden, reproduzierbaren Resultate gezeitigt. Man vergleiche etwa die schlechte Übereinstimmung der Braunwerte von unbestrahlter Vollmilch (Tabelle1) und von unbestrahlter Dialysierter Milch (Tabellen 2 und 3 b), die Zunahme der Bräunung bestrahlter gegenüber unbestrahlter Vollmilch nach Tabelle 1, die enstprechende (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

 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

1) Patton S., J. Dairy Sci. 35, 1053, (1952).

2) 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

Vorgehen:

Versuche

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 λ =

400 mu und 490 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.

I. Bräunung von Lactose mit Aminoverbindungen

Variable Bedingungen («Faktoren»):

1. Strahlendosis

a) 0

b) 2 · 103 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

			gemisch: Mis	chung gleic			0-4	Optische	
Aminosäure		Lös (bes	sung A strahlt)	4		sung B estrahlt)	Dichte		
	Z	usammens	etzung	Strahlen-	Zusammensetzung				
	Lactose	Amino- säure	Lösungs- mittel	dosis	Amino- säure	Lösungs- mittel	400 mµ	490 mµ	
	mol/l	mol/l	•	rep	mol/l		× 10 ³	× 10	
Beliebig Nullversuch bezüglich Strahlendosis	0,138		Wasser	0	0,138	Puffer	000	000	
Nullversuch bezüglich Aminosäure	0.138	=	Wasser Puffer	2 · 10 6	_	Puffer Wasser	040 107	005 015	
Histidin · HCl	0,138	- 0,138 0,138	Wasser Puffer Wasser Puffer	2 · 10 6	0,138 0,138 —	Puffer Wasser Puffer Wasser	144 358 706 (908)	031 064 251 (342)	
Arginin · HCl	0,138	0,138 0,138	Wasser Puffer Wasser Puffer	2 · 10 6	0,138 0,138 — —	Puffer Wasser Puffer Wasser	142 356 241 290	026 057 048 050	
Glykokoll	0,138	0,138 0,138	Wasser Puffer Wasser Puffer	2 · 10 6	0.138 0,138 —	Puffer Wasser Puffer Wasser	198 436 312 404	041 089 066 087	
Glutaminsäure	0,138	0.138 0,138	Wasser Puffer Wasser Puffer	2 · 10 6	0,138 0,138 —	Puffer Wasser Puffer Wasser	024 100 043 094	002 014 011 016	
Lysin · HCl	0,138	0,138 0,138	Wasser Puffer Wasser Puffer	2 · 10 6	0,138 0·138 —	Puffer Wasser Puffer Wasser	254 559 386 529	049 122 093 117	
Methionin	0,138	0,138 0,138	Wasser Puffer Wasser Puffer	2 · 10 6	0,138 0,138 — —	Puffer Wasser Puffer Wasser	232 468 171 165	036 075 030 030	
Cystein	0,138	0,138 0,138	Wasser Puffer Wasser Puffer	2 · 10 6	0,138 0,138 —	Puffer Wasser Puffer Wasser	183 170 026 039	017 023 008 013	
Harnstoff	0,138	0,138 0,138	Wasser Puffer Wasser Puffer	2 · 10 6	0,138 0,138 — —	Puffer Wasser Puffer Wasser	040 107 046 103	008 018 005 020	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Aminosäure			sung A strahlt)			sung B estrahlt)	Optische Dichte	
	Zusammensetzung			Strahlen-	Zusamn	nensetzung		
	Lactose	Amino- säure	Lösungs- mittel	dosis	Amino- säure	Lösungs- mittel	400 mμ	490 mμ
	mol/l	mol/l		rep	mol/l		$\times 10^3$	$\times 10^3$
Guanidin · HCl	0,138	0,138 0,138	Wasser Puffer Wasser Puffer	2 · 10 6	0,138 0,138 —	Puffer Wasser Puffer Wasser	048 110 050 083	011 019 010 018
Ammo- niak · HCl	0,138	0.138 0,138	Wasser Puffer Wasser Puffer	2 · 10 6	0,138 0,138 —	Puffer Wasser Puffer Wasser	112 216 122 200	026 048 032 044

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

	Reakti	onsgemisch	: Mischung	gleicher Vo	olumina					
Ver-		Lösung A (bestrahlt)	Н		ing B steahlt)	La er-	Lager-	Optisch	e Dichte	
suchs- Nr.	Lactose	elösung		Glykok	ollösung	tempe- ratur	dauer			
Kon	Konzen- tration	Lösungs- mittel: Puffer- lös ng	Strahlen- dosis	Konzen- tration	Lösungs- mittel: Wasser			400 mµi	490 mμι	
IV			Bräum	ung als Fun	ktion des pl	I bei Bestr	ahlung			
	mol l	pH	106 rep	mol 1		0 C	Std.	× 10 ³	× 10 ³	
0	0,138	7,0	0	0,138		30^{0}	24	000	000	
1 2 3 4 5 6	0,138	5,29 5,91 6,47 6,98 7,38 8,04	1,6	0,138		300	24	068 144 237 309 340 345	009 022 042 063 067 069	
1a 2a 3a 4a 5a 6a	0,138	5,29 5,94 6,47 6,98 7,38 8,04	1,6	0		30°	24	036 048 058 070 098 098	009 014 013 012 019 020	

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 0,2·10⁶ rep (Optische Dichte bei 440 mµ: 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 est 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 m μ < 0,030) konnten wir niemals Caramelgeschmack wahrnehmen.

Tabelle 3
Bräunung bestrahlter Zuckerlösung mit gepuffertem Glykokoll

Ver- suchs- Nr.		nsgemisch Lösung A (bestrahlt	n: Mischung	Lager-	Lager-	Optische Dichte nach 24 Std. bei 30 ° C			
	Zucker	lösung		Glykok	ollösung	tempe-	dauer	bers	
	Konzen- tration	Lö- sungs- mittel: Wasser	Strahlen- dosis	Konzen- tration	Lösungs- mittel: Puffer- lösung			400 m _µ u	490 m _l
			a)	Versuche	mit Lact	ose			
I		Andrew See	Brä	iunung als l	Funktion der	Strahlend	losis		
	mol/t		10 ⁶ rep	mol/l	рН	0 C	Std.	× 10 ³	× 10 ³
0	0,138		0	0,138	7,0	30^{0}	24	000	000
1 2 3 4 5 6	0,138		0,2 0,4 0,8 1,6 3,2 6,4	0,138	7,0	300	24	017 033 071 120 241 487	005 011 021 023 050 094
1a 2a 3a 4a 5a 6a	0,138		0,2 0,4 0,8 1,6 3,2 6,4	0	7,0	30°	24	002 006 011 023 055 125	000 003 004 006 019 022

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Ver-		Lösung A (bestrahlt	h: Mischung	Löst	ıng B strahlı)	Lager-	Lager-	Optische Dichte nach 24 Std. bei 30 °		
suchs- Nr.	Zuckerlösung			Glykok	ollösung	tempe-	dauer	00, 30		
	Konzen- tration	Lö- sungs- mittel: Wasser	Strahlen- dosis	Konzen- tration	Lösungs- mittel: Puffer- lösung			400 m _µ	490 mμ	
II	,		Bräu	nung als F	inktion der	Lagertempe	eratur			
	mol/l	1	106 rep	mol/l	pH	0 C	Std.	× 10 ³	× 10 ³	
0	0,138		0	0,138	7,0	55°	24	000	000	
1 2 3 4 5	0,138		1,6	0,138	7,0	50 200 300 370 550	24	030 065 116 152 292	006 010 024 035 073	
1a 2a 3a 4a 5a	0,138		1,6	0	7,0	50 200 300 370 550	24	008 010 023 034 092	004 004 007 010 020	
III			В	räunung al	s Funktion d	les Lager-	рН			
1 2 3 4 5 6	0,138		1,6	0,138	5,29 5,91 6,47 6,98 7,38 8,04	300	24	020 045 085 120 152 168	003 010 018 023 033 035	
1 a 2 a 3 a 4 a 5 a 6 a	0,138		1,6	0	5,29 5,91 6,47 6,98 7,38 8,04	300	24	009 014 017 023 024 035	000 004 003 006 007 010	
XX		Brä	iunung als F	Funktion de	r Temperatu	ir während	der Bestr	ahlung		
1 2 3	0,138		2,0 (9-13°C) (19-23°C) (28-30°C)	0,138	7,0	300	24	183 203 208	034 039 039	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Reaktio	nsgemisc	h: Mischung	g gleicher V	olumina			Optische	e Dichte	
Ver- suchs- Nr.	Lösung A (bestrahlt)			Lösu (unbes	ng B trahlt)	Lager-	nach 24 Std. Lager- bei 30°			
	Zuckerl	ösung		Glykoko	llösung	tempe- ratur	dauer			
	Konzen- tration	Lö- sungs- mittel: Wasser	Strahlen- dosis	Konzen- tration	Lösungs- mittel: Puffer- lösung			400 mμι	490 m	
		b) <i>U</i>	ersuche m	iit Saccha	irose, Fru	ctose, Gl	lucose			
X			Brä	iunung als F	unktion de	r Strahlend	osis			
	mol/l		106 rep	mol/l	рН	• ° C	Std.	× 10 ³	× 10 ³	
Saccharose	0,138		0,2 0,4 0,8 1,6 3,2 6,4	0,138	7,0	300	24	018 041 096 168 335 600	002 011 018 026 058 113	
	0,138		0,2 0,4 0,8 1,6 3,2 6,4	0	7,0	300	24	007 009 032 044 118 210	003 006 012 009 032 046	
Fructose	$0,138 \\ 0,138$		1,6 1,6	0,138	7,0 7,0	$\frac{30^{0}}{30^{0}}$	24 24	103 035	022 006	
Glucose	0,138 0,138		1,6 1,6	0,138 0	7,0 7,0	30° 30°	24 24	106 031	022 004	
ΧI			Bräuni	ing als Funk	tion der Zu	ckerkonze	ntration			
	0/0 G/V	1								
Saccharose	1 5 10 20 40 60 80		2,0	0,138	7,0	300	24	150 205 233 260 299 443 518	027 038 045 046 056 084 099	

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 2·106 rep Lösung B: Glykokollösung, 0,138 m; + Inhibitor

Inhibitor		Lager- tempe-	Lager-	Optische Dichte	
Art	Menge	ratur	dauer	400 mµ	490 m
	Äquivalente	0 C	Std.	× 10 ³	× 10 ³
- (Blindversuch)		300		485	068
Natriumborhydrid	ca. 0,5	300	5	037	017
Natriumbisulfit	0,25 0,5 1,0	30°	?	128 116 083	007 008 001
Formaldehyd (in 40 % iger Lösung)	2,5 . 5 10	30°	?	500 404 303	053 041 025
Cystein	0,25 0,5 1,0	300	?	410 301 243	059 041 028
— (Blindversuch)	_	300	25	428	077
Natriumbisulfit	0,1 0,5 1,0	300	25	095 072 055	007 007 008
Formaldehyd (in 40 % iger Lösung)	0,1 0,5 1,0	300	25	551 579 520	083 070 057
Cystein	0,1 0,5 1,0	300	25	309 166 167	041 017 020
Dimedon	0,5	30°	25	1182	185

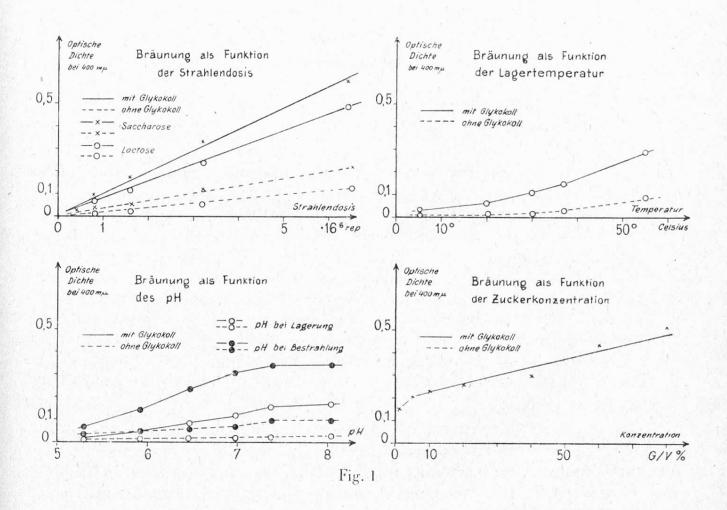
Inhibitor-Aquivalent: relativ zur Zuckerkonzentration: 1 Äq = 0,138 mol/l Lösung A oder B.

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.



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 × 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 mμ ist grob proportional der Dichte bei 490 mμ, 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. $Hodge^{-1}$). 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 Lösung A (bestrahlt) + Lösung B (unbestrahlt)					"Aldosen"		Optische Dichte	
					in in Lösung A Mischung			
Zuckerlösung 0,138 m			Glykok	ollösung	unmittel-	nach		
Zucker	Lösungs- mittel: Wasser	Strahlen- dosis	Konzen- tration	Lösungs- mittel: Puffer- lösung	bar nach Be- strahlung	24 Std. bei 30°C u. 48 Std. bei 5°C	400 m μ	490 m _f
		10 ⁶ rep	mol/l	рН	Millimol Aldose pro Mol bestrahlten Zuckers		× 10 ³	× 10 ³
Saccharose		0 0,4 0,8 1,6 3,2 6,4			(6,2) 27,5 48,2 74,6 124,6 168,8			
Fructose		0 1,6		-	(8,7) 65,2			
Saccharose		0,4 0,8 1,6 3,2 6,4	0	7,0		21,0 39,1 56,5	009 032 044 118 210	006 012 009 032 046
		0,4 0,8 1,6 3,2 6,4	0,138	7,0		32,6 47.8 81,2 121,7 208,0	041 096 168 335 600	011 018 026 058 113
Fructose		1,6	0	7,0	. 17 18 18	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, sowenig 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 Irra	adiatione	Post Irradiationem		
Draunungstypus	manifest	latent	manifest	latent	
I. Bräunung i	in Gegenwart vo	on Sauerstoff			
1. Selbstbräunung von Zuckern					
A. in festem Zustand	beobachtet	_	beobachtet	_	
B. in gelöstem Zustand	(s. V. Mitt.)		(s. V. Mitt.)		
a) reine Zuckerlösung		beobachtet			
b) in Gegenwart gelöster anorganischer oder orga- nischer Substanzen	beobachtet	_			
2. Bräunung von Zuckern mit organischen Verbindungen, insbesondere Aminosäuren					
α) Zucker allein bestrahlt		-	beobachtet		
β) Zucker in Gegenwart or- ganischer Substanzen be- strahlt	beobachtet				
II. Bräunung u	nter Ausschluss	von Sauerstoff			
n	icht untersuc	cht			

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 Verschiebung. (Beispiel: Eine mit 2·10⁶ 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:

1. Intensität der Bräunung	Strahlenbräunung	Hitzebräunung
= f (pH) = f (Temperatur)	+ +	+ +
= f (Konzentration) = f (Energiemenge)	+ +	+ +
2. Parallel zur Bräunung treten auf		
reduzierende Substanzen Reduktone Fluoreszenz Caramelgeschmack CO ₂	+ *) + *) + + + + 2) *)	+ + + + + + + +
3. Parallel zur Bräunung-verschwindet TBA-Reaktion	(+)	0
4. Inhibitoren der Bräunung NaBH4 — SH (Cystein) HSO3' 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

Aminosäuren + reduz. Zucker Aminosäuren + Saccharose Aminosäuren + Polyalkohole + + + + -+ -

Strahlenbräunung Hitzebräunung

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 1)), 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 saccarose 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

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