

**EUR 4617 d**

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

**MEßBARE VERÄNDERUNGEN  
IN BESTRAHLTEN LEBENSMITTELN**

**Anwendung chromatographischer, elektrophoretischer und  
spektralphotometrischer Methoden zur Untersuchung von Aromastoffen,  
Aminosäuren, Fettsäuren, Naturfarbstoffen und Enzymen**

von

**F. DRAWERT (\*), R. EMBERGER (\*\*), N. WESTPHAL (\*\*),  
K. ROLLE (\*\*), und R. TRESSL (\*\*)**

1971



Bericht abgefaßt vom

(\*\*) Institut für Lebensmittelchemie der Universität Karlsruhe - Deutschland  
und vom

(\*) Institut für Chemisch-technische Analyse und chemische Lebensmitteltechnologie  
der Technischen Universität München, Freising-Weihenstephan - Deutschland

Euratom-Vertrag Nr. 0-32-67-4 PSTD

## HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 4,40

FF 6,65

FB 60,—

Lit. 750

Fl. 4,30

verkauft.

**Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.**

Gedruckt von Guyot, s.a.  
Brüssel, Juni 1971

## EUR 4617 d

MEBBARE VERÄNDERUNGEN IN BESTRAHLTEN LEBENSMITTELN - Anwendung chromatographischer, elektrophoretischer und spektralphotometrischer Methoden zur Untersuchung von Aromastoffen, Aminosäuren, Fettsäuren, Naturfarbstoffen und Enzymen von F. DRAWERT (\*), R. EMBERGER (\*\*), N. WESTPHAL (\*\*), K. ROLLE (\*\*), und R. TRESSL (\*\*)  
Kommission der Europäischen Gemeinschaften

Bericht, abgefaßt vom (\*\*) Institut für Lebensmittelchemie der Universität Karlsruhe (Deutschland) und vom (\*) Institut für Chemisch-technische Analyse und chemische Lebensmitteltechnologie der Technischen Universität München, Freising-Weihenstephan (Deutschland)  
Euratom-Vertrag Nr. 032-67-4 PSTD  
Luxemburg, Juni 1971 - 44 Seiten - 24 Abb. - BF 60,—

Bestrahlung mit 200 Krad bewirkt bei Früchten (Äpfeln und Bananen) eine Hemmung der Bildung von Aromastoffen bzw. deren Abbau, eine gravierende Änderung von Reifungsverläufen, eine Erhöhung der Konzentration freier

## EUR 4617 d

MEASURABLE CHANGES IN IRRADIATED FOODSTUFFS - Use of chromatographic, electrophoretic and spectro-photometric methods for the analysis of aromatics, fatty acids, natural dyes and enzymes by F. DRAWERT (\*), R. EMBERGER (\*\*), N. WESTPHAL (\*\*), K. ROLLE (\*\*), and R. TRESSL (\*\*)

Commission of the European Communities  
Report prepared by the (\*\*) Institut für Lebensmittelchemie of the Karlsruhe University (W. Germany) and the (\*) Institut für Chemisch-technische Analyse und chemische Lebensmitteltechnologie, Munich Technical University, Freising-Weihenstephan (W. Germany)  
Euratom Contract No. 032-67-4 PSTD  
Luxembourg, June 1971 - 44 Pages - 24 Figures - B.Fr. 60.—

The irradiation of fruits (apples and bananas) with a dosis of 200 Krad causes an inhibition in the formation of aroma-substances, respectively their degradation, grave changes of ripening-processes, an increase in the concentration of free amino-acids and, finally, a change in the protein-composition, resp. enzyme activities.

## EUR 4617 d

MEASURABLE CHANGES IN IRRADIATED FOODSTUFFS - Use of chromatographic, electrophoretic and spectro-photometric methods for the analysis of aromatics, fatty acids, natural dyes and enzymes by F. DRAWERT (\*), R. EMBERGER (\*\*), N. WESTPHAL (\*\*), K. ROLLE (\*\*), and R. TRESSL (\*\*)

Commission of the European Communities  
Report prepared by the (\*\*) Institut für Lebensmittelchemie of the Karlsruhe University (W. Germany) and the (\*) Institut für Chemisch-technische Analyse und chemische Lebensmitteltechnologie, Munich Technical University, Freising-Weihenstephan (W. Germany)  
Euratom Contract No. 032-67-4 PSTD  
Luxembourg, June 1971 - 44 Pages - 24 Figures - B.Fr. 60.—

The irradiation of fruits (apples and bananas) with a dosis of 200 Krad causes an inhibition in the formation of aroma-substances, respectively their degradation, grave changes of ripening-processes, an increase in the concentration of free amino-acids and, finally, a change in the protein-composition, resp. enzyme activities.

## EUR 4617 d

MEASURABLE CHANGES IN IRRADIATED FOODSTUFFS - Use of chromatographic, electrophoretic and spectro-photometric methods for the analysis of aromatics, fatty acids, natural dyes and enzymes by F. DRAWERT (\*), R. EMBERGER (\*\*), N. WESTPHAL (\*\*), K. ROLLE (\*\*), and R. TRESSL (\*\*)

Commission of the European Communities  
Report prepared by the (\*\*) Institut für Lebensmittelchemie of the Karlsruhe University (W. Germany) and the (\*) Institut für Chemisch-technische Analyse und chemische Lebensmitteltechnologie, Munich Technical University, Freising-Weihenstephan (W. Germany)  
Euratom Contract No. 032-67-4 PSTD  
Luxembourg, June 1971 - 44 Pages - 24 Figures - B.Fr. 60.—

The irradiation of fruits (apples and bananas) with a dosis of 200 Krad causes an inhibition in the formation of aroma-substances, respectively their degradation, grave changes of ripening-processes, an increase in the concentration of free amino-acids and, finally, a change in the protein-composition, resp. enzyme activities.

Aminosäuren sowie eine Änderung der Proteinzusammensetzung bzw. der Aktivitäten von Enzymen.

Bei Rindfleisch bewirkt Bestrahlung (1 000 bzw. 5 000 Krad) einen Abbau von Oxihämoglobin und Oximyoglobin sowie eine Veränderung von Lipiden und Fettsäuren.

Bei Trockeneipulver werden durch Bestrahlung (500 bzw. 1 000 Krad) Lutein dosisabhängig abgebaut und Lipide bzw. Fettsäuren verändert. Methoden: Gaschromatographie, Spektralphotometrie, Disk-Elektrophorese, Enzymaktivitätsbestimmung, Aminosäurenanalyse. Die angegebenen Veränderungen sind zum Nachweis einer erfolgten Bestrahlung geeignet.

---

Irradiation of beef-meat with 1 000 resp. 5 000 Krad causes the degradation of oxyhaemoglobine and oxymyoglobine and also the modification of lipids and fatty acids.

In dried egg-powder lutein is degraded by irradiation (with 500 resp. 1 000 Krad), depending on the dosis. There are also modifications of lipids and fatty acids. Methods used: Gas-chromatography, spectro-photometry, disc-electrophoresis, determination of enzyme-activity and analysis of amino acids. The mentioned variations of substances are suited for proof of an irradiation, which has taken place.

---

Irradiation of beef-meat with 1 000 resp. 5 000 Krad causes the degradation of oxyhaemoglobine and oxymyoglobine and also the modification of lipids and fatty acids.

In dried egg-powder lutein is degraded by irradiation (with 500 resp. 1 000 Krad), depending on the dosis. There are also modifications of lipids and fatty acids. Methods used: Gas-chromatography, spectro-photometry, disc-electrophoresis, determination of enzyme-activity and analysis of amino acids. The mentioned variations of substances are suited for proof of an irradiation which has taken place.

---

Irradiation of beef-meat with 1 000 resp. 5 000 Krad causes the degradation of oxyhaemoglobine and oxymyoglobine and also the modification of lipids and fatty acids.

In dried egg-powder lutein is degraded by irradiation (with 500 resp. 1 000 Krad), depending on the dosis. There are also modifications of lipids and fatty acids. Methods used: Gas-chromatography, spectro-photometry, disc-electrophoresis, determination of enzyme-activity and analysis of amino acids. The mentioned variations of substances are suited for proof of an irradiation, which has taken place.

**EUR 4617 d**

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

**MEßBARE VERÄNDERUNGEN  
IN BESTRAHLTEN LEBENSMITTELN**

**Anwendung chromatographischer, elektrophoretischer und  
spektralphotometrischer Methoden zur Untersuchung von Aromastoffen,  
Aminosäuren, Fettsäuren, Naturfarbstoffen und Enzymen**

von

F. DRAWERT (\*), R. EMBERGER (\*\*), N. WESTPHAL (\*\*),  
K. ROLLE (\*\*), und R. TRESSL (\*\*)

1971



Bericht abgefaßt vom

(\*\*) Institut für Lebensmittelchemie der Universität Karlsruhe - Deutschland  
und vom

(\*) Institut für Chemisch-technische Analyse und chemische Lebensmitteltechnologie  
der Technischen Universität München, Freising-Weihenstephan - Deutschland

Euratom-Vertrag Nr. 0-32-67-4 PSTD

## ZUSAMMENFASSUNG

Bestrahlung mit 200 Krad bewirkt bei Früchten (Äpfeln und Bananen) eine Hemmung der Bildung von Aromastoffen bzw. deren Abbau, eine gravierende Änderung von Reifungsverläufen, eine Erhöhung der Konzentration freier Aminosäuren sowie eine Änderung der Proteinzusammensetzung bzw. der Aktivitäten von Enzymen.

Bei Rindfleisch bewirkt Bestrahlung (1 000 bzw. 5 000 Krad) einen Abbau von Oxihämoglobin und Oximyoglobin sowie eine Veränderung von Lipiden und Fettsäuren.

Bei Trockeneipulver werden durch Bestrahlung (500 bzw. 1 000 Krad) Lutein dosisabhängig abgebaut und Lipide bzw. Fettsäuren verändert. Methoden: Gaschromatographie, Spektralphotometrie, Disk-Elektrophorese, Enzymaktivitätsbestimmung, Aminosäureanalyse. Die angegebenen Veränderungen sind zum Nachweis einer erfolgten Bestrahlung geeignet.

## SCHLAGWÖRTER

PRESERVATION	ALDOLASE
IRRADIATION	PEPTIDE HYDROLASES
GAMMA RADIATION	DEHYDROGENASES
RADIATION EFFECTS	ESTERS
RADIOLYSIS	DISC ELECTROPHORESIS
APPLES	GLUTAMIC ACID
BANANAS	ASPARTIC ACID
RADIATION DOSES	HISTIDINE
FLAVOUR	ALANINE
GAS CHROMATOGRAPHY	VALINE
ELECTROPHORESIS	MEAT
SPECTROPHOTOMETRY	MYOGLOBIN
MEASURING METHODS	HEMOGLOBIN
CATALASE	FATTY ACIDS
OXIDASES	ALDEHYDES
ESTERASES	HEXYL RADICALS
ENZYMATIC ACTIVATION	LIPIDS
SPECTROPHOTOMETRY	EGGS
TRANSAMINASES	LINOLIC ACID

## INHALTVERZEICHNIS

1 — EINLEITUNG . . . . .	7
2 — MATERIAL UND METHODEN . . . . .	7
2.1 — Früchte . . . . .	7
2.2 — Fleisch und Trockeneipulver . . . . .	7
2.3 — Methoden . . . . .	8
3 — ERGEBNISSE UND DISKUSSION . . . . .	12
3.1 — Das Verhalten von reifen Äpfeln nach Bestrahlung mit 200 Krad . . . . .	12
3.2 — Vergleich von bestrahlten und unbestrahlten Bananen . . . . .	22
3.3 — Vergleich von bestrahltem und nichtbestrahltem Rindfleisch . . . . .	35
3.4 — Vergleich von bestrahltem und unbestrahltem Trockeneipulver . . . . .	36
3.5 — Lipide (Fettsäuren) in bestrahltem bzw. nichtbestrahltem Rindfleisch und Trockeneipulver . . . . .	36
4 — ZUSAMMENFASSUNG . . . . .	41
5 — LITERATURVERZEICHNIS . . . . .	42

## PROBABILITY DISTRIBUTION

The probability distribution of a discrete random variable  $X$  is a list of all possible values of  $X$  and the corresponding probabilities. If  $x_1, x_2, \dots, x_n$  are the possible values of  $X$ , then the probability distribution is given by the following table:

Value of $X$	Probability
$x_1$	$P(X = x_1)$
$x_2$	$P(X = x_2)$
$\vdots$	$\vdots$
$x_n$	$P(X = x_n)$

The sum of all probabilities in a probability distribution must be equal to 1. That is,  $P(X = x_1) + P(X = x_2) + \dots + P(X = x_n) = 1$ .

Example: Let  $X$  be the number of heads in two tosses of a fair coin. The possible values of  $X$  are 0, 1, and 2. The probability distribution of  $X$  is given by the following table:

Value of $X$	Probability
0	$\frac{1}{4}$
1	$\frac{2}{4}$
2	$\frac{1}{4}$

## VORWORT

Der vorliegende Bericht von Prof. Dr. DRAWERT u.a. stellt einen wertvollen Beitrag in der Reihe der Veröffentlichungen dar, die auf Verträgen der Kommission mit sachverständigen Laboratorien zur Untersuchung der meßbaren Veränderungen in bestrahlten Lebensmitteln basieren. Zweck dieser Forschungsverträge ist es, praktische Verfahren zum Nachweis der Bestrahlung von Lebensmitteln zu entwickeln.

Es erscheint kaum nötig, hier darauf hinzuweisen, wie schwierig — sofern überhaupt möglich — es oft ist, bei Lebensmitteln spezifische Veränderungen infolge von Bestrahlungen festzustellen; selbst mit äußerst verfeinerten Analyse- und Meßverfahren lassen sich häufig weder quantitative noch qualitative Veränderungen nachweisen. An sich kann diese Schwierigkeit ein durchaus positiver Faktor sein, nämlich soweit es sich um die „wholesomeness“ der bestrahlten Lebensmittel handelt.

Nach der Veröffentlichung der Forschungen von Dr. Deschreider (EUR 4417 f) über die Veränderungen von bestrahltem Mehl und von Dr. Radola (EUR 4618 e) über den Nachweis von bestrahltem Fleisch bezieht sich der vorliegende Bericht auf Untersuchungen über die Veränderungen von bestrahltem Obst (Äpfel, Bananen, Erdbeeren), Rindfleisch und Trockeneipulver.

Die einzelnen Forschungsberichte betreffen nicht nur verschiedene Lebensmittel, sondern auch unterschiedliche Verfahren. Die Untersuchungen von Dr. Drawert u.a. mittels Gaschromatographie, Elektrophorese und Spektralphotometrie insbesondere an Aromastoffen, Aminosäuren, Fettsäuren, Enzymen usw. haben zum Nachweis meßbarer Veränderungen geführt und bieten somit Ansatzpunkte für den Nachweis von Bestrahlungen in den untersuchten Lebensmitteln. Hierzu sind sehr grundlegende Untersuchungen erforderlich gewesen und die Autoren sind daher zu den erzielten Ergebnissen zu beglückwünschen. Die Veröffentlichung dieser Ergebnisse bedeutet noch nicht das Ende der Untersuchungen, wohl aber daß ein wichtiger Schritt in Richtung auf das angestrebte Ziel getan wurde.

Dr. P. RECHT



# MEBBARE VERÄNDERUNGEN IN BESTRAHLTEN LEBENSMITTELN (\*)

## 1 — EINLEITUNG

Im Rahmen eines Euratom-Forschungsprogrammes (Kontrakt Nr. 032-67-4-PSTD) wurden mögliche Veränderungen der physikalisch-chemischen oder biologischen Beschaffenheit bestrahlter Lebensmittel untersucht.

Für die Verfahren der *spezifischen Kolorimetrie* (im Zusammenhang mit: Aminosäuren-Analyse Bestimmung von Enzym-Aktivitäten, Disk-Elektrophorese, Spektralphotometrie) und der *Chromatographie in der Gasphase* (Gaschromatographie) sind als Orientierungs-Nahrungsmittel *Obst* und *Gemüse*, als andere Nahrungsmittel *Fleisch* und *Fisch* vorgesehen. Für Obst werden als Dosis I 200 Krad und als Dosis II 500 Krad empfohlen. Die Auswirkung der Bestrahlung ist mit einer entsprechenden O-Serie zu vergleichen.

Untersucht wurden als Orientierungs-Nahrungsmittel *Äpfel*, *Bananen*, *Erdbeeren* und als Hauptnahrungsmittel *Fleisch* und *Trockeneipulver*.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf einem gesicherten Nachweis der Bestrahlung.

## 2 — MATERIAL UND METHODEN

### 2.1 — Früchte

2.1.1 — *Äpfel* der Sorte Jonathan wurden sofort nach der Ernte bei + 5 °C gelagert. Nach zwei Monaten wurde ein Teil der inzwischen *gereiften* Äpfel mit 200 bzw. 500 Krad bestrahlt und anschließend bei 15 °C gelagert. Die unbestrahlten Früchte hatten die gleichen Lagerbedingungen.

2.1.2 — *Bananen* wurden von der Staude abgetrennt und ein Teil gleich in *grünem* Zustand mit 200 Krad bestrahlt. Die anschließende Lagerung erfolgte bei 15 °C wie oben.

2.1.3 — *Erdbeeren* wurden reif geerntet, ein Teil sogleich mit 200 Krad bestrahlt und bei 15 °C gelagert; gleiche Lagerbedingungen der unbestrahlten Früchte.

### 2.2 — Fleisch und Trockeneipulver

2.2.1 — *Frisches Rindfleisch* wurde in etwa 1 cm dicke Scheiben geschnitten und in Plastikbeutel verpackt. Davon wurde eine Probe mit 1 000 und eine mit 5 000 Krad bestrahlt. Eine Probe blieb unbehandelt.

2.2.2 — *Trockeneipulver* wurde in Plastikbeutel verpackt und mit 500 bzw. 1 000 Krad bestrahlt und im Vergleich mit einer unbehandelten Probe untersucht.

(\*) Manuskript erhalten am 1. Dezember 1970.

Die Arbeiten wurden durch die Kommission der Europäischen Gemeinschaften und durch das Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit, Bonn/Bad Godesberg, gefördert.

## 2.3 — Methoden

2.3.1 — Die *Bestrahlung* der verschiedenen Lebensmittel erfolgte am Institut für Strahlentechnologie der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe, mit einem Varian Linear-Beschleuniger.

### 2.3.2 — *CO<sub>2</sub>-Bestimmung*

1 200 g Äpfel werden so ausgesucht, daß für eine Sorte jeweils gleich viele Früchte zusammen dieses Gewicht ergeben, damit sich die Gesamtoberfläche kaum ändert. Man gibt die Früchte in einen Exsikkator, der sich in einem Klimaschrank bei 17 °C befindet und leitet aus einer Preßluftflasche einen konstanten Luftstrom von 200 ml/min hindurch. Zwischen Preßluftflasche und Exsikkator wird eine Waschflasche mit Ba(OH)<sub>2</sub> zwischengeschaltet, um das in der Luft enthaltene CO<sub>2</sub> abzuscheiden. Zur Einstellung konstanter Gleichgewichtsverhältnisse läßt man die Luft ca. 1 Std. durch die Versuchsanordnung strömen; anschließend verbindet man den Ausgang des Exsikkators mit einer Waschflasche, die 40 ml ca. 0,25 n-Ba(OH)<sub>2</sub> enthält. Das im Verlauf von 2 Stdn. in der Waschflasche ausgefällte BaCO<sub>3</sub> wird bestimmt. Der Niederschlag wird rasch abfiltriert und das Filter mit ausgekochtem Wasser (CO<sub>2</sub>-frei) gut nachgewaschen. Der Rückstand wird mit dem Filter in einen Erlenmeyerkolben gebracht und mit einem Überschuß an 1 n-HCl versetzt. Das freigesetzte CO<sub>2</sub> wird durch Kochen vollständig ausgetrieben. Nach dem Abkühlen wird die nicht verbrauchte Säure mit 0,1 n-NaOH gegen Methylorange zurücktitriert.

### 2.3.3 — *Gaschromatographie*

#### Aromastoffe

Universal-Gaschromatograph der Firma Siemens (1, 2).

Detektor : Flammenionisationsdetektor (FID) (3); Zugspannung 200 V; Brenngas 20-25 ml H<sub>2</sub>/min; Luft 600-800 ml/min.

Trennsäule : 3,60 m Edelstahlrohr von 8 mm Außen- und 6 mm Innendurchmesser, U-förmig; gefüllt mit 20 Gew.-%. Polyäthylenglykol 1500 auf Chromosorb W (60/80 mesh); 90 °C; 100 ml H<sub>2</sub>/min.

#### Fettsäurenmethylester

Modell L 400 der Fa. Siemens. Säule : 5 % Apiezon M auf Aeropack 30, 80/100 mesh, 3 m lang, 2 mm innerer Durchmesser; Temperatur : a) 5 min isotherm 100 °C, anschließend Temperaturprogramm 4,2 °C pro min bis 200 °C; b) isotherm 175 °C. Trägergas : 20 ml N<sub>2</sub>/min.

Universal-Gaschromatograph Siemens. Säule : 10 % LAC-2-446 auf Chromosorb WAW, 60/80 mesh, 2 m lang, 4 mm innerer Durchmesser; Temperatur : Isotherm 170 °C Trägergas : 600 ml H<sub>2</sub>/min.

Weitere Methoden vgl. (4, 5, 6).

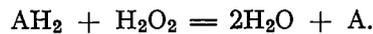
### 2.3.4 — *Freie Aminosäuren*

Halbautomatisch arbeitendes Gerät der Firma Bender & Hobein, München nach dem Prinzip von SPACKMAN und MOORE (7) in der Variation von HANNIG (8).

### 2.3.5 — *Bestimmung von Enzymaktivitäten*

a) *Peroxidase (PO)* : In Anlehnung an LÜCK (9), AURAND und Mitarb. (10) und KIERMEIER und KAYSER (11).

Prinzip : PO katalysiert die Reaktion :



Als Wasserstoff-Donator dient p-Phenylendiamin, das durch  $H_2O_2$  und PO zu einer farbigen Molekularverbindung oxidiert wird, deren Extinktion bei 485 nm gemessen wird.

b) *Esterase* :

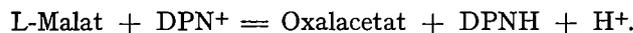
Prinzip : Indophenylacetat wird bei pH 8,0 gespalten und die Extinktion des Indophenolations bei 620 nm gemessen (12).

c) *Polyphenoloxidase (PPO)* :

Prinzip : Brenzcatechin wird in Gegenwart von Prolin, Luftsauerstoff und PPO bei pH 6,5 zu einem rotviolettten Farbstoff umgesetzt, dessen Extinktion bei 525 nm gemessen wird (13).

d) *Malatdehydrogenase (MDH)* :

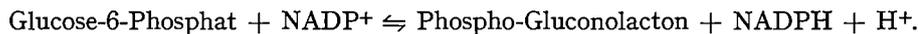
Prinzip : MDH katalysiert die Reaktion :



Das Gleichgewicht der Reaktion liegt im neutralen pH-Bereich weitgehend auf der linken Seite der Reaktionsgleichung. Man nimmt deshalb Oxalacetat als Substrat und mißt die Extinktionsabnahme bei 366 nm (14, 15).

e) *Bestimmung der Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase (G-6-PDH)* :

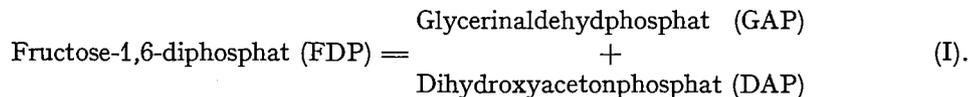
Prinzip (16-21) : Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase katalysiert die Reaktion :



Das entstehende 6-Phosphogluconolacton hydrolysiert meist schon spontan zu Gluconsäure-6-Phosphat. In die Reaktion geht 1 Mol NADP ein und Maß für die Enzymaktivität ist die Bildung des NADPH. Meßgröße ist die Extinktionszunahme bei 366 nm.

f) *Bestimmung von Aldolase* :

Prinzip : Fructose-1,6-diphosphat-Aldolase katalysiert die Reaktion :

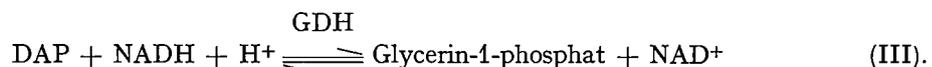


Zur Bestimmung der Enzymaktivität kommen mehrere Methoden in Frage : Hydrolyse der entstehenden Triosephosphate und Bestimmung des freiwerdenden Phosphats (23, 24); Abfangen der entstehenden Triosephosphate mit Hydrazin und kolorimetrische Bestimmung der freien Triosen mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin (25-28); Aktivitätsmessung im zusammengesetzten optischen Test (29-32).

Die Methoden haben sich alle zur Aktivitätsmessung von Aldolase tierischer und pflanzlicher Herkunft bewährt. Wir messen die Aktivität der Aldolase im zusammengesetzten optischen Test (32-36), da hierbei der zeitliche Verlauf der Reaktion verfolgt werden kann. Man mißt die pro Zeiteinheit aus Fructose-1,6-diphosphat entstehenden Triosephosphate DAP und GAP. Diese befinden sich im Gleichgewicht, dessen Einstellung durch Triosephosphat-Isomerase (TIM) katalysiert wird :



Das Gleichgewicht liegt zu über 90 % auf der linken Seite. In der anschließenden vollständig ablaufenden Indikator-Reaktion wird DAP mit Glycerin-1-phosphat-Dehydrogenase (GDH) und NADH zu Glycerin-1-phosphat hydriert.



Bei Überschuß an TIM und GDH ist Reaktion (I) geschwindigkeitsbestimmend. Pro Mol Fructose-1,6-diphosphat werden 2 Mol NADH verbraucht. Meßgröße ist die Extinktionsabnahme bei 366 nm.

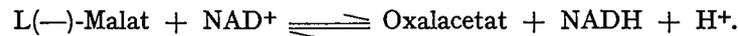
g) *Bestimmung von Katalase (37-41) :*

Prinzip : Katalase kann folgende Reaktionen katalysieren :



h) *Bestimmung der Malatdehydrogenase :*

Prinzip : Malatdehydrogenase (MDH) katalysiert die Reaktion :



Das Gleichgewicht der Reaktion liegt bei pH-Werten um 7,0 weit auf der linken Seite (42, 43). Man bestimmt die MDH-Aktivität deshalb mit Oxalacetat als Substrat und NADH als Coenzym (44). Meßgröße ist die Abnahme der NADH-Extinktion bis 366 nm. Da wäßrige Lösungen von Oxalacetat sehr instabil sind, dürfen nur unmittelbar vor der Bestimmung hergestellte Lösungen verwendet werden.

i) *Bestimmung von Pektinesterase (PE) :*

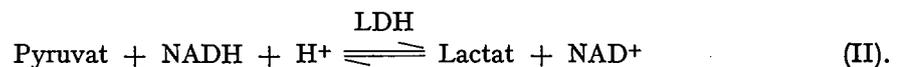
Prinzip : Pektinmethylesterase katalysiert die Abspaltung von Methanol aus den Methyl-estern der Polygalacturonsäuren (45). Zur Bestimmung der Pektinesterase bieten sich vorwiegend zwei Möglichkeiten an (46). Man kann einmal das abgespaltene Methanol messen, zum anderen die Zunahme an freien Carboxylgruppen bei einem konstanten pH-Wert titrimetrisch verfolgen (47). Die zweite Methode ist die heute gebräuchlichste. Wir messen die PE-Aktivität nach der leicht abgewandelten Methode von HULTIN und LEVINE (48).

k) *Bestimmung der Glutamat-Pyruvat-Transaminase :*

Prinzip : Glutamat-Pyruvat-Transaminase (GPT) katalysiert die Reaktion :



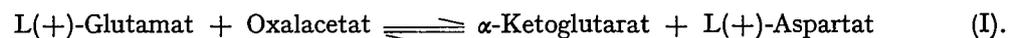
Wir verwendeten zur Messung der GPT-Aktivität den optischen Test, d.h. die enzymatische Bestimmung des Pyruvats in der von rechts nach links ablaufenden Reaktion. Der entscheidende Vorteil dieser Methode ist, daß sie die direkte Verfolgung der Reaktion ermöglicht. Das entstehende Pyruvat wird dabei in einer gekoppelten, durch Lactatdehydrogenase (LDH) katalysierten Indikatorreaktion bestimmt :



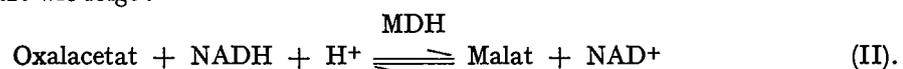
Der NADH-Verbrauch ist proportional der gebildeten Menge an Pyruvat. Meßgröße ist die Abnahme der NADH-Extinktion bei 366 nm (49, 50).

l) *Bestimmung der Glutamat-Oxalacetat-Transaminase :*

Prinzip : Glutamat-Oxalacetat-Transaminase (GOT) katalysiert die Reaktion :



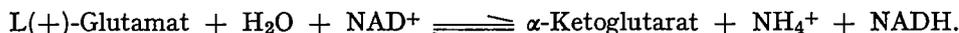
Wir messen die GOT-Aktivität durch enzymatische Bestimmung des Oxalacetats in einer gekoppelten Indikatorreaktion (50, 51). Indikatorenzym ist Malatdehydrogenase (MDH), Oxalacetat wird umgesetzt wie folgt :



Der NADH-Verbrauch ist proportional der gebildeten Menge Oxalacetat. Meßgröße ist die Abnahme der NADH-Extinktion bei 366 nm. Die folgende Vorschrift entspricht im wesentlichen der von KARMEN (51) und BERGMAYER (50) und wird vielfach zur GOT-Aktivitätsbestimmung in tierischen Präparationen und menschlichem Serum angewendet (50, 51, 52).

m) *Bestimmung der Glutamatdehydrogenase :*

Prinzip : Glutamatdehydrogenase (GIDH) katalysiert die Reaktion :



GIDH aus Mikroorganismen, höheren Pflanzen und Warmblütergeweben wurde hinreichend untersucht (53, 54, 55). Nach (54) benötigt man zur Messung der GIDH-Aktivität mit  $\alpha$ -Ketoglutarat als Substrat einen sehr großen Überschuß an  $\text{NH}_4^+$ -Ionen, um die Reaktion vollständig von rechts nach links ablaufen zu lassen. Eine Sättigung des Enzyms mit  $\text{NH}_4^+$  ist infolge der geringen Affinität und damit maximalen Geschwindigkeit nur schwer zu erreichen. Das Konzentrationsoptimum für NADH ist ferner nur sehr schmal, geringer Überschuß kann die Reaktion bereits hemmen.

In Anlehnung an (54) wurde deshalb die Messung mit L(+)-Glutamat als Substrat und NAD als Coenzym durchgeführt, obwohl die Reaktion in dieser Richtung ungefähr 10 mal langsamer abläuft (53, 54). Meßgröße ist die Zunahme der NADH-Extinktion bei 366 nm.

### 2.3.6 — *Aufarbeitung der Früchte*

a) *Zur gaschromatographischen Analyse und zur Bestimmung der freien Aminosäuren*

300 g Früchte werden mit 500 ml Methanol unter Sofortinhibierung der fruchteigenen Enzyme (56) 10 min im Starmix homogenisiert.

Anschließend fügt man 250 ml 0,2 m Phosphatpuffer (pH 6,8) hinzu und preßt durch mehrere Lagen Preßtuch ab. Man erhält etwa 950 ml Saft, der zur Extraktion der Aromastoffe bzw. zur Bestimmung der Aminosäuren verwendet wird. Die Extraktion der Aromastoffe erfolgt mit n-Pentan/Methylenchlorid in einer beschriebenen Apparatur (57).

Zur Aminosäurenanalyse wird das Methanol abgedampft und die verbleibende Lösung mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt.

b) *Zur Bestimmung von Enzymaktivitäten*

Hierzu werden die Früchte mit gekühltem Aceton unter den Bedingungen der Proteinfällung homogenisiert. So werden Trockenpulver erhalten, aus denen die Enzymaktivitäten nach Extraktion mit 0,1 m Phosphatpuffer pH 7,5 bestimmt werden.

### 2.3.7 — *Untersuchungen an Fleisch und Trockeneipulver*

a) *Oxihämoglobin und Oximyoglobin in Rindfleisch*

Aufarbeitung und Bestimmung :

Die beiden Blut- bzw. Muskelfarbstoffe geben dem frischen Fleisch seine rote Farbe. Sie bilden sich an der Luft aus Hämoglobin und Myoglobin. Beide Farbstoffe sind leicht in Wasser löslich.

Von ca. 200 g Fleisch wurden mit dem Messer an mehreren Stellen — um einen besseren Durchschnitt zu erhalten — insgesamt 5 g abgeschabt und im Mörser mit 20 ml destilliertem Wasser unter Verreiben mit Seesand extrahiert. Der Extrakt wurde durch Zentrifugieren bei  $12\,000 \times g$  vom Rückstand abgetrennt.

Die gemeinsame Bestimmung der beiden Farbstoffe, die fast gleiche Hauptabsorptionsmaxima (414 bzw. 418 nm) besitzen, erfolgte spektralphotometrisch. Es wurde die Extinktion des wäßrigen Extrakts zwischen 320 und 500 nm gemessen.

### b) Lutein (3,3'-Dihydroxy- $\alpha$ -carotin) in Trockeneipulver

Aufarbeitung und Bestimmung :

Der gelbe Carotinoidfarbstoff des Eidotters wurde mit Äther aus dem Trockeneipulver extrahiert.

Jeweils 300 mg Trockeneipulver wurden in 4 ml peroxidfreiem Äther suspendiert. In der Suspension wurden 0,5 ml destilliertes Wasser zur Quellung des Eipulvers zugegeben, wodurch die Extrahierbarkeit des Farbstoffs verbessert wurde. Nach dem Ausschütteln ist die Ätherphase durch Zentrifugieren abgetrennt und der Ätherextrakt spektralphotometrisch vermessen worden.

Das Lutein besitzt in der ätherischen Lösung Absorptionsmaxima bei 420, 445 und 474 nm.

Alle spektralphotometrischen Messungen wurden in einem PMQ II der Firma Zeiss durchgeführt.

### 2.3.8 — Disk-elektrophoretische Versuchsanordnung

Gerät der Fa. Canal Industrial Corporation, Bethesda, USA. Die Herstellung der Protein- und Gellösungen, die Elektrophorese selbst und die Nachweis- bzw. Färbemethoden für Proteine und Enzyme werden von uns an anderer Stelle publiziert (58, 59).

## 3 — ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 3.1 — Das Verhalten von reifen Äpfeln nach Bestrahlung mit 200 Krad

#### 3.1.1 — Aromastoffe

Aus Abb. 1 geht hervor, daß bei Äpfeln schon kurz nach der Bestrahlung eine erhöhte  $\text{CO}_2$ -Abgabe im Rahmen der klimakterischen Prozesse stattfindet. Der Vergleich zu den nicht-bestrahlten Früchten zeigt, daß bei den bestrahlten Früchten sowohl mehr  $\text{CO}_2$  gebildet wird als auch der Zeitpunkt des Maximums der  $\text{CO}_2$ -Kurve früher liegt. Die erhöhte  $\text{CO}_2$ -Abgabe bleibt während der gesamten Lagerzeit erhalten.

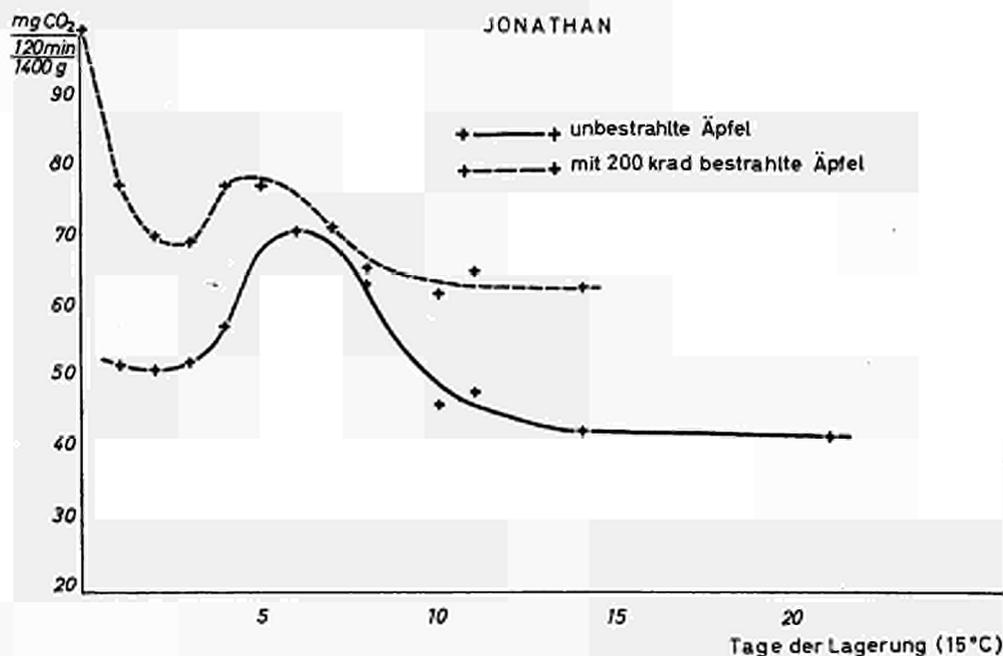


Abb. 1 —  $\text{CO}_2$ -Abgabe von bestrahlten bzw. unbestrahlten Äpfeln der Sorte Jonathan im Verlauf des Klimakteriums.

Die Abb. 2 und 3 zeigen, daß die Äpfel zum Zeitpunkt der Bestrahlung schon ihr volles Aroma ausgebildet hatten. Die klimakterischen  $\text{CO}_2$ -Maxima sind in den beiden Abb. gekennzeichnet, im Falle der unbestrahlten Früchte mit einem durchgezogenen Pfeil, bei den bestrahlten mit einem gestrichelten Pfeil. Als Folge der Bestrahlung zeigt sich ein rascher Abbau von Frucht-estern, die bei dieser Apfelsorte zum Aroma beitragen.

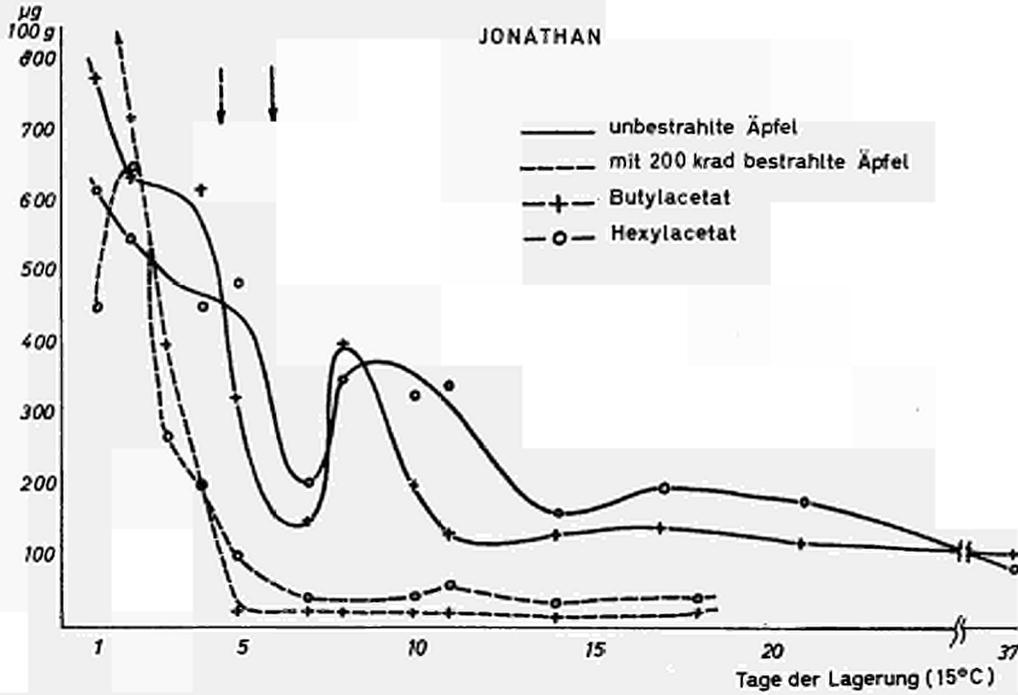


Abb. 2 — Verhalten von Butylacetat und Hexylacetat während des Klimakteriums bei bestrahlten bzw. unbestrahlten Äpfeln der Sorte Jonathan.

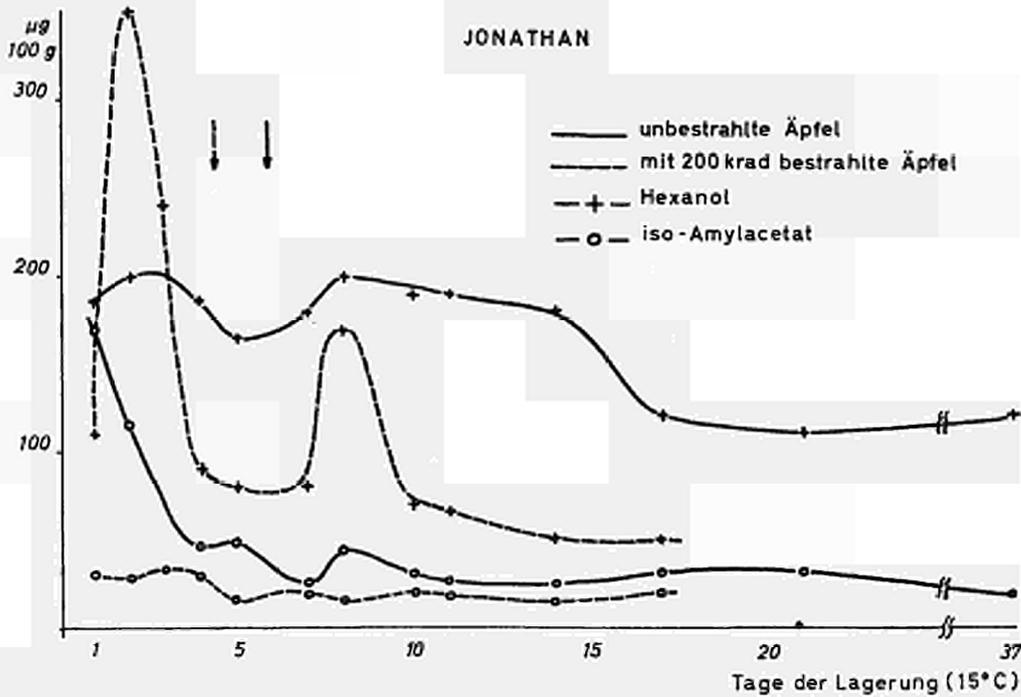


Abb. 3 — Verhalten von Hexanol und iso-Amylacetat während des Klimakteriums bei bestrahlten bzw. unbestrahlten Äpfeln der Sorte Jonathan.

Über die Bestrahlung von Lebensmitteln zum Zwecke der Konservierung liegt schon eine umfangreichere Literatur vor. Über die Auswirkung der Bestrahlung bei Früchten ist u. a. von URROWS (60), ROMANI (64), MAXIE und ABDEL-KADER (62), SOMMER und FORTLAGE (63) und in Fortschrittsberichten der IAEA (64, 65) berichtet worden. Diesen Ausführungen zufolge verhindert Bestrahlung mit 100-300 Krad bei niedrigen Temperaturen (0 °C und darunter) den bekannten raschen Verderb reifer Früchte. Über die Auswirkung der Bestrahlung liegen unterschiedliche Angaben vor. Aus den Übersichtsarbeiten von ROMANI und MAXIE geht hervor, daß Bestrahlung bei Früchten eine erhöhte CO<sub>2</sub>-Abgabe (Klimakterium) und eine verstärkte Bildung von Äthylen zur Folge hat. Die Gehalte an Ascorbinsäure werden nach Bestrahlung vermindert. In der Regel ist die physiologische Auswirkung einer Bestrahlung um so geringer, je größer der Reifegrad ist. Als Folgen einer Bestrahlung wurden bisher im wesentlichen ein veränderter Reifungsverlauf, Texturveränderung, eine Veränderung der Permeabilität von Zellwänden, eine Abnahme der Ascorbinsäure und von Sulfhydrylverbindungen beobachtet. Die Bestrahlungsdosen lagen dabei zwischen 200 und 400 Krad. Höhere Dosen bewirken eine unphysiologische, tiefgreifende Veränderung bei Früchten. Diese Befunde zeigen, daß durch Bestrahlung hauptsächlich das physiologische Verhalten der Früchte beeinflußt wird.

Aus eigener Untersuchungen ist uns bekannt, daß bei Früchten Aromastoffe im wesentlichen erst nach Einsetzen des Klimakteriums gebildet werden und alle übrigen Inhaltsstoffe in den verschiedenen Phasen des Klimakteriums die größten Veränderungen erfahren. Um den Einfluß der Bestrahlungen auf alle diese Veränderungen zu studieren, ist es erforderlich, die zu bestimmenden Inhaltsstoffe *quantitativ* zu erfassen. Hierfür müssen jene zelleigenen Enzyme vor dem Zerstören des pflanzlichen Zellverbandes *inhibiert* werden, die z.B. eine Veränderung in der Zusammensetzung der Aromastoffe bewirken. Werden diese Voraussetzungen erfüllt, dann lassen sich quantitative Ergebnisse erzielen. Um den Einfluß der Bestrahlung auf Früchte eingehender zu studieren, wählten wir *reife Äpfel* aus, die in der nachklimakterischen Phase bestrahlt wurden und *unreife Bananen*, bei denen die Bestrahlung im präklimakterischen Stadium erfolgte.

Aus Abb. 2 und 3 geht hervor, daß Bestrahlung mit 200 Krad einen raschen Abbau der maßgeblichen Aromastoffe Butylacetat, Hexylacetat und iso-Amylacetat bei der Apfelsorte Jonathan hervorruft. Vergleicht man hierzu die Auswirkung der Bestrahlung bei unreifen Bananen (Abb. 11), so stellt man fest, daß im Vergleich zu den nichtbestrahlten Früchten die Aromabildung, beurteilt an den Hauptaromakomponenten n-Butylacetat und iso-Amylacetat, stark unterdrückt wird. *Dies bedeutet, daß eine quantitative gaschromatographische Untersuchung der in Abb. 2, 3 und 11 dargestellten Hauptaromastoffe genügt, um eine mit 200 Krad erfolgte Bestrahlung eindeutig nachzuweisen. Die quantitative gaschromatographische Bestimmung einiger Aromastoffe ist demzufolge bei Früchten eine Indikator- bzw. Nachweismethode für die Bestrahlung.*

### 3.1.2 — Aminosäuren

Bei dem Vergleich der freien Aminosäuren in bestrahlten und unbestrahlten Äpfeln zeigt sich bei einigen Aminosäuren in den bestrahlten Früchten ein deutlicher Anstieg gegenüber der Konzentration der freien Aminosäuren in den nichtbestrahlten Früchten. Besonders deutlich ist dies bei den Aminosäuren Glutaminsäure, Isoleucin, Valin und Alanin, die in Abb. 4 graphisch dargestellt sind.

Am 1. Lagertag, kurz nach der Bestrahlung ist die Glutaminsäure in den bestrahlten wie auch in den unbestrahlten Äpfel zu ca. 5 mg pro 100 g Apfel enthalten. Wie wir schon bei den anderen Apfelsorten festgestellt haben, nimmt die Glutaminsäure als Aminogruppenspender im klimakterischen Atmungsverlauf bei der Lagerung ständig ab. Dies ist aus Abb. 4 für nichtbestrahlte Apfel der Sorte Jonathan deutlich zu erkennen, wo die Glutaminsäure von anfänglich 5 mg bis zum 5. Lagertag auf ca. 2 mg abnimmt und diesen Wert in der weiteren Lagerzeit ziemlich konstant beibehält. Beim bestrahlten Jonathan dagegen steigt der Gehalt an freier Glutaminsäure stark an, fällt nach 5 Lagertagen wieder etwas ab, um dann erneut bis auf 10 mg pro 100 g Äpfel am 12. Lagertag anzusteigen und in den nächsten 4 Tagen wieder auf den Ausgangswert abzufallen. Ebenfalls große Schwankungen sind beim Isoleucin, Alanin und Valin der bestrahlten

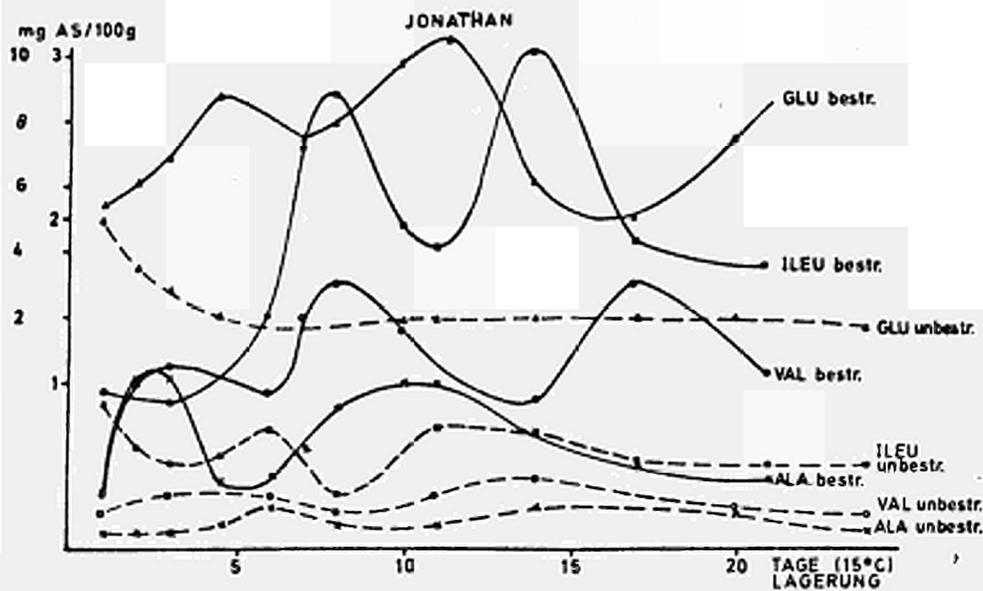


Abb. 4 — Vergleich des Verhaltens einiger freier Aminosäuren während der Lagerung von bestrahlten und unbestrahlten Äpfeln der Sorte Jonathan.  
 Linker Maßstab : Glutaminsäure.  
 Rechter Maßstab : alle anderen Aminosäuren.

Äpfel festzustellen. Auch Asparagin, Glutamin, Methionin, Leucin und Phenylalanin steigen beim bestrahlten Apfel gleich bei Beginn der Lagerung stärker an als in den unbestrahlten Äpfeln. Nur die Asparaginsäure und das Glycin steigen erst am 20. bzw. 11. Lagertag in den bestrahlten stärker als in den unbestrahlten Äpfeln an. Betrachtet man den mit 70 %igem Äthanol fällbaren und den löslichen Stickstoff (Abb. 5). so ist auch hier ein deutlicher Unterschied zwischen unbestrahlten und bestrahlten Äpfeln festzustellen.

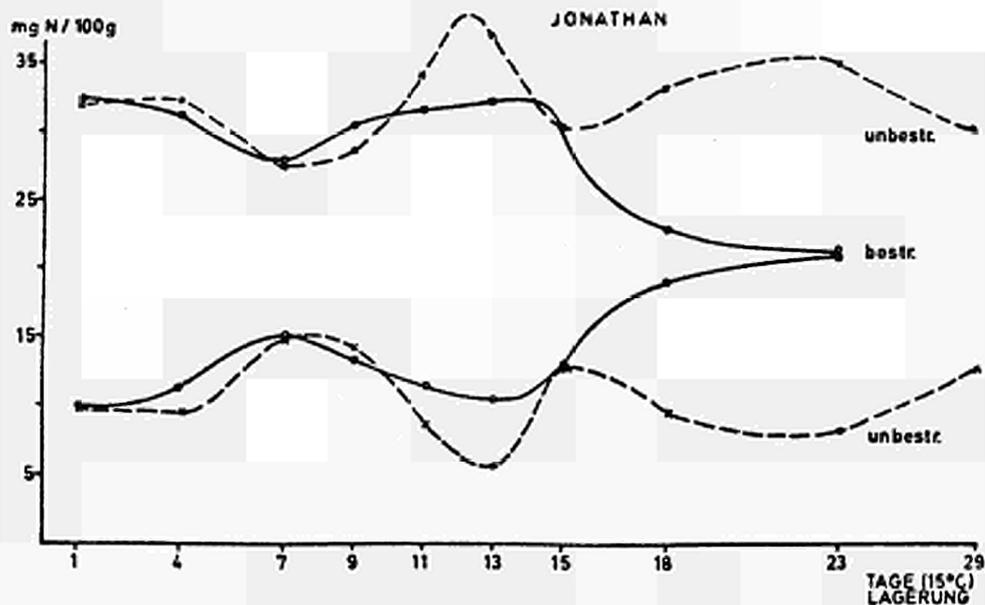


Abb. 5 — Vergleich von löslichem und fällbarem Stickstoff (70 % iges Äthanol) während der Lagerung von bestrahlten und unbestrahlten Äpfeln der Sorte Jonathan.  
 Obere Kurven : fällbare N-Verbindungen;  
 Untere Kurven : lösliche N-Verbindungen.

Ab dem 15. Lagertag ist das Verhalten der beiden Stickstoffgruppen bei den Apfelchargen stark gegenläufig. Beim bestrahlten Apfel nimmt der mit Äthanol fällbare Stickstoff stark ab, wobei gleichzeitig der im Äthanol lösliche Stickstoff stark zunimmt. Das deutet auf einen beachtlichen Abbau höhermolekularer Stickstoffverbindungen im bestrahlten Apfel hin. Die Kurve des fällbaren Stickstoffs des unbestrahlten Jonathan ist charakteristisch für den klimakterischen Verlauf des Eiweißstickstoffs bei Äpfeln. Vor dem CO<sub>2</sub>-Maximum werden bei Äpfeln höhermolekulare Stickstoffverbindungen gebildet, die im CO<sub>2</sub>-Maximum wieder abnehmen. Danach kommt es, wie schon bei vielen Apfelsorten beobachtet wurde, noch einmal zu einem ganz signifikanten Anstieg des Proteinstickstoffs, der dann im Verlauf der weiteren Lagerung allmählich wieder abnimmt. Der Anteil des löslichen Stickstoffs ist, wie aus Abb. 5 ersichtlich, dementsprechend gegenläufig.

Bei den bestrahlten Äpfeln kommt es nach dem CO<sub>2</sub>-Maximum nicht zu diesem signifikanten Anstieg des Proteinstickstoffs. Die Werte bleiben hier unter der Menge bei Beginn des Versuches. Der spätere, starke Abbau des Eiweißstickstoffs deutet auf einen schnelleren Zerfall der Früchte hin, der auch bei den bestrahlten Äpfeln durch Braunwerden der Früchte deutlich sichtbar war. Bei den Aromastoffen wirkte sich die Bestrahlung der reifen Äpfel dahingehend aus, daß die schon vorhandenen Fruchtester, die beim Jonathan im wesentlichen das Aroma ausmachen, durch die Bestrahlung schneller wieder abgebaut werden als im normalen Apfel.

### 3.1.3 — Enzyme

*Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase (G-6-PDH)* (Abb. 6): Beide Aktivitätskurven verlaufen praktisch gleich, nur etwas verschoben. Die anfänglich abfallende Tendenz bei den „Unbestrahlten“ fehlt bei den „Bestrahlten“, deren Aktivität sofort stark zunimmt. Die Kurven sind typisch zweigipflig, die bestrahlten Früchte erreichen ihre Aktivitätsmaxima ca. 2 Tage vor den nichtbestrahlten. Die ersten Maxima fallen mit dem oberen Teil der aufsteigenden CO<sub>2</sub>-Kurven zusammen und liegen unmittelbar vor den CO<sub>2</sub>-Maxima.

*Aldolase* (Abb. 6): Der Verlauf der Kurven ist für beide Früchte wellenförmig und phasenverschoben. Während die Aktivität bei den bestrahlten Früchten anfangs stark abfällt, nimmt die der unbestrahlten zu und erreicht ihr erstes Maximum nach 3 Lagertagen. Ein weiteres, zweites Maximum liegt am 12. Tag. Die bestrahlten Früchte lassen 2 flache Aktivitätsgipfel am 10. und 17. Lagerungstag erkennen.

*Malatdehydrogenase (MDH)* (Abb. 7): Die Aktivität der unbestrahlten Äpfel fällt von einem anfänglichen, hohen Niveau stark ab und steigt danach wieder zu einem hohen, breiten Gipfel mit dem Höchstwert am 17. Tag steil an. Bei den bestrahlten sinkt die Aktivität in den ersten 4 Tagen ab, es folgt eine Zunahme zum 1. Maximum am 9. Tag mit einem anschließenden, sehr steilen Abfall über 4 Tage. Danach ist ein erneuter Anstieg, dessen Maximum am 17. Tag liegt, zu verzeichnen. Es folgt eine nur noch schwach ausgeprägte Aktivitätsabnahme.

*Katalase* (Abb. 7): Beide Kurven durchlaufen nach einem kurzen Aktivitätsabfall 2 Gipfel. Die Maxima für den bestrahlten Apfel liegen am 9. bzw. 17. Tag, für den nichtbestrahlten am 12. bzw. 21. Tag der Lagerung.

*Phenolase* (Abb. 7): Die Aktivitätskurve für die unbestrahlte Frucht nimmt vom 1. Lagerungstag an zu und erreicht den ersten Höchstwert am 8. Tag. Nach Abfallen der Aktivität um 50 % wird ein 2. sehr hoher Gipfel am 20. Tag erreicht. Auch die bestrahlte Frucht zeigt nach kurzem Aktivitätsabfall eine starke Zunahme mit den höchsten Werten am 6. Tag. Es folgt ein mehr oder weniger starker Abfall bis zum Ende der Lagerung.

*Peroxidase* (Abb. 8): Die Aktivität der unbestrahlten Frucht liegt eindeutig höher als die der bestrahlten. Beide Kurven weisen zwei Gipfel auf, wobei die Maxima der bestrahlten Äpfel 5 Tage vor denen der unbestrahlten liegen.

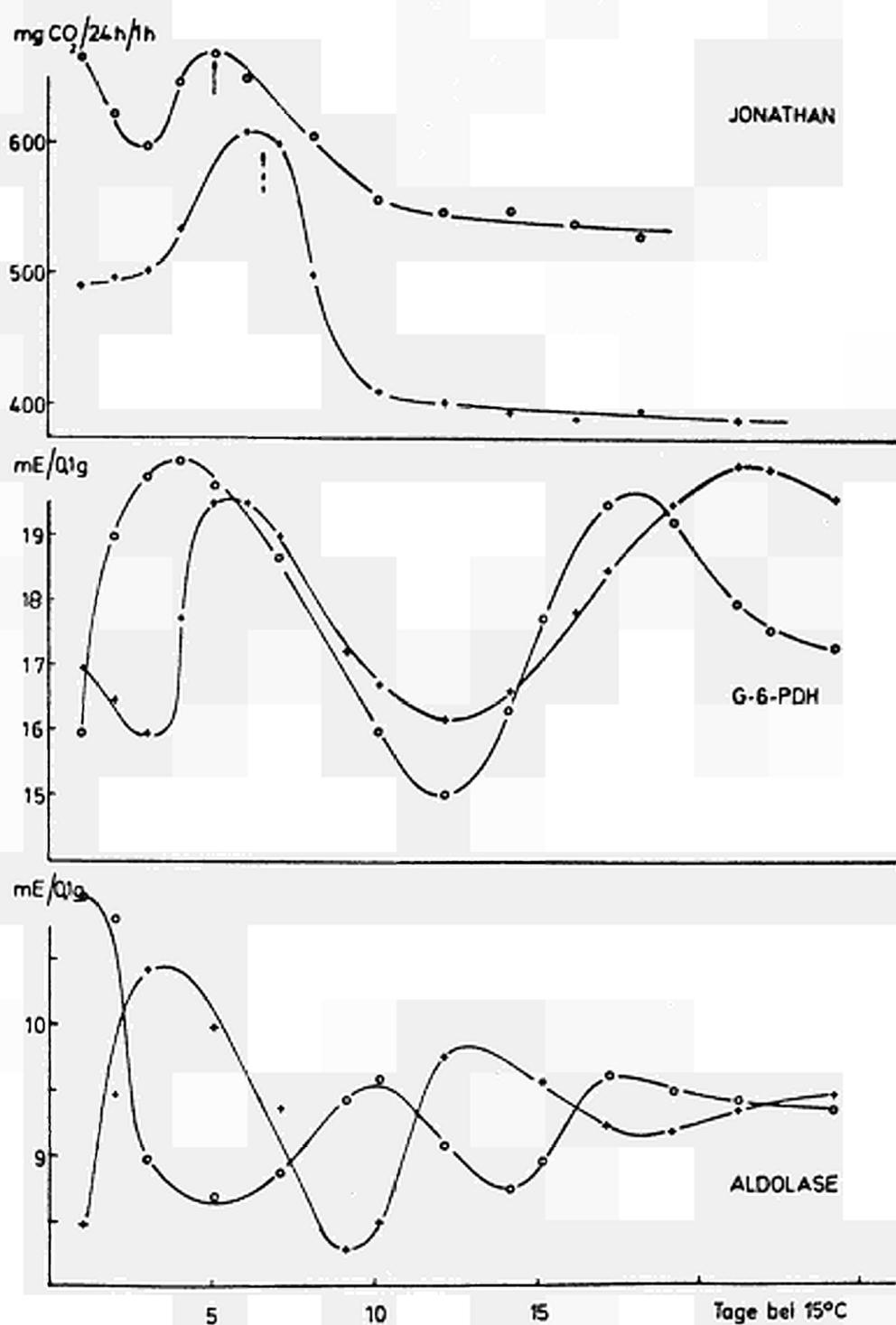


Abb. 6 — Verhalten von G-6-PDH und Aldolase während der Lagerung von unbestrahlten und bestrahlten Äpfeln der Sorte Jonathan.  
 —+—+—+— : unbestrahlte Äpfel; — — — — — → = CO<sub>2</sub>-Maximum.  
 —o—o—o— : bestrahlte Äpfel; — — — — — → = CO<sub>2</sub>-Maximum.  
 Enzymaktivitäten in milli-Einheiten / 0,1 g.

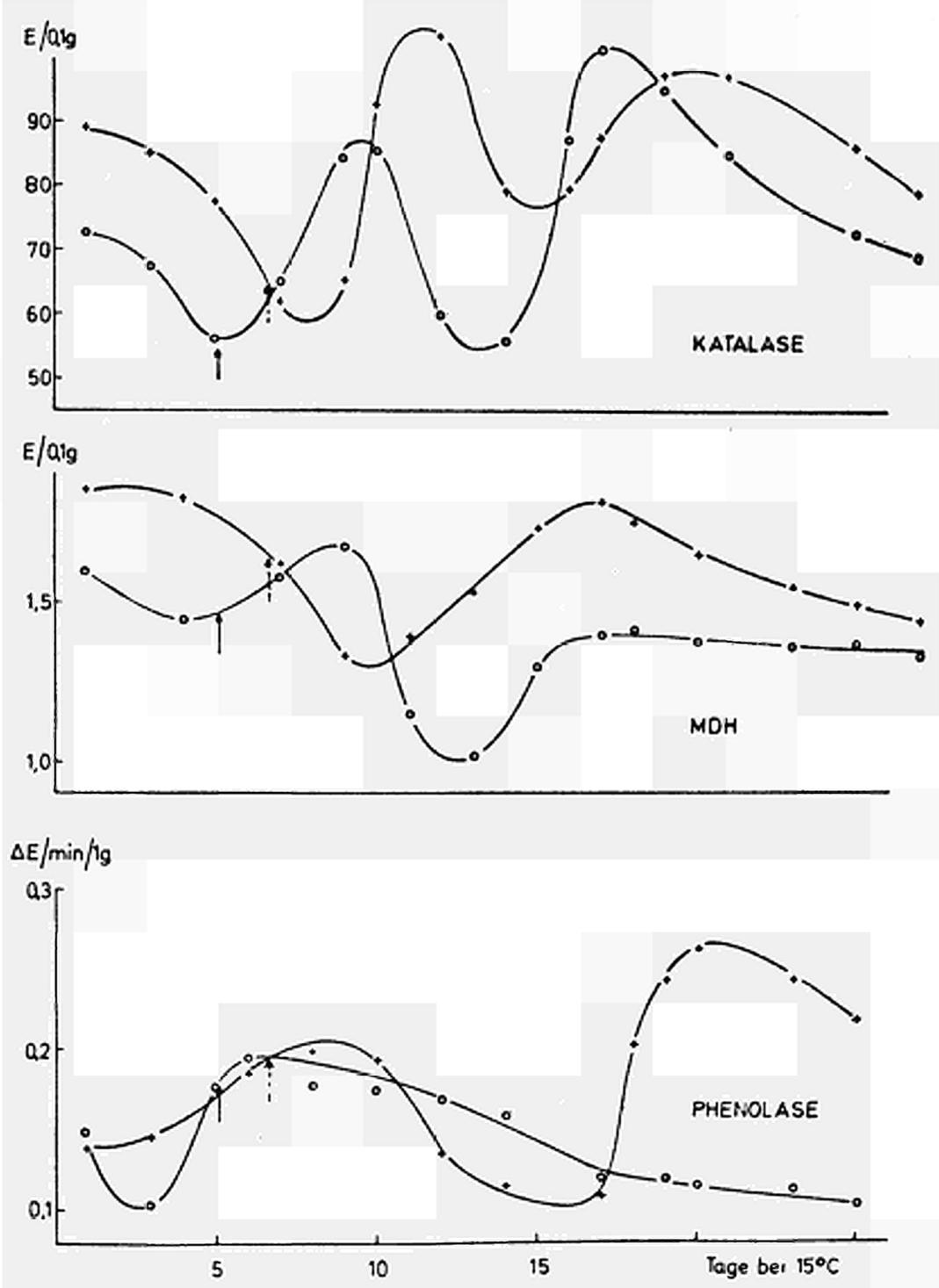


Abb. 7 — Verhalten von Katalase, MDH und Phenolase während der Lagerung von unbestrahlten und bestrahlten Äpfeln der Sorte Jonathan.  
 —+—+— : unbestrahlte Äpfel; — — — → = CO<sub>2</sub>-Maximum.  
 — o — o — : bestrahlte Äpfel; — — — → = CO<sub>2</sub>-Maximum.  
 Δ E = Extinktionsänderung / min / 1 g Frischgewicht.

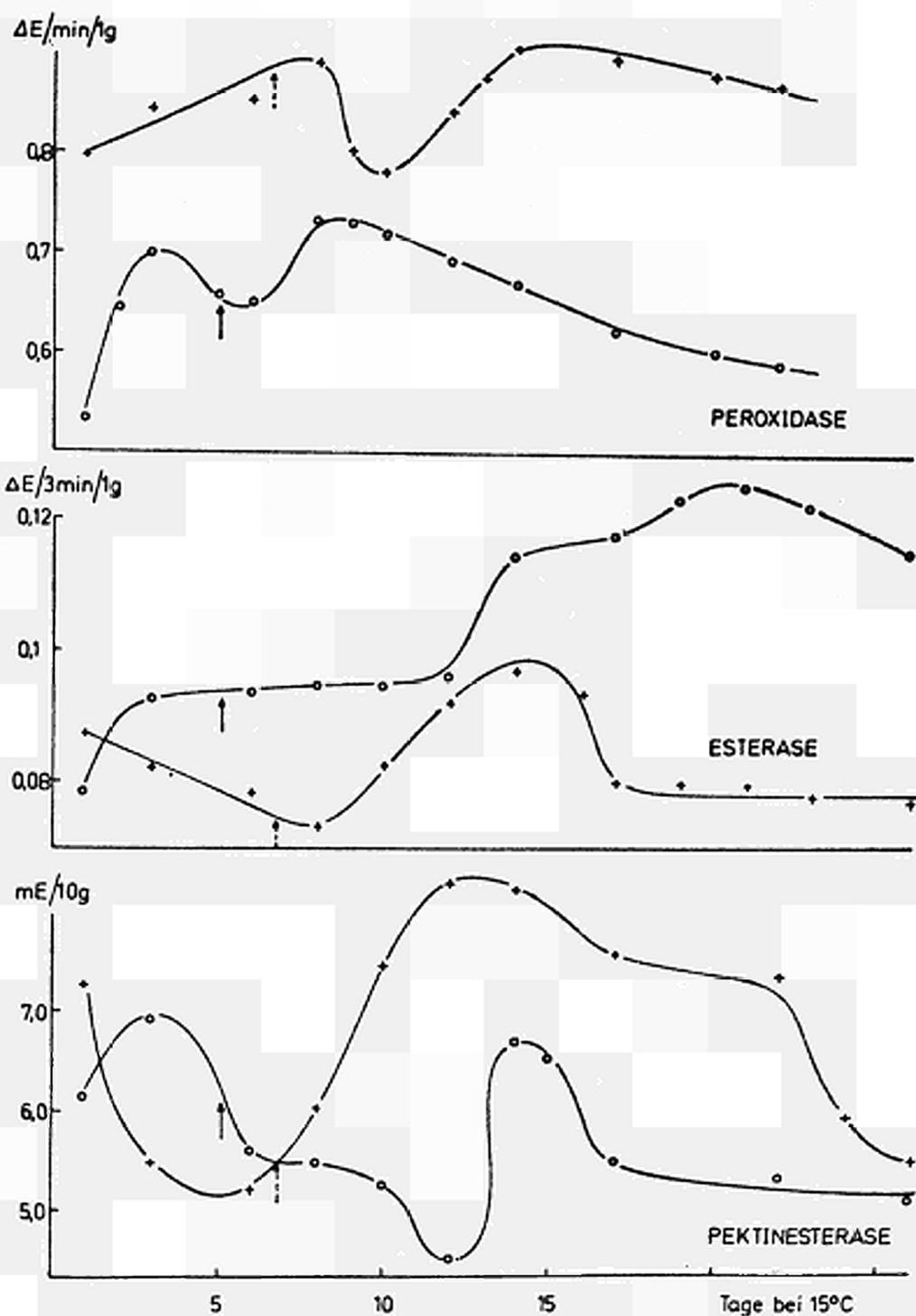


Abb. 8 — Verhalten von Peroxidase, Esterase und Pektinesterase während der Lagerung von unbestrahlten und bestrahlten Äpfeln der Sorte Jonathan.

—+—+—: unbestrahlte Äpfel; — — — — — → =  $\text{CO}_2$ -Maximum.  
 —o—o—: bestrahlte Äpfel; — — — — — → =  $\text{CO}_2$ -Maximum.

*Esterase* (Abb. 8) : Die Aktivitätskurve verläuft für die unbestrahlte Frucht über 8 Tage abfallend, steigt dann an und fällt nach dem 14. Lagerungstag wieder ab. Dagegen nimmt die Aktivität bei der bestrahlten Frucht während fast der ganzen Lagerungszeit zu, so daß sie gegen Ende der Lagerung deutlich höher liegt als bei der unbestrahlten.

*Pektinesterase* (Abb. 8) : Beim unbestrahlten Apfel nimmt die PE-Aktivität über 5 Tage ab, steigt danach bis zum 13. Tag um über 50 % an und fällt zum Ende der Lagerung wieder ab. Der bestrahlte Apfel zeigt einen kurzen Aktivitätsanstieg und daran anschließend bis zum 12. Tag eine Abnahme. Ein 2. Maximum liegt am 14. Tag. Die Aktivität des unbestrahlten Apfels liegt in der 2. Lagerungsphase (ab 10. Tag) deutlich über der des bestrahlten Apfels.

#### *Zusammenfassung und Vergleich*

Wie die CO<sub>2</sub>-Kurve zeigt, scheint der klimakterische Ablauf in dem bestrahlten Apfel der Sorte Jonathan rascher abzulaufen als dies bei dem unbestrahlten der Fall ist. Bei der G-6-PDH, der Katalase und der Peroxidase durchlaufen die Aktivitätskurven der bestrahlten und unbestrahlten Früchte 2 Maxima. Für die Aldolase und Phenolase ist dies nur bei der unbestrahlten Frucht der Fall. Die Aktivitätsmaxima der bestrahlten Früchte liegen im allgemeinen vor denen der unbestrahlten. Eine Ausnahme zeigt jedoch die Malatdehydrogenase, bei der das 1. Maximum der unbestrahlten Frucht bereits bei Lagerungsbeginn erreicht zu sein scheint. Dasselbe scheint auf für die Aldolase der bestrahlten Frucht zu gelten, wodurch die hohen Aktivitäten zum Anfang der Lagerung erklärt werden können. Eindeutige Unterschiede können bei den von uns untersuchten Enzymen nur beim Verhalten der Peroxidase und der Esterase festgestellt werden. PO erfährt sofort nach der Bestrahlung eine deutliche Aktivitätsabnahme, die über die gesamte Lagerdauer erhalten bleibt. Die Aktivität der Esterase steigt über die gesamte Lagerzeit.

Das äußerliche Verhalten der bestrahlten Früchte war dahingehend gekennzeichnet, daß mit der Lagerung ein stärker um sich greifender Strukturzerfall eintrat als bei den unbestrahlten Äpfeln.

#### *3.1.4 — Trennung und Kennzeichnung fruchteigener Proteine und Enzyme mit Hilfe der Disk-Elektrophorese*

Es werden hier zum Vergleich nur Pherogramme abgebildet, die das Verhalten der Früchte typisch charakterisieren (Abb. 9 und 10). Bei Lagerbeginn fehlen nach dem Bestrahlen zwei mit Amidoschwarz anfärbbare Proteinzone (R<sub>f</sub>-Werte 0,27 und 0,37) und zwei neue sind hinzugekommen (R<sub>f</sub>-Werte 0,05 und 0,54). Am auffallendsten ist jedoch die Intensitätsminderung der beiden stark gefärbten Banden mit den R<sub>f</sub>-Werten 0,0 und 0,18. Beim nichtbestrahlten Apfel findet sich diese Intensitätsabnahme erst nach 6 Lagertagen, was auf einen beschleunigten Ablauf des Proteinstoffwechsels nach der Bestrahlung zu deuten scheint. Andererseits hat der Abbau von 2 weiteren Eiweißbanden (R<sub>f</sub>-Werte 0,64 und 0,71) nach 22 Tagen Lagerung nicht stattgefunden, während wiederum im Gegensatz zum nichtbestrahlten eine andere Bande des R<sub>f</sub>-Wertes 0,34 nicht mehr auftritt. Die Auftrennung der Gesamtproteine von bestrahlten und nichtbestrahlten Äpfeln läßt eine Reihe von Differenzen im Proteinmuster erkennen, die z.T. auf eine Beschleunigung der Vorgänge im Proteinmetabolismus schließen lassen. Für die Malatdehydrogenase ist anhand der Zymogramme eindeutig zu ersehen, daß das Isoenzymmuster kurz nach dem Bestrahlen mit dem der unbestrahlten Frucht nach 22 Tagen Lagerung voll identisch ist und von der nichtbestrahlten Vergleichsprobe gleicher Lagerungszeit abweicht. 22 Tage gelagert zeigt das Zymogramm der bestrahlten Äpfel weitere Veränderungen, wie das Aufteilen der einen Hauptaktivitätsbande des R<sub>f</sub>-Wertes 0,48 in zwei stark aktive Zonen, die Intensitätszunahme einer Bande mit dem R<sub>f</sub>-Wert 0,28, das Auftreten einer ganz neuen Bande sowie das Verschwinden von 2 ursprünglich vorhandenen Zonen. Die Peroxidase-Zymogramme (Abb. 10) der beiden Proben stimmen bis auf die deutlich geringere Intensität der 2 schnell wandernden Banden bei der bestrahlten Frucht über die ganze Versuchsdauer überein. Bei der Phenolase fehlt nach dem Bestrahlen während der gesamten Lagerung die schwache, aktive Zone im oberen Sammelgel,

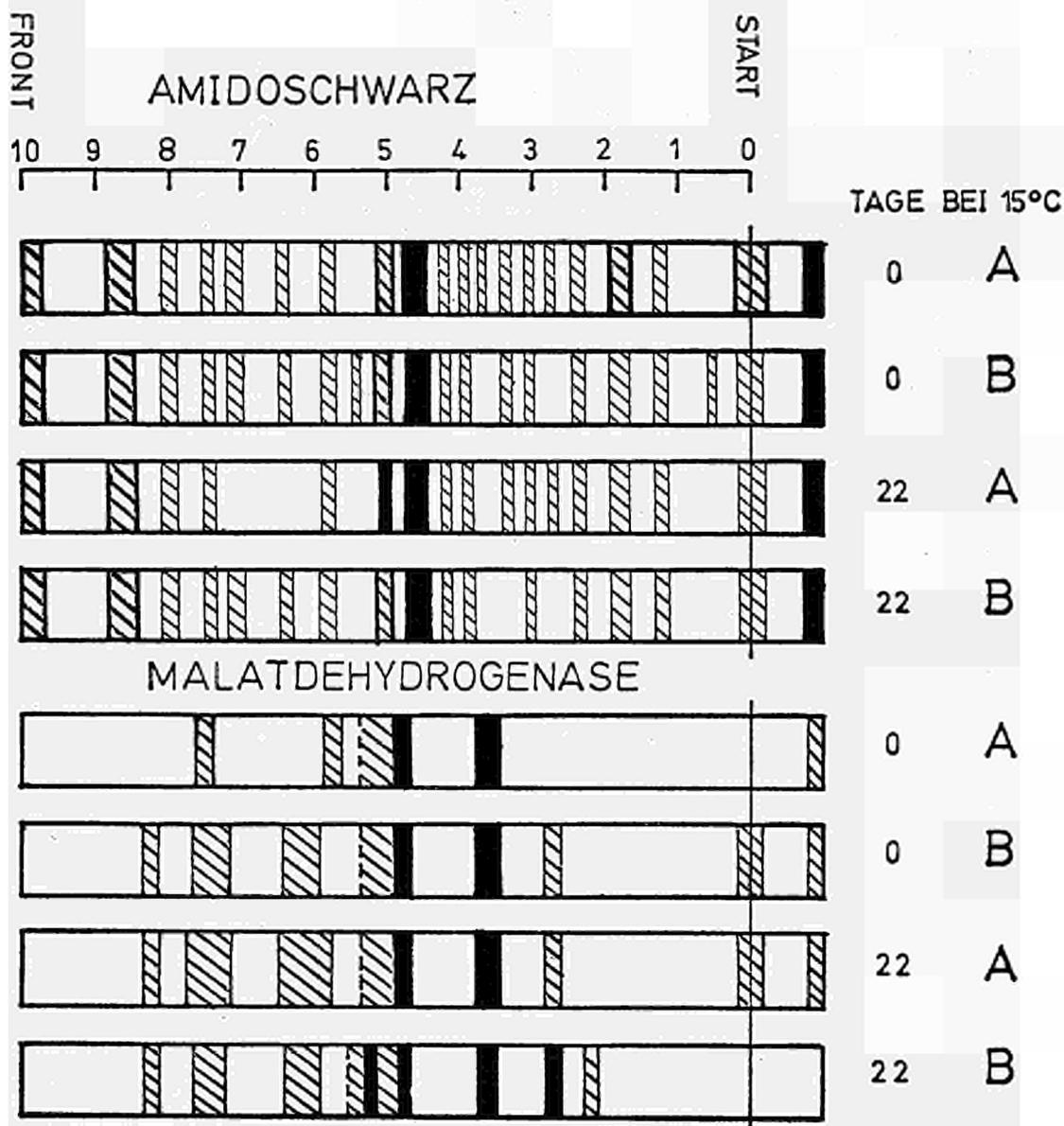


Abb. 9 — Amidoschwarz-Pherogramme und Malatdehydrogenase-Zymogramme von nichtbestrahlten und bestrahlten Äpfeln der Sorte Jonathan während der Lagerung bei 15 °C.

A = nichtbestrahlt.

B = bestrahlt.

Skala :  $R_f$ -Werte  $\times 10$ .

die beim nichtbestrahlten Apfel erst nach 12 tätiger Lagerung nicht mehr auftritt. Die Esterase-Zymogramme stimmen voll überein, obwohl die Esteraseaktivität der bestrahlten Probe besonders gegen Lagerungsende weitaus höher liegt. Die Zymogramme von MDH und Phenolase weisen also darauf hin, daß die Bestrahlung von Äpfeln der Sorte Jonathan sich so auswirkt, als sei eine unbestrahlte Vergleichsprobe bereits mehrere Tage gelagert gewesen. Ursachen hierfür können einmal sehr stark beschleunigte metabolische Abläufe sein oder aber das sofortige Einsetzen von entsprechenden Reaktionen, die sich bei der unbestrahlten Frucht erst nach einer gewissen Lagerzeit abspielen. Aus dem Peroxidase-Zymogramm ist ferner die durch Bestrahlung verursachte Aktivitätsminderung zu ersehen.

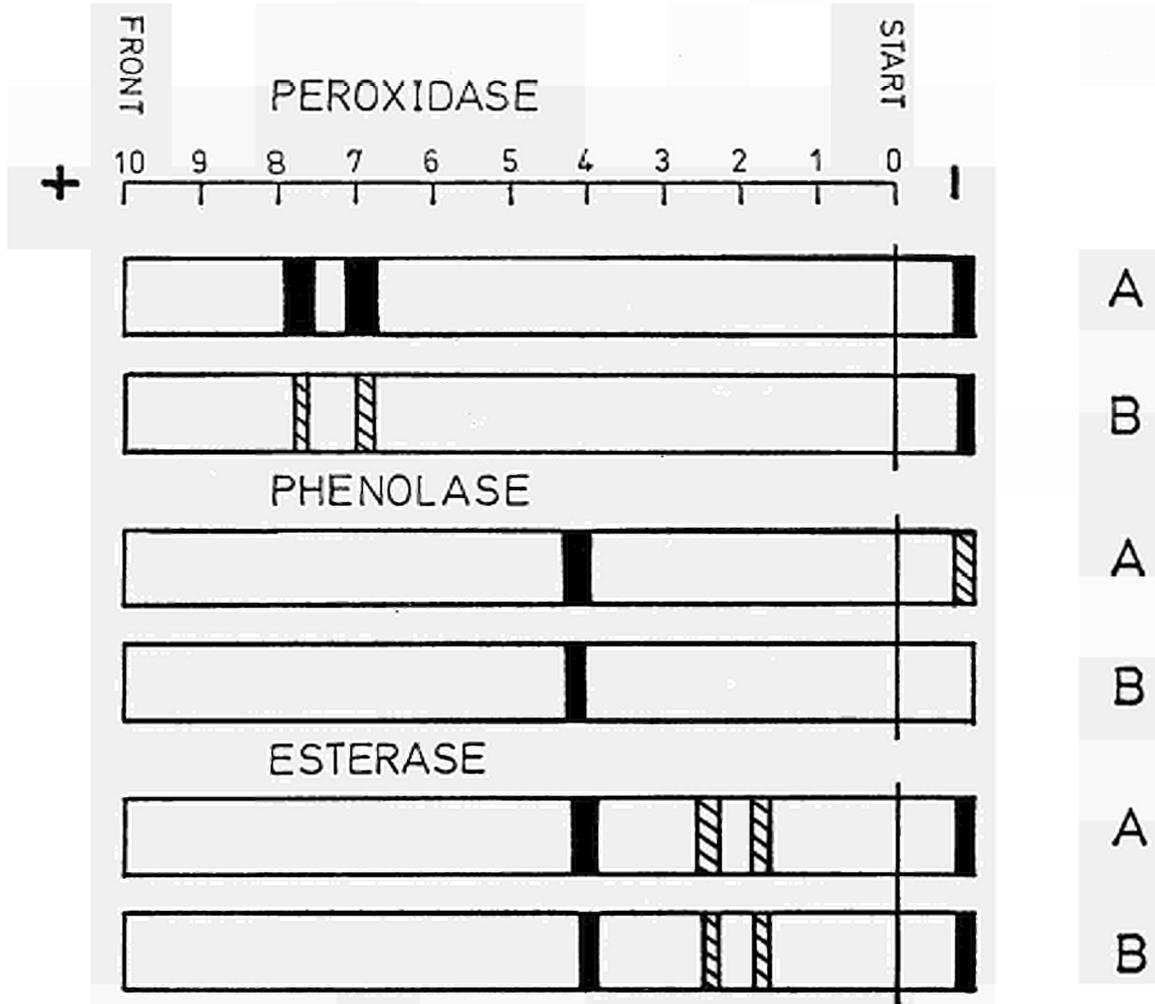


Abb. 10 — Peroxidase-, Phenolase- und Esterase-Zymogramme von nichtbestrahlten und bestrahlten Äpfeln der Sorte Jonathan während der Lagerung bei 15 °C.

A = nichtbestrahlt.

B = bestrahlt.

Skala :  $R_f$ -Werte  $\times 10$ .

### 3.2 — Vergleich von bestrahlten und unbestrahlten Bananen

#### 3.2.1 — Aromastoffe

Wie aus Abb. 11 zu ersehen ist, hatten die unreifen Bananen zum Zeitpunkt der Bestrahlung noch sehr wenig Aroma, beurteilt an den Hauptaromastoffen n-Butylacetat und iso-Amylacetat. Die Bestrahlung wirkt sich bei der unreifen Banane gravierend dahingehend aus, daß mit fortschreitender Lagerung die sonst übliche (unbestrahlt) Ausbildung der Aromastoffe unterbleibt (Reifung).

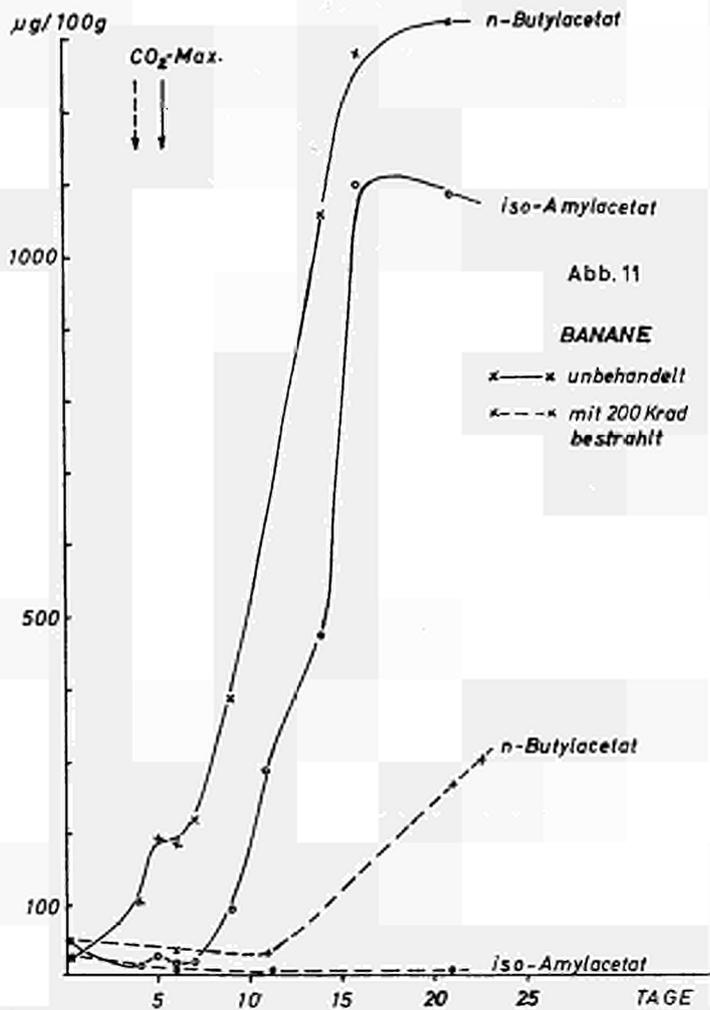


Abb. 11

BANANE

x — x unbehandelt  
 x - - x mit 200 Krad  
 bestrahlt

Abb. 11 — Unterdrückung der Bildung von Aromastoffen durch Bestrahlung unreifer Bananen.

### 3.2.2 — Aminosäuren

Bei der Untersuchung von im grünen Zustand bestrahlten und unbestrahlten Bananen kommt es auch hier, wie schon bei Äpfeln gezeigt, zu einem ganz unterschiedlichen Stoffwechselgeschehen in der Frucht. Die  $\text{CO}_2$ -Abgabe der Bananen (Abb. 12) ist bis zum 9. Lagertag bei  $15^\circ\text{C}$  ziemlich gleichlaufend, bei der bestrahlten Banane am Anfang der Lagerung kurz nach der Bestrahlung etwas höher. Vom 9. bis zum 14. Tag steigt die  $\text{CO}_2$ -Abgabe der bestrahlten Banane dann sehr stark an. In dieser Zeit ändert sich die Farbe der Schalen der bestrahlten Bananen von grünlich-gelb nach rötlich-braun. Ohne reif zu werden und Geschmack zu bekommen, gingen die bestrahlten Bananen nach 14 Tagen Lagerung in Zersetzung über.

Der in Abb. 13 dargestellte Verlauf einiger freier Aminosäuren zeigt bei der bestrahlten Banane bei den meisten Aminosäuren einen deutlich höheren Gehalt als bei den normal reifenden Bananen. Die in Bananen bei den freien Aminosäuren mengenmäßig vorherrschende Komponente, das Histidin, welches in der normal reifenden Banane von 52 mg auf 15 mg innerhalb von 22 Tagen abnimmt, bleibt bei der bestrahlten Banane über diesen Zeitraum fast konstant. Asparaginsäure, die am Anfang der Versuche zu ca. 7 mg pro 100 g Banane in beiden Chargen gleich stark vorhanden ist, fällt in einem zweigipfligen Kurvenverlauf bei der normalen Banane nach 3 Wochen Lagerdauer ebenfalls ab, auf unter 1 mg pro 100 g Banane. Bei der bestrahlten Banane dagegen, steigt

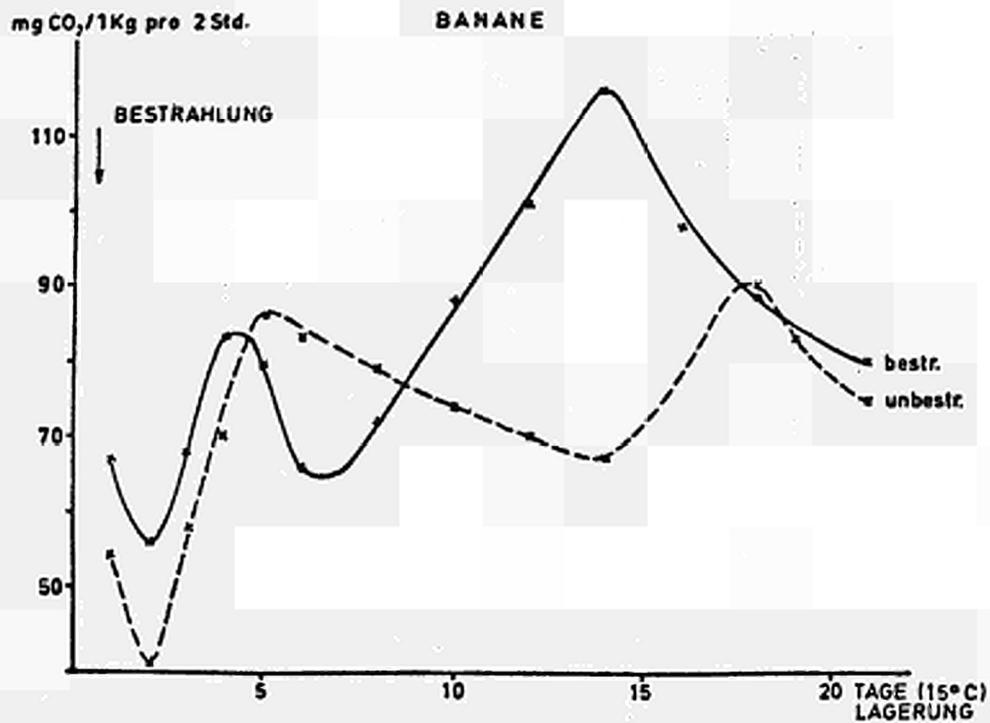


Abb. 12 — Vergleich der CO<sub>2</sub>-Abgabe von bestrahlten und unbestrahlten Bananen während der Reifung.  
mg CO<sub>2</sub> pro 1 kg Banane in 2 Stdn.

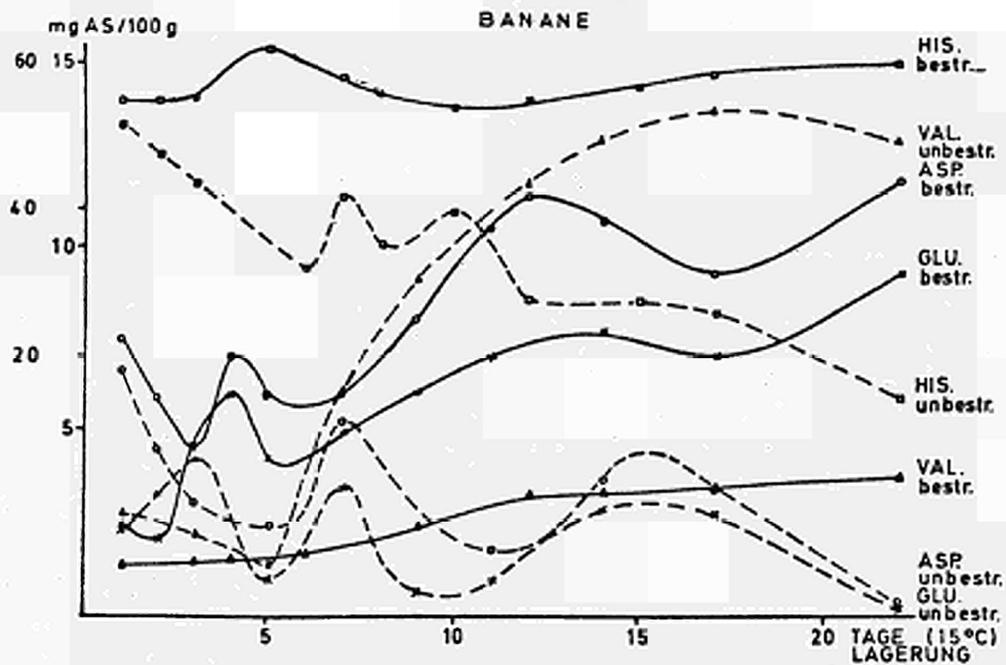


Abb. 13 — Verhalten einiger freier Aminosäuren in bestrahlten und unbestrahlten Bananen während der Reifung.  
Linker Maßstab : Histidin.  
Rechter Maßstab : alle anderen Aminosäuren.

der Gehalt an freier Asparaginsäure auf 1 mg pro 100 g Banane nach 3 Wochen Lagerzeit an. Ähnlich dem Verlauf der Asparaginsäure ist das Verhalten der Glutaminsäure, die bei der bestrahlten Banane von 2 mg auf 9 mg ansteigt, bei der normal gelagerten Banane jedoch von 2 mg auf 0,4 mg abfällt.

Eine Ausnahme machen lediglich das Valin und das Leucin. Valin steigt ebenso wie Leucin in den normal gelagerten und reifenden Bananen nach ein paar Tagen stark an. Diese beiden Aminosäuren, die als Precursor von Aromastoffen während der Lagerung und Reifung stark zunehmen, werden bei der bestrahlten Banane in ihrer Bildung unterdrückt und erhöhen sich nur unwesentlich gegenüber dem Anfangswert. Ebenso wie bei den Bestrahlungsversuchen mit Äpfeln, kommt es auch bei den Bananen zwischen unbestrahlten und bestrahlten Früchten zu einem unterschiedlichen Verlauf von fällbaren und löslichen Stickstoffverbindungen in den lagernden Früchten. Das unterschiedliche Verhalten dieser beiden Stickstofffraktionen ist in Abb. 14 dargestellt.

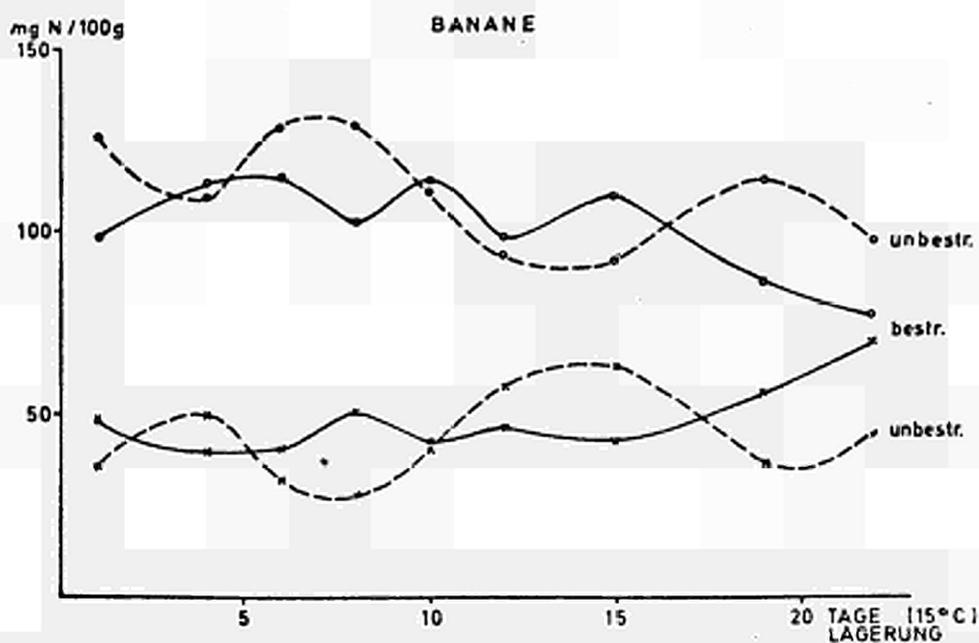


Abb. 14 — Vergleich von löslichem und fällbarem Stickstoff (70 %iges Äthanol) während der Reifung von bestrahlten und unbestrahlten Bananen.  
Obere Kurven : fällbare N-Verbindungen.  
Untere Kurven : lösliche N-Verbindungen.

Dabei treten bei der bestrahlten Banane während der Lagerung schneller Veränderungen zwischen löslichem und fällbarem Stickstoff ein als bei der unbestrahlten. So haben die bestrahlten Bananen kurz nach der erfolgten Bestrahlung einen niedrigeren Gehalt an fällbarem und einen höheren Gehalt an löslichem Stickstoff aufzuweisen. In den ersten 10 Lagertagen bleibt der Eiweißstickstoff der bestrahlten Früchte unter dem der unbestrahlten. Der charakteristische Anstieg an höhermolekularen Eiweißverbindungen nach dem CO<sub>2</sub>-Maximum (CO<sub>2</sub>-Maximum vgl. Abb. 12) der Bananen, wie er auch hier bei den unbestrahlten Früchten auftritt, ist im Falle der Bestrahlung nicht so ausgeprägt. Es kommt bei den bestrahlten Früchten vielmehr zu mehreren, kleineren, gegenläufigen Schwankungen des fällbaren und des löslichen Stickstoffs. Wie schon bei den Äpfeln zu erkennen war, kommt es auch bei den bestrahlten Bananen nach ca. 17 Tagen Lagerung zu einem starken Abbau von höhermolekularen Stickstoffverbindungen und dementsprechend zu einer Zunahme der löslichen Stickstoffverbindungen. Es war dies der Zeitpunkt, zu welchem die Banane anfang, ohne reif geworden zu sein, in Zersetzung überzugehen.

Wie sich eine konservierende Bestrahlung auf die Bildung der Aromastoffe in reifenden Bananen auswirkt, ist anhand des Beispiels der Aromavorstufen Valin und Leucin sowie der sich aus dem Leucin während der Reifung bildenden Hauptaromakomponente der Banane, dem 3-Methyl-butanol-(1)-acetat, in Abb. 15 dargestellt.

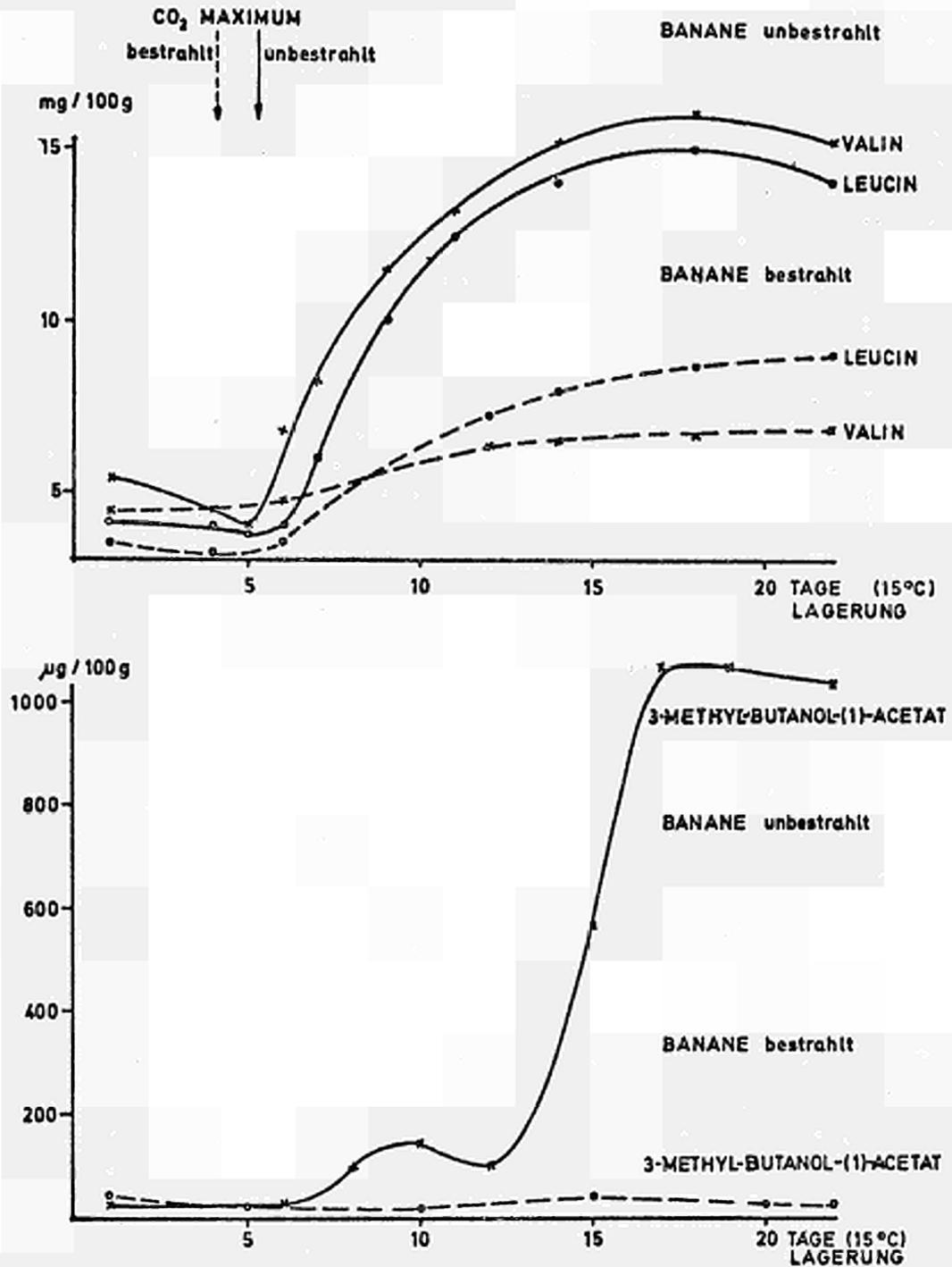


Abb. 15 — Vergleich der Bildung von Aromavorstufen (Valin, Leucin) und von 3-Methyl-butanol-(1)-acetat als Hauptaromakomponente in bestrahlten und unbestrahlten Bananen.

In Abb. 15 ist im oberen Teil die starke Zunahme von Valin und Leucin als Aromavorstufen in unbestrahlten, reifenden Bananen zu erkennen. So steigen Leucin und Valin von 3 bzw. 6 mg bis auf 15 mg pro 100 g Banane an. Bei der bestrahlten Banane dagegen, wird die Bildung dieser beiden Aromavorstufen unterdrückt. Noch deutlicher ist dieser Unterschied bei der Bildung von 3-Methyl-butanol-(1)-acetat zu erkennen, das in normal reifenden Bananen aus dem Leucin gebildet wird. Wie aus Abb. 15 ersichtlich ist, steigt das 3-Methyl-butanol-(1)-acetat bei der unbestrahlten Banane als Hauptaromakomponente von anfänglich 15  $\mu\text{g}$  während der Reife auf über 1 000  $\mu\text{g}$  pro 100 g Banane an. Bei der bestrahlten Banane dagegen wird die Bildung dieses Hauptaromastoffes gänzlich unterdrückt. Ebenso unterbleibt die Bildung der meisten anderen Aromakomponenten in den bestrahlten Bananen.

### 3.2.3 — Enzyme

Grüne, unreife Bananen der Handelssorte Chiquita wurden im hiesigen Großhandel erstanden und vorsichtig von den Stauden getrennt. Eine Partie dieser Bananen wurde mit 200 Krad bestrahlt und sofort danach mit der nichtbestrahlten in einem Konstantraum bei 15 °C gelagert. Das von den Früchten abgegebene  $\text{CO}_2$  wurde anfangs jeden Tag, später jeden 2.-3. Tag bestimmt. Zur Messung der Enzymaktivitäten wurden jeweils 5 verschiedene Früchte zu Direktextrakten bzw. zu Acetontrockenpulvern aufgearbeitet. Diese Aufarbeitungen erfolgten, je nach Erfordernis, in Abständen von 1 bis 2 Tagen. Die Ergebnisse sind aus den Abb. 16-18 zu ersehen.

Wie schon bei der Untersuchung der unbestrahlten Bananen aufgezeigt, durchläuft die  $\text{CO}_2$ -Kurve auch bei den bestrahlten Früchten wiederum 2 Maxima. Das 1. liegt am 4. Lagerungstag, also gut 1 Tag vor dem der unbestrahlten, das 2. am 14. Tag und damit rund 4 Tage vor den unbestrahlten. Die anfängliche  $\text{CO}_2$ -Abgabe der bestrahlten Früchte liegt — wie dies auch schon an bestrahlten Äpfeln gezeigt wurde — beträchtlich über der von den unbestrahlten Bananen. Im ersten Maximum liegt jedoch die  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung der nichtbestrahlten Früchte höher. Sehr stark hebt sich der Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Produktion der bestrahlten Bananen zum 2. Maximum hervor. Dieses liegt ca. 30 % höher als in der entsprechenden ersten Phase. Beide Kurven zeigen den typischen kurzen Abfall in der  $\text{CO}_2$ -Abgabe während der ersten 2 Tage, an den sich dann der normale klimakterische Atmungsanstieg anschließt. Schon anhand der  $\text{CO}_2$ -Kurve kann man sagen, daß der klimakterische Ablauf in den bestrahlten Früchten schneller vor sich zu gehen scheint als bei den unbestrahlten.

*Glucose-6-Phosphat-Dehydrogenase* (G-6-PDH) (Abb. 16) : Die Aktivität beider Bananen steigt am 1. Tag der Lagerung kurz an, fällt dann bei den bestrahlten wieder schnell ab, während die Abnahme bei den unbestrahlten über 2 Tage um ungefähr 50 % erfolgt. Es zeigen nach diesem Abfall dann beide Kurven ganz charakteristisch 2 Maxima. Die der bestrahlten liegen eindeutig höher und früher als beim nichtbestrahlten Material, das erste am 4. Tag, also 3 Tage und das zweite am 13. Tag, also 2 Tage vor denen der unbestrahlten Früchte. Die Gesamttendenz in der G-6-PDH-Aktivität ist über den Zeitraum der Lagerung hin abnehmend, besonders für die unbestrahlte Probe.

*Aldolase* (Abb. 16) : Auch hier zeigt sich wieder ein kurzer Aktivitätsanstieg und danach ein Abfall für bestrahlte und unbestrahlte Früchte. Daran schließt sich die Aktivitätszunahme zum ersten Maximum an. Für die bestrahlten Bananen liegt dieses am 4., für die unbestrahlten am 5. Tag der Lagerung. Es folgt eine Abnahme um 40 % in der Aktivität. Vom 6. Tag an steigt die Aktivität zu einem sehr ausgeprägten 2. Maximum am 13. Tag bei den bestrahlten Früchten an. Das 2. Maximum der unbestrahlten liegt am 12. Tag, ist aber wesentlich niedriger. Am 20. Lagerungstag ist die Aktivität beider Früchte auf ungefähr 50 % der anfänglichen gesunken.

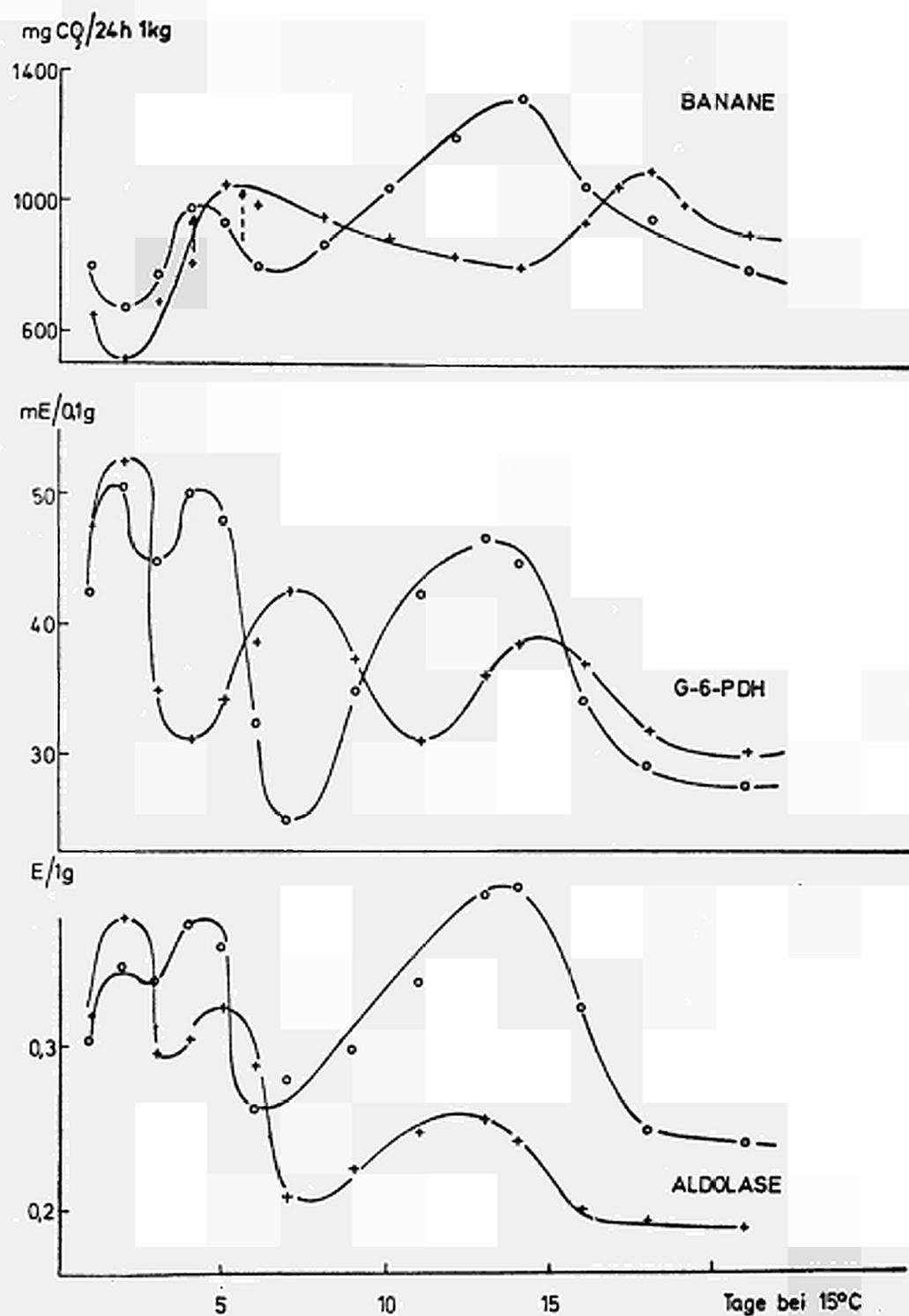


Abb. 16 — Verhalten von G-6-PDH und Aldolase während der Lagerung von unbestrahlten und bestrahlten Bananen bei 15 °C.

—+—+— : unbestrahlt; — — — — — → = CO<sub>2</sub>-Maximum.  
 —o—o— : bestrahlt; — — — — — → = CO<sub>2</sub>-Maximum.

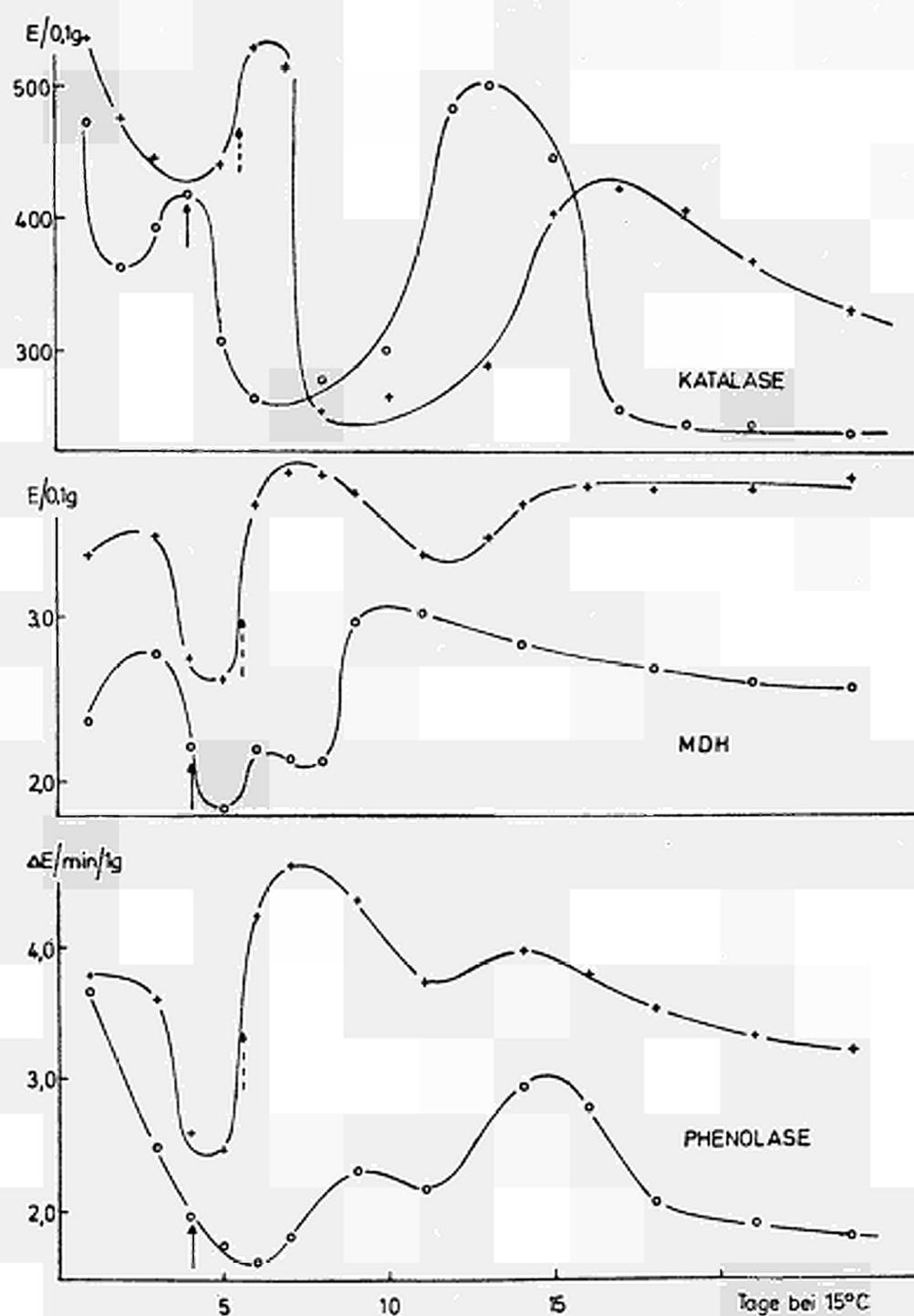


Abb. 17 — Verhalten von Katalase, Malatdehydrogenase und Phenolase während der Lagerung von unbestrahlten und bestrahlten Bananen bei 15 °C.

—+—+— : unbestrahlt; —- - - -> = CO<sub>2</sub>-Maximum.  
 ---o---o--- : bestrahlt; —————> = CO<sub>2</sub>-Maximum.

*Katalase* (Abb. 17) : Die bestrahlten Früchte zeigen einen kurzen Aktivitätsabfall und ein nicht sehr hohes 1. Maximum am 4. Tag. Bei den unbestrahlten dagegen nimmt die Aktivität über 4 Tage ab und erreicht das stärker ausgeprägte 1. Maximum am 7. Lagerungstag. Typisch ist dann für beide Kurven eine überaus starke Abnahme der Aktivität, eine 4-5tägige Periode mit nur gering ansteigender Tendenz und anschließender Zunahme zu den 2. Maxima. Das der bestrahlten liegt höher und 4 Tage früher als das der nichtbestrahlten Früchte.

*Malatdehydrogenase* (Abb. 17) : Sofort ist zu erkennen, daß die Aktivität der bestrahlten Bananen eindeutig unter der der unbestrahlten liegt. Der Verlauf beider Kurven ist sehr ähnlich : Die 2 Maxima der bestrahlten Früchte liegen am 6. bzw. am 10. Tag der Lagerung, die der unbestrahlten am 8. bzw. 16. Tag. Nach dem 2. Maximum nimmt die Aktivität nur noch geringfügig ab.

*Phenolase* (Abb. 17) : Auch hier ist die Aktivität der bestrahlten Früchte niedriger als bei der unbestrahlten Vergleichsprobe. Sie fällt sofort über 6 Tage um fast 50 % ab und hat 2 Maxima am 9. und 15. Tag der Lagerung. Die nichtbestrahlten Bananen zeigen ein gut ausgeprägtes 1. Maximum am 7. und ein flacheres 2. am 14. Lagerungstag.

*Peroxidase* (Abb. 18) : Die Aktivitätskurven beider Proben verlaufen fast kongruent : ab. Die sich anschließenden Maxima liegen am 6. (bestrahlt) bzw. am 7. (unbestrahlt) Tag. Der 2. hohe Gipfel hat bei den bestrahlten Früchten seinen Höchstwert am 11.-12. Tag, bei den nichtbestrahlten am 13. Tag der Lagerung.

*Esterase* (Abb. 18) : Beide Kurven fallen nach geringem 2 tägigen Anstieg sehr stark ab. Die 2 Maxima der bestrahlten Früchte liegen am 6. und 11. Tag, wobei das 2. bedeutend stärker ausgeprägt ist. Die der unbestrahlten Probe sind am 7. und 17. Lagerungstag. Die Gesamtaktivität der bestrahlten Bananen hat jedoch ein niedrigeres Niveau als die bestrahlten.

*Pektinesterase (PE)* (Abb. 18) : Die Aktivitätskurven beider Proben verlaufen fast kongruent : Anfänglicher Abfall über 5 Tage mit anschließender Aktivitätszunahme bis zu dem einen Maximum am 8. Tag. Bis zum 15. Tag geht die Aktivität dann weiterhin zurück und bleibt danach bis zum Ende des Lagerungsversuches konstant. Insgesamt fällt die PE-Aktivität während der Versuchsperiode auf ungefähr die Hälfte des Anfangswertes.

*Glutamat-Dehydrogenase (GIDH)* (Abb. 19) : Wie bei der PE zeichnet sich die GIDH durch nur ein Aktivitätsmaximum aus, das für beide Früchte am 5. Tag der Lagerung liegt. Daran anschließend nimmt die Aktivität bis zum Ende des Versuches um 50 % ab.

*Glutamat-Pyruvat-Transaminase (GPT)* (Abb. 19) : Beide Kurven durchlaufen wieder ganz typisch 2 Aktivitätsgipfel. Das bestrahlte Versuchsmaterial hat seine Maxima am 4. und 13. Tag, das nichtbestrahlte deutlich später am 7. bzw. 15. Tag der Lagerung. Von Beginn bis zum Ende der Lagerperiode nimmt die Aktivität der bestrahlten Früchte um 50 %, die der unbestrahlten um 30 % ab. Die Anfangsaktivität der bestrahlten Bananen liegt eindeutig tiefer als bei den unbestrahlten.

*Glutamat-Oxalacetat-Transaminase (GOT)* (Abb. 19) : Der Verlauf beider Kurven entspricht fast dem der GPT. Die ersten Maxima liegen am 4. (bestrahlt) bzw. am 6. (unbestrahlt) Tag, die entsprechenden zweiten am 13. und am 14. Lagerungstag.

#### *Zusammenfassung und Vergleich*

Sowohl die bestrahlten als auch die nichtbestrahlten Früchte zeigen in der CO<sub>2</sub>-Ausscheidung 2 Maxima. Dieses sog. zweigipflige Verhalten findet sich deutlich ausgeprägt auch in den Aktivitätskurven der G-6-PDH, Aldolase, Katalase, Esterase, GPT und GOT wieder. Nur die Glutamat-Dehydrogenase und die Pektinesterase nehmen mit einem einzigen Aktivitätsmaximum eine Sonderstellung ein. Für G-6-PDH, Aldolase, Glutamat-Dehydrogenase, Katalase

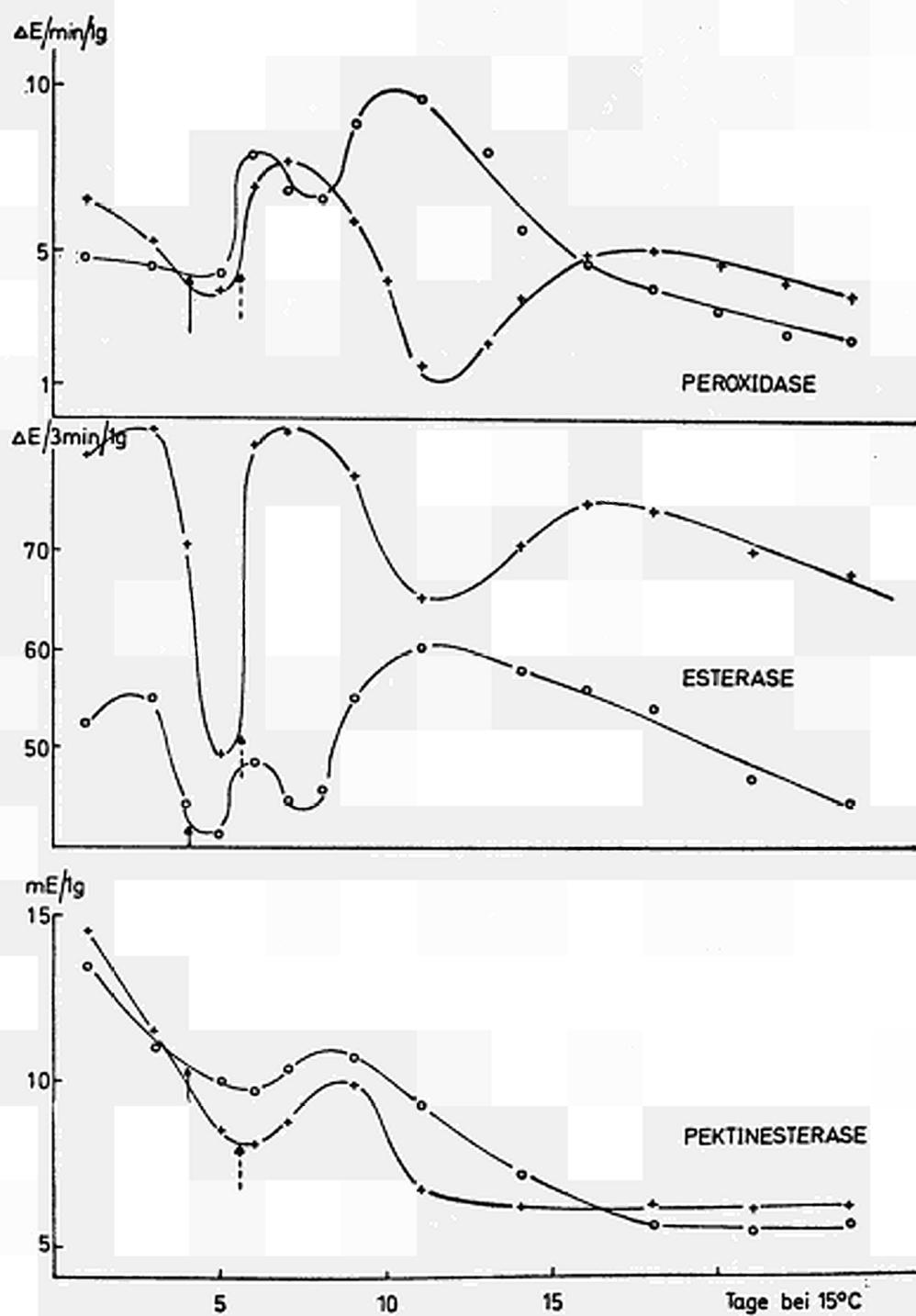


Abb. 18 — Verhalten von Peroxidase, Esterase und Pektinesterase während der Lagerung von unbestrahlten und bestrahlten Bananen bei 15 °C.

—+—+— : unbestrahlt; — — — — — → =  $\text{CO}_2$ -Maximum.  
 —o—o—o— : bestrahlt; — — — — — → =  $\text{CO}_2$ -Maximum.

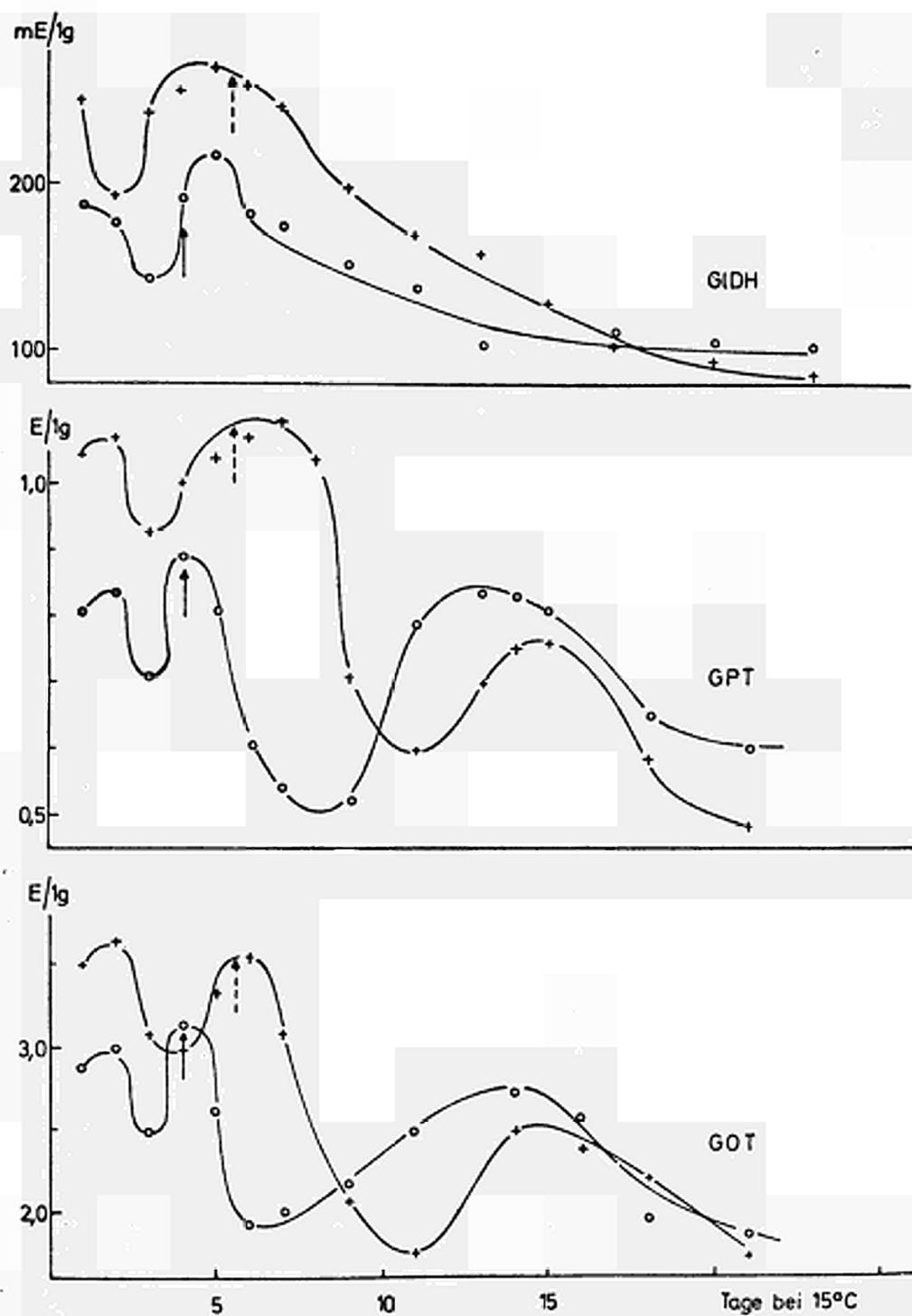


Abb. 19 — Verhalten von Glutamatdehydrogenase, Glutamat-Pyruvat-Transaminase und Glutamat-Oxalacetat-Transaminase während der Lagerung von unbestrahlten und bestrahlten Bananen bei 15 °C.

—+—+— : unbestrahlt; — — — — — → = CO<sub>2</sub>-Maximum.  
 — o — o — : bestrahlt; ————— → = CO<sub>2</sub>-Maximum.

und die beiden Transaminasen fällt bei der bestrahlten Frucht das erste Aktivitätsmaximum ziemlich genau mit dem 1. CO<sub>2</sub>-Maximum zusammen. Das gleiche gilt auch für die Aldolase, GIDH, GPT und GOT der nichtbestrahlten Bananen. Die ersten bzw. einzigen Maxima der unbestrahlten G-6-PDH, Katalase, beider Malat-Dehydrogenasen, beider Phenolasen, beider Peroxidasen, beider Esterasen und beider Pektinmethylesterasen liegen sämtlich 1-3 Tage hinter dem ersten CO<sub>2</sub>-Maximum. Für die bestrahlten Früchte fallen die zweiten Aktivitätsmaxima von G-6-PDH, Aldolase, Phenolase, Esterase, Katalase, GPT und GOT ebenfalls mit dem CO<sub>2</sub>-Peak zusammen. Peroxidase und MDH haben ihr 2. Aktivitätsmaximum 3 bzw. 5 Tage vor diesem Peak. Bei den nichtbestrahlten Früchten fallen die 2. Aktivitäts- und CO<sub>2</sub>-Maxima für Katalase, Peroxidase und Esterase zusammen. Die zweiten Maxima der restlichen Enzyme liegen alle 3-4 Tage vor dem 2. CO<sub>2</sub>-Peak. Für die Aktivitätskurven mit 2 Maxima in ihrem Verlauf befinden sich die Höchstwerte der bestrahlten Versuchsproben stets einige Tage vor denen der nichtbestrahlten.

Als markantester Unterschied zwischen den bestrahlten und nichtbestrahlten Bananen ist jedoch das Verhalten von Esterase, Phenolase und Malat-Dehydrogenase hervorzuheben. Durch die Bestrahlung erfahren die genannten Enzyme eine deutliche Depression der Aktivitäten. Ferner scheint ein Vergleich der Aktivitätskurven der bestrahlten und nichtbestrahlten Bananen darauf hinzuweisen, daß die metabolischen Prozesse bei den bestrahlten Früchten rascher ablaufen als bei den unbestrahlten Vergleichsproben.

Der rein äußerliche Vergleich der beiden Versuchsmuster ergab, daß unmittelbar nach dem Bestrahlen diese Bananen einen etwas „mürberen,“ Eindruck machten. Die Schale war z.B. bedeutend leichter vom Fruchtfleisch abzutrennen. Die ersten 3-4 Lagerungstage waren beide Bananen zäh und pappig und nicht genießbar. Im weiteren Verlauf der Lagerung machten dann die nichtbestrahlten Früchte einen normalen Reifungsvorgang durch: Die Schale färbte sich goldgelb, das Fruchtfleisch wurde erst mehlig, dann weich und voll aromatisch im Geschmack. Die Schale der bestrahlten Probe dagegen wurde schmutziggelblich, war bis zum 15. Lagerungstag immer noch schwer vom Fruchtfleisch abzutrennen und das Fruchtfleisch selbst blieb pappig bis mehlig und ließ selbst am Ende des Lagerversuches den typischen aromatischen Geschmack vermissen. Wie vergleichende Untersuchungen von DRAWERT, EMBERGER und TRESSL (66) zeigten, unterbleibt die Bildung der typischen, für das Bananenaroma verantwortlichen Aromastoffe nach dem Bestrahlen der Früchte. Bekannt ist ferner, daß während der normalen Reifung der sehr stärkereichen Banane die Stärke weitgehend abgebaut (verzuckert) wird. Auch dieser Vorgang wird durch das Bestrahlen weitgehend gehemmt. Ein deutliches Zeichen dafür ist u.a. die Ausbeute an Acetonrockenpulvern, die mit dem Abbau der Stärke stark zurückgehen muß, da die niederen Oligosaccharide in dem Aceton-Wasser-Gemisch löslich sind und so ausgewaschen werden. Tabelle I zeigt dies anhand der erhaltenen Ausbeuten von Acetonrockenpulvern aus bestrahlten und unbestrahlten Bananen.

TABELLE I

Ausbeuten an Acetonrockenpulvern aus unbestrahlten und bestrahlten Bananen während der Lagerung bei 15 °C

	Tage bei 15 °C						
	1	4	6	8	10	12	19
	Ausbeute in %						
Unbestrahlte Früchte	29,1	19,7	16,1	13,5	9,2	7,0	7,2
Bestrahlte Früchte	26,0	25,8	23,9	23,3	21,4	18,8	9,0

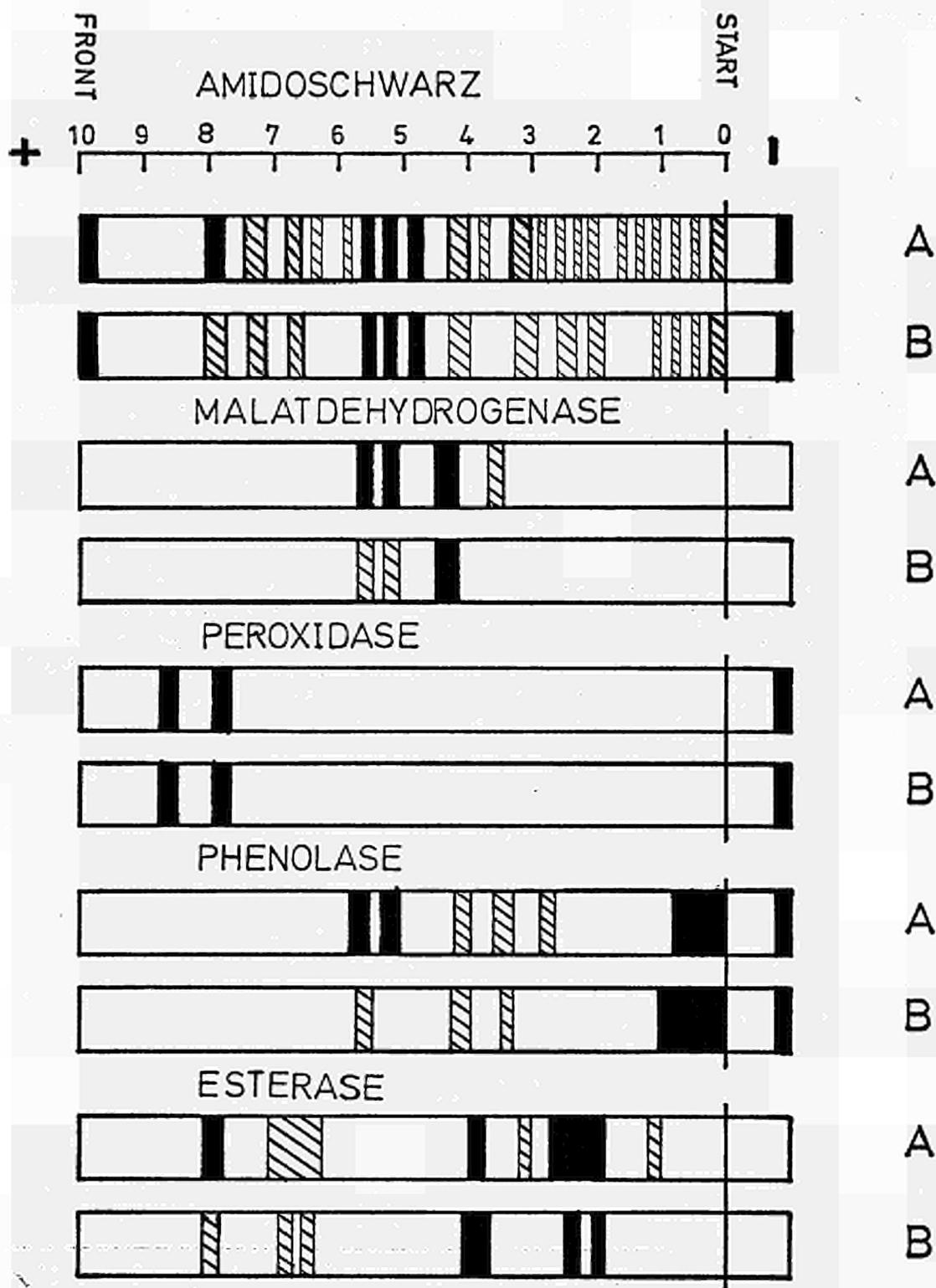


Abb. 20 — Amidoschwarz-Pherogramme und Zymogramme verschiedener Enzyme von nichtbestrahlten und bestrahlten Bananen während der Lagerung bei 15 °C.

A = nichtbestrahlt.

B = bestrahlt.

Skala :  $R_f$ -Werte  $\times$  10.

### 3.2.4 — Trennung und Kennzeichnung fruchteigener Proteine und Enzyme mit Hilfe der Disk-Elektrophorese

Für den Bestrahlungsversuch bei Bananen werden nur die Pherogramme bzw. Zymogramme vom Lagerbeginn graphisch dargestellt (Abb. 20). Es zeigte sich bei der bestrahlten Banane keine Veränderung im Protein- oder Enzymmuster während der Lagerung bei 15 °C mehr. Gegenüber dem unbestrahlten Versuchsmaterial fehlen im Amidoschwarz-Pherogramm der bestrahlten mehrere schwach angefärbte Proteinbanden. Die normal starkgefärbten Protein-zonen mit  $R_f$ -Werten 0,32, 0,42 und 0,8 sind nach dem Bestrahlen deutlich geringer ausgeprägt. Auffallendste Einwirkung ist jedoch die Tatsache, daß die eine Hauptbande des  $R_f$ -Wertes 0,48 im Gegensatz zur unbestrahlten Banane bei der Lagerung nicht verschwindet. Die Malatdehydrogenase der bestrahlten Banane wird in drei aktive Zonen, von denen 2 nur geringe Aktivität zeigen, aufgetrennt. Die MDH der unbestrahlten Probe ergab 3 stark aktive und eine weniger aktive Zone. Die letztere gewinnt bei der Reifung noch wesentlich an Aktivität. Die MDH-Gesamtaktivität liegt nach der Bestrahlung, wie auch den Zymogrammen zu entnehmen ist, deutlich unter der von den nichtbestrahlten Bananen. Die Peroxidase-Zymogramme beider Proben weisen während der 22 tägigen Lagerung keinerlei Differenzen auf. Die Phenolase-Aktivität der bestrahlten Banane liegt eindeutig unter der der unbestrahlten. Zur entsprechenden Aussage kommt man auch bei dem Vergleich der Zymogramme. Von den 2 stark aktiven Zonen mit den  $R_f$ -Werten 0,52 und 0,56 bleibt nach der Bestrahlung nur noch eine schwache Bande des  $R_f$ -Wertes 0,55. Auch von den 3 ursprünglich vorhandenen Banden geringer Aktivität ( $R_f$ -Werte 0,40, 0,34 und 0,27) ist nach dem Bestrahlen nur noch eine zu finden. Allerdings ist durch den Bestrahlungseinfluß eine Verbreiterung der aktiven Zone am Anfang des Trenngels zu verzeichnen. Für die Esterase wirkt sich die Bestrahlung einmal in einer Aktivitätsdepression, zum anderen im Aufspalten der 2 breiten Aktivitätszonen ( $R_f$ -Werte 0,22 und 0,66) in je 2 schmale Einzelbanden, im Verschwinden von 2 mäßig aktiven Banden und in einer starken Intensitätsminderung der am weitesten wandernden Esterasebande aus. Diese am schnellsten wandernde Esterasekomponente tritt bei der unbestrahlten Banane am Ende der Lagerung gar nicht mehr auf.

Will man im Muster der mit Amidoschwarz anfärbbaren Proteine das Verschwinden der einen Hauptproteinzone beim Lagern unbestrahlter Bananen als Kriterium des Reifens ansehen, so wird dieser Vorgang durch das Bestrahlen unterdrückt, wie das entsprechende Pherogramm zeigt. Alle sonstigen Unterschiede der Phero- und Zymogramme von Bananen vor und nach Bestrahlung lassen jedoch in dieser Richtung keine Aussagen zu.

### 3.3 — Vergleich von bestrahltem und nichtbestrahltem Rindfleisch

#### 3.3.1 — Oxihämoglobin und Oximyoglobin in Rindfleisch

Wie aus Abb. 21 zu ersehen ist, werden die beiden Hämfarbstoffe bei der Bestrahlung abgebaut. Das Ausmaß der Zerstörung ist für die beiden Strahlendosen von 1 000 und 5 000 Krad etwa gleich.

#### 3.3.2 — Flüchtige Verbindungen

Zerkleinert man 50 g Rindfleisch, suspendiert in Wasser, destilliert die flüchtigen Verbindungen im Rotationsverdampfer über (Vakuum), extrahiert das Destillat 1 mal mit 30 ml und 1 mal mit 20 ml Pentan/Methylenchlorid (2/1), engt den Extrakt auf 0,25 ml ein und untersucht das Konzentrat gaschromatographisch, so zeigt sich, daß ein Unterschied im Gehalt an *Hexanal* festzustellen ist :

0-Probe	1 000 Krad	5 000 Krad
weniger als 1 $\mu\text{g}$	4 $\mu\text{g}$	6 $\mu\text{g}/50$ g Fleisch

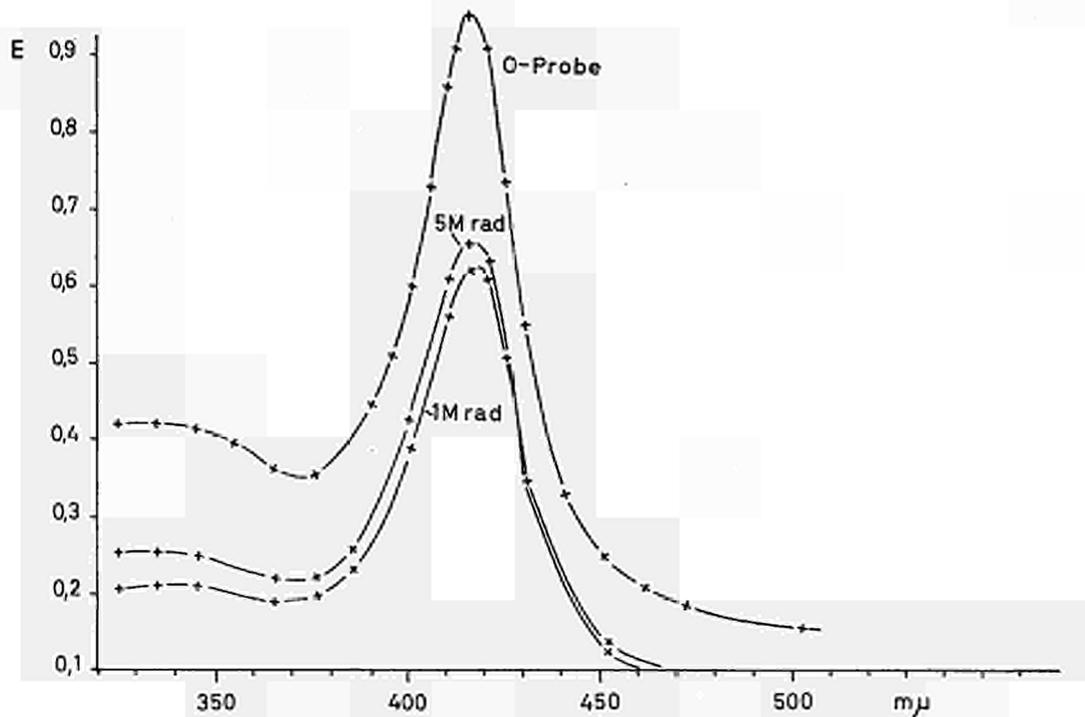


Abb. 21 — Oxihämoglobin und Oximyoglobin in Rindfleisch.

### 3.4 — Vergleich von bestrahltem und unbestrahltem Trockeneipulver

#### 3.4.1 — Lutein (*3,3'*-Dihydroxi- $\alpha$ -carotin)

Wie aus Abb. 22 zu ersehen ist, wird der Carotinoidfarbstoff durch Bestrahlung mit 500 Krad stark abgebaut. Bei 1 000 Krad geht die Zerstörung noch weiter.

#### 3.4.2 — Flüchtige Verbindungen

Diese wurden durch Erwärmen von 80 g Eipulver auf 50 °C im N<sub>2</sub>-Strom (100 ml/min) gasextrahiert, an 5 g Aktivkohle adsorbiert und mit 1mal 10 ml und 2mal 5 ml Pentan desorbiert. Nach Einengen auf 0,25 ml erfolgt die gaschromatographische Untersuchung.

Verhalten des *Hexanals* :

0-Probe	1 000 Krad
weniger als 2 $\mu$ g	10 $\mu$ g

### 3.5 — Lipide (Fettsäuren) in bestrahltem bzw. nichtbestrahltem Rindfleisch und Trockeneipulver

*Rindfleisch* und *Trockeneipulver* wurden auch auf mögliche Veränderungen in der Stoffgruppe der Lipide als Folge der Bestrahlung untersucht. Bei beiden Nahrungsmitteln wurde der gesamte Fettsäureanteil der Lipide (Glycerolipide, Phospholipide und freie Fettsäuren) gaschromatographisch untersucht, bei Eipulver zusätzlich auch der Anteil der freien Fettsäuren.

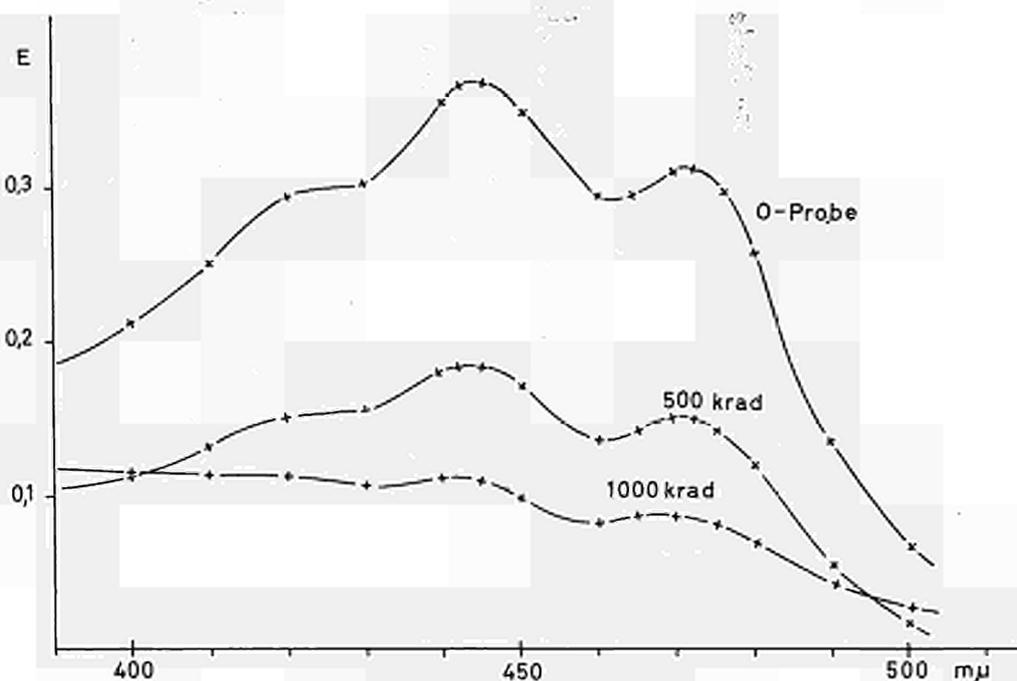


Abb. 22 — Lutein in Eipulver.

100 mg Eipulver wurden mit 1,5 ml 4 %iger NaOH, 200 mg Fleisch mit 2 ml NaOH 24 Stdn im Einschlußrohr unter Stickstoff bei 120 °C hydrolysiert. Die verseifte Probe ist jeweils mit 5 und 3 ml peroxidfreiem Äther von ätherlöslichen Substanzen befreit und anschließend die alkalische Lösung auf dem Wasserbad zur Trocknung eingedampft worden. Nach Ansäuern des Trockenrückstandes mit wenig Salzsäure wurden die freigesetzten Fettsäuren mit 1 mal 5 ml und 2mal 3 ml Äther extrahiert und mit frisch destilliertem Diazomethan in die Methylester übergeführt. Die ätherische Lösung der Fettsäuremethylester wurde auf 0,25 ml eingengt und gaschromatographisch analysiert.

In Abb. 23 sind die *Gesamtfettsäuren des Rindfleisches* in halbquantitativer Form für die Nullprobe und für die 5 Mrad-Probe aufgetragen. Als Folge der Bestrahlung scheinen bei der angegebenen Strahlendosis Fettsäuren mit höherer C-Zahl gespalten zu werden und daraus solche mit niedriger C-Zahl zu entstehen. Bei den Fettsäuren, die gespalten werden, handelt es sich um ungesättigte Fettsäuren, wie sich durch ihre Hydrierbarkeit mit H<sub>2</sub>/Pt nachweisen ließ. Der Verlust bei Ölsäure und Linolsäure ist ca. 25 %. Besonders stark ist die Zerstörung bei einer ungesättigten Fettsäure, die auf der gaschromatographischen Trennsäule kurz vor der Palmitinsäure erscheint.

Bei *Eipulver* waren im Gehalt an Gesamtfettsäuren keine deutlichen Unterschiede zu beobachten zwischen den bestrahlten und nichtbestrahlten Proben. Allerdings ist hier auch der Anteil der ungesättigten Fettsäuren so hoch (Linolensäure 1 100, Linolsäure 3 000 und Ölsäure 600 μg/100 mg Eipulver), daß kleinere Änderungen noch in den Bereich der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode fallen.

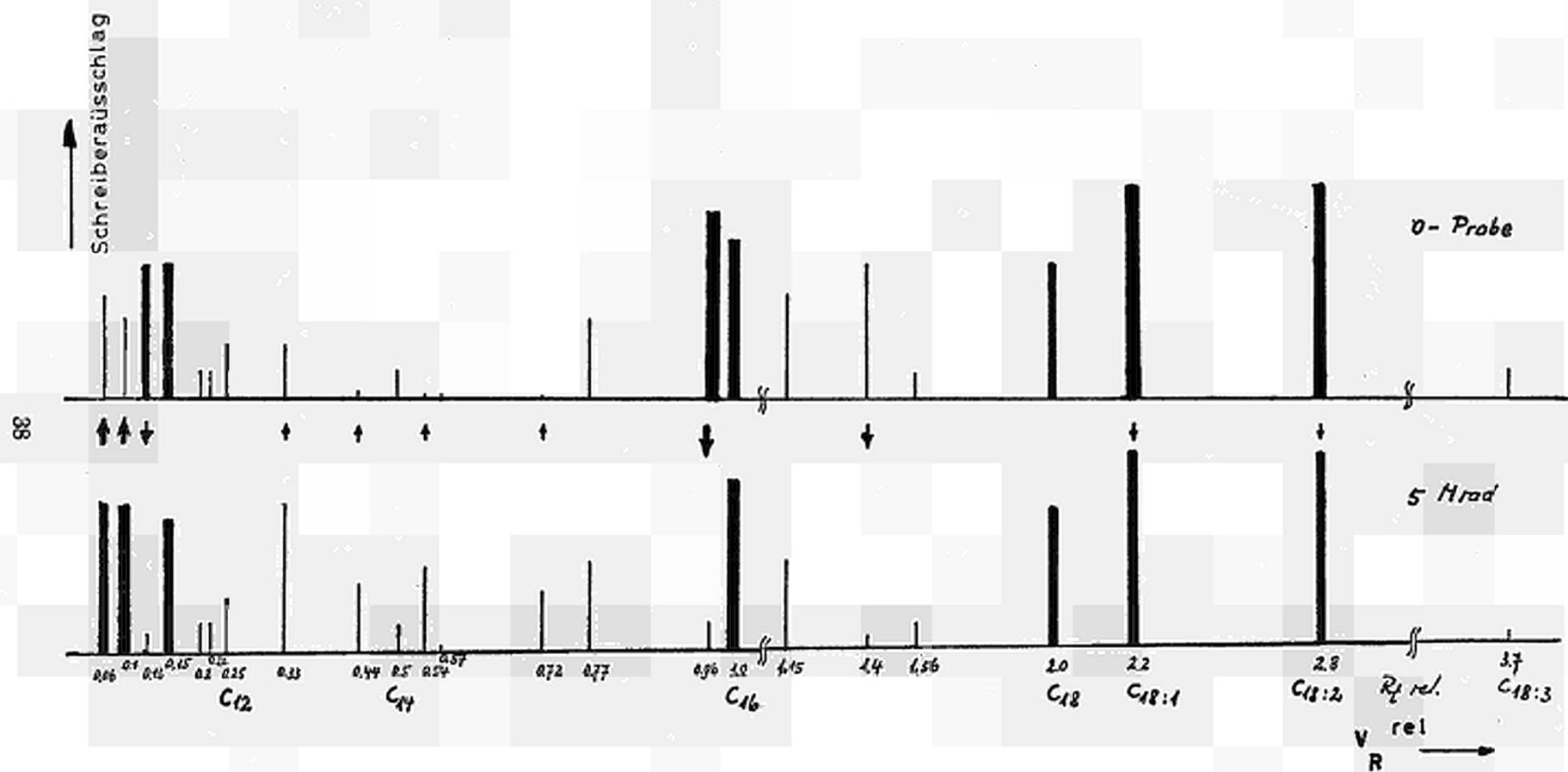


Abb. 23 — Gesamtfettsäuren in Rindfleisch (Strichdiagramme aus Gaschromatogrammen).

## Freie Fettsäuren

Bei *Eipulver* wurden auch die freien Fettsäuren bestimmt, nachdem bei den Gesamtfettsäuren kaum ein Einfluß der Bestrahlung festzustellen war.

10 g Eipulver ließ man in 10 ml Wasser quellen und schüttelte die ätherlöslichen freien Fettsäuren und Lipide (Phospholipide bleiben in der wässrigen Phase) mit 50 und 30 ml aus. Aus den vereinigten Ätherextrakten wurden mit 20 und 10 ml 4 %iger  $\text{NaHCO}_3$  die freien Fettsäuren als Na-Salze von den ätherlöslichen Lipiden, die unter diesen Bedingungen noch nicht hydrolysiert werden, abgetrennt. Die vereinigten sodaalkalischen Lösungen wurden auf dem Wasserbad zur Trocknen eingedampft. Ansäuern, Rückextraktion in Äther, Methylieren und Konzentrieren wurden, wie für die Gesamtfettsäuren beschrieben, durchgeführt. Ebenso waren die Bedingungen für die gaschromatographische Bestimmung gleich.

Der Anteil der freien Fettsäuren gegenüber den Gesamtfettsäuren ist sehr klein. In 10 g Eipulver fanden wir 80-90  $\mu\text{g}$  Linolsäure, ca. 10  $\mu\text{g}$  Linolensäure und ca. 25-30  $\mu\text{g}$  Ölsäure. Auch die Verteilung ist anders. In den Gesamtfettsäuren überwiegt die Linolsäure, in den freien Fettsäuren die Linolensäure. Aus Abb. 24 ist zu erkennen, daß diese in der mit 1 000 Krad bestrahlten Probe stark vermindert ist. Die Abnahme beträgt mehr als 90 %.

Daneben ist zu beobachten, daß die meisten übrigen wesentlichen freien Säuren in der bestrahlten Probe stärker auftreten (bis zu 20 % Zunahme), was möglicherweise auf eine geringe Spaltung von Lipiden hindeutet.

Über den Nachweis der Strahlenbehandlung bei *Fleisch* liegen u.a. Untersuchungen von FOX und Mitarb. (67). Sie bestimmten spektralphotometrisch die Bildung von Sulphmyoglobin und ermittelten als Bestrahlungsparameter das Extinktionsverhältnis von Sulphmyoglobin zu Oximyoglobin ( $E_{416}/E_{582}$ ). Nach HILLS und SMITH (68), die bestrahltes Pferdefleisch untersuchten, ist mit dieser Methode bei etwas älterem Fleisch, das gefrierengelagert wurde, keine Aussage möglich.

Nach unseren Ergebnisse ist nach Bestrahlung mit 1 000 bzw. 5 000 Krad eine deutliche Abnahme der Extinktion der Hauptabsorptionsbande von wässrigem Rindfleischextrakt bei 415 nm zu beobachten. Nach HILLS und SMITH (68) tragen Hämoglobin zu 10 % und Myoglobin zu 90 % zur roten Farbe des Fleisches bei. An der Luft gehen beide in die Oxiform über. Die Hauptabsorptionsmaxima sind 404 für Oxihämoglobin und 418 für Oximyoglobin. Es bleibt zu untersuchen, wie groß die Streubreite der Hauptabsorption der beiden Hämfarbstoffe im Fleisch verschiedenen Ursprungs sind und welchen Einfluß Gefrieretrocknung hat. Nach Bestimmung dieser Faktoren könnte sich aus der Extinktionsabnahme bei 415 nm eine Indikationsmethode für vorausgegangene Bestrahlung ableiten lassen.

Unter den flüchtigen Substanzen, die *gaschromatographisch* bestimmt wurden, werden in der Literatur besonders Alkane angeführt, die bei der Bestrahlung von Fleisch gebildet werden (68, 69). Nach MERRIT und Mitarb. (69) sind die flüchtigen Substanzen von bestrahltem (6 Mrad) Rind-, Schweine-, Hammel- und Kalbfleisch im wesentlichen die gleichen. Er nimmt an, daß die Alkane durch Spaltung von Fettsäuren höherer C-Kette gebildet werden. WICK und Mitarb. (70) messen bestimmten Aldehyden in bestrahltem Fleisch größere Bedeutung unter den flüchtigen Bestandteilen zu. Methional, Nonanal und Phenylacetaldehyd sollen hauptsächlich für den unangenehmen Geruch bestrahlten Fleisches verantwortlich sein. Unter unseren Untersuchungsbedingungen fanden wir, daß als Folge der Bestrahlung insbesondere *Hexanal* auftritt. Diese Komponente ist ein typisches oxidatives Abbauprodukt der Linolsäure, was auf die Zerstörung ungesättigter Fettsäuren hindeutet. Mit weiteren Untersuchungen an verschiedenen Fleischproben und unter Berücksichtigung des Einflusses einer Gefrierlagerung läßt sich über die Bestimmung des Hexanalgehaltes eine Methode zum Nachweis von Strahlenbehandlung standardisieren. Die Verhältnisse der Hexanalzunahme betragen von der Null- zur 1 000-Krad- und zur 5 000-Krad-Probe 1 : 4 : 6.

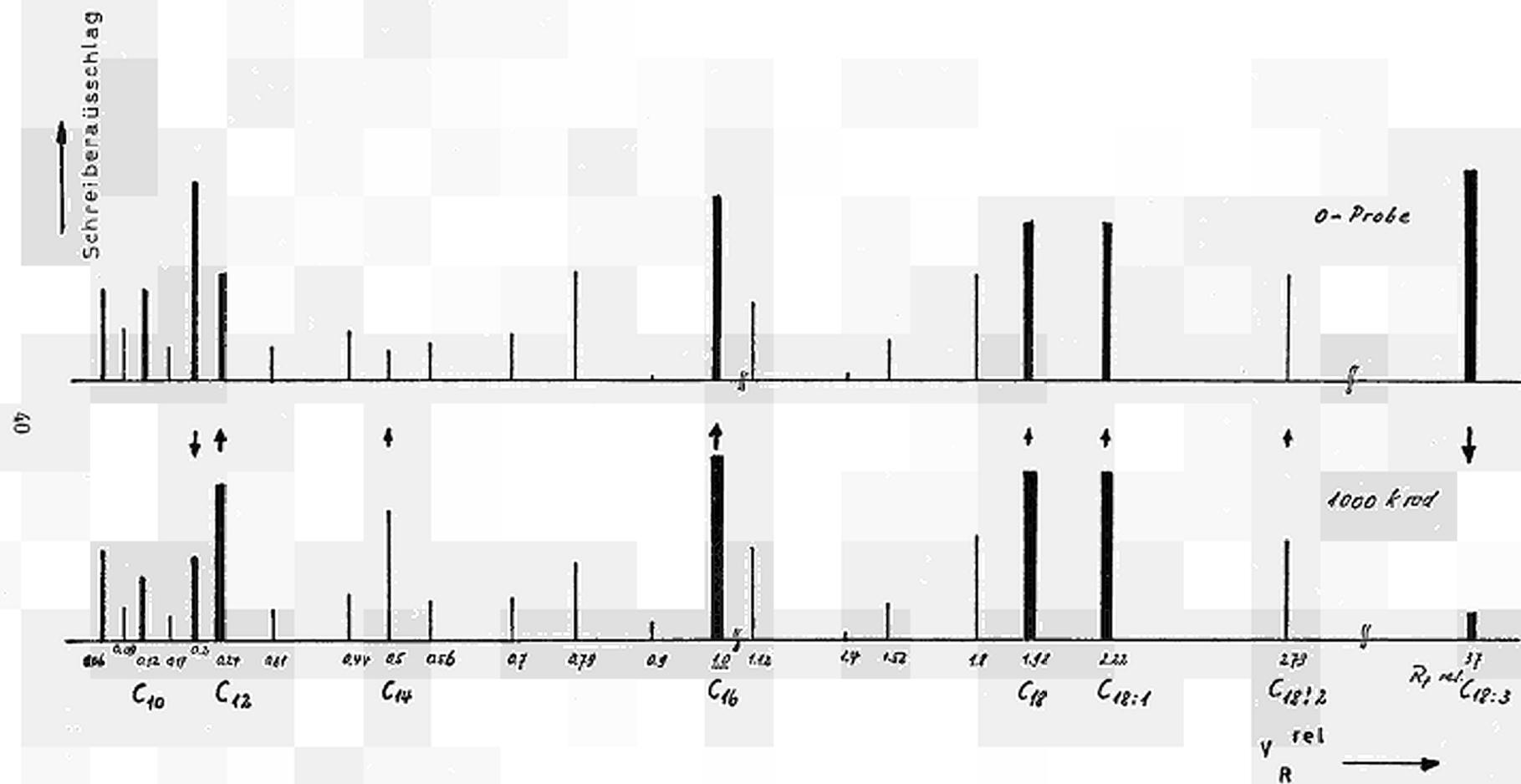


Abb. 24 — Freie Fettsäuren in Eipulver (Strichdiagramme aus Gaschromatogrammen).

Der Hinweis von der Hexanalbildung auf oxidative Spaltung ungesättigter Fettsäuren bei der Bestrahlung in Luft wurde bei der Untersuchung der Lipide bestätigt. Unter den nach vollständiger Hydrolyse aus den Lipiden gewonnenen Gesamtfettsäuren war eine deutliche Abnahme ungesättigter Fettsäuren mit höherer C-Kette zu erkennen, während gleichzeitig gesättigte mit niedriger C-Zahl zunehmen. Die weitere genaue quantitative Untersuchung dieser Substanzklasse mit der Identifizierung der Spaltungsprodukte scheint im Hinblick auf den Nachweis einer Strahlenbehandlung besonders erfolgversprechend zu sein.

Für den Nachweis einer Strahlenkonservierung bei *Trockeneipulver* mit kolorimetrischen Methoden erwies sich die spektralphotometrische Bestimmung des Eidotterfarbstoffs Lutein als geeignet. In den bestrahlten Proben war eine starke Abnahme der Extinktion bei den Absorptionsmaxima 420, 445 und 474 nm gegenüber der Nullprobe festzustellen. Bei der mit 500 Krad bestrahlten Probe ging die Extinktion auf etwa den halben Wert und bei der 1 000 Krad-Probe auf knapp ein Drittel des Wertes der Nullprobe zurück. Außerdem sind bei 1 000 Krad die Verhältnisse der Absorptionsmaxima verschoben, da von 440 nm ab zu kürzeren Wellenlängen hin eine zusätzliche Absorption neu entstandener Substanzen zu beobachten ist.

Mit Hilfe weiterer Untersuchungen ist über die spektralphotometrische Bestimmung des Luteingehalts und der Verhältnisse der Extinktionen bei den drei Absorptionsmaxima zusätzlich zum Nachweis der Strahlenbehandlung auch eine Aussage über die Strahlendosis möglich.

Unter den *gaschromatographisch* erfaßten flüchtigen Bestandteilen spielt wieder das Hexanal eine besondere Rolle. In der mit 1 000 Krad bestrahlten Probe ist der Hexanalgehalt 5mal so groß wie in der Nullprobe. Auch hier wäre über die Bestimmung des Hexanals ein relativ einfacher Bestahlungsnachweis auszuarbeiten.

Unter den *Lipiden* sind die *freien Fettsäuren* im Zusammenhang mit der Fragestellung von Bedeutung, wobei vor allem der Gehalt an freier Linolensäure nach der Bestrahlung (1 000 Krad) stark verändert ist. In der Nullprobe ist die Linolensäure quantitativ am stärksten unter den freien Fettsäuren vertreten, nach Bestrahlung ist sie nur noch in untergeordneter Menge vorhanden. Neben dem Abbau der Linolensäure ist auch eine geringe Zunahme der freien Fettsäuren zu beobachten. Geeignet für den Bestahlungsnachweis scheint die Bestimmung der *freien Linolensäure* zu sein, wozu noch exakte quantitative Werte unter Einbeziehung der natürlichen Streubreite festzulegen sind.

#### 4 — ZUSAMMENFASSUNG

Wie aus den Abb. 1-3 und 11 hervorgeht, tritt bei Früchten nach Bestrahlung mit 200 Krad eine gravierende Veränderung von physiologischen Reifungsabläufen, sowie eine Unterbindung der Aromabildung bzw. bei schon vorhandenen Aromastoffen ein rascher Abbau ein. Dies bedeutet, daß eine *quantitative gaschromatographische Untersuchung von Hauptaromastoffen* eine *erfolgte Bestrahlung* mit 200 Krad *eindeutig nachzuweisen* erlaubt.

Weitere, eingehendere Untersuchungen bei Früchten haben nun gezeigt, daß nach Bestrahlung mit 200 Krad bei *Äpfeln* besonders die Konzentration der freien *Aminosäuren* Glutaminsäure, Isoleucin, Valin und Alanin erhöht sind (Abb. 4), bei gleichzeitiger Änderung der Menge an fällbaren und löslichen N-Verbindungen (Abb. 5).

Bei mit 200 Krad bestrahlten *Bananen* sind ebenfalls, wie bei den bestrahlten Äpfeln, die Konzentrationen freier Aminosäuren erhöht, besonders von Histidin, Glutaminsäure und Asparaginsäure; Valin dagegen nahm nach Bestrahlung ab (Abb. 13). Auch bei den untersuchten Bananen wirkte sich die Bestrahlung auf die Menge der fällbaren und löslichen N-Verbindungen aus (Abb. 14). Der Zusammenhang zwischen dem Aromavorläufer (Precursor) Leucin und dem

daraus entstehenden Aromastoff 3-Methyl-butanol-(1)-acetat wird aus Abb. 15 ersichtlich. Somit ist grundsätzlich die *quantitative Untersuchung freier Aminosäuren*, evtl. im Zusammenhang mit bestimmten Aromastoffen, sowie die Bestimmung der *fällbaren* und der löslichen *N-Verbindungen* als *Bestrahlungsnachweis* geeignet.

Bei *Äpfeln* wirkt sich eine Bestrahlung auf die *Aktivität* der untersuchten *Enzyme* (Abb. 6-8) aus. Besonders eindeutig sind die Unterschiede bei *Peroxidase* und *Esterase*. Der markanteste Unterschied zwischen den Enzymaktivitäten von bestrahlten und nichtbestrahlten *Bananen* beruht auf dem Verhalten von *Esterase*, *Phenolase* und *Malatdehydrogenase* (vgl. Abb. 16-19). Somit wäre im Zweifelsfall grundsätzlich auch die Bestimmung von Enzymaktivitäten als Nachweis einer erfolgten Bestrahlung geeignet.

Die Auswirkung einer erfolgten Bestrahlung bei *Äpfeln* und *Bananen* kann im übrigen auch durch Vergleiche von *Pherogrammen* und *Zyogrammen* (Protein- bzw. Enzymverteilungsmuster nach Disk-Elektrophorese) erkannt werden (Abb. 9, 10 und 20).

*Bestrahtes Rindfleisch* enthielt dosisabhängig *weniger Oxihämoglobin* und *Oximyoglobin* als unbestrahltes (Abb. 21). Nach Bestrahlung ist der Gehalt an Hexanal erhöht. Ferner weist Abb. 23 aus, daß bei Bestrahlung offensichtlich Fettsäuren mit höherer C-Zahl gespalten werden. Somit dürften auch bei Fleisch Ansatzpunkte für den *Nachweis* einer Bestrahlung gegeben sein.

## 5 — LITERATURVERZEICHNIS

- (1) F. Drawert u. A. Rapp, *Chemiker-Ztg./Chem. Apparatur* **88**, 267 (1964).
- (2) H. Oster, *Erdöl und Kohle* **15**, 366 (1962).
- (3) H. Oster, *Siemens-Zeitschr.* **37**, 481 (1963).
- (4) F. Drawert u. A. Rapp, *Chromatographia* **1**, 446 (1968).
- (5) F. Drawert, W. Heimann, R. Emberger u. R. Tressl, *Chromatographia* **2**, 57 (1969).
- (6) F. Drawert, W. Heimann, R. Emberger u. R. Tressl, *Chromatographia* **2**, 77 (1969).
- (7) D.H. Spackman, W.H. Stein u. St. Moore, *Fed. Proc.* **15**, 358 (1956).
- (8) K. Hanning, *Clin. Chim. Acta* **4**, 51 (1959).
- (9) H. Lück in H.U. Bergmeyer, *Methoden der enzymatischen Analyse*, S. 895. Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- (10) L.W. Aurand, W.M. Roberts u. J.T. Cardwell, *J. Dairy Sci.* **39**, 568 (1956).
- (11) F. Kiermeier u. C. Kayser, *Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch.* **112**, 481 (1960).
- (12) H.M. Schwartz, S.J. Biedron, M.M. Holdt u. S. Rehm, *Phytochemistry* **3**, 189 (1964).
- (13) F. Drawert u. H. Gebbing, *Naturwissenschaften* **54**, 226 (1967).
- (14) H.U. Bergmeyer u. E. Bernt in *Methoden der enzymatischen Analyse*, S. 752. Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- (15) A.M. Hehler, A. Kornberg, S. Grisola u. S. Ochoa, *J. biol. Chem.* **174**, 961 (1948).
- (16) O. Warburg u. W. Christian, *Biochem. Z.* **242**, 206 (1946).
- (17) O. Warburg u. W. Christian, *Biochem. Z.* **254**, 438 (1932).
- (18) O. Warburg, W. Christian u. A. Griese, *Biochem. Z.* **282**, 157 (1935).
- (19) E. Negelein u. E. Haas, *Biochem. Z.* **282**, 206 (1935).
- (20) E. Negelein u. W. Gerischer, *Biochem. Z.* **284**, 289 (1936).
- (21) G.W. Löhr u. H.D. Walker in H.U. Bergmeyer, *Methoden der enzymatischen Analyse*, S. 744. Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- (22) O. Meyerhof u. K. Lohmann, *Biochem. Z.* **271**, 89 (1934).
- (23) P.K. Stumpf, *J. biol. Chem.* **176**, 233 (1948).
- (24) J.M. Tager u. J.B. Biale, *Physiol. Plantarum* **10**, 79 (1957).
- (25) A.C. Hulme, *J. exp. Bot.* **5**, 159 (1954).
- (26) J.B. Biale u. R.E. Young, *Endeavour* **21**, 164 (1958).
- (27) A.C. Hulme, *Advances Food Res.* **8**, 297 (1958).
- (28) J.A. Pearson u. R.N. Robertson, *Austr. J. biol. Sci.* **7**, 1 (1954).
- (29) J.A. Sibley u. A.L. Lehninger, *J. biol. Chem.* **177**, 859 (1949).
- (30) F.H. Bruns, *Biochem. Z.* **325**, 156 (1954).
- (31) F.H. Bruns u. W. Puls, *Klin. Wschr.* **32**, 656 (1954).

- (32) F.H. Bruns u. H.U. Bergmeyer in H.U. Bergmeyer, *Methoden der enzymatischen Analyse*, S. 724. Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- (33) O. Warburg u. W. Christian, *Biochem. Z.* **314**, 149 (1943).
- (34) G. Beisenherz, J.H. Boltze, Th. Bücher, R. Czock, K.H. Garbade, E. Meyer-Arendt u. G. Pfeleiderer, *Z. Naturforsch.* **8b**, 555 (1953).
- (35) E. Racker, *J. biol. Chem.* **167**, 843 (1947).
- (36) C. Hartmann, *Phytochemistry* **2**, 407 (1963).
- (37) H. Lück in H.U. Bergmeyer, *Methoden der enzymatischen Analyse*, S. 885. Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- (38) K.G. Stern, Hoppe-Seylers *Z. physiol. Chem.* **204**, 259 (1932).
- (39) H.v. Euler u. K. Josephson, *Liebigs Ann. Chem.* **452**, 158 (1927).
- (40) B. Chance u. A.C. Mackly in S.P. Colowick u. N.O. Kaplan, *Methods in Enzymology II*, S. 764. Academic Press, New York 1955.
- (41) B. Chance, *J. biol. Chem.* **23**, 1627 (1951).
- (42) S. Ochoa in S.P. Colowick u. N.O. Kaplan, *Methods in Enzymology I*, S. 735. Academic Press, New York 1955.
- (43) H.U. Bergmeyer u. E. Bernt in H.U. Bergmeyer, *Methoden der enzymatischen Analyse*, S. 757. Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- (44) A.M. Mehler, A. Kornberg, S. Grisola u. S. Ochoa, *J. biol. Chem.* **174**, 961 (1948).
- (45) T. Fellenberg, *Biochem. Z.* **85**, 45 (1918).
- (46) Z.I. Kertesz in S.P. Colowick u. N.O. Kaplan, *Methods in Enzymology I*, S. 162. Academic Press, New York 1955.
- (47) Z.I. Kertesz, *J. biol. Chem.* **121**, 589 (1937).
- (48) H.O. Hultin u. A.S. Levine, *J. Food Sci.* **30**, 917 (1965).
- (49) G. Pfeleiderer, L. Grein u. Th. Wieland, *Am. Acad. Sci. Fenn. A.* **60**, 381 (1955).
- (50) H.U. Bergmeyer u. E. Bernt in H.U. Bergmeyer, *Methoden der enzymatischen Analyse*, S. 837. Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- (51) A. Karmen, F. Wroblewski u. J.S. La Due, *J. Clin. Invest.* **34**, 126 (1955).
- (52) Biochemica Information GOT 335.1.7. VCh. 1.61. der Fa. Boehringer Mannheim GmbH, Mannheim 1961.
- (53) E. Schmidt in H.U. Bergmeyer, *Methoden der enzymatischen Analyse*, S. 752. Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- (54) Biochemica-Information GDH 5, 2. Aufl., Biochemische Abteilung der Fa. Boehringer Mannheim GmbH, Mannheim 1964.
- (55) H.J. Strecker in S.P. Colowick u. N.O. Kaplan in *Enzymology II*, S. 220. Academic Press, New York 1955.
- (56) F. Drawert, W. Heimann, R. Emberger u. R. Tressl, *Liebigs Ann. Chem.* **694**, 200 (1966).
- (57) F. Drawert u. A. Rapp, *Vitis. Ber. Rebenforsch.* **5**, 351 (1966).
- (58) F. Drawert, W. Heimann u. N. Westphal, in Vorbereitung.
- (59) N. Westphal, Dissertation Universität Karlsruhe 1969.
- (60) G.M. Urrows, Food Preservation by Irradiation, U.S. Atomic Energy Commission, Div. of Technical Ekursion, Oak Ridge, Tennessee 1964.
- (61) R.J. Romani in *Advances in Food Research*, Vol. 15, S. 57. Academic Press, New York, London 1966.
- (62) E.C. Maxie u. Abdel-Kader vgl. 61) S. 105.
- (63) N.F. Sommer u. R.J. Fortlage vgl. 61) S. 147.
- (64) Preservation of Fruit and Vegetables by Radiation. Proc. of a Panel. Org. by FAO/IAEA, Wien, Aug. 1966. International Atomic Energy Agency, Wien 1968.
- (65) Microbiological Problems in Food. Preservation by Irradiation. Report of a Panel. Org. by FAO/IAEA, Wien, Juli 1966. International Atomic Energy Agency, Wien 1967.
- (66) F. Drawert, R. Emberger u. R. Tressl, in Vorbereitung.
- (67) J.B. Fox, T. Stachler, C. Bernofsky u. B.S. Schweigert, *J. Agric. Food Chem.* **6**, 692 (1958).
- (68) P.R. Hills, A.H. Smith, United Kingdom Atomic Energy Authority Research Group Report 1967.
- (69) C. Merrit Jr., P. Angelini u. D.J. Mc Adoo in Radiation, *Preservation of Foods*. American Chemical Society 1967, S. 26.
- (70) E.L. Wick, E. Murray, J. Mitsutani u. M. Koshika, vgl. 60) S. 12.



**AN UNSERE LESER**

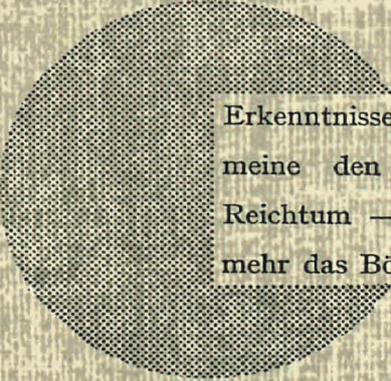
Alle von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften veröffentlichten wissenschaftlichen und technischen Berichte werden in der Monatszeitschrift „euro-abstracts“ angezeigt.

Abonnements (1 Jahr : DM 75,- Bfrs 1.020,-) und Probehefte sind erhältlich bei :

**Handelsblatt GmbH**  
**„euro-abstracts“**  
**D-4 Düsseldorf 1**  
**Postfach 1102**  
**Deutschland**

oder

**Amt für amtliche Veröffentlichungen**  
**der Europäischen Gemeinschaften**  
**Postfach 1003 - Luxemburg 1**



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

**Alfred Nobel**

## VERTRIEBSSTELLEN

Alle von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften veröffentlichten Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich. Bei schriftlicher Bestellung bitte die EUR-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagseite jedes Berichts stehen, deutlich angeben.

### AMT FÜR ÄMTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN

Postfach 1003 - Luxemburg 1  
(Compte chèque postal N° 191-90)

#### BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE  
Rue de Louvain, 40-42 - B-1000 Bruxelles  
BELGISCH STAATSBLAD  
Leuvenseweg 40-42 - B-1000 Brussel

#### LUXEMBOURG

OFFICE DES  
PUBLICATIONS OFFICIELLES DES  
COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES  
Case Postale 1003 - Luxembourg 1

#### DEUTSCHLAND

VERLAG BUNDESANZEIGER  
Postfach 108 006 - D-5 Köln 1

#### NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ-  
en UITGEVERIJBEDRIJF  
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

#### FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE  
DES PUBLICATIONS DES  
COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES  
rue Desaix, 26 - F-75 Paris 15<sup>e</sup>

#### ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO  
Piazza G. Verdi, 10 - I-00198 Roma

#### UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE  
P.O. Box 569 - London S.E.1

Kommission der  
Europäischen Gemeinschaften  
G.D. XIII - C.I.D.  
29, rue Aldringen  
L u x e m b o u r g

CDNA04617DEC