

Strahleneinwirkung auf Cellulose und pflanzliche Gerüstsubstanzen

Von HANS LÜCK und FRIEDRICH DELL

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München

Summary

The alterations of cellulose, hemicellulose, lignin and pectin caused by ionizing radiation are being discussed. Doses above 1 Mrad cause a remarkable degradation of cellulose, especially a splitting of the 1,4- β -glucosyl bond. Carbonyl and, to a smaller extent, also carboxyl groups are formed. Numerous break-down products appear such as mono-, di- and oligo-saccharides, cellulodextrins, acids (for instance 2-ketogluconic acid and its lactone, 2-ketocellobionic acid), reductones, and gases ($\text{CO} > \text{CO}_2 > \text{H}_2$). Irradiated cellulose is more sensitive against the influence of cellulase, cellulose splitting microorganisms and acid hydrolysis. A radiation induced polymerization of cellulose with other substances, such as styrene, acrylonitrile, vinyl monomers, is possible.

Lignin which has a certain protecting effect on cellulose is less sensitive against irradiation than cellulose. Hemicelluloses are much easier degraded than cellulose. Pectins too, especially protopectins are very sensitive against ionizing radiation when doses surpass 0.01 Mrad. On the other hand pectin jellies made from sugar, acid and pectin are only affected by doses above 1 Mrad.

Über die Veränderungen von Polysacchariden im Hinblick auf eine Strahlenkonservierung von Lebensmitteln wurde bereits an anderer Stelle berichtet¹. Die Veränderungen der Gerüstsubstanzen von Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft (Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Pektine) sind z.B. mit für das Weichwerden von bestrahltem rohem Obst und Gemüse², für die Änderung des Quellungsvermögens von bestrahltem Trockengemüse³ oder für die Abnahme des Rohfasergehaltes in stark bestrahlten pflanzlichen Produkten³ verantwortlich. Praktische Bedeutung haben aber nicht nur die strahlenbedingten Veränderungen an Lebensmitteln, sondern auch an deren Verpackung (Papier, Holz) und an Verbandmaterialien (Watte, Binden). In der vorliegenden Mitteilung sollen deshalb die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen über die Einwirkung ionisierender Strahlen auf Cellulose und cellulosehaltige Materialien zusammengefaßt werden. Es liegt mittlerweile ein umfangreiches Schrifttum über die Bestrahlung von Holzstoff, Papier, Baumwollfasern und Cellulosederivaten vor, ohne daß der Mechanismus der Strahlenwirkung

ausreichend geklärt ist. Je nach Bedingungen kann Cellulose durch ionisierende Strahlen oxydiert, depolymerisiert bzw. hydrolysiert oder auch polymerisiert werden. Die wichtigsten Veränderungen werden im folgenden näher betrachtet.

1. Strahlenarten

Röntgen- und Elektronenstrahlen erzeugen, soweit bisher bekannt, bei gleichem Ausgangsmaterial und gleicher Dosis und Dosisleistung die gleichen Veränderungen. Anders sind dagegen die durch Neutronen ausgelösten Effekte.

GILFILLAN und LINDEN⁴ fanden Unterschiede in der Festigkeit von Cellulose und Kunststoffasern nach Behandlung mit Neutronen und γ -Strahlen gleicher Dosis. TESZLER und Mitarbeiter^{5,31}, die den Einfluß von γ -Strahlen und Neutronen auf Baumwollcellulose und verschiedene Cellulosederivate (Kunstseide) untersuchten, fanden bei gleicher Dosis die gleichen physikalischen Veränderungen (Abnahme der Viskosität, Elastizität und Zugfestigkeit), aber Unterschiede in den chemischen Vorgängen. Neutronen bewirkten sowohl Hydrolyse als auch Oxydation, während γ -Strahlen vorwiegend Oxydationen verursachten. Die Veränderungen waren allein von der Gesamtdosis abhängig, gleichgültig, ob diese auf einmal oder in mehreren Einzeldosen einwirkte. Verschiedene Cellulosematerialien zeigten bei gleicher Dosis sehr unterschiedliche Empfindlichkeiten.

Die Effekte von Elektronen- und γ -Strahlen unterschieden sich nach PAN und Mitarbeitern⁶ nicht. In beiden Fällen nahm die Viskosität mit zunehmender Dosis ab und die Kupferzahl (Reduktionsvermögen) zu.

2. Veränderungen von Cellulose und Cellulosederivaten

Die hauptsächlichsten chemischen Veränderungen der Cellulose nach Einwirken ionisierender Strahlen sind, wie bereits erwähnt, Spaltung der Cellulosekette, zum Teil auch Vernetzung und Copolymerisation, Bildung von reduzierenden Gruppen und Säuregruppen⁷, Abgabe

¹ R. KOHN und H. LÜCK, *Dtsch. Lebensm.-Rdsch.* 56 (1960) 1.

² F. P. BOYLE, Z. I. KERTESZ, R. E. GLEGG und M. A. CONNOR, *Food Res.* 22 (1957) 89.

³ H. LÜCK, A. SCHILLINGER und R. KOHN, *Z. Lebensm.-Unters. u. -Forsch.* 111 (1960) 307.

⁴ E. S. GILFILLAN und L. LINDEN, *Textile Res. J.* 25 (1955) 773.

⁵ O. TESZLER und Mitarbeiter, *Textile Res. J.* 28 (1958) 131 und 456.

⁶ HUO-PING PAN, B. E. PROCTOR und S. A. GOLDBLITH, *Textile Res. J.* 29 (1959) 415.

⁷ F. A. BLOUIN und J. C. ARTHUR, *J. Chem. Eng. Data* 5 (1960) 470.

von H₂, CO₂ und CO. Diese Vorgänge beeinflussen naturgemäß auch die physikalischen Eigenschaften, so daß *in summa* Viskosität, Elastizität und Zugfestigkeit abnehmen. Bereits 1929 berichteten SHOEFFLE und CONNELL⁸, daß beim Bestrahlen von Papier mit Kathodenstrahlen H₂, CO₂ und CO entstanden und daß das Papier spröde und brüchig wurde. Weiter wird die Cellulose empfindlicher gegen Angriffe von außen. So fanden LAWTON und Mitarbeiter⁹, daß Bast (*basswood*) nach der Bestrahlung mit Elektronenstrahlen (6,5 · 10⁶ rep, 1 MeV) von Pansenbakterien vergoren wurde. Bei 10⁸ rep war die Vergärungsfähigkeit mit der von Heu zu vergleichen. Der Bast wurde hygroskopisch und zerreibbar. Der Gehalt an flüchtigen Säuren, an reduzierenden Zuckern und die Löslichkeit nahmen gegenüber 10⁷ rep stark zu. Auch die Abbaugeschwindigkeit bestrahlter Cellulose durch Cellulase ist gewöhnlich erhöht (OKADA¹⁰), ebenso kann die Säurehydrolyse durch vorheriges Bestrahlen beschleunigt werden (SAEMAN und Mitarbeiter¹¹).

2.1. Depolymerisation

Der Dosiswellenwert für die Degradation von isolierter Cellulose durch Bestrahlung liegt, wie GLEGG und KERTESZ¹² aus Viskositätsmessungen folgern, bei 2,8 bis 8,1 · 10⁴ rad. PAN und Mitarbeiter⁶ fanden bis 10⁵ rad nur eine geringe Abnahme der Viskosität. Ab 5 bis 10 · 10⁶ rad wurde die Faserstruktur zerstört, und die Cellulose verlor ihre Textileigenschaft¹³. Mikroskopische Untersuchungen an bestrahltem Sulfatzellstoff (10⁶ bis 10⁷ r, Dosisleistung 3,3 · 10⁶ r/h) zeigten nach Behandlung mit Schweitzers Reagens keine wesentliche Änderung in den äußeren Lagen der Faserwände. Bei 5 · 10⁶ r war eine geringe Zerstörung zu sehen, die sich bei 10⁷ r stärker auswirkte (KORCHEMKIN und Mitarbeiter¹⁴).

Allgemein läßt sich sagen, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Cellulose bis zu einer Gesamtdosis von 10⁶ rad nicht oder nur geringfügig beeinflusst werden. Von da an nehmen aber die Veränderungen mit steigender Strahlendosis schnell zu⁷.

Die Beziehung zwischen Strahlendosis und Degradation von Cellulose und Pektin ist von GLEGG und KERTESZ¹⁵ untersucht worden. Die Größe der Degradation, die aus der Abnahme der Viskosität unmittelbar nach der Bestrahlung bestimmt wurde, war für γ -Strahlen proportional dem Logarithmus der Dosis.

Ein Abbau von Baumwolle und Cellulosederivaten durch Elektronen oder Reaktorbestrahlung wurde auch von LITTLE¹⁶ beobachtet. Ähnliche Ergebnisse berichteten LAWTON und Mitarbeiter⁹ nach Elektronenbehandlung von Cellulose (800 kV) und BOBETH und Mitarbeiter¹⁷ nach Neutronenbehandlung von Flachsfasern.

FREĎIN und Mitarbeiter¹⁸, die Holz- und Baumwollcellulose mit γ -Strahlen behandelten, bestimmten die Degradation aus der Löslichkeit des bestrahlten Materials in Wasser oder in verschieden konzentrierter Natronlauge. Die löslichen Komponenten wurden nach Hydrolyse mit 1-prozentiger H₂SO₄ untersucht, und es ergab sich, daß die Degradation von Holzcellulose mit steigender Strahlendosis bis 5 · 10⁸ rad von 4,1 (unbestrahlt) auf 36,2% zunahm.

Cellulosederivate (Äthylcellulose, Cellulose-2,6-dipropionat u.a.) verloren nach Einwirkung radioaktiver Strahlen (0,5 bis 1 · 10¹⁸ nvt) ihre Zugfestigkeit, wurden sehr weich und brüchig, bekamen Risse und verfärbten sich gelb bis bräunlich (SISMAN und BOPP¹⁹). Die 1,4- β -Glucosyl-Bindung scheint nach diesen Autoren besonders empfindlich gegenüber ionisierenden Strahlen zu sein. Die Substituenten hatten nur einen geringen Einfluß auf die Kettenspaltung.

Es ist bereits erwähnt worden, daß bestrahlte Cellulose leichter durch Säure hydrolysiert wird. SAEMAN und Mitarbeiter¹¹ nehmen an, daß die durch Bestrahlung verursachte Desorganisation der Struktur des Cellulosemoleküls den Angriff wäßriger Säurelösungen erleichtert. Die genannten Autoren haben die Degradation durch Viskositätsmessungen nach der Cu-Äthylendiamin-Methode und durch Bestimmung des Hydrolysegrades und des Gesamtglucosegehaltes bei vollständiger Hydrolyse verfolgt. Die Viskosität von Baumwollfasern nahm bei Bestrahlung genauso schnell ab wie die von Sulfatzellstoff (800 kV Elektronen), obgleich die Säurehydrolyse des sogenannten resistenten Anteils von unbestrahltem Sulfatzellstoff doppelt so schnell wie die von unbestrahlten Baumwollfasern erfolgte. Die Depolymerisation verläuft in kristallinen und in nichtkristallinen Celluloseformen gleich schnell. Danach hat die physikalische Struktur einer bestimmten Cellulose keinen Einfluß auf die Strahlendepolymerisation. Dagegen besitzt, wie später berichtet wird, der Grad der Orientierung der Faser einen Einfluß auf die strahleninduzierte Vernetzung. Nach USMANOV und Mitarbeitern²⁰ ist die dichter gepackte Hydrocellulose (hydrolysierte Cellulose mit einem Polymerisationsgrad von 70 bis 150) weniger empfindlich ge-

⁸ C. S. SHOEFFLE und L. H. CONNELL, *Ind. Eng. Chem.* 21 (1929) 529.

⁹ E. J. LAWTON, W. D. BELLAMY, R. E. HUNGATE, M. P. BRYANT und E. HALL, *Science* 113 (1951) 380.

¹⁰ S. OKADA, R. KRAUNZ und E. GRASSNER, *Radiation Res.* 12 (1960) 607.

¹¹ J. F. SAEMAN, M. A. MILLETT und E. J. LAWTON, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 2848.

¹² R. E. GLEGG und Z. I. KERTESZ, *J. Polymer Sci.* 26 (1957) 289.

¹³ J. C. ARTHUR, F. A. BLOUIN und R. J. DEMINT, *Amer. Dyestuff Rep.* 49 (1960) 21.

¹⁴ F. I. KORCHEMKIN, YU. M. MALINSKIĬ und G. V. SUKHOV, *Trudy Leningrad. Lesotekh. Akad. im. S. M. Kirova* 1960, No. 91, Pt. 1, 101; *Ref. Chem. Abstr.* 56 (1962) 2607.

¹⁵ R. E. GLEGG und Z. I. KERTESZ, *Science* 124 (1956) 893.

¹⁶ K. LITTLE, *Nature* 170 (1952) 1075.

¹⁷ W. BOBETH, A. HEGER und A. WEIHS, *Faserforsch. u. Textiltechn.* 12 (1961) 423.

¹⁸ A. S. FREĎIN, YU. M. MABUSKIĬ und V. L. KARPOV, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya* 1 (1959) 784; *Ref. Chem. Abstr.* 54 (1960) 17876.

¹⁹ O. SISMAN und C. D. BOPP, *ORNL-928* (1951); *Ref. Nuclear Sci. Abstr.* 8 (1954) 2792.

²⁰ KH. U. USMANOV, E. I. KALABANOVSKAYA und R. B. DAMOVSKIĬ, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya* 3 (1961) 233; *Ref. Chem. Abstr.* 56 (1962) 2607.

gen Strahlen als natürliche Cellulose. Die durch Bestrahlung ausgelöste Auflockerung war reversibel.

In dem gleichen Maße wie ionisierende Strahlen Cellulose hydrolysieren, wird auch Glucose zerstört. Der Glucosegehalt nahm nach Einwirkung von 10^7 rad merklich ab (SAEMAN und Mitarbeiter¹¹). Das Hydrolysat von bestrahlten Baumwollfasern ($5 \cdot 10^8$ rep) enthielt nur noch 54 % des zu erwartenden Zuckergehaltes. Daraus muß geschlossen werden, daß die zur Erreichung des theoretischen Zuckergehaltes fehlende Glucose bei der Bestrahlung zerstört worden ist. Aus den Ergebnissen von SAEMAN und Mitarbeitern hat CHARLESBY²¹ gefolgert, daß die Reaktionen der Theorie der ungezielten Kettenspaltung entsprechen. Auf Grund dieser Überlegungen konnte er aus den experimentellen Daten die zur Spaltung der Hauptkette eines Polymeren verbrauchte Energie E_d für Cellulose berechnen. Er fand, daß sowohl bei Sulfitzellstoff als auch bei Baumwollfaserzellstoff die zur Spaltung der Kette verbrauchte Energie $E_d = 9$ eV beträgt. Eine Dosis von 10^6 rep kann nach den Berechnungen 0,16 % der Bindungen der Cellulose spalten, eine solche von 10^8 rep müßte etwa 14 bis 15 % der Bindungen sprengen. Das stimmt mit den Ergebnissen von SAEMAN und Mitarbeitern¹¹ überein, die fanden, daß bei einer Dosis von 10^8 rep nach Hydrolyse etwa 14 % weniger reduzierende Zucker entstehen, als theoretisch zu erwarten ist.

Sehr wahrscheinlich wird die 1,4-Acetalbindung zwischen den Glucoseeinheiten beim Bestrahlen gesprengt. Wenn diese Bindung erhalten bliebe, müßten, wie aus der später angegebenen Formel (1) zu ersehen ist, wenigstens zwei der Ringbindungen aufbrechen, um eine Kettenspaltung zu erreichen. Statistisch gesehen ist dieser Fall wegen des geringen Wertes für E_d (9 eV) sehr unwahrscheinlich. Ähnliche Überlegungen dürften auch für die meisten anderen Polysaccharide gelten.

Einfluß der Gasatmosphäre: Über den Einfluß der Gasatmosphäre, insbesondere des Sauerstoffs, auf die strahleninduzierten chemischen Reaktionen der Cellulose bestehen unterschiedliche Meinungen. Wahrscheinlich ist die Wirkung auf die Kettenspaltung nur gering. Ähnliches gilt auch für die Gegenwart von H_2O bzw. Feuchtigkeit. HARMON²², der den Einfluß des Sauerstoffs bzw. der Luft auf die physikalischen Veränderungen von verschiedenen bestrahlten Faserstoffen, u. a. auch Baumwollcellulose, prüfte, fand Unterschiede in der Degradation nach γ -Bestrahlung in Luft und im Vakuum. Nach GLEGG²³ ist Sauerstoff für die bei Cellulosebestrahlung beobachtete Spät- oder Nachwirkung auf die Degradation verantwortlich.

GEACINTOV und Mitarbeiter²⁴ stellten bei Polymerisationsversuchen an Cellophan mit Vinylmonomeren,

allerdings mit UV-Licht, in Gegenwart von Sauerstoff einen um 20 % höheren Grad der Verknüpfung als im Vakuum fest. Die Größe der Umwandlung der Monomeren war in Luft 3 mal so groß wie im Vakuum. BLOUIN und Mitarbeiter²⁵ bestrahlten gereinigte Baumwollcellulose mit γ -Strahlen (10^5 bis 10^7 r) unter Sauerstoff- und Stickstoffatmosphäre und beschrieben folgende Effekte, die wenig oder gar nicht von der Gasatmosphäre abhingen: Abnahme der Zugfestigkeit, Spaltung der Celluloseketten, Zunahme der Löslichkeit in Wasser und verdünnten Alkalien, geringe Änderung des Wassergehaltes und relativ unveränderte Infrarotspektren. In bezug auf die Depolymerisation stellten sie, ebenso wie ZURAKOWSKA-ORSZAGH und PIENIAZEK²⁶ bei verschiedenen anderen Cellulosematerialien, keinen durch Sauerstoff- oder Stickstoffeinfluß bedingten Unterschied fest. Ebenso fanden auch FREIDIN und Mitarbeiter¹⁸ keinen Einfluß der Gasatmosphäre auf die Oxydation der Degradationsprodukte. Nach neueren Untersuchungen von USMANOV und Mitarbeitern²⁰ ist die beim Befeuchten mit Wasser freiwerdende Wärme größer, wenn die Cellulose an der Luft bestrahlt wurde, als wenn dies im Vakuum erfolgte (γ -Strahlen, $5 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^7$ r). Für den Effekt wird der stärkere oxydative Abbau beim Bestrahlen an der Luft verantwortlich gemacht.

Einfluß des Wassergehaltes: GLEGG und KERTESZ^{12,15} bestrahlten Baumwoll- und Holzcellulose mit einem Wassergehalt von 3,3, 4,6 und 5,6 % mit γ -Strahlen ($6 \cdot 10^4$ bis $2,3 \cdot 10^6$ r) und beobachteten nur einen geringen oder gar keinen Einfluß der Feuchtigkeit auf die Änderung der Viskosität (Cu-Äthylendiamin-Methode). Proben mit niedrigem Wassergehalt (0,26 bis 0,32 %) zeigten nach der Bestrahlung eine Nachwirkung: Die Viskosität der bestrahlten Proben nahm während der Lagerung bei Zimmertemperatur (bis zu 30 Tagen) laufend ab. Diese Degradation lag in der gleichen Größenordnung wie die durch Bestrahlung erhaltene. Die Dauer der Nachwirkung war unabhängig von der Bestrahlungsdosis. Ähnliche Erscheinungen sind auch bei anderen Stoffen (Nucleinsäuren, Trypsin, Pepsin und Bacteriophagen) beobachtet worden; jedoch zum Unterschied von diesen Substanzen zeigten Cellulose und Pektin nur eine Nachwirkung bei sehr niedrigem Wassergehalt.

GLEGG²³ untersuchte auch den Einfluß von Sauerstoff und Wasserdampf auf die Bestrahlung von Holzcellulose. Holzcellulose, die unter Stickstoffatmosphäre von 2 mm mit γ -Strahlen (10^5 r) bestrahlt worden war, wurde nach der Bestrahlung einer Atmosphäre von O_2 -freiem Wasserdampf, von sauerstoffgesättigtem Wasserdampf und von trockenem Sauerstoff ausgesetzt. Aus der Änderung der Viskosität nach Bestrahlen in Stickstoff wurde geschlossen, daß Sauerstoff die durch Nachwirkung verursachte Degradation auslöst und Zugabe von Wasser sie wieder beendet.

²¹ A. CHARLESBY, *J. Polymer Sci.* 15 (1955) 263.

²² D. J. HARMON, *Textile Res. J.* 27 (1957) 318.

²³ R. E. GLEGG, *Radiation Res.* 6 (1957) 469.

²⁴ N. GEACINTOV, V. T. STANNETT, E. W. ABRAHAMSON und J. J. HERMANS, *Proc. Cellulose Conf., Zud, Syracuse 1959*, 142; *Ref. Chem. Abstr.* 54 (1960) 882.

²⁵ F. A. BLOUIN und J. C. ARTHUR, *Textile Res. J.* 28 (1958) 198.

²⁶ J. ZURAKOWSKA-ORSZAGH und J. PIENIAZEK, *Polish Acad. Sci. Inst. Nucl. Res., Rept. No. 206/ChR* (1960); *Ref. Chem. Abstr.* 56 (1962) 15706.

2.2. Bildung von Carbonyl- und Carboxylgruppen

Weitere wichtige strukturelle Veränderungen bei der Bestrahlung von Cellulose sind die Bildung von C=O- und COOH-Gruppen (ARTHUR und Mitarbeiter¹³, BLOUIN und Mitarbeiter²⁵).

Nach ZAPOL'SKIĪ²⁷, der die Einwirkung von UV-Strahlen auf Cellulose spektroskopisch untersucht hat, wurden bei Bestrahlung an der Luft hauptsächlich glucosidische Bindungen gesprengt. Ein Teil der absorbierten Lichtquanten verursachte eine Oxydation der alkoholischen Gruppen. Nach Spaltung der glucosidischen Bindung trat ein «Lumineszenz-Zentrum» auf, das der CO-Gruppe zugeordnet wurde. In dem Maß, wie diese Gruppen zunahm, wanderte das Maximum der Lumineszenz in Richtung längerer Wellen. Es wird angenommen, daß die CO-Gruppen die Initiatoren der photochemischen Reaktion sind.

Bei den durch hochenergetische Strahlen induzierten chemischen Veränderungen scheint es sich ebenfalls vorwiegend um oxydative Reaktionen, die zum Abbau der Cellulose führen, zu handeln. Zur Untersuchung dieser Vorgänge bestrahlten BLOUIN und Mitarbeiter⁷ gereinigte Baumwollcellulose mit γ -Strahlen in O₂-Atmosphäre. Die genauen Versuchsbedingungen und -ergebnisse gibt Tabelle 1 wieder.

Tabelle 1: Veränderungen bestrahlter Baumwollcellulose⁷

	Probe A	Probe B
Bestrahlungsbedingungen		
Strahlenquelle	γ -Strahlen von Reaktor-brennelementen	⁶⁰ Co
γ -Energie, MeV	Weites Spektrum	1,17 und 1,33
Einzel-dosis, r/hr	3,0 · 10 ⁶ (52%)	0,53 · 10 ⁶
	6,4 · 10 ⁶ (48%)	
Gesamtdosis, r	10 ⁸	10 ⁸
Baumwolle/Sauerstoff, g/ml	1:8,5	1:7,5
Feuchtigkeitsgrad, %	7,24	5,37
Chemische Analyse		
Bestrahlte Probe		
Carbonylgruppen, mol/g	3,04	3,01
Carboxylgruppen, mol/g	0,155	0,177
Polymerisationsgrad	39	54
Wasserlöslichkeit, %	9,7	9,7
Bestrahlte Probe, mit H ₂ O gewaschen		
Carbonylgruppen, mol/g	2,63	2,64
Carboxylgruppen, mol/g	0,069	0,068
Polymerisationsgrad	48	41

Zusammenfassend ergibt sich aus Tabelle 1, daß nach Einwirkung von 10⁸ rad Carbonylgruppen (3,0 mol/g) und Carboxylgruppen (0,16 bis 0,18 mol/g) entstehen. Rund 10% der Bestrahlungsprodukte waren wasser-

löslich. Von diesen wasserlöslichen Substanzen lösten sich 3,8% (bezogen auf die Gesamtprobe) in 90prozentigem Alkohol. In diesen alkohollöslichen Substanzen konnten 3,2 mol/g reduzierende Gruppen und 1,7 mol/g Säuregruppen festgestellt werden. Die papierchromatographische Analyse der alkohollöslichen Substanzen ergab folgende reduzierend wirkende Stoffe: Glucose, Arabinose, Erythrose, Glyoxal, Cellobiose und Oligosaccharide von der Cellotriose bis zur Celloheptose. An Säuren wurden 2-Ketogluconsäure, das Lacton der 2-Ketogluconsäure und 2-Ketocellobionsäure sowie fünf nicht-identifizierte Säuren gefunden. Die UV-Absorptionsspektren der alkohollöslichen und alkoholunlöslichen Fraktionen bestätigten die Anwesenheit der 2-Ketogluconsäure und der homologen Reihe der Cellodextrine.

Im IR-Spektrum bestrahlter Cellulose trat eine neue Bande bei 5,75 μ auf, welche einer CO-Schwingung, die wahrscheinlich zu einer COOH-Gruppe gehört, entsprach. Die alkoholunlösliche Fraktion konnte von den genannten Autoren nicht papierchromatographisch getrennt werden. Im wasserlöslichen Anteil waren kein Methanol, kein Formaldehyd und keine Ameisensäure nachzuweisen. Dagegen konnte in schwach alkalischer Lösung mit Tillmans Reagens die Anwesenheit von Reduktionen festgestellt werden. Sowohl die wasserlösliche als auch die wasserunlösliche Fraktion enthielt keine Peroxyde.

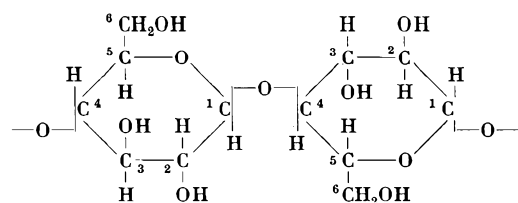
Das Verhältnis CO : COOH : Kettenspaltung betrug bei Bestrahlung in O₂-Atmosphäre 19 : 0,5 : 1. Das bedeutet, daß auf zwei Kettenspaltungen eine COOH-Gruppe kommt. Außerdem werden sehr viel mehr reduzierend wirkende Carbonylgruppen als Carboxylgruppen gebildet. Die in einem Massenspektrometer durchgeführte Analyse der gebildeten Gase ergab: 60% CO, 20,2% CO₂, 9,3% H₂ und 10,7% O₂. Die durch Bestrahlung ausgelösten Reaktionen hatten 88% des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffs verbraucht.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse diskutieren BLOUIN und Mitarbeiter folgenden Abbau: Jedes C-, O- und H-Atom kann von der Strahlenenergie angeregt und somit reaktionsfähig werden. Wird das C-1-Atom aktiviert, so erfolgt die Kettenspaltung unter Bildung einer 2-Ketogluconsäure-Gruppe am reduzierenden Ende der Kette, während am anderen, nichtreduzierenden Ende die Glucose-Einheit unverändert bleibt, dabei wird 1 mol Sauerstoff verbraucht. Bei Aktivierung des C-4-Atoms wird am nichtreduzierenden Ende der Kette eine Ketogruppe ausgebildet und am freiwerdenden, reduzierenden Ende bleibt die Glucose-Einheit unverändert [s. Formel (1)]. Das würde auch erklären, warum, wie oben angeführt, bei jeder zweiten Kettenspaltung eine Säuregruppe entsteht. Die Verteilung der Säuregruppen auf die verschiedenen Fraktionen der bestrahlten Cellulose zeigte, daß die Bildung der Säuregruppen ein Vorgang ist, der sich vor allem am Kettenende abspielt. Die aus den Monosaccharid-Einheiten am häufigsten gebildete Säure war die 2-Ketogluconsäure.

²⁷ O. B. ZAPOL'SKIĪ, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya* 3 (1961) 376; Ref. Chem. Abstr. 55 (1961) 27 879.

Die Verteilung der reduzierend wirkenden Gruppen auf die verschiedenen Fraktionen der bestrahlten Cellulose deutet darauf hin, daß diese Gruppen weitgehend gleichmäßig über die ganze Cellulosekette verteilt sind. Das setzt aber eine Aktivierung der C-Atome in 2-, 3-, 5- und 6-Stellung und Oxydation der dortigen Carbinolgruppen voraus. Der freiwerdende Wasserstoff reagiert mit dem Sauerstoff der Bestrahlungsumgebung und bildet Wasser. Mit dieser Annahme erklären BLOUIN und Mitarbeiter den hohen Sauerstoffverbrauch von 88 % bei Bestrahlung in Sauerstoffatmosphäre.

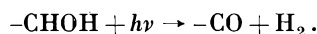
Nach den eben besprochenen Ergebnissen, die zum Teil den bereits vorher angeführten Untersuchungen anderer Autoren widersprechen, muß man annehmen, daß die eigentliche Kettenspaltung durch ionisierende Strahlen weitgehend unabhängig vom umgebenden Gas ist. Die Anwesenheit von Sauerstoff muß aber einen Einfluß auf die Art der Spaltprodukte haben. Eingehende Untersuchungen darüber, welche Stoffe bei Bestrahlung im Vakuum und welche in Gegenwart von Sauerstoff entstehen, würden noch wesentlich zur Klärung des Reaktionsmechanismus beitragen. Aus dem bisher Gesagten ergibt sich wahrscheinlich folgendes Bild der Kettenspaltung in Anwesenheit von Sauerstoff:



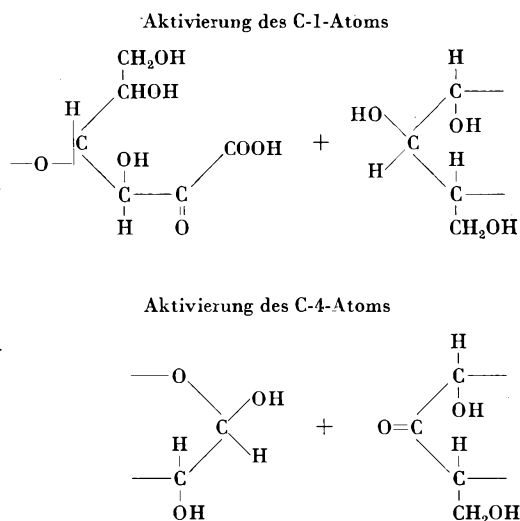
2.3. Gasbildung

Das bei der Bestrahlung gebildete CO und CO₂ wird im allgemeinen als sekundäres Degradationsprodukt angesehen. CO entsteht wahrscheinlich beim Abbau von Aldehyden und/oder Ketonen, CO₂ bei der Decarboxylierung von Carboxylgruppen. Da bei der Bestrahlung, wie oben gezeigt, weit mehr reduzierend wirkende Gruppen als Carboxylgruppen entstehen, ist auch die Menge an CO größer als an CO₂⁷ (siehe auch die im vorigen Abschnitt angegebenen Gasmengen bei Bestrahlung in Sauerstoff). Mit der Entwicklung von H₂, CO und CO₂ bei der Bestrahlung von getrockneter und gereinigter Baumwollcellulose im Vakuum (40 °C), allerdings mit UV-Licht, befaßten sich FLYNN und Mitarbeiter²⁸. Danach gehorcht die H₂-Entwicklung der Gleichung: $dx/dt = k/(1 + ax)$, worin t die Zeit, x die gebildete Menge an H₂-Molen, k (die Anfangsgeschwindigkeit) und

a Konstanten bedeuten. $\log k$ gegen den Logarithmus der Bestrahlungsintensität I_a aufgetragen, ergab eine Gerade. Die Anfangskonzentration an H₂ zu Beginn der Bestrahlung lag in der Größenordnung von 10⁻² mol/N $h\nu$. Während sich die Wasserstoffbildung mit der Bestrahlungszeit änderte (sie nahm mit zunehmender Dosis ab), blieb die CO- und CO₂-Entwicklung relativ konstant. Sie nahm nur anfangs etwas ab und stieg dann langsam wieder an. Die Anfangskonzentration an CO und CO₂ betrug 10⁻³ mol/N $h\nu$. Für die Entstehung des Wasserstoffs wird von FLYNN und Mitarbeitern folgende Theorie vorgeschlagen. Die alkoholischen Gruppen unterliegen einer Photolyse nach der Gleichung:



Als Erklärung für die H₂-Abnahme wurde angenommen, daß durch eine nichtflüchtige Filterschicht aus CO-Gruppen die Größe der Photolyse abnimmt, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion gestört und die H₂-Entwicklung gehemmt wird. Ob ein ähnlicher Mechanis-



mus auch bei der Einwirkung hochenergetischer Strahlen besteht, bleibt zu untersuchen.

2.4. Vernetzung, Copolymerisation

Verschiedene Autoren (u. a. CHARLESBY²⁹, LAWTON und Mitarbeiter³⁰) haben gefunden, daß sich Polymere auf Grund ihres Verhaltens bei Bestrahlung mit ionisierenden Strahlen in zwei Gruppen einteilen lassen, solche, die sich bei Bestrahlung vorwiegend vernetzen, und solche, die bevorzugt gespalten werden.

Auf Grund der Erfahrungen bei der Kunststoffbestrahlung gilt allgemein, daß sich Stoffe mit Hydroxyl-, Halogen-, Amino- oder Nitrogruppen nicht oder sehr

²⁸ J. H. FLYNN, W. K. WILSON und W. L. MORROW, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 60 (1958) 229, Research Paper 2841.

²⁹ A. CHARLESBY, *Nature* 171 (1953) 167.

³⁰ E. J. LAWTON, A. M. BUECHE und J. S. BALWIT, *Nature* 172 (1953) 76.

schlecht polymerisieren lassen, da diese Gruppen stabilisierend wirkende Radikale bilden, die als Inhibitoren oder Verzögerer von Kettenreaktionen in Erscheinung treten. Ähnliches gilt auch für Cellulose. Wenn auch insgesamt eine Spaltung beobachtet wird, so können unter gewissen Bedingungen auch Vernetzungen stattfinden. GILFILLAN und LINDEN⁴ beobachteten zum Teil eine Festigung von Cellulose-Kunststoffasern. Bei der weiteren Bestrahlung wurden diese zusätzlichen Bindungen wieder gelöst. Der Effekt war bei Einwirkung von γ -Strahlen gleicher Dosis bei verschiedenen Materialien sehr unterschiedlich. Bei Behandlung mit Neutronen wurde ziemlich einheitlich ein Abbau beobachtet.

Nach TESZLER und RUTHERFORD³¹ hat der Orientierungsgrad, d. h. der Verlauf der Fasern, in den Cellulosematerialien einen Einfluß darauf, ob sie durch Strahlen bevorzugt vernetzt oder abgebaut werden. Natürlich hängt der Effekt von der Zahl der chemischen Bindungen ab, die bei einer gegebenen Strahlendosis brechen. Um die Bedingungen herauszufinden, unter denen sich die Eigenschaften der Cellulose bei einem Minimum an Degradation verändern lassen, ist sie auch in Anwesenheit von anderen Stoffen, die eine Vernetzung fördern, bestrahlt worden. KOBAYASHI³² untersuchte die Polymerisation der Cellulose mit Styrol unter der katalytischen Wirkung von γ -Strahlen. Die Reaktion ließ sich dadurch beschleunigen, daß die Cellulose während der Bestrahlung in einer H_2O_2 -Lösung aufgeschwemmt wurde, weil eine Beziehung zwischen der Zahl der aktivierten Stellen (z. B. Peroxydgruppen) und der Zahl der Verzweigungen besteht. Die Polymerisation wurde mit Hilfe der IR-Spektren und durch Bestimmung des Molekulargewichts verfolgt. Der Polymerisationsgrad der Cellulose-Styrol-Polymeren betrug $1,98 \cdot 10^6$.

Weitere Untersuchungen über die Anlagerung von Styrol an Cellulose unter der Wirkung von γ -Strahlen sind von OKAMURA und Mitarbeitern³³ beschrieben worden. Sie ließen die Cellulosefasern in einer 5- bis 10-prozentigen Lösung von Formamid in Methanol aufquellen und lösten das Styrol in Methanol. Die für eine maximale Reaktion günstigsten Konzentrationen waren 5% Formamid und 70% Styrol.

PAN⁶ gelang eine Polymerisation von Acrylnitril mit Baumwollcellulose durch γ -Bestrahlung. Die strahleninduzierte Polymerisation verschiedener ungesättigter Monomeren mit Cellulosematerial³⁴ kann dadurch gefördert werden, daß man die Cellulose vor der Bestrahlung aufquellen läßt. Als Quellungsmittel, die nicht polymerisierbar sein dürfen, kommen Säuren, Basen, Salze

oder auch Wasser in Frage. Die Wirkung der Bestrahlung kann u. U. auch durch die Anwesenheit bestimmter Substanzen (z. B. $CaWO_4$, ZnS oder Pb-Phosphore) erhöht werden, die in der Lage sind, Strahlenenergie zu absorbieren und sie auf die Reaktionsteilnehmer zu übertragen³⁵. Polymerisationsreaktionen von Cellulose und Cellulosederivaten mit verschiedenen Vinylmonomeren durch UV-Licht wurden von GEACINTOV und Mitarbeitern²⁴ beschrieben. Der Mechanismus der Photoreaktion besteht nach Meinung der Verfasser darin, daß ein H-Atom der Cellulose abgetrennt wird und sich ein Radikal bildet, an welchem die Verkettung stattfinden kann. Der Mechanismus ist komplizierter in Gegenwart von Sauerstoff, der eine 20prozentige Erhöhung des Polymerisationsgrades nach 12stündiger Bestrahlung bewirkte. Außer von den Versuchsbedingungen und den Substanzen, welche mit Cellulose verknüpft werden sollten, war der Umfang der Verknüpfung auch von der Konzentration der Monomeren abhängig, er war außerdem proportional der Bestrahlungszeit.

Über die Veränderung von Cellulosederivaten nach Einwirkung ionisierender Strahlen liegen mehrere Arbeiten vor, von denen hier nur einige angeführt werden. LEAVITT^{36,37}, der die bei der Bestrahlung auftretende Kettenspaltung und Vernetzung verschiedener Cellulose-derivate untersuchte, konnte carboxylierte Cellulose nicht vernetzen, da alle geprüften Proben abgebaut wurden. Dagegen ließen sich Methylcellulose, Hydroxyäthyl- und Methylhydroxybutyl-Cellulose bei hohen Strahlendosen vernetzen. In einem weiten Dosisbereich erfolgten Oxydationen und Abspaltung der Substituenten. Abgesehen von der Dosis spielte noch die Viskosität des Mediums, in welchem bestrahlt wurde, eine wesentliche Rolle. In hochviskosen Lösungen, in denen die freie Beweglichkeit der Molekülketten beschränkt ist, überwog die Degradation so lange, bis die Viskosität so niedrig wurde, daß bimolekulare Kupplungsreaktionen stattfinden konnten. Dann bildete sich unmittelbar ein gallertartiges System. LEAVITT³⁶ nimmt an, daß durch Bestrahlung Hydroxylionen erzeugt werden, die H-Atome von den Anhydroglucoseringen abspalten, wodurch freie Radikale entstehen, die die Vernetzung bewirken. MATSUDA³⁸ ist der Auffassung, daß bei der Bestrahlung einer Mischung zweier verschiedener Polymere (u. a. Methylcellulose) nur dann eine Vernetzung stattfindet, wenn beide Stoffe dem Vernetzungstyp angehören; ist einer vom Degradationstyp, so unterbleibt die Gelbildung.

2.5. Radikale

Über den Nachweis freier Radikale in bestrahlter Cellulose (γ -Strahlen) berichten ABRAHAM und WHIFFEN³⁹ auf Grund von Elektronenresonanzspektren. Wurden

³¹ O. TESZLER und H. A. RUTHERFORD, *Proc. Second Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva 29 (1958)* 228 (A-CONF. 15-P-821); *Ref. Nuclear Sci. Abstr.* 12 (1958) 15158.

³² Y. KOBAYASHI, *J. Polymer Sci.* 51 (1961) 359.

³³ S. OKAMURA, T. IWASAKI, Y. KOBAYASHI und K. HAYASHI, p. 459 *of Large Radiation Sources in Industry, Vol. 1 (Conference Proceedings, Warsaw, 8-12, Sept. 1959)*; Vienna International Atomic Energy Agency, 1960; *Ref. Nuclear Sci. Abstr.* 14 (1960) 21537.

³⁴ Brit. Pat. 845 690 (1960); *Ref. Nuclear Sci. Abstr.* 15 (1961) 264.

³⁵ Brit. Pat. 834 557 (1960); *Ref. Nuclear Sci. Abstr.* 14 (1960) 20 695.

³⁶ F. C. LEAVITT, *J. Polymer Sci.* 45 (1960) 536.

³⁷ F. C. LEAVITT, *J. Polymer Sci.* 51 (1961) 349.

³⁸ T. MATSUDA, *Kobunshi Kagaku* 18 (1961) 492; *Ref. Nuclear Sci. Abstr.* 15 (1961) 32 205.

Cellulose und Stärke im Vakuum bestrahlt, so traten in einigen Fällen nach Zutritt von Luft Veränderungen im Spektrum auf. Bei Strahlendosen zwischen 10^5 und 10^6 r wurde eine Asymmetrie der Resonanzkurve festgestellt. Die meisten Spektren ließen keine eindeutige Auslegung zu, so daß eine detaillierte Diskussion noch verfrüht erscheint. Ergänzend sei noch eine Arbeit von BAILEY und Mitarbeitern⁴⁰ über Elektronenresonanzspektren von γ -bestrahlten Kohlenhydraten und α -Hydroxysäuren angeführt.

3. Veränderungen von Lignin, Hemicellulosen und Holz

Lignin wird im allgemeinen von ionisierenden Strahlen weniger stark angegriffen als Cellulose. Die Ursache dafür dürfte in seiner aromatischen Struktur zu suchen sein. Wahrscheinlich wird die Strahlenergie durch das System konjugierter Doppelbindungen (Mesomeriefähigkeit) schnell über Teile des Moleküls verteilt und dadurch abgeschwächt. Durch diese Schwächung der Energie bietet Lignin der Cellulose eine gewisse Schutzwirkung.

VIL'KOVA und MURYGINA⁴¹ bestrahlten Lignin, das sie mit 5prozentiger Lauge bei 70 bis 75°C aus den Stengeln und Samenkapseln der Baumwollpflanze extrahiert und nach Ansäuern mit HCl als pulverisiertes Präparat erhalten hatten, mit γ -Strahlen. Papierchromatographisch wurde Vanillin nachgewiesen. Aus dem UV-Spektrum ergab sich, daß nur ein geringer Teil des Lignins zersetzt worden war. Die Intensität der Lumineszenz nahm mit zunehmender Strahlendosis bis zu $1,33 \cdot 10^8$ r zu, um danach wieder abzunehmen (bis $2,17 \cdot 10^8$ r).

HACHIYAMA und TAKAMUKU⁴² stellten vergleichende Untersuchungen an bestrahltem Lignin verschiedener Herkunft an. Sie bestrahlten natives Lignin ("Braun's native lignin") und Kiefernholzmehl (*red pinewood meal*) mit γ -Strahlen (bis 10^8 rep). Das aus dem bestrahlten Holz isolierte Lignin war chemisch nahezu identisch mit dem aus unbestrahltem Holz erhaltenen. Dagegen war das aus bestrahltem Holz erhaltene Protolignin empfindlicher gegenüber Thioglycolsäure und Hydrogensulfitlösung. Bei nativem Lignin in einer 10prozentigen Dioxanlösung konnte nach Bestrahlung mit $5 \cdot 10^7$ rep eine Abnahme der OH-Gruppen und des Vanillingehaltes beobachtet werden, während das gleiche Präparat, trocken bestrahlt ($7 \cdot 10^7$ rep), keine chemischen Veränderungen zeigte.

Die Veränderungen des Lignins, die bei Bestrahlung von Holz auftreten, werden auf die Degradation der

Kohlenhydrate und die Spaltung von Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen zurückgeführt. SMITH und MIXER⁴³ stellten bei der γ -Bestrahlung von Holz (*red wood*) keine Effekte fest. Lignin und andere natürlich vorkommende extrahierbare Stoffe setzten die Zahl der Spaltungen in der Cellulosekette herab. Über die Schutzwirkung von Lignin auf die strahleninduzierte Degradation der Cellulose berichten auch FREIDIN und Mitarbeiter¹⁸. Sie beobachteten die zerstörende Wirkung von γ -Strahlen auf Holzcellulose mit Lignin, ligninfreie Hemicellulose, Baumwollcellulose ohne Lignin, Lignin und «Dioxan»-Lignin (mit Dioxan und verdünnten Mineralsäuren extrahiertes Lignin). Die Proben wurden mit Dosen bis zu $5 \cdot 10^8$ rad (Dosisleistung von 0,7 bis $9 \cdot 10^6$ rad/Std.) bestrahlt. Die Größe der Degradation wurde für Holzcellulose, ligninfreie Hemicellulose und für Baumwollcellulose entweder aus der Menge der wasserlöslichen Bestrahlungsprodukte (nach viermaligem Auswaschen mit kochendem Wasser) oder aus der Veränderung der Cellulose-Löslichkeit in verschiedenen NaOH-Lösungen bestimmt. Die Bestandteile der löslichen und unlöslichen Anteile wurden nach der Bertrand-Methode nach Inversion mit 1prozentiger H_2SO_4 , die Kohlenhydrate und Pentosane aus der Änderung der Jodzahl ermittelt. Den Degradationsgrad des Dioxan-Lignins bestimmten die Verfasser aus der Änderung der Löslichkeit in 2,5prozentiger alkoholischer Natronlauge. Die Untersuchungen ergaben folgendes: Die Bestandteile des Lignin-Kohlenhydrat-Komplexes werden durch die Bestrahlung teilweise zerstört. Die größten Veränderungen erleiden die Polysaccharide, vor allem die Hemicellulose. Bei Strahlendosen von 0 bis $5 \cdot 10^8$ rad betrug die Degradation für Holzcellulose (mit Lignin) 4,1 bis 36,2%, für ligninfreie Hemicellulose 10,6 bis 78% und für Baumwollcellulose (ohne Lignin) 0 bis 50,8%. Lignin selbst wurde nur zu 1% verändert. Der Ligningehalt des Lignin-Präparates vor und nach der Bestrahlung betrug 93 bzw. 92%. Die Analyse ergab 62,34% C, 5,95% H und 14,26% $-OCH_3$ -Gruppen vor der Bestrahlung und 61,05% C, 5,83% H und 13,35% $-OCH_3$ nach Behandlung mit $2 \cdot 10^8$ rad. Beim Dioxan-Lignin betragen die Analysenwerte vor der Bestrahlung 0,47% $-COOH$ und 12,7% $-OCH_3$, nach der Bestrahlung 0,5%, und 11,5%. Sowohl aus dem Degradationsgrad von Holz- und Baumwollcellulose als auch aus der Menge des bei Bestrahlung freiwerdenden Gases ließ sich ersehen, daß Lignin den strahleninduzierten Abbau der Cellulose hemmt. Bei Baumwollcellulose (ohne Lignin) betrug die Gasbildung 2,42 Mol/100 g, bei Holzcellulose 0,99 Mol/100 g und bei ligninfreier Hemicellulose 1,2 Mol/100 g.

In diesem Zusammenhang seien auch die Untersuchungen von LÜCK und Mitarbeitern³ erwähnt, die Karottenpulver mit Elektronen bestrahlten. Ab 10^6 rad erfolgte eine Auflösung und Zerstörung der Gerüststrukturen, wobei besonders die Zellmembranen mit ihrem

³⁹ R. J. ABRAHAM und D. H. WHIFFEN, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 1291.

⁴⁰ A. J. BAILEY, S. A. BARKER, J. S. BRIMACOMBE, D. POOLEY und D. H. SPENCE, *Nature* 190 (1961) 259.

⁴¹ S. N. VIL'KOVA und N. G. MURYGINA, *Zhur. Priklad Khim.* 33 (1960) 1674; Ref. *Nuclear Sci. Abstr.* 14 (1960) 24178.

⁴² Y. HACHIYAMA und S. TAKAMUKU, *Technol. Rept. Osaka Univ.* 10 (1960) 871.

⁴³ D. M. SMITH und R. Y. MIXER, *Radiation Res.* 11 (1959) 776.

zu Fibrillen und Strängen verbundenen Gerüst aus Cellulosemolekülen angegriffen wurden. Bei 10^8 rad waren die Zellverbände völlig zerstört, während die verholzten Ringgefäße weitgehend in ihrer Form erhalten blieben. Die Proben ließen sich mühelos zerreiben. Erst bei 10^8 rad nahm der Rohfasergehalt merklich ab (mehr als 40%), während gleichzeitig der Gehalt an reduzierenden Zuckern stark anstieg.

4. Veränderungen von Pektin-Substanzen

Die Pektinkette ist aus Galacturonsäure-Einheiten aufgebaut, die 1,4- β -glucosidisch gebunden sind. Jede zweite und dritte Säure-Einheit ist mit Methylalkohol verestert. Diese Struktur ist nach den vorliegenden Untersuchungen anscheinend besonders empfindlich gegen Strahlen. Zucker können einen gewissen Schutz ausüben, indem sie wahrscheinlich einen Teil der bei der Bestrahlung gebildeten OH-Radikale abfangen. In Pektinglees spielen noch Nebervalenzbindungen mit den Zuckern eine Rolle; die Festigkeit des Gels kann erhalten bleiben, obgleich eine beträchtliche Zahl der Kettenspaltungen erfolgt ist. Das Weichwerden von Früchten und Gemüse nach Behandlung mit ionisierenden Strahlen ist zu einem großen Teil auf die dabei auftretenden Veränderungen der Pektinsubstanzen zurückzuführen.

Mikroskopische Untersuchungen von ROBERTS und PROCTOR⁴⁴ an Zellen von Kartoffelknollen, die mit Kathodenstrahlen (2 bis $3 \cdot 10^6$ rep) bestrahlt worden waren, zeigten eine Veränderung der aus Pektin aufgebauten Mittellamellen, während die aus Cellulose bestehenden Zellwände nicht zerstört waren. MCARDLE und NEHEMIAS⁴⁵ fanden bei Bestrahlung von Karotten und Äpfeln mit γ -Strahlen (0 bis $2 \cdot 10^6$ rep), daß Karotten wegen ihrer größeren Menge an Stützgewebe, das vorwiegend aus Cellulose und Hemicellulose besteht, weniger strahlenempfindlich waren als Äpfel. Mit steigender Strahlendosis wurde das Protopektin, das mit seiner komplizierteren Molekülstruktur die größten Veränderungen erlitt, zu Pektat und löslichem Pektin abgebaut, aus denen sich weitere Spaltprodukte bildeten. Bei der höchsten Dosis wurde Protopektin fast völlig zerstört.

Pektinpulver mit einem Wassergehalt von 9,4% wurde nach KERTESZ und Mitarbeitern⁴⁶ bereits bei einer Dosis von $5 \cdot 10^4$ r (Elektronen- und Gammastrahlen) deutlich depolymerisiert. In Lösung ist Pektin noch empfindlicher: schon bei $8,3 \cdot 10^3$ r trat eine meßbare Abnahme der Viskosität auf. Zugabe von Zucker (Saccharose, Glucose oder Fructose) hemmte die Zersetzung des gelösten Pektins. War die Zucker-Säure-Konzentration so groß, daß sich Pektinwassergelees bilden konnten, z.B. 60% Fructose und 0,35% Weinsäure, so er-

höhte sich die Stabilität des Pektins wesentlich. $2,12 \cdot 10^5$ r bewirkten bei Pektinglees noch keine Erweichung und keine Änderung des Gehaltes an Methoxylgruppen.

NAIK-KURADE und Mitarbeiter⁴⁷ untersuchten die Veränderungen von Pektinglees (63,75 g Rohrzucker, 0,75 g Pektin (Citruspektin), 0,5 g Citronensäure und 35 g H_2O). Die Proben waren entweder nicht erhitzt oder vor oder nach dem Bestrahlen (γ - und Kathodenstrahlen) auf $110^\circ C$ erwärmt worden. Bis zu $3,72 \cdot 10^6$ rad trat bei den bestrahlten Proben keine sichtbare Veränderung auf, während sie sich bei $7,44$ und $14,88 \cdot 10^6$ rad gelb färbten. Die vor dem Bestrahlen auf $110^\circ C$ erhitzten Proben wurden bis zu $3,72 \cdot 10^6$ rad etwas gebleicht. Beim Erhitzen nach dem Bestrahlen färbten sie sich stark braun, und das UV-Absorptionsmaximum wanderte von 280 nm nach 285 nm. Das Maximum der nichterhitzten und der vor dem Bestrahlen erhitzten Proben verschob sich mit zunehmender Dosis von 285 nm nach 265 nm. Im Bereich der Verflüssigungsdosis ($7,32 \cdot 10^6$ rad) wurde Gasentwicklung (H_2) festgestellt, die mit steigender Dosis zunahm.

Zum Schluß sei noch die Nachwirkung in bestrahltem Pektin bei anschließender Lagerung erwähnt. Wie bei Cellulose war die nachträgliche Viskositätsabnahme von gleicher Größenordnung wie die während der Bestrahlung. Der Effekt wurde nur bei sehr niedrigem Feuchtigkeitsgehalt von 0,32 bis 0,75% beobachtet¹⁵.

Zusammenfassung

Die bisher bekannten strahleninduzierten Veränderungen von Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Pektin werden besprochen.

Strahlendosen über 10^6 rad bewirken bei Cellulose eine merkliche Depolymerisierung, vorwiegend durch Spaltung der 1,4- β -Glucosyl-Bindung. Es bilden sich Carbonyl- und in geringerer Menge Carboxylgruppen. Außerdem entstehen verschiedene Mono-, Di- und Oligosaccharide, Cellodextrine, Säuren (u.a. 2-Ketogluconsäure und ihr Lacton, 2-Ketocellobionsäure), Reductone und Gase ($CO > CO_2 > H_2$). Bestrahlte Cellulose ist empfindlicher gegen Einwirkung von Cellulase, celluloseabbauende Mikroorganismen und Säurehydrolyse. Eine strahleninduzierte Polymerisation der Cellulose mit anderen Substanzen (z.B. Styrol, Acrylnitril, Vinylmonomere) ist möglich.

Lignin, das eine gewisse Schutzwirkung auf Cellulose ausübt, ist weniger strahlenempfindlich als Cellulose. Am leichtesten werden ligninfreie Hemicellulose abgebaut. Auch Pektine, vor allem Protopektin, sind sehr empfindlich gegen ionisierende Strahlen (ab 10^4 rad). Im Gegensatz dazu werden Pektinglees (aus Zucker, Säure und Pektin) erst bei Dosen über 10^6 rad merklich verändert.

⁴⁴ E. A. ROBERTS und B. E. PROCTOR, *Food Res.* 20 (1955) 254.

⁴⁵ F. J. MCARDLE und I. V. NEHEMIAS, *Food Technol.* 10 (1956) 599.

⁴⁶ Z. I. KERTESZ, B. H. MORGAN, L. W. TUTTLE und M. LAVIN, *Radiation Res.* 5 (1956) 372.

⁴⁷ A. G. NAIK-KURADE, G. E. LIVINGSTON, F. J. FRANCIS und I. S. FAGERSON, *Food Res.* 24 (1959) 618.