Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 42 (1951)

Heft: 3

Rubrik: Bericht über die 62. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 15. und 16. September 1950 in Genf = Compte-rendu da la 62 Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 15 et 16 septembre 1950 à Genève

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.07.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

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

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 15.— per Jahrgang (Ausland Fr. 20.—) Preis einzelner Hefte Fr. 2.75 (Ausland Fr. 3.60)
Suisse fr. 15.— par année (étranger fr. 20.—) Prix des fascicules fr. 2.75 (étranger fr. 3.60)

BAND 42 1951 HEFT 3

Bericht über die 62. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

am 15. und 16. September 1950 in Genf

Compte-rendu de la 62e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

les 15 et 16 septembre 1950 à Genève

Teilnehmer – Participants

A. Gäste — Invités

M. le conseiller d'Etat Pugin, Genève
M. le Président du Conseil Municipal Ducret, Genève
Prof. W. H. Schopfer, Berne
A. C. Andersen, Kopenhagen
Dr. Bergner, Stuttgart
Prof. R. Casarès, Madrid

Dr. L. Ettlinger, Zürich
Dr. F. Hoeke, Den Haag
Ing. chim. Krombach, Luxembourg
Dr. E. Oehler, Lausanne
M. Souverain, Paris
Dr. P. Spaander, Den Haag
H. Sulser, Bern
Prof. Torsten Wikèn, Zürich
W. Wyss, Bern
Dr. Wurzschmitt, Ludwigshafen/Rhein
Prof. Zaribnicky, Wien

B. Einzelmitglieder — Membres individuels

F. Achermann, Neuchâtel
N. Avalle, Genève
F. Bachmann, Zürich
P. Balavoine, Genève
M. Betschart, Brunnen
M. Bornand, Lausanne
E. Bovay, Lausanne
E. Briner, Genève
J. Buffle, Genève
R. Burkhard, Solothurn
L. Chardonnens, Fribourg
P. Clottu, Neuchâtel
M. Christen, Chur
E. Crasemann, Zürich
J. Deshusses, Genève
L. Deshusses, Genève
K. Escher, Kemptthal
C. Fässler, Zug
A. Ferrero, Genève
E. Frei, Zürich
F. Gisiger, Basel
L. Gisiger, Liebefeld-Berne
R. Grand, St.Gallen
R. Gräub, Zürich
H. Hadorn, Basel
P. Haller, Bern
H. Hänni, Bern-Liebefeld
W. Hauschild, Zürich
E. Helberg, Zürich
W. Heuscher, Basel
O. Högl, Bern
E. Iselin, Basel
E. Jaag, Biel
R. Jahn, Bern
S. Jannet, Zürich
A. Jaton, Konolfingen
H. Jucker, Zürich
A. Knapp, Bern
F. Kunz, Zürich
F. Kutter, Zürich
R. de Landerset, Fribourg
Ch. Leu, Bex
F. Leutwyler, Bischofszell
G. Lüscher, Gümligen
E. Märki, Zürich
W. Märki, Neuenegg
E. Matthey, Lausanne
R. Meier, Zürich
H. Mohler, Zürich
M. Morgenthaler, Vevey
R. Müller, Basel
E. Müller, Schaffhausen
E. Novel, Genève
M. Obrecht, Neukirch/Thg.
Ch. Perriard, Sion
E. Philippe, Frauenfeld
J. Pritzker, Bern
H. Rauch, Bern
H. Rentschler, Zürich
W. Ritter, Liebefeld-Berne

M. Robbe, Genève
J. Roggo, Fribourg
J. Ruffy, Bern
C. Schenk, Thun
W. Schoch, Liebefeld-Berne
E. Schüpbach, Steffisburg
P. Sjöstedt, Neuchâtel
J. Stalé, Lausanne
M. Staub, Zürich
H. Sturm, Zürich
J. Terrier, Genève
G. Vegezzi, Berne
H. Vogel, Glarus
H. Walder, Hochdorf
P. Wenger, Genève
G. Wick, Gümligen
E. Wieser, St.Gallen
K. Wiss, Aarau
O. Wyler, Bern
J. Wyttenbach, Basel
G. Zäch, Wädenswil
F. Zehender, Zürich
E. Zolliker, Wallisellen

C. Kollektivmitglieder — Membres collectifs

Afico AG, La Tour-de-Peilz (M. Morgenthaler)
Bell AG, Basel (J. Wyttenbach)
Berneralpen Milchgesellschaft (A. Jaton)
Brasserie du Cardinal, Fribourg (Klienert)
Chocolat Lindt & Sprüngli AG, Kilchberg (H. Streuli)
Chocolat Suchard S.A., Serrières (M. Vaucher)
Chocolat Tobler AG (A. Knapp)
Galactina und Biomalz AG, Belp (H. Cramer)
Hefefabrik AG, Hindelbank (T. Buntzen)
Shell AG, Zürich (Châtelain)
Steinfels AG, Zürich (H. Sturm)

1. Sitzung

Freitag, den 15. September 1950, 13.30 Uhr
in der Aula der Universität Genf

Das angekündigte wissenschaftliche Programm über das Thema «Spurenelemente und Spurenstoffe», sowie die Anziehungskraft der Stadt Genf als Sitzungsort haben ihre werbende Wirkung nicht verfehlt. Zahlreiche Mitglieder unserer Gesellschaft haben der ihnen zugesandten Einladung Folge geleistet. Unseren Genfer Kollegen, den Herren Dr. *Jean Deshusses* und Dr. *J. Terrier*, gebührt für ihre tadellose Organisation unser verbindlichster Dank. Ihre Aufgabe gestaltete sich um so schwieriger, als sie mit der verhältnismässig beschränkten Hilfe der Genfer Industriellen, die sich für unsere Gesellschaft interessieren, ihr Budget ausgleichen mussten. Unserem Kollegen Prof. *P. Wenger* möchten wir für seine in vielen Fällen so wirksame Unterstützung auch bestens danken.

Um 13.30 Uhr eröffnet der Präsident, Prof. *Högl*, Bern, vor einer zunächst spärlichen Zuhörerschaft (es regnete in Strömen) die Sitzung unter Begrüssung der Referenten, der in- und ausländischen Gäste und unserer Genfer Freunde in französischer und deutscher Sprache.

Zu der Tagesordnung, die allen Mitgliedern als Einladung zugestellt wurde, sind keine Abänderungsanträge eingelaufen. Der Präsident geht daher zur Behandlung des Jahresberichtes über. Er führt folgendes aus:

Jahresbericht 1949/1950

Ende April d.J. erhielten Sie in Heft 1/2 unserer «Mitteilungen» den Bericht über die 61. Jahresversammlung unserer Gesellschaft. Bemerkungen dazu sind uns nicht zugegangen. Ich darf daher wohl annehmen, dass gegen die Abfassung dieses Berichtes keine Einwendungen erhoben werden. Mit üblicher Sorgfalt hat noch Herr Dr. *Jaag* das Protokoll geführt — leider zum letzten Mal —, da er ja auf die letzte Versammlung hin seine Demission als Aktuar einreichte. In Ihrer aller Namen spreche ich hiermit Herrn Dr. *Jaag* den Dank nicht nur für diesen letzten, sondern für alle von ihm verfassten Berichte aus. Wir freuen uns, Herrn Dr. *Jaag* weiterhin in unserem Vorstand, und zwar als Vizepräsident behalten zu dürfen.

Mitgliederbewegung. An neuen Mitgliedern wurden aufgenommen:

Als Einzelmitglieder

1. Dr. *W. Eppenberger*, Binningen/Basel
2. Dr. *Hans Egli*, Riehen/Basel
3. Dr. *E. Bovay*, Lausanne
4. *Aldo Massarotti*, Lugano
5. Dr. *O. Wiss*, Basel
6. Dr. *R. Huter*, Lausanne
7. Dr. phil. *F. Rübel*, Zürich
8. Dr. *M. Perrenoud*, Vevey
9. Dr. *P. B. Müller*, Basel
10. Dr. *C. del Boca*, Vevey
11. Dr. *Ch. Fässler*, Zug
12. *J. Ph. Buffle*, Genève
13. *R. Monod*, Lausanne
14. Dr. *A. Ramuz*, Lausanne
15. *Ferd. Zehender*, Zürich
16. Mlle Dr. *W. Avalle*, Genève

Als Firmenmitglieder

1. *Stamm & Co.*, Eglisau
2. *Gebr. Sulzer*, Winterthur
3. *Schnyder & Co.*, Seifenfabrik, Biel
4. *Shell AG*, Zürich

Auf Vorschlag des Vorstandes und der Paten werden unsere Kollegen, die Herren *R. Gräub*, Zürich, und Dr. *H. Hänni*, Liebefeld, einstimmig ebenfalls als Mitglieder aufgenommen.

Ich freue mich, alle diese Damen und Herren sowie die Firmen in unserer Mitte als neue Mitglieder begrüssen zu können und wünsche Ihnen allen, dass die Gesellschaft für Sie zu einer Quelle fachlicher Anregung und angenehmer Beziehungen werden möge.

Ich habe die grosse Freude, Ihnen bekannt zu geben, dass Herr Dr. *R. Lang* vom kantonalen Laboratorium in Bern auf 1. Januar 1951 35 Jahre lang Mitglied unserer Gesellschaft gewesen sein wird. Er kann daher zum Freimitglied erklärt werden, wozu ich ihm herzlich gratuliere.

Notre membre honoraire, Monsieur *Ch. Arragon*, ancien Chimiste cantonal, nous fait savoir qu'il regrette vivement d'être empêché d'assister à notre assemblée. En même temps il nous communique, qu'il aurait pu fêter cette année parmi nous son 75e anniversaire et de même la 53e année dès son entrée dans notre Société. Il nous demande de vous recommander de l'imiter, en nous souhaitant une assemblée heureuse et active.

Schnitter Tod ist auch dieses Jahr nicht unbemerkt an unserer Gesellschaft vorbeigegangen:

Am 17. Mai dieses Jahres verschied, im Alter von erst 52 Jahren, nach schwerer Krankheit Dr. med. vet. *Friedrich v. Grünigen*, Adjunkt an der eidgenössischen agrikulturchemischen Anstalt Liebefeld-Bern.

Am 13. Juni 1898 in Saanen als Zweitältester von 4 Geschwistern geboren, wuchs er im schönen Saanenlande auf und lernte die Mühen und Freuden des Landwirtes in 10jähriger praktischer Arbeit kennen. Eine bemerkenswerte Willenskraft und Beharrlichkeit zeichnete die Familie aus. So wie ein Bruder trotz grosser äusserlicher Schwierigkeiten sich zu einem bedeutsamen Künstler entwickelte, suchte *Friedrich v. Grünigen* sich, allen Mühen zum Trotz, theoretisches Wissen zu verschaffen. Nach dem schweren Tagewerk ging er an das Selbststudium und konnte es schliesslich erreichen, sich gänzlich der Wissenschaft zu widmen. Nach Absolvierung der landwirtschaftlichen Schule Rütti bereitete er sich in einem Maturitätsinstitut auf das Hochschulstudium an der ETH vor, das er mit dem Diplom und unter der Leitung von Prof. *Wiegner* am Institut für Haustierernährung mit der ideenreichen, glänzenden Arbeit «Die energetische Beurteilung der Futtermittel auf Grund von Fett- und Fleischansatz am Tier bei wechselnden Futtermengen» abschloss. Diese Arbeit verschaffte *Friedrich v. Grünigen* nicht nur die Würde eines Doktors, sondern auch die seltene Auszeichnung mit der silbernen Medaille der Kernstiftung an der ETH.

1933 trat *Friedrich v. Grünigen* in den Dienst der eidg. agrikulturchemischen Anstalt Liebefeld-Bern ein, zu deren Adjunkt er 1939 ernannt wurde. Hier widmete er sich der Dünge- und Futtermittelkontrolle und der Bodenunter-

suchung, wobei ihn besonders die Mangelkrankheiten in Zusammenhang mit dem Mineralstoffgehalt des Wiesenheus interessierten. Gerade die heutige Tagung hätte sein grösstes Interesse gefunden. Vor 15 Jahren trat *Friedrich v. Grünigen* unserer Gesellschaft als Mitglied bei und war seither ein eifriger Besucher der Jahresversammlungen. Viele der Anwesenden haben ihn gut gekannt und sein lauteres, bescheidenes Wesen geschätzt. Heute trauern Sie um einen lieben Kameraden. Ich bitte Sie, sich zu Ehren des Verstorbenen zu erheben.

Unser Mitgliederbestand stellt sich damit auf:

Ehrenmitglieder	10
Freimitglieder	29
Einzelmitglieder	185
Firmenmitglieder	85
Total	309

Sehr erfreulich ist die Vermehrung infolge der relativ zahlreichen Eintritte.

Damit hat unsere Gesellschaft erstmalig die Mitgliederzahl von 300 erreicht und überschritten. Ich bitte Sie, weiterhin Umschau nach geeigneten Personen und Firmen zu halten und uns bei Aussicht auf Erfolg einer Werbung zu orientieren.

Kassabericht

Der Kassier gibt Aufschluss über den Stand unserer Kasse. Er erntet unter Beifall aller Anwesenden (deren Schar sich inzwischen zu einer stattlichen erhöht hat) sowie in den freundlichen Dankesworten unseres Präsidenten die Anerkennung für die nie nachlassende Sorge, mit welcher er die materiellen Güter unserer Gesellschaft verwaltet.

Aus seinen Ausführungen entnehmen wir, dass zu viele unserer Mitglieder zur Entrichtung ihres Jahresbeitrages bis zum Versand einer Nachnahme warten und dass zu viele Kantone, die offenbar bis jetzt nicht fähig waren, das allgemein nützliche Wirken unserer Gesellschaft zu erkennen, ihre Subventionen bis jetzt versagt haben.

Rechnungsrevisoren: Dr. *R. Müller* wird auf Vorschlag unseres Präsidenten von der Versammlung gewählt.

Wahlen

Laut Artikel 9 unserer Statuten hat die Neuwahl des Vorstandes zu erfolgen. In offener Abstimmung wird der bestehende Vorstand im Amte bestätigt.

Conseil de la Chimie Suisse

C'est cette année, le Professeur *P. Wenger* qui présente le rapport du Président du Conseil de la Chimie Suisse. Tous nos membres s'associent à ses paroles de chaleureux remerciements à l'égard du Professeur *Briner,* Président sorti de charge.

Il s'exprime en ces termes:

En première ligne, je tiens, en ma qualité de représentant de cette instance, à remercier très vivement M. le Prof. *Briner* pour sa brillante présidence de 12 années. La Chimie Suisse lui doit énormément; c'est grâce à lui que les contacts ont été maintenus avec les organisations internationales durant toute la guerre. Je sais d'autre part que le Prof. *Briner* a rendu à différents pays des services signalés. Nous pouvons donc lui exprimer ici nos félicitations et notre hommage de cordiale amitié.

C'est M. le Prof. Dr *Stoll* qui devient, pour 6 ans, Président du Conseil de la Chimie Suisse. Il sera secondé dans cette tâche par MM. *Chardonnens, Cherbuliez, Högl, Vetter, Wilhelm* et *Wenger.*

Le nouveau Conseil s'est réuni le 21 juillet 1950 à Lausanne. Il a formé son bureau comme suit:

M. le Prof. *Stoll,* Président,
M. *Vetter,* vice-président,
M. *Wenger,* secrétaire.

Durant cette séance, après la transmission des pouvoirs, effectuée par M. le Prof. *Briner,* il est décidé une modification des statuts et une commission de 3 membres, soit MM. *Briner, Cherbuliez* et *Wenger,* est chargée de rapporter lors de la prochaine séance du Conseil.

D'autre part, le Prof. *Noyes,* président du comité d'organisation du Congrès de l'Union Internationale de Chimie de New-York en 1951, avise le Conseil par lettre, qu'il faudra réserver les places pour le transport de l'an prochain en Amérique, le plus rapidement possible. M. *Stoll* se charge de faire communication de cette lettre aux 3 sociétés; il se mettra également en rapport avec une agence de voyage et nous donnera ultérieurement toutes indications utiles. Il s'informera encore auprès de M. *Delaby,* secrétaire général de l'Union, pour savoir si l'idée des Américains, de fréter un navire pour le Congrès est restée à l'ordre du jour.

Le Président nous fait savoir enfin que, pour le moment, le comité du Congrès serait disposé à offrir 200 dollars à chacun des membres des commissions et des délégués au Conseil pour le séjour aux Etats-Unis.

A ce sujet, je puis encore vous informer que le Prof. *Noyes* est en correspondance suivie avec notre Président, que cette question des 200 dollars semble être fixée et qu'il est indispensable, d'après l'avis de M. *Noyes,* que les chimistes désireux d'assister au Congrès de l'Union Internationale de Chimie Pure et

Appliquée en 1951 à New-York, s'inscrivent le plus rapidement possible. En effet, la période de l'année où aura lieu le Congrès — commencement de septembre — est une période pendant laquelle, en général, les Américains rentrent dans leur pays, après avoir fait un séjour en Europe. Les lignes de paquebots sont donc surchargées. Quoi qu'il en soit, notre Président, M. le Prof. Dr *Högl*, vous tiendra au courant, mais je crois qu'il est utile de rappeler dès maintenant ce fait, qu'il faut songer le plus rapidement possible à s'inscrire et à retenir des places.

Le Conseil de la Chimie indiquera aux membres désireux d'avoir de plus amples informations les agences de voyages qui pourront renseigner les participants.

Enfin, je tiens à vous signaler, Messieurs, comme dernière question, la demande qui a été faite au Conseil de la Chimie, pour la réintégration de l'Allemagne occidentale et du Japon à l'Union Internationale de Chimie.

Après discussion, le Conseil a rédigé la phrase suivante: «La Suisse considèrerait favorablement une telle demande . . .»

M. *Stoll*, Président, est chargé de transmettre cette réponse aux organes de l'Union.

P. Wenger

Commission Suisse du lait

Notre collègue *P. Balavoine* présente le rapport suivant:

Mon dernier rapport se terminait sur la mention que le Congrès international de laiterie venait de se tenir à Stockholm. Après une interruption de 12 ans, cette manifestation, la XIIe de la série, fut très importante par les résolutions qui furent prises, notamment pour la Suisse. Sans entrer dans les détails, disons qu'on y a décidé de l'appellation d'origine et géographique des fromages, qu'on s'est penché sur l'hygiène du lait à la production en préconisant certaines mesures de propreté et de lutte contre les épizooties, qu'on s'est intéressé à la technique laitière, à la construction rationnelle des laiteries, au traitement des eaux résiduaires et autres déchets. Ce sont autant de questions dont notre Commission s'occupe depuis longtemps et continue à s'occuper, fournissant ainsi sa contribution à leur résolution.

En Suisse nous avons plus particulièrement pris notre part aux tractations concernant l'obligation, dans certains cas, de ne livrer du lait que pasteurisé.

Nous avons abordé le sujet concernant l'adjonction éventuelle de substances (vitamines, etc.) au lait pour en augmenter la valeur, ainsi que le problème que pose le traitement toujours plus généralisé des arbres fruitiers et de ses répercussions inquiétantes sur la qualité de l'herbe sous-jacente. Nous aurons certainement l'occasion d'y revenir.

P. Balavoine

Spezialkommissionen

a) Dr. *M. Staub* berichtet über die *Tabakkommission:*

An der letzten Jahresversammlung wurde die Bildung einer Tabakkommission beschlossen, um die Revision für die Eidg. Lebensmittelverordnung und das Schweizerische Lebensmittelbuch vorzubereiten. Von Ihrer Versammlung wurden folgende Herren in den Ausschuss gewählt:

Dr. *J. Pritzker*, Dr. *R. Huter*, Kantonschemiker *P. Regazzoni* und *M. Staub*.

Zur Mitarbeit aufgefordert wurden der Schweiz. Tabakverband als Dachorganisation, der Verband Schweiz. Zigarettenfabrikanten, der Verband Schweiz. Zigarrenfabrikanten und der Verein Schweiz. Rauchtabakfabrikanten. Die Tabakindustrie bezeichnete Herrn Dr. *Huter* von der Forschungs- und Beratungsstelle der SOTA in Lausanne als ihren Verbindungsmann und ordnete als weiteren Vertreter den Präsidenten des Verbandes Schweiz. Zigarettenfabrikanten, Herrn *Cottier* in Lausanne, ab. Leider war es bereits Sommer geworden, bis diese letzte Nomination erfolgt war. Die Kommission konnte deshalb erst am 30. August 1950 ihre konstituierende Sitzung abhalten, unter Teilnahme von Herrn Prof. *Högl*. Es wurden dabei folgende Beschlüsse gefasst:

1. Um möglichst speditive Arbeit leisten zu können, soll vorläufig von einer Erweiterung der Kommission abgesehen werden. Von Fall zu Fall sollen weitere Fachleute als Experten beigezogen werden.

2. Als Grundlage für alle weiteren Arbeiten soll die Festlegung einer einwandfreien Methode zur Bestimmung des Nicotins im Tabak und im Tabakrauch in Angriff genommen werden. Ferner soll eine quantitative Teerbestimmungsmethode im Tabakrauch entwickelt werden. Nach Lösung dieser Aufgabe kann dann die Beurteilung der verschiedenen Filter für Zigaretten und Stumpen im Hinblick auf die Revision von Art. 420 der Lebensmittelverordnung und des Lebensmittelbuches vorgenommen werden.

Herr Dr. *Pritzker* hat die Zusammenstellung der einschlägigen Literatur übernommen, und Herr Dr. *Huter* wird sich am jetzt stattfindenden europäischen Tabakkongress in Rom über die internationale Methodik orientieren.

Als weitere Aufgaben der Kommission kommen in Betracht die Beurteilung von Konservierungsmitteln für Tabak und die Anforderungen, die an sogenannte nicotinarme und nicotinfreie Produkte zu stellen sind. Verschiedene Vorarbeiten über die Methodik wurden im kantonalen Laboratorium Zürich bereits durchgeführt.

M. Staub

b) Prof. *Högl* gibt Kenntnis über den *Stand der Neuanalyse der schweizerischen Heilwässer:*

Heute habe ich Ihnen die erfreuliche Mitteilung zu machen, dass die Arbeiten der «Arbeitsgemeinschaft zur Neuanalyse schweizerischer Heilwässer» nunmehr

erstmals sichtbare Frucht getragen haben. Sie erhielten wohl alle in den letzten Tagen Heft 3/4 der «Mitteilungen», in welchem die 1. Serie von 29 eingehenden Analysen unserer Heilquellen publiziert wurde. Neu und systematisch durchuntersucht wurden dabei die Quellen von:

Baden	2	
Bad Ragaz	1	
Lenk	3	
Leukerbad	7	
Rietbad	1	
Schuls-Tarasp	6	
Stabio	4	
Val Sinestra	5	29

Da es sich bei der in Frage stehenden Publikation um einen Nachtrag zum Buche «Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz» handelt, einem Werke, das in erster Linie der Initiative von Mitgliedern unserer Gesellschaft zu verdanken war, kann auch am neuen Werke eine Art Vaterschaft unserer Gesellschaft nicht bestritten werden. Ich stelle mit Vergnügen fest, dass die beiden Bearbeiter in chemischer Hinsicht, die Herren Prof. *Treadwell* und Privatdozent Dr. *Gübeli*, auch diesmal wiederum Mitglieder unserer Gesellschaft sind. Ich möchte als Präsident unserer Gesellschaft und der Arbeitsgemeinschaft diesen beiden Herren für die grosse, hier bereits geleistete Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Auch unser Amt blieb nicht ganz unbeteiligt, indem Herr Dr. *Wyler* die Tabelle der Schüttungsmengen zusammentrug und auch bei der letzten Überarbeitung für den Druck eine ansehnliche Arbeit geleistet hat.

Die Aufgabe hat sich ausgeweitet. Wie Sie ja schon wissen, sind nicht nur Chemiker, sondern auch Geologen am Werke gewesen, die die Grundlage für den Chemiker liefern mussten: die Untersuchung der Quelle in geologischer Hinsicht, die Prüfung der Fassung und dergleichen. Die geologische Arbeit war daher stets der chemischen voraus. Heute sind sehr zahlreiche Quellen geologisch begutachtet und harren nur noch der chemischen Untersuchung.

Als «reif» zur Analyse wurden hierbei erklärt:

St. Moritz	Weissenburgbad
Alvaneu	Tenigerbad
Andeer	Schwefelbergbad
Schuls (Vi-Sotsass-Clozza-Quellen)	Rothenbrunnen
Heustrich	Sole Rheinfelden
Vals	Bex

Vielleicht kann ich in diesem Zusammenhang noch auf ein weiteres bedeutsames Ereignis hinweisen, das allerdings nicht mehr direkt mit unserer Arbeit im Zusammenhang steht.

In der Sitzung des Nationalrates vom 7. Juni 1950 wurde von Herrn Nationalrat *Schirmer*, dem Präsidenten des Schweizerischen Bäderverbandes, ein Postulat

begründet, welches die Förderung der Klimaforschung als erwünscht erklärt. Dabei wird an eine Arbeitsgemeinschaft ähnlich der unsrigen gedacht, eventuell sogar an eine Zusammenfassung beider Gruppen. Offenbar hat die erfolgreiche Tätigkeit unserer Gruppe einen gewissen Eindruck nicht verfehlt. Das Postulat blieb unbestritten. Herr Bundesrat Etter nahm es im Sinne einer baldigen Errichtung einer Studiengruppe für die Kurort-Klimatologie entgegen.

Der Zweck dieser und unserer Bestrebungen ist es, schliesslich zu einer wissenschaftlich solid unterbauten, für den in- und ausländischen Mediziner massgebenden Begutachtung der wichtigen Schweizer Kurorte und Heilbäder zu gelangen. Mit Recht erblickt man in einer solchen Arbeit die auf lange Sicht wirksamste, da wirklich seriöse Propaganda für die sicherlich sehr beachtenswerten schweizerischen Kurmöglichkeiten. Dabei wird sowohl dem Heilung suchenden Kranken als auch dem ihn beratenden Mediziner ein wertvoller Dienst erwiesen. Wir hoffen, unsere Gesellschaft werde in diesem Sinne einen Beitrag zum Wohle der Allgemeinheit leisten können.

c) *Lebensmittelbuchkommission* (Referent: *Högl*):

1. Hier sind die Arbeiten, durch ständige Überlastung unseres Amtes durch andere Aufgaben, nicht so vorangekommen, wie wir es gerne gewünscht hätten.

Das Schweizerische Lebensmittelbuch ist dauernd im Buchhandel stark gefragt. Da mit einem Erscheinen des neuen Buches nicht vor Ablauf einiger Jahre gerechnet werden kann, sahen wir uns veranlasst, eine Photoreproduktion der IV. Auflage in deutscher Sprache ausführen zu lassen. Das Werk liegt nun vor. Wie Sie feststellen werden, ist die Reproduktion sehr gut gelungen.

Nachtrag I (Corrigenda, Addenda) usw. wurde dabei in den Text aufgenommen.

Nachtrag II (Malzextrakte) ist am Schluss als Anhang im Buche enthalten.

2. Es sei kurz auf den Nachtrag II *«Malzextrakte»* noch speziell hingewiesen. Derselbe erschien im Heft 1/2 der «Mitteilungen» deutsch und in Heft 3/4 in französischer Sprache. Dieses neue Kapitel wurde in sehr sorgfältiger Art durch die Lebensmittelbuchkommission in Zusammenarbeit mit zahlreichen Experten und Mitgliedern unseres Verbandes bearbeitet. Besonders geachtet wurde dabei auf die Form der Publikation, da hier zum ersten Mal das Schema der fünften Auflage des Lebensmittelbuches zur Anwendung gelangen sollte. Ich bitte Sie, recht eifrig und kritisch von dieser Anleitung Gebrauch zu machen und uns mitzuteilen, wie die Erfahrungen sind. Insbesondere bitte ich Sie, uns auf allfällige Unzulänglichkeiten aufmerksam zu machen.

3. Die Arbeit der Kommission am *I. Band (Allgemeiner Teil)* des Lebensmittelbuches V. Auflage ist gut vorgeschritten, wenn auch immer noch gewisse Kapitel nicht abgeschlossen sind. Immerhin glauben wir den Abschluss in absehbarer Zeit erreichen zu können.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass der *Spezielle Teil* (Band II) unmöglich in nützlicher Frist von den Mitgliedern der Lebensmittelbuchkommission bewältigt werden könnte. In einer Sitzung der erwähnten Kommission am 27. Januar 1950 wurde daher der Antrag gestellt, an Sie alle zu gelangen und an Ihre in früheren Jahren stets so freudige und fruchtbare Mithilfe zu appellieren. Der Vorstand unserer Gesellschaft hat sich einhellig mit einer solchen Zusammenarbeit einverstanden erklärt.

Unterdessen wurde eine Aufteilung der Kapitel des Lebensmittelbuches vorgeschlagen und eingehend durchberaten. Vielleicht hat der eine oder andere bereits Wind von diesem bisher unfreiwilligerweise «geheimen» Dokument erhalten und bemerkt, dass seiner schwere, aber um so schönere Pflichten warten. Wir glaubten, den Startschuss erst dann geben zu können, wenn wir auch wirklich in der Lage gewesen wären, die notwendige organisatorische Arbeit zu leisten. Leider war dies im Laufe des Frühjahrs und Sommers dieses Jahres nicht möglich, weil eine Revision der eidgenössischen Lebensmittelverordnung die andere jagte und wir wirklich kaum zu Atem kamen. Schliesslich erschien es uns dann aber auch zweckmässig, Ihnen eine Erklärung an dieser Versammlung abzugeben. Auf den kommenden Winter wird man nun aber endlich die Arbeit beginnen können. Bezüglich Organisation ist folgendes zu sagen:

Wie schon bei früheren Revisionen übernimmt das Eidg. Gesundheitsamt die Finanzierung. Um möglichst positive Arbeit leisten zu können, wurden *kleine* Kommissionen von je 3—4 Mitgliedern vorgesehen, deren jede einen bestimmten Abschnitt des Lebensmittelbuches zur Bearbeitung zu übernehmen hätte. Eine Erweiterung durch Experten, je nach Bedürfnis, ist vorgesehen. Wir sind auf 17 Kommissionen gekommen.

Ziemlich viele von Ihnen werden demnach vermutlich noch im Laufe dieses Jahres entsprechende Anfragen erhalten, und ich hoffe, dass wir nicht allzu viele Körbe heimtragen müssen.

Vor einem Jahre haben mir einige Mitglieder zugeflüstert, es sollte wieder einmal etwas Betrieb in die Gesellschaft kommen im Sinne gemeinsamer, aufbauender Arbeit. Nun ist die Arbeit da, und ich hoffe, dass Sie, der alten Tradition folgend, ausgezeichnete Arbeit leisten und das Ansehen unserer Gesellschaft neuerdings mehren werden.

Dr. *Pritzker* ergreift dann das Wort und beantragt die *Neubildung einer Kommission für Bodenwichsen, Bodenöle usw.:*

Vor bald 40 Jahren wurde vom Schweizerischen Verein analytischer Chemiker, wie unsere Gesellschaft damals hiess, eine Kommission eingesetzt, welche Normen für die Beurteilung von Bodenwichsen, Bodenölen, Pissoirölen auszuarbeiten hatte. Im Jahre 1914 erschienen die betreffenden Anträge; sie wurden von unserer Gesellschaft nach gewalteter Diskussion angenommen und dienen

seither in Form einer Vereinbarung als Richtlinien für die Untersuchung und Beurteilung derartiger Präparate.

Selbstverständlich fehlt diesen Richtlinien jeder offizielle Charakter, immerhin wurden und werden sie im Handel, vor allem aber von amtlichen Stellen, die für den Unterhalt von Gebäulichkeiten Bodenbehandlungspräparate einzukaufen haben, weitgehend angewendet. Art. 479 der Lebensmittelverordnung vom 26. Mai 1936 hat von den erwähnten Richtlinien das Verbot der Verwendung von gechlorten und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Nitrobenzol übernommen, ebenso sind feuergefährliche Lösungsmittel, deren Flammpunkt unter 30° C liegt, unzulässig.

Von den Beurteilungsnormen seien die wesentlichsten erwähnt: So z.B. sollen Bodenwichsen 30 % feste Bestandteile aufweisen, und sie dürfen kein Harz enthalten. Als Lösungsmittel gilt Terpentinöl als das beste, wenn auch dessen Ersatzstoffe zulässig sind. Im Verlaufe dieser vier Dezennien hat sich auch auf dem Gebiete dieser Fabrikation manches geändert. Statt Paraffin, Ceresin und Bienenwachs als glanzgebende Mittel sind teilweise neue Kunststoffe, wie synthetische Wachse, Kunstharze usw., getreten, die schon in kleinen Mengen einen schöneren und haltbareren Glanz hinterlassen als die oben erwähnten festen Bestandteile der Bodenwichsen. Diese Kunststoffe sind meistens schwer in Terpentinöl löslich, dagegen gut in Terpentinölersatzstoffen. Statt der üblichen Bodenwichse erfreuen sich heutzutage die flüssigen mit etwa 15 % festen Stoffen grosser Beliebtheit, weil sie sparsamer und zweckmässiger sind als die bisherigen festen Bodenwichsen. Der früher vertretene Standpunkt, wonach Terpentinöl als Lösungsmittel aus hygienischen Gründen den Ersatzstoffen wie Benzin, Sangajol, white Spirit vorzuziehen sei, hat sich als unzutreffend erwiesen. Nach neueren Untersuchungen sollen die Atmungsorgane von den Ersatzstoffen wenig oder gar nicht angegriffen werden, was vom Terpentinöl nicht der Fall sein soll. Aus Kreisen der Industrie sind uns öfters Mitteilungen zugegangen, dass namentlich von Amtsstellen an obigen Vereinbarungen festgehalten wird. Es ist ja erfreulich für unsere Gesellschaft, zu wissen, wie sehr solche von ihr empfohlenen Richtlinien geschätzt und beachtet werden. Dieses Moment verpflichtet darum auch, sich neuen Situationen anzupassen und die vor Jahrzehnten aufgestellten Normen zu revidieren, bzw. eine diesbezügliche Kommission zur Revision einzusetzen.

Im Jahre 1920 veröffentlichte ich gemeinsam mit *Jungkunz* eine Studie über die Zusammensetzung, Untersuchung und Beurteilung von Lederfetten und Lederölen, die seinerzeit grosse Beachtung von Seiten der Materialverwaltung des Eidg. Militärdepartementes, sowie verschiedener Zeughausverwaltungen gefunden hat. Die dort dargelegten Gesichtspunkte für die Beurteilung gewisser Schuhbehandlungspräparate könnten heutzutage kaum mehr restlos aufrecht erhalten werden, denn auch auf diesem Gebiete sind neue Rohstoffe aufgetaucht und haben in die Praxis Eingang gefunden. Da die Fabrikanten von Bodenwichsen zuweilen daneben Schuhbehandlungspräparate fabrizieren, dürfte es sich empfehlen, eine Subkommission einzusetzen, die sich mit der Überprüfung

derartiger Präparate zu beschäftigen hätte, unter Beiziehung von Fachleuten aus Kreisen der Schuhfabrikanten, der Lederindustrie, sowie der Militär- und Zeughausverwaltungen, die Lederwaren aufzubewahren und zu betreuen haben.

Wie Sie aus meinen Ausführungen ersehen, war schon vor vierzig und mehr Jahren die Kommissionstätigkeit in unserer Gesellschaft eine sehr rege. Der Umstand, dass nach so vielen Jahren die damaligen Beschlüsse sich als revisionsbedürftig erwiesen haben, spricht keineswegs zu Ungunsten der seinerzeit geleisteten Arbeit.

Die Versammlung stimmt diesem Antrage zu.

d) *Kommission für Seifen- und Waschmittel:*

Unser Kollege Dr. *Jaag* skizziert in kurzen Worten die Gründe, warum neuere ausländische Publikationen über Seifen- und Waschmittel eine Neuauflage unseres nun erschöpften Büchleins nicht überflüssig machen. Ein schon zugesprochener Beitrag seitens der Seifenindustrie wird die nötigen Aufwendungen tragbarer gestalten.

Dr. *Iselin* betont, dass gewisse Kapitel unbedingt neu bearbeitet werden müssen. Dr. *Jaag* schlägt die Wiederaufnahme der Arbeit im gleichen Rahmen wie in der früher bestehenden Seifenkommission vor. Sein Vorschlag wird einstimmig angenommen.

Tagungsort 1951

Allgemein herrscht die Ansicht, dass die Ostschweiz wieder an die Reihe kommen sollte. Unser Kollege Dr. *Wieser*, St.Gallen, wird mit der lokalen Organisation beauftragt.

Chambre Suisse des Chimistes

Le Dr. *Ferrero* annonce en termes éloquents la fondation prochaine de cet organisme. Il en définit la nécessité et les buts.

Notre Président donne alors la parole au Professeur *W. H. Schopfer* pour son exposé sur:

«Les microorganismes au Service de l'analyse biochimique et de la chimie analytique» (avec projections)

Le conférencier rappelle les multiples utilisations des microorganismes par l'industrie chimique, tout particulièrement celles des fermentations. Il insiste sur l'avantage qu'il y a à se servir des testes microbiologiques pour le dosage

des vitamines. Il évoque le développement historique du problème, depuis 1934, date à laquelle il a proposé le premier teste microbiologique pour la détermination de l'aneurine. Actuellement, toutes les vitamines hydrosolubles, ainsi que divers acides aminés, peuvent être déterminés de cette manière. Il insiste surtout sur les bases théoriques desquelles se sont développées toutes les applications pratiques. La microbiologie s'est développée grâce à la biochimie; elle rend maintenant à cette dernière les services qu'elle en a reçus.

Nul n'était mieux à même que le Professeur *W. H. Schopfer* pour nous entretenir de ces questions qui prennent dans le thème générale de notre 62e assemblée une position fondamentale.

Nach kurzer Pause erteilt unser Präsident das Wort Herrn Dr. *L. Ettlinger* zu seinem Kurzreferat über:

Antibiotica als spurenwirksame Stoffe

In den 10 Jahren seit Entdeckung der chemotherapeutischen Wirksamkeit des Penicillins [1]) ist die Literatur über Antibiotica derart umfangreich geworden [2])[a-c], dass sich ein Überblick über das gesamte Gebiet in 20 Minuten unmöglich auch nur skizzieren lässt. Ich will mich daher im folgenden auf 2 Punkte beschränken: Zunächst sei kurz umschrieben, was man unter einem Antibioticum versteht, wobei, um an bekannteres anzuknüpfen, gelegentlich Analogien zu anderen spurenwirksamen Stoffen gebraucht werden. Sodann sei ausführlicher besprochen, was man bisher über das Wesen der antibiotischen Wirkung, den Wirkungsmechanismus einiger Antibiotica, in Erfahrung bringen konnte; hierbei möge erhellen, dass es nicht nur aus äusseren Gründen zweckmässig, sondern aus inneren Gründen notwendig ist, die Antibiotica, wie es auf dieser Tagung geschieht, in einem Rahmen mit anderen spurenaktiven Stoffen, den Vitaminen, Wuchsstoffen und Spurenelementen, zu betrachten.

Antibiotica sind Stoffe, welche von Mikroorganismen oder anderen lebenden Zellen produziert werden und welche die Fähigkeit besitzen, noch in hoher Verdünnung (d.h. in Spurenkonzentration) das Wachstum von Bakterien und anderen Mikroorganismen zu unterbinden. Antibiotica sind also, kurz gesagt, *biogene Antiseptica hohen Wirkungsgrades.*

Eine exaktere Definition zu geben ist deshalb schwer, weil die Antibiotica in chemischer Hinsicht keine einheitliche Stoffgruppe, sondern vielmehr ein Sammelsurium der verschiedenartigsten Verbindungen darstellen. — Aber das gleiche gilt ja auch z.B. für die Vitamine, die ebenfalls nicht chemisch, sondern nur auf Grund ihrer biologischen Aktivität in einen Begriff zu fassen sind.

Um die z.T. sehr willkürlichen Charakterisierungen dieser Definition noch kurz zu erläutern, so enthält sie:

1. *den Produzenten:* Biogene, das heisst natürlich vorkommende Antiseptica werden den künstlichen, das heisst vom Chemiker synthetisierten, gegenübergestellt und nur die ersteren Antibiotica genannt. Dabei gibt es Antibiotica wie z.B. Chloromycetin, für die sich nach Abklärung der Struktur auch gleich ein Syntheseweg fand [3]), oder gar solche wie Dicumarin, die längst synthetisch bekannt waren [4]), ehe sie in natürlichem Vorkommen aufgefunden wurden [5]). Die ursprüngliche Absicht, den Kreis der Produzenten auf Mikroorganismen zu beschränken [6]), ist vom allgemeinen Sprachgebrauch durchbrochen worden, der auch Stoffe aus höheren Pflanzen als Antibiotica bezeichnet. Aus dem Tierreich sind vorläufig noch keine Antibiotica bekannt; Antikörper und überhaupt höhere Eiweissverbindungen mit Enzymcharakter fallen ausser Betracht. — Im ganzen ist die Charakterisierung der Antibiotica nach dem Produzenten gleich willkürlich wie die ebenfalls auf den Produzenten abstellende Unterscheidung zwischen Vitaminen und Hormonen.

2. *das Objekt der Wirkung:* Antibiotica sind Giftstoffe; aber nur solche Gifte, die auf Mikroorganismen wirken, sind Antibiotica. Selbstverständlich können Antibiotica neben ihrer antimikrobiellen Aktivität auch Toxizität für höhere Organismen, Mensch, Tier und Pflanze, besitzen; und dies ist einer der wichtigsten Gründe, der die Mehrzahl von heute etwa 150 bekannten Antibiotica für eine praktische Verwendung, insbesondere als Chemotherapeutica, von vornherein ausscheiden lässt. Die Charakterisierung nach dem Objekt ist insofern willkürlich, als es keine wissenschaftliche Definition für «Mikroorganismen» gibt. Neben antibakteriell und antifungisch wirksamen scheint es, dass man auch geneigt ist, Stoffe, die nur gegen Viren wirken, zu den Antibiotica zu rechnen[7])[8]), nicht aber solche mit spezifischer Wirkung gegen tierische Mikroorganismen wie Plasmodien usw. (Beispiel Chinin). — Als Parallele sei daran erinnert, dass der Sprachgebrauch Wuchsstoffe und Vitamine unterscheidet, je nachdem, ob Mikroorganismen einerseits oder Tiere andrerseits das Objekt der Wirkung darstellen; ein Stoff kann zugleich «Wuchsstoff» und «Vitamin» sein. Handelt es sich um höhere Pflanzen, so hat «Wuchsstoff» die Bedeutung von «Phytohormonen».

3. *die Wirkungshöhe:* Antibiotica sind Keimgifte hohen Wirkungsgrades; aber es gibt selbstverständlich alle Übergänge von Stoffwechselprodukten wie z.B. Penicillin, das noch in Verdünnungen von der Grössenordnung 1 : 100 000 000 (10^{-8} molar), also wirklich in Spurenkonzentrationen, Bakteriostase hervorruft bis hinunter zu recht trivialen Verbindungen, die bei genügender Anreicherung im Medium z.B. als organische Säure oder Alkohol ebenfalls imstande sind, das Wachstum anderer Mikroben oder auch des Produzenten selbst zu hemmen. Hier ist man gezwungen, irgendwo ganz willkürlich eine Grenze zu ziehen, die je nach persönlichem Geschmack z.B. bei Aktivität in Verdünnung 1 : 20 000 [9]) oder 1 : 1 000 000 [2])[c] verlaufen mag. — Das gleiche Problem treffen wir aber auch bei der Abgrenzung der «Mikronutriliten», indem die Grenze zwischen

Vitaminen, Wuchsstoffen, Spurenelementen einerseits und gewöhnlichen Nährstoffen andrerseits ebenfalls fliessend verläuft. Auf welche Seite gehören z.B. die essentiellen Aminosäuren ?

Solche Terminologiefragen nehmen in dem Masse an Bedeutung ab, als unsere Einsicht in den biochemischen Funktionsmechanismus der Wirkstoffe zunimmt und die «*Green*'sche Hypothese»: «there is no rational explanation available of how traces of some substance can exert profound biological activity except in terms of enzymic phenomena» [10]) mehr und mehr zur Selbstverständlichkeit wird. Wie weit man in dieser Beziehung bei den Anitbiotica gekommen ist und mit welchen Methoden man dabei vorgeht, sei im folgenden an einigen Beispielen ausgeführt.

Die bisher vollständigste Analyse eines antibakteriellen Wirkungsmechanismus wurde nicht bei einem Antibioticum erreicht, sondern bei einem synthetischen Chemotherapeuticum, dem Sulfanilamid bzw. der Gruppe der Sulfonamide. Da sie in vielen Beziehungen auch für die Arbeit mit Antibiotica wegweisend war, soll sie hier — stark vereinfacht — an den Anfang gestellt werden [11])[12]). Sie leitet sich ab von der Entdeckung, dass zwischen Paraminobenzoesäure (PAB) und Sulfonamid ein Antagonismus vom Typ der konkurrenzierenden Hemmung (competitive inhibition) besteht, welcher sich aus der Strukturähnlichkeit der Sulfonamide mit PAB ergibt [13]). PAB ist ein Baustein des Vitamins Folsäure. Viele Bakterien können zwar Folsäure selbst synthetisieren, nicht aber die dazu benötigte PAB, die sie vorgebildet im Milieu finden müssen, um wachsen zu können. PAB ist also für sie ein lebenswichtiger Wuchsstoff. Enthält das Milieu nun einen relativen Überschuss an Sulfonamid, so reagiert dieses anstatt der PAB mit dem für die Weiterverarbeitung von PAB bestimmten Enzym, verhindert dadurch die Synthese von Folsäure und als weitere Folge natürlich auch das Wachstum. Diese Wachstumshemmung ist aber reversibel, und zwar kann sie aufgehoben werden *entweder* durch Zugabe eines relativen Überschusses von PAB (im Verhältnis zur jeweiligen Sulfonamidkonzentration) *oder* durch Zugabe des minimal benötigten Quantums Folsäure (unabhängig von der Sulfonamidkonzentration).

Analog zu diesen Verhältnissen hat man nun auch bei den Antibiotica vor allem nach Substanzen gesucht, die imstande sind, deren antimikrobielle Wirkung aufzuheben. Dabei hat man wertvolle Anhaltspunkte zur Abklärung der Wirkungsmechanismen erhalten; der geschilderte Typus der Konkurrenzhemmung kann aber erst in einem Fall, dem des Canavanins, als sicher nachgewiesen gelten. Canavanin ist eine Aminosäure, die im Samen der tropischen Jackbohne *(Canavalia ensiformis)* in freier Form vorliegt. Sie besitzt analoge Struktur zu Arginin und kann bei gewissen Pilzen [14]) und Bakterien [15]) — interessanterweise sowohl Arginin-autotrophen als -heterotrophen — die Verwendung dieser lebenswichtigen Aminosäure konkurrenzieren und dadurch in millionenfacher Verdünnung das Wachstum unterbinden. (Erwähnt sei, dass Canavanin auch den durch He-

teroauxin bedingten Atmungszuwachs von Haferkoleoptilen unterdrückt und so zum Beweis verhalf, dass Arginin am Wirkungsmechanismus des Wuchsstoffs Heteroauxin beteiligt ist [16] a, b.)

Ähnliche Vermutungen sind in anderen Fällen noch nicht über das Stadium von Arbeitshypothesen hinausgekommen. So wird zwar das Antibioticum Jodinin (aus *Chromobacterium iodinum*), ein Naphthochinon, konkurrenziert durch das ähnlich gebaute Vitamin K_3 und verwandte Verbindungen [17], aber die Rolle von Vitaminen der K-Gruppe bei Mikroorganismen, die sowohl fördernd als hemmend sein kann, ist noch keineswegs klargestellt. Als weiteres Beispiel sei «Bacillin», ein angereichertes, aber noch nicht isoliertes Antibioticum aus *Bacillus subtilis* angeführt [18]; seine Aktivität wird nach dem Konkurrenztyp aufgehoben durch einen ebenfalls bisher nur angereicherten, in Pepton, Gelatine und anderen normalen Nährmedienbestandteilen enthaltenen (Wuchs-) Stoff «Antibacillin» [19].

Gleich aufschlussreich können natürlich auch Antagonisten sein, die nicht zu den Wuchsstoffen gehören und die nicht nach dem Konkurrenztypus wirken. Wenn sich z. B. die tuberkulostatistische Aktivität von Aspergillsäure (aus *Aspergillus flavus*) nur in eisenfreier Nährlösung nachweisen lässt [20], und wenn ferner nur solche Derivate dieses Stoffs, die, wie Aspergillsäure selbst, Komplexbindungen mit Metallionen einzugehen vermögen, antibiotisch aktiv sind [21] — einige sogar stärker als das natürlich vorkommende Antibioticum [22][23] —, so berechtigt dies zu der Vermutung, dass Aspergillsäure durch Bindung des Eisens ein Enzym blockiert, welches Fe als Cofaktor benötigt [20]. Wie dies Beispiel zeigt, stellt die chemische Variierung des Moleküls eines Antibioticums einerseits eine Methode dar, nachzuweisen, welche Struktureigenschaften für die antibiotische Wirkung wesentlich sind und welche nicht, also auch eine Methode zur Abklärung des Wirkungsmechanismus; andererseits bietet sie gewisse Möglichkeiten, die Eigenschaften eines Antibioticums zu verbessern. Erwähnt sei die Umwandlung von Streptomycin in das gleich aktive, für den Patienten jedoch verträglichere Dihydrostreptomycin [24].

Streptomycin wird desaktiviert durch Cystein, Dihydrostreptomycin jedoch nicht [24]; es liefert uns also ein Gegenbeispiel zu der viel beachteten und vielmals bestätigten Beobachtung, dass Antibiotica ihre Wirksamkeit verlieren durch Reaktion mit Cystein und anderen Thiolen [25][26]. Ganz allgemein gilt dies für die antibiotisch aktiven Chinone, ungesättigten Ketone und Lactone, aber auch für spezifischer gebaute Stoffe, wie Streptomycin und Penicillin[27][28][29][2]c [12]. Man hat vermutet, dass diese Antibiotica sich in gleicher Weise wie mit den Sulfhydrylgruppen der Modellsubstanzen (Cystein, Thioglykolsäure, Glutathion usw.) auch mit SH-Gruppen von Enzymen verbinden und sie dadurch funktionsunfähig machen können. Ein schwieriges Problem wäre dann aber, bei der grossen Zahl freier SH-Gruppen in einer Zelle, die besondere Affinität der Antibiotica für ganz bestimmte Enzyme zu erklären, ohne welche eine Wirksamkeit in Spurenkonzentrationen undenkbar ist.

All dies kann nicht mehr bedeuten als erste Anhaltspunkte. Es genügt nicht zu zeigen, *wie* ein Antibioticum ein Enzym hemmen könnte; es genügt nicht einmal der Nachweis, *dass* ein bestimmtes Enzym — sei es im Stoffwechsel des Bakteriums oder gar als zellfreies gereinigtes Präparat — durch ein Antibioticum tatsächlich gehemmt wird. Dann wäre erst noch zu beweisen, dass diese Hemmung auch tatsächlich die primäre Wirkung des Antibioticums auf die Zelle darstellt, dass die betreffende Enzymreaktion für die Zelle unersetzlich lebenswichtig ist und dass ihr Ausfall alle die Stoffwechselstörungen nach sich zieht, die wir im Gefolge der antibiotischen Wirkung beobachten.

Eine vollständige Beschreibung des Wirkungsmechanismus eines Antibioticums muss nach *Hotchkiss* [12]) folgende vier hypothetische Stadien erfassen:

1. *Anhäufung* des Antibioticums in oder auf der Zelle, sei es durch Diffusion, Adsorption oder aktive Absorption.
2. Chemische *Reaktion* des Antibioticums mit einem Bestandteil der Zelle.
3. *Unterbrechung* einer normalen Zellfunktion durch diese Reaktion.
4. Allmähliche oder sofortige *Änderung* des gesamten Wachstumsprozesses durch diese Unterbrechung.

Bei keinem Antibioticum ist die Annäherung an dieses Programm so weit gediehen wie beim Penicillin; und wenn auch noch wesentliche Lücken zu füllen bleiben, so sei doch im folgenden einmal versucht, die bisherigen Resultate in die genannten Stadien einzuordnen.

Zur Abklärung von Stadium 1: *Penicillin-Aufnahme* war eine Bestimmungsmethode erforderlich, die an Empfindlichkeit und Genauigkeit alle sonst üblichen mikrobiologischen oder chemisch-physikalischen Tests weit übertreffen musste. Erreicht wurde sie durch die Verwendung von radioaktivem Penicillin. Penicillin enthält Schwefel; verfüttert man dem Pilz *Penicillium notatum* oder *P. chrysogenum* in der Nährlösung Sulfat mit S^{35}, so baut er diese Isotope in das Penicillinmolekül ein. Durch Messung der Radioaktivität kann man solches Penicillin auf Mengen von 10 mγ mit einer Genauigkeit von ± 5 % bestimmen und so z.B. bei Bakteriensuspensionen in derartigen Penicillinlösungen bestimmen, wieviel Penicillin aus der Lösung verschwindet bzw. von den Zellen aufgenommen wird. Gleichzeitig in Amerika und England ausgeführte Versuche ergaben etwa folgendes [30]) a, b [31]):

Penicillin-empfindliche Bakterien nehmen Penicillin auf zwei Arten auf: a) durch einfache Diffusion, die abhängig ist von der Aussenkonzentration und einem Konzentrationsgleichgewicht innerhalb und ausserhalb der Zelle zustrebt. Das solcherart aufgenommene Penicillin ist nicht gebunden, sondern kann ohne weiteres auch wieder ausdiffundieren. Daneben findet aber, wie sich insbesondere mit niedrigen Aussenkonzentrationen zeigen lässt, b) ein aktiver Absorptionsvorgang statt, der, unabhängig von der Aussenkonzentration, einem für die betreffenden Bakterien konstanten Sättigungswert zustrebt. Dieses Penicillin ist

fest gebunden und kann weder ausgewaschen noch durch sonstige, z.T. sehr heftige Eingriffe wieder beseitigt noch auch gegen hochkonzentrierte Lösungen nicht-markierten Penicillins ausgetauscht werden. Man muss also annehmen, dass es sich um eine echte chemische Bindung handelt, die das nach b) aufgenommene Penicillin eingeht. Da der Sättigungswert für dieses Penicillin, wie schon gesagt, konstant ist und weder durch Erhöhung der Aussenkonzentration (über bakteriostatische Konzentration hinaus, d.h. bei den verwendeten Staphylokokken 60 $m\gamma/cm^3$) noch durch Verlängerung der Einwirkungsdauer (über 2 Stunden hinaus) erhöht werden kann, muss man annehmen, dass bei einem hinreichenden Vorrat von Penicillin in der Aussenlösung die gesamte Menge des in der Zelle vorhandenen Reaktionspartners mit Penicillin reagiert. Da ferner die Menge des so absorbierbaren Penicillins äusserst gering ist — sie lässt sich auf 2×10^{-9} Mole/cm^3 Bakterien oder 750 Moleküle pro einzelnes Bakterium berechnen [30)a] — dürfte es sich bei dem noch unbekannten Reaktionspartner eher um einen Katalysator als um einen Metaboliten handeln [30)b].

Die geschilderte Konstanz der Penicillin-Aufnahme nach b) gilt übrigens nur für «ruhende» Bakterien, d.h. in einem «Hungermedium»; in einem «Nährmedium», wo Vermehrung möglich ist, wird der Penicillin-absorbierende Faktor ständig regeneriert, und zwar, in den ersten Stadien des Wachstums (lag- und frühe log-Periode), mit einer die Vermehrung von gesamter Zellsubstanz übersteigenden Geschwindigkeit [30)b]. Hier kommt es also zu einem Wettrennen zwischen der Neubildung dieses Faktors einerseits und seiner Absättigung durch Penicillin andrerseits, und der Sieger, der Prozess mit der grösseren Geschwindigkeit, entscheidet darüber, ob Wachstum oder aber Bakteriostase resultiert. Kommt es tatsächlich zu Wachstum (= Vermehrung), so wird das einmal absorbierte Penicillin auch auf die Tochterzellen übertragen, woraus die Festigkeit der Bindung besonders deutlich erhellt.

Bei *Penicillin-unempfindlichen Bakterien* sind die Verhältnisse noch nicht restlos geklärt, es scheint aber, dass hier nur Penicillin-Aufnahme nach a), also reine Diffusion, keine Absorption stattfindet [30) a, b 31)].

Noch anders verhalten sich Hefezellen als Beispiel der für *Penicillin allgemein unempfindlichen Pilze:* Sie nehmen überhaupt kein Penicillin auf, weder durch Absorption noch durch Diffusion. Es scheint also, dass ihre Zellwand (bzw. osmotische Barriere) für das Penicillinmolekül undurchlässig ist, was eine denkbar einfache Erklärung ihrer Unempfindlichkeit abgibt [30)a].

Mit der Schilderung von Stadium 1 sind wir unvermutet bereits zu Stadium 2 gelangt; denn die aktive Aufnahme von Penicillin durch empfindliche Bakterien und dessen *Reaktion* mit einem Bestandteil der Zelle sind offenbar nur ein Prozess. Welches ist nun der Faktor, der in der Zelle mit Penicillin reagiert?

Theoretisch bestünde die Möglichkeit, das durch Einführung radioaktiven Penicillins nunmehr markierte *Reaktionsprodukt* selbst zu isolieren; dem steht aber die bereits besprochene äusserst geringe Konzentration im Wege. Eine

weitere Möglichkeit, nämlich Stadium 2 indirekt durch Stadium 3 zu erklären, wurde statt dessen gewählt [32]); sie basiert auf folgender Überlegung:

Wenn durch die Reaktion des unbekannten Faktors mit Penicillin ein ganz bestimmter Stoffwechselschritt blockiert wird, so muss sich dessen *Vorstufe* («precursor», Substrat) in der Zelle anhäufen. (Man kann sich das am besten mit einer Arbeit am laufenden Band verbildlichen: Wenn ein Arbeiter ausfällt, so können auch alle folgenden ihren Handgriff nicht mehr anbringen, und das Produkt häuft sich in einem Zustand an, den es normalerweise nur für wenige Augenblicke und jeweils nur in einem oder wenigen Exemplaren einnimmt; ein Kenner des Fabrikationsgangs liest dem Zustand des anormalen Produktes ab, welcher Arbeiter an erster und entscheidender Stelle versagte.) In der Tat liess sich bei empfindlichen Bakterien, die während 35 Minuten in einer sublethalen Penicillinkonzentration gewachsen waren, ein Stoff nachweisen, der gegenüber Kontrollkulturen in 3facher Menge vorlag. Es handelt sich um ein mit 5 % Trichloressigsäure extrahierbares, also in der Nucleinsäurefraktion auftretendes «labiles» Phosphat, das zwar noch nicht isoliert werden konnte, seinen Eigenschaften nach aber sicher mit keiner der bereits bekannten ähnlichen Verbindungen identisch ist. Es weist ein starkes Absorptionsmaximum bei 2260 Å auf, das mehr als zur Hälfte auf Anwesenheit von Uracil beruht [32]). Die Anhäufung dieses labilen Phosphats konnte auch von anderer Seite [33]) bestätigt werden.

Hier müssen wir unsere Beschreibung vorläufig abbrechen, bis neue Resultate bekannt werden. Wir wollen nun noch sehen, wie weit man im umgekehrten Sinne gekommen ist; denn selbstverständlich kann man die Stufenleiter auch bei den letzten Stufen betreten und versuchen, zu immer früheren Stadien hinabzusteigen.

Dabei hat sich ein weiteres Prinzip als aufschlussreich erwiesen: biochemische Unterschiede zwischen empfindlichen und unempfindlichen Bakterien. Bezüglich des «Bakterienspektrums» von Penicillin (und vieler anderer Antibiotica) lässt sich als Regel sagen, dass Gram-positive Bakterien empfindlich, Gram-negative unempfindlich sind. (Diese Unterscheidung der Bakterien beruht auf einer von *Gram* eingeführten Färbemethode.) Nun unterscheiden sich Gram-positive, Penicillin-empfindliche Kokken, wie z.B. *Staphylococcus aureus*, von Gram-negativen, Penicillin-resistenten Stäbchen, wie z.B. *Escherichia coli*, u.a. durch ihre Ernährungsansprüche. Während die Gram-negativen alle benötigten Aminosäuren selbst zu synthetisieren vermögen, müssen die Gram-positiven gewisse Aminosäuren fertig geliefert bekommen, um wachsen zu können, da sie die Fähigkeit zu deren Synthese verloren haben. Dafür sind sie, im Gegensatz zu den Gram-negativen, die das gar nicht benötigen, befähigt, solche Aminosäuren, z.B. Glutaminsäure, mit einem aktiven, energieverbrauchenden Assimilationsprozess aus dem Medium in ihrem Inneren anzureichern und in freier Form zu speichern [34]) a, b [35]).

Lässt man nun Staphylokokken eine Zeitlang in sublethalen Penicillinkonzentrationen wachsen, so kommt bei ihnen die Glutaminsäure-Assimilation zum Stillstand; dabei laufen in ihrem Innern die Glutaminsäure-verbrauchenden

Prozesse wie Proteinsynthese usw. ungestört weiter, bis der Vorrat an freier Glutaminsäure aufgebraucht ist und die Zelle verhungert oder durch Selbstverzehrung der Desorganisation anheimfällt. Diese Blockierung der Glutaminsäureaufnahme geht zeitlich der Abnahme des Wachstums (gemessen als Atmung oder optische Dichte) voraus, scheint also in unserer Reaktionskette, die schliesslich zu Tod und Lysis führt, ein ursprünglicherer Prozess zu sein als diese [36)a, b]. Der innere Zusammenhang zwischen Glutaminsäureassimilation und Penicillinwirkung wird noch unterstrichen durch eine Korrelation, die sich zwischen Penicillinempfindlichkeit einerseits und Assimilationsaffinität für Glutaminsäure andrerseits feststellen lässt. Das gilt sowohl für verschiedene Bakterienarten als auch für verschiedene Stämme der gleichen Art [37)] und, als besonders elegantes Beispiel, auch für Tochterkulturen *eines* Stamms *Staph. aureus*, die bei wiederholten Passagen durch steigende, eben noch tolerierte Penicillinkonzentrationen auf immer höhere Penicillinresistenz gezüchtet (= selektioniert) wurden, wobei ihre Assimilationsaffinität in gleichem Masse abnahm. Bis zu einer gewissen Grenze waren beide Vorgänge ohne weiteres reversibel; als aber Kulturen erreicht wurden, die etwa 60 000mal Penicillin-resistenter geworden waren als die Ausgangskultur, zeigten sich tiefgreifende und nur noch mit speziellen Kunstgriffen rückgängig zu machende physiologische und morphologische Veränderungen an: So waren die Kulturen nun Glutaminsäure-autotroph, konnten keine Glutaminsäure mehr von aussen aufnehmen und speichern, und aus den Gram-positiven Kokken waren Gram-negative Stäbchen geworden [38)39)a, b]. Noch verblüffender: Züchtet man den Ausgangsstamm auf die Fähigkeit hin, mit immer weniger und schliesslich ohne Glutaminsäure auszukommen, so werden die Kulturen zugleich Penicillin-resistent, ohne jemals mit Penicillin in Berührung gekommen zu sein[40)]. (In diesem Zusammnehang sei erwähnt, dass man bei analoger «Züchtung» von Bakterien auf Streptomycinresistenz hin schliesslich zu Kulturen gelangen kann, die ohne Streptomycin überhaupt nicht mehr zu wachsen vermögen, wo also dieses für die Mutterkultur hochgiftige Antibioticum für die Tochterkultur einen lebensnotwendigen Wuchsstoff darstellt [41)24)].)

Und dennoch muss man sich fragen: Ist die Blockierung der Glutaminsäureassimilation eine primäre oder sekundäre Folge der Penicillinwirkung? oder, um bei unserer Einteilung zu bleiben: Gehört dieser Prozess auf Stufe 3 oder Stufe 4? oder, um es grob auszudrücken: Sterben die Bakterien, weil sie keine Glutaminsäure mehr bekommen, oder nehmen sie keine Glutaminsäure mehr auf, weil sie bereits «tot» sind?

Von den Gründen, die nahelegen, dass es sich bei der Blockierung der Glutaminsäureaufnahme *nicht* um eine primäre Wirkung handelt, seien drei aufgezählt: a) Sie setzt nicht unmittelbar bei Zugabe des Penicillins ein, sondern erst nach einer *Latenzzeit* von ca. 1 Stunde. Wenn wir also früher einsetzende Veränderungen finden, so sind sie auch ursprünglicher (s.u.). b) Sie kommt nur zustande, wenn man Penicillin auf wachsende, nicht aber, wenn man es auf *«ruhende»* Bakterien einwirken lässt. Dass Penicillin aber auch mit Bakterien im

Ruhestadium reagiert, haben wir schon gesehen und werden wir noch weiter verfolgen. c) Sie muss in einer *Grenzschicht* stattfinden, deren Durchlässigkeit verändert wird. Trennt man aber Bakterien, die mit markiertem Penicillin behandelt wurden, in Hülle und Cytoplasma, so findet sich alles Penicillin im Cytoplasma, keines in den Wandschichten [42]).

Um die Bedeutung von Punkt b) und der ganzen Fragestellung überhaupt zu unterstreichen, sei zu folgendem Bild gegriffen: Man stelle sich eine Maschine mit kompliziertem Zahnradmechanismus vor, bei der ein Zahnrad beschädigt wird; solange die Maschine ruht, bleibt der Schaden lokalisiert und kann leicht repariert werden; sobald aber der Motor beginnt, die Maschine anzutreiben, verursacht das eine defekte Rädchen eine Deformation von immer mehr Rädern, bis schliesslich der ganze Mechanismus irreparabel in Stücke geht, sich gleichsam selbst zerstört. — Hieraus erhellt wohl zur Genüge die relative Wichtigkeit der primären Wirkung und die relative Unwichtigkeit aller sekundären. Zugleich sei mit diesem Bild auch darauf hingewiesen, dass der Unterschied zwischen bakteriostatischer und bakterizider Wirkung, also zwischen Wachstumshemmung und Tötung, der nur auf Reversibilität oder Irreversibilität der Schädigung beruht, ein relativer, von Aussenfaktoren abhängiger sein kann.

Nun sind aber Bakterien, wie alle lebenden Zellen, keine Maschinen, die sich abstellen lassen, sondern gewisse Funktionen laufen auch in Abwesenheit von Wachstum und Vermehrung, also im scheinbaren Ruhezustand, weiter und sind dabei besonders gut zu studieren. So z.B. die Atmung, die sich als Penicillin-unempfindlich erwies [1])[43])[44])[45]), wie auch alle prüfbaren Reaktionen des Kohlehydrat- und des Proteinstoffwechsels [46])[47]). Der Nucleinsäurestoffwechsel hingegen erwies sich als empfindlich, und zwar auch bei ruhenden Bakterien [48])[49]). Lässt man nämlich Staphylokokken lange genug hungern — länger, als sonst bei derartigen Untersuchungen üblich —, so beginnt ihre bis dahin konstante Ruheatmung (O_2-Aufnahme) wieder anzusteigen, es findet ein endogener Stoffwechsel statt, bei dem Ribose aus inneren Reserven oxydiert wird. Gegenwart von Penicillin unterbindet diesen Prozess. Dass diese Ribose aus dem Ribonucleinsäurestoffwechsel stammt, wurde dadurch nahegelegt, dass Penicillin auch die Vergärung von Ribose aus als Substrat zugegebener Ribonucleinsäure sowie aus gewissen Nucleotiden zu hemmen vermochte [48]). Schliesslich konnte mit einer spektrographischen Methode gezeigt werden, dass sich bei wachsenden Staphylokokken unter Einwirkung von Penicillin die Bilanz Nucleotide : Nucleinsäuren gegenüber den Kontrollen zur Seite der Nucleotide hin verschiebt, und zwar *sofort* nach Zugabe des Penicillins [50]).

Damit dürfte heute feststehen, dass Stufe 3: *Unterbrechung einer normalen Zellfunktion,* eine Reaktion des Ribonucleinsäurestoffwechsels betrifft. Welche? Durch systematische Untersuchung [49])[51])[52]) konnten ausgeschieden werden: die Depolymerisation der Nucleinsäure zu Nucleotiden (Ribonuclease); die Dephosphorylisierung von Nucleotiden zu Nucleosiden oder des Ribose-Phosphorsäureesters; die Oxydation der Ribose selbst. Bleibt also der Abbau von Nucleosiden,

der Penicillin-empfindlich sein könnte. (Selbstverständlich lassen sich alle diese Enzymreaktionen auch im umgekehrten Sinne betrachten.) Aus einer jüngsten Publikation [52]) geht hervor, dass die Vergärung von Ribose durch Penicillin gehemmt wurde: bei 4 untersuchten Nucleotiden aus Uridylsäure und, stärker noch, aus Guanylsäure, nicht aber aus Adenylsäure und Cytidylsäure; bei 3 untersuchten Nucleosiden aus Guanosin, nicht aber aus Adenin und Cytidin (Uridin wurde nicht geprüft). Aus den Staphylokokken konnte auch bereits ein zellfreies Enzympräparat gewonnen werden, das Ribose aus Guanylsäure und Adenylsäure oxydiert, und wiederum hemmte Penicillin die Reaktion mit Guanylsäure, nicht aber mit Adenylsäure.

So beginnt sich also bereits eine Verbindung abzuzeichnen von den eingangs erwähnten Untersuchungen (Ansammlung eines labilen Phosphats mit Uracil) zu den jetzt beschriebenen (Hemmung des Abbaus von Guanosin und möglicherweise auch Uridin). — Dass eine Störung des Nucleinsäurestoffwechsels die weittragendsten Folgen für die Zelle haben kann, braucht nicht näher ausgeführt zu werden; man denke nur an die Rolle von Nucleotiden als Cofermente zahlreicher Enzyme, an die Bedeutung der Nucleinsäuren für Proteinsynthese und Zellteilung; schliesslich scheint auch das unterschiedliche Verhalten der Bakterien bei der Gram-Färbung hier seine stofflichen Grundlagen zu haben [53]).

Zum Schluss ein Wort über die *praktische Bedeutung* dieser vielleicht sehr theoretisch anmutenden Ausführungen. Solange wir es nicht in der Hand haben, einen Organismus, der es nicht schon von sich aus täte, zur Produktion eines Antibioticums anzuregen — und es bestehen keine Anzeichen dafür, dass dies jemals möglich sein wird —, bleibt das Suchen nach Antibiotica ein Lotteriespiel mit unbekannten Trefferchancen. Die Aufklärung von Wirkungsmechanismen antibiotischer Stoffe bietet jedoch eine Hoffnung, über diese reine Empirie hinauszukommen; denn wenn wir erst einmal wissen werden, welche Stellen im Stoffwechsel der Mikroben derart verwundbar sind, und wie Stoffe gebaut sein müssen, um dort so erstaunlich wirksam zu treffen, dann sollte es auch möglich sein, solche und vielleicht noch bessere Stoffe planmässig auf synthetischem Wege herzustellen.

Das gilt selbstverständlich nicht nur für chemotherapeutische Anwendungszwecke, auch wenn diese bisher aus naheliegenden Gründen bei der Antibioticaforschung fast ausschliesslich verfolgt wurden. Als Resultat sei festgehalten, dass sich unter ca. 150 aufgefundenen Antibiotica fünf klinisch bewährt haben, nämlich *Penicillin, Streptomycin, Chloromycetin, Aureomycin* und *Terramycin*, z.T. gegen Krankheiten, die sich bisher einer wirksamen Therapie entzogen.

Daneben fehlt es jedoch nicht ganz an Anzeichen, dass Antibiotica vielleicht auch für den Lebensmittelchemiker eine gewisse Bedeutung erlangen können. Die antiseptischen Eigenschaften von Lupulon, einem im Hopfen vorkommenden Antibioticum, sind der Bierbrauerei schon lange bekannt [54]); Nisin wird von gewissen, als zufällige Verunreinigung in die Milch gelangenden Streptokokken

produziert und kann durch Hemmung der Säureweckerkulturen Betriebsstörungen in der Käserei verursachen [55][56]; Purothionin, ein Antibioticum aus Weizenmehl mit hoher Aktivität gegen Hefepilze, kann unter gewissen Umständen die Teiggärung gefährden [57][58]. Ob Antibiotica Aussichten bieten für eine breitere Anwendung als Konservierungsmittel, lässt sich schwer beurteilen. Wahrscheinlich ist aber, dass man bei erneuter Überprüfung einiger althergebrachter fermentativer Konservierungsmethoden im Lichte dieses jungen Forschungszweiges zu neuen Erkenntnissen gelangen kann.

Literatur

[1]) *E. P. Abraham, E. Chain, C. H. Fletcher, H. W. Florey, A. D. Gardner, N. G. Heatley* and *M. G. Jennings:* Lancet **241**, 177 (1941).

[2]) An Büchern seien genannt:
a) *S. A. Waksman*, «Microbial Antagonism and Antibiotic Substances», The Commonwealth Fund, New York, 2. Aufl., 415 S. (1947).
b) *H. W. Florey, E. Chain, N. G. Heatley, M. A. Jennings, G. A. Sanders, E. P. Abraham* and *M. E. Florey*, «Antibiotics», Oxford University Press, London, 2 Bände, 1774 S. (1949).
c) *R. Pratt* und *J. Dufrénoy*, «Antibiotics», J. B. Lippincott Co., Philadelphia, 255 S. (1949).

[3]) *M. C. Rebstock, H. M. Crooks jr., J. Controulis* and *Q. R. Bartz:* J. Am. Chem. Soc. **71**, 2458 (1949).

[4]) *R. Anschütz:* Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 463 (1903).

[5]) *H. A. Campbell* and *K. P. Link:* J. Biol. Chem. **138**, 21 (1941).

[6]) *S. A. Waksman:* Mycologia **39**, 565 (1947).

[7]) *F. R. Hanson* and *T. E. Eble:* J. Bact. **58**, 527 (1949).

[8]) *I. N. Asheshov, F. Strelitz* and *E. A. Hall:* Brit. J. Exp. Path. **30**, 175 (1949).

[9]) *A. E. Oxford:* Ann. Rev. Biochem. **14**, 749 (1945).

[10]) *D. E. Green:* Adv. Enzymol. **1**, 177 (1941).

[11]) *D. D. Woods:* Ann. Rev. Microbiol. **1**, 115 (1947).

[12]) *R. D. Hotchkiss:* ibid. **2**, 183 (1948).

[13]) *D. D. Woods:* Brit. J. Exp. Path. **21**, 74 (1940).

[14]) *N. H. Horowitz* and *A. M. Srb:* J. Biol. Chem. **174**, 371 (1948).

[15]) *B. E. Volcani* and *E. E. Snell:* ibid. **174**, 893 (1948).

[16]) *J. Bonner:* Am. J. Botany **36**
a) 323 (1949).
b) 429 (1949).

[17]) *H. McIlwain:* Biochem. J. **37**, 265 (1943).

[18]) *J. W. Foster* and *H. B. Woodruff:* J. Bact. **51**, 363 (1946).

[19]) *H. B. Woodruff* and *J. W. Foster:* ibid. **51**, 371 (1946).

[20]) *A. Goth:* J. Lab. and Clin. Med. **30**, 899 (1945).

[21]) *J. D. Dutcher:* J. Biol. Chem. **171**
a) 321 (1947).
b) 341 (1947).

[22]) *K. G. Cunningham, G. T. Newbold, F. S. Spring* and *J. Stark:* J. Chem. Soc. (London) **1949**, 2091.

[23]) *W. A. Lott* and *E. Shaw:* J. Am. Chem. Soc. **71**, 70 (1949).
[24]) *S. A. Waksman* (Herausgeber): «Streptomycin, Nature and practical Applications» Williams & Wilkins Co., Baltimore, 618 S. (1949).
[25]) *C. J. Cavallito* and *J. H. Bailey:* Science **100**, 390 (1949).
[26]) *C. J. Cavallito:* J. Biol. Chem. **68**, 489 (1946).
[27]) *W. B. Geiger:* Arch. Biochem. **11**, 23 (1946).
[28]) *O. Hoffmann-Ostenhof:* Fortschr. org. Naturstoffe (Zechmeister) **6**, 154 (1950).
[29]) *R. Tscheche:* Angew. Chem. **62**, 153 (1950).
[30]) *E. M. Maass* and *M. J. Johnson:* J. Bact.
a) **57**, 415 (1949).
b) **58**, 361 (1949).
[31]) *P. D. Cooper* and *D. Rowley:* Nature **163**, 480 (1949).
[32]) *J. T. Park* and *M. J. Johnson:* J. Biol. Chem. **179**, 585 (1949).
[33]) *J.-P. Ebel, R. Vendrely* et *R. Tulasne:* C. R. **231**, 458 (1950).
[34]) *E. F. Gale:* J. Gen. Microbiol. **1**
a) 53 (1947).
b) 327 (1947).
[35]) *E. S. Taylor:* ibid. **1**, 86 (1947).
[36]) *E. F. Gale* and *E. S. Taylor:*
a) Nature **158**, 676 (1946).
b) J. Gen. Microbiol. **1**, 314 (1947).
[37]) *E. F. Gale:* Nature **160**, 407 (1947).
[38]) *E. F. Gale* and *A. W. Rodwell:* J. Bact. **55**, 161 (1948).
[39]) *W. D. Bellamy* and *J. W. Klimek:* ibid. **55**
a) 147 (1948).
b) 153 (1948).
[40]) *E. F. Gale:* Bull. Johns Hopkins Hosp. **83**, 119 (1948).
[41]) *C. P. Miller* and *M. Bohnhoff:* J. Bact. **54**, 467 (1947).
[42]) *P. D. Cooper, D. Rowley* and *J. M. Dawson:* Nature **164** (1949).
[43]) *J. Hirsch:* C. R. ann. Arch. Soc. Turque Sci. Phys. Nat. **12**, 1 (1944).
[44]) *W. Schuler:* Helv. Physiol. Pharmacol. Acta **2** C, 21 (1944).
[45]) *E. Chain* and *E. S. Duthie:* Lancet **I**, 652 (1945).
[46]) *M. Machebœuf:* Bull. Soc. Chim. Biol. **30**, 161 (1948).
[47]) *F. Gros* et *M. Machebœuf:* Ann. Inst. Pasteur **77**, 127 (1949).
[48]) *L. O. Krampitz* and *C. H. Werkman:* Arch. Biochem. **12**, 57 (1947).
[49]) *F. Gros* et *M. Machebœuf:* C. R. **224**, 858 (1947).
[50]) *P. Mitchell:* Nature **164**, 259 (1949).
[51]) *F. Gros, B. Rybak, M. Machebœuf* et *U. Rambech:* C. R. **226**, 1550 (1948).
[52]) *F. Gros, M. Beljanski* et *M. Machebœuf:* C. R. **231**, 184 (1950).
[53]) *P. Mitchell* and *J. Moyle:* Nature **166**, 218 (1950).
[54]) *J. C. Lewis, G. Alderton, J. F. Carson, D. M. Reynols* and *W. D. Maclay:* J. Clin. Invest. **28**, 916 (1949).
[55]) *A. T. R. Mattick, A. Hirsch* and *N. J. Berridge:* Lancet **253**, 5 (1947).
[56]) *A. Hirsch:* J. Gen. Microbiol. **4**, 70 (1950).
[57]) *A. K. Balls, W. S. Hale* and *T. H. Harris:* Cereal Chem. **19**, 279 (1942).
[58]) *A. K. Balls* and *T. H. Harris:* ibid. **21**, 74 (1944).

In der nachfolgenden Diskussion weist Professor *Zaribnicky* auf den praktischen Wert solcher Betrachtungen. Er erwähnt z.B. die Wirkung des tierärztlich verwendeten Penicillins auf die Veränderung der Milchflora in einer für die Hygiene und die Technik sehr bedenklichen Weise: Unterdrückung der Milchsäurebakterien, freie Bahn für die Entwicklung der Gramnegativen mit ihren Nachteilen in Bezug auf Geschmack und Gesundheit.

Le Dr. *E. Oehler*, Lausanne/Mont-Calme, présente son rapport sur:

L'effet de la colchicine sur les cellules vivantes des plantes

La découverte de l'action de la colchicine sur une cellule végétale vivante est une des plus importantes qui aient été faites au cours de ces 15 dernières années pour la génétique théorique et appliquée. C'est en 1936 qu'un physiologue belge, *Dustin*, a trouvé que la colchicine, l'alcaloïde du colchique, Colchicum autumnale, réagit en solution aqueuse d'une manière spécifique sur une cellule vivante. Cette substance n'influence qu'une cellule qui est en train de se diviser tandis qu'elle n'a aucun effet sur une cellule à l'état de repos. Il est bien connu que le corps d'une plante supérieure est composé de milliers de petites cellules, issues toutes d'une cellule unique et que chaque cellule se multiplie par division cellulaire. Au cours de cette division, on observe, à l'intérieur de la cellule, des phénomènes très compliqués qu'il faut décrire ici en quelques mots.

Dans une cellule à l'état de repos, on distingue facilement sous le microscope le noyau et le protoplasme. Dans les premières phases de la division cellulaire, on voit apparaître à l'intérieur du noyau des filaments distincts qui se rompent alors en une série de petits bâtonnets, appelés chromosomes. Plus tard, la membrane du noyau disparaît et les chromosomes s'orientent dans le plan équatorial de la cellule. Chaque chromosome se divise longitudinalement en deux moitiés qui émigrent chacune vers l'un des deux pôles de la cellule. Là, ils sont enfermés dans deux jeunes noyaux, et finalement, une nouvelle membrane se forme au plan équatorial de la cellule qu'elle divise ainsi en deux jeunes cellules.

Au cours de la division cellulaire, un nouvel organe apparaît dans la cellule, le fuseau, constitué de fils très fins qui s'étendent d'un pôle à l'autre. Cet organe joue un rôle très important lors de la migration des chromosomes. On admet actuellement que les chromosomes glissent le long de ses fils vers les deux pôles de la cellule. Si une cellule qui est en train de se diviser, est mise en contact avec une solution aqueuse de colchicine, le fuseau ne se forme pas. La colchicine empêche uniquement la formation du fuseau mais n'a aucun effet sur le cytoplasme ou les chromosomes. Ces derniers, cependant, montrent dans des cellules traitées un aspect différent de celui des chromosomes des cellules normales. En utilisant un fort grossissement microscopique on peut observer que chaque chromosome est attaché aux fils du fuseau par un corps distinct, le centromère du chromosome. Lors de la division des chromosomes, le centromère se divise en premier. Par contre sous l'influence de la colchicine, la séparation des centro-

mères est fortement retardée et les chromosomes prennent une forme très différente de l'état normal.

Quelle est la conséquence de cette non-formation du fuseau? Les chromosomes divisés longitudinalement ne peuvent pas émigrer vers les deux pôles de la cellule. Ils restent après leur division au plan équatorial et sont finalement tous enfermés dans un seul nouveau noyau qui contient alors le nombre double de chromosomes. Une séparation de la cellule en deux cellules filles n'a pas lieu.

Si l'influence de la colchicine continue sur la même cellule, le même phénomène se répète lors de la prochaine division nucléaire. Une telle cellule aura alors à la fin de la deuxième division un nombre de chromosomes quadruplé; après une nouvelle division elle aura huit fois plus de chromosomes et ainsi de suite. On a obtenu par l'action prolongée de la colchicine sur le même tissu cellulaire des cellules filles ayant doublé leur nombre de chromosomes durant 6 divisions conséquentes et possèdant alors 1024 chromosomes au lieu de 16.

L'action de la colchicine sur une cellule vivante est réversible. Si l'on remet un tissu traité dans son milieu normal, la division cellulaire avec formation du fuseau réapparaît après un certain temps. Cependant, le nombre de chromosomes qui a été augmenté par suite du traitement de la colchicine est maintenu et une cellule à nombre de chromosomes doublé ou quadruplé formera alors par nouvelles divisions cellulaires normales une série d'autres cellules et pour finir un petit tissu, ou même un organe de la plante, dont toutes les cellules auront le nouveau nombre de chromosomes élevé. Seules les cellules à nombre très élevé (16 ou 32 fois plus que normal) sont incapables de se multiplier. Elles se partagent en plusieurs cellules plus petites.

Il existe d'autres substances chimiques qui ont une action analogue sur la division nucléaire. L'acénaphthène, le phénanthrène, le phényluréthane et d'autres qui ont été étudiés à cet effet ont donné des phénomènes semblables à ceux provoqués par la colchicine. D'après des recherches récentes on admet que le groupe phénanthrène faisant partie de la molécule de tous ces corps serait responsable de l'action spécifique décrite.

Si on fait agir une solution aqueuse de colchicine sur un tissu cellulaire du colchique, celui-ci n'est pas influencé. Les cellules du colchique sont immunisées contre l'action de l'alcaloïde produit par la plante même. Par contre, on peut obtenir chez le colchique les mêmes effets décrits en traitant les cellules avec une autre substance active comme l'acénaphthène.

Avant de discuter les conséquences cytogénétiques qui résultent de l'action de la colchicine sur une cellule vivante, il faut se rappeler deux faits: 1. Chaque espèce végétale possède un nombre déterminé et fixe de chromosomes et 2. les chromosomes sont les porteurs des facteurs héréditaires. Par un dédoublement du nombre des chromosomes on double en quelque sorte la masse héréditaire d'une espèce donnée. Quelles sont les conséquences d'une augmentation de la masse héréditaire ? L'étude cytologique des plantes cultivées et leurs formes primitives nous a montré que beaucoup de formes cultivées sont caractérisées par un nombre

de chromosomes atteignant le double, le triple ou un multiple plus élevé que celui des formes primitives correspondantes. D'autre part, nous savons que les formes cultivées dépassent dans beaucoup de leurs caractères (productivité, qualité) leurs ancêtres sauvages. C'est donc un but des recherches de sélection modernes de créer de nouvelles races à nombre de chromosomes plus élevé dans l'espoir de trouver parmi celles-ci des formes qui dépassent dans leurs caractères principaux les variétés actuelles. Ce n'est donc pas étonnant que l'emploi de la colchicine qui permet de créer sans difficulté des formes à nombre de chromosomes élevé ait été appliqué par de nombreux génétistes et sélectionneurs dès que les publications l'ont fait connaître.

Comment faut-il appliquer le traitement à la colchicine dans la pratique pour avoir du succès ? Comme la colchicine ne réagit que sur des cellules en division, il faut traiter des organes qui sont en état de forte croissance. On fait donc agir la solution de colchicine sur des graines germant ou sur les points végétatifs des tiges. Ces dernières sont imergées dans la solution ou couvertes par un petit morceau d'ouate ou d'agar-agar, trempé au préalable dans la solution de colchicine. La concentration de la solution ainsi que la durée de l'application varient beaucoup selon les espèces utilisées. On emploie en général des solutions de 0,01 à 1,0 % pour une durée de quelques minutes jusqu'à deux jours. Après le traitement, les parties influencées par la colchicine sont fortement épaissies et la croissance s'arrête presque totalement dans ces organes. Dans ce stade, un fort pourcentage des plantes ou organes traités périt. Ceux qui continuent leur développement après un certain temps peuvent alors donner naissance à des feuilles plus épaisses, des fleurs plus grandes ou des tiges plus fortes qui sont sans doute issues de cellules à nombre de chromosomes plus élevé. Par le traitement décrit, on n'obtient en général que quelques organes de la plante comme feuilles, fleurs ou tiges modifiées. Souvent ces organes sont encore panachés et composés de parties normales et modifiées. Dans des cas plus rares, on a également réussi à créer des plantes entières modifiées dont toutes les cellules contenaient un nombre de chromosomes élevé.

Il existe des méthodes très simples qui permettent d'observer si un organe modifié contient dans ses cellules un nombre de chromosomes normal ou plus grand. Comme le volume de chaque cellule se double avec un dédoublement du nombre de chromosomes, un simple examen microscopique des cellules d'un organe modifié et la comparaison avec celles d'une plante non traitée nous renseigne immédiatement sur le caractère cytologique de la cellule. Dans les feuilles, on examine de préférence les stomates de l'épiderme, dans les fleurs les grains de pollen. Chez une plante qui contient le nombre double de chromosomes, ces deux organes ont régulièrement un volume double que ceux de la plante non modifiée. Les graines formées d'une plante pareille sont également plus grandes. Si celles-ci sont capables de germer et de donner naissance à une nouvelle génération, on peut déterminer exactement leur nombre de chromosomes dans les points végétatifs des racines des jeunes plantes. La majorité

des plantes obtenues après l'application de la colchicine contient un nombre de chromosomes doublé (tétraploïdes). Des plantes à nombre plus élevé sont plus rares. Comme ces essais ont été poursuivis dans beaucoup de laboratoires de génétique et de stations de recherches de sélection, les résultats positifs portant sur toute une série de plantes cultivées sont très nombreux.

Ces nouvelles formes à nombre de chromosomes élevé ont-elles un avantage pour la pratique ? Jusqu'à présent aucune de ces formes obtenues n'a pu être utilisée telle quelle en pratique. Chez plusieurs espèces, le rendement et d'autres caractères importants pour la pratique de la forme tétraploïde sont nettement inférieurs à ceux de la forme diploïde actuelle. La différence fondamentale entre la race diploïde et tétraploïde consiste dans un dédoublement du volume de chaque cellule. Cependant, ce dédoublement provoque des changements physiologiques importants. La transpiration et la respiration de la plante sont plus lentes, le suc cellulaire circule plus lentement, la croissance est plus lente. Les inflorescences sont moins nourries et par conséquent, forment moins de fleurs, et celles-ci contiennent moins de semences. La fertilité des plantes tétraploïdes artificielles est, dans la règle, plus faible que celle des formes diploïdes dont elles sont issues. Pour arriver à des résultats pratiques, il est indispensable de travailler avec un très grand nombre de plantes modifiées de la même espèce. Il faut en premier lieu choisir par sélection continue les plantes les plus fertiles qu'il faut ensuite croiser entre elles pour combiner les autres caractères les plus importants pour la pratique.

En ce qui concerne les résultats pratiques obtenus jusqu'à présent, nous citons le seigle tétraploïde qui a été créé en Allemagne et en Suède. Il dépasse en rendement la forme normale diploïde de 15 %, par contre sa fertilité n'est que de 80 % vis-à-vis de 90 % de la forme normale. Dans ces deux pays ont été créées des plantes oléagineuses comme le colza, la navette et la senève tétraploïde. Dans les stations de recherches de sélection de ces deux pays, on fait encore des expériences avec des betteraves sucrières et fourragères à nombre de chromosomes doublé. Pour les plantes cultivées chez lesquelles on utilise la masse végétative comme chez les légumineuses fourragères, un succès est plus facilement atteint, car la fertilité affaiblie des premières générations joue un rôle moins important. En effet, les trèfles violets, hybrides et blancs tétraploïdes suédois dépassent en rendement en matière verte leur forme diploïde de 35 %. Nombreuses sont les plantes potagères tétraploïdes créées (tomates, radis, choux, etc.). Cependant, ces formes ne sont pas encore cultivées en grand. Par contre, nous connaissons des fleurs (Petunia, Tagetes) créées en Amérique qui frappent par leurs grandes inflorescences tétraploïdes.

Il résulte, de ce bref communiqué, que la simple réaction physico-chimique de la colchicine sur une cellule vivante, qui provoque la non-formation du fuseau pendant la division cellulaire, nous permet de créer artificiellement des plantes à nombre de chromosomes plus élevé qui peuvent être de grande valeur pour la pratique.

Cet intéressant exposé nous met une fois de plus en contact avec les efforts actuels de la science en vue d'améliorer la situation de l'espèce humaine par rapport à la nature. Ces créations de monstres par intervention directe sur les phénomènes qui conditionnent l'hérédité ne manquent pas susciter dans notre auditoire des sentiments divers. Personne cependant ne se décide à la discussion.

Unser Präsident ergreift das Wort und spricht zum Thema:

Der Gehalt des Trinkwassers an Zink, Kupfer und Blei

(Die Arbeit erscheint in erweiterter Form in diesen «Mitteilungen».)

Seine interessanten Ausführungen zeigen uns einmal mehr, dass bei wirksamen Stoffen eine günstige Wirkung sich leicht in eine ungünstige umwandeln kann, wenn die Konzentration über ein bestimmtes Optimum anwächst. Einmal mehr erinnert er uns daran, dass überall Gefahren für unsere Gesundheit lauern, und bringt uns recht zum Bewusstsein, wie das manchmal so störende Gesundheitsamt doch nützlich ist.

Unser neugewähltes Mitglied Dr. *H. Hänni*, Liebefeld-Bern, besteht seine Bewährungsprobe mit seinem Vortrag:

Über das Vorkommen von Eisen, Kupfer, Nitrit und Nitrat in Milch und Milchprodukten

Es ist allgemein bekannt, dass Spuren von gewissen Schwermetallen auf die Haltbarkeit von Lebensmitteln einen nachteiligen Einfluss ausüben können. Besonders deutlich zeigt sich eine solche Wirkung beim Milchfett. Spuren von Kupfer fördern auf katalytischem Wege dessen Oxydation, was das sog. Talgigwerden von Milch, Rahm und Butter verursacht und dadurch ihren Geschmack nachteilig beeinflusst. Eisen zeigt diese Wirkung weniger deutlich, ist aber zweifellos auch nicht ohne Bedeutung, zumal es oft in bedeutend höheren Mengen gefunden wird als Kupfer.

Nitrit und Nitrat stehen mit der Entstehung von Rot- bis Braunverfärbungen im Käse in Zusammenhang. Dem Nitratnachweis in der Milch kommt ausserdem eine grosse Bedeutung als Erkennungsmittel für eine erfolgte Wässerung zu.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen und die zu diesem Zwecke ausgearbeiteten Methoden sollen in besonderen Veröffentlichungen mitgeteilt werden.

In der anschliessenden Diskussion macht *A. Jaton* darauf aufmerksam, dass der von Dr. *Hänni* vorgeschlagene Test auf Kupfer für Molkereibutter nicht ohne weiteres massgebend sei, wenn Molkereien Kessi aus rostfreiem Stahl oder Aluminium verwenden.

Herr *Hänni* teilte später dem Aktuar mit, dass er über das von ihm gewählte Thema in ausführlicher Weise in einer Folge von Veröffentlichungen in unserer Zeitschrift zu berichten gedenke.

Dr. *Wurgler-Besançon* berichtet über:

Retard de la chute prématurée des fruits par des substances de croissance

Introduction

Certains arbres éliminent leurs fruits quelques semaines ou peu de jours avant leur maturité complète. Une floraison trop abondante risquerait d'épuiser l'arbre si tous les fruits arrivent à mûrir normalement. L'élimination de fruits trop nombreux est nécessaire pour rétablir un certain équilibre métabolique. L'élimination des fruits qui ne peuvent être nourris par la plante se fait en trois périodes:

a) chute des petits fruits immédiatement après la floraison;
b) chute physiologique de juin;
c) chute prématurée des gros fruits avant la maturité complète.

L'élimination peut être excessive chez certaines variétés pour des raisons encore mal connues. On indique souvent comme cause principale un excès de substances azotées dans le sol qui stimule le développement végétatif. *Hoffman* (1941) montre qu'une fumure à base de sulfate d'ammoniaque augmente la fructification, mais aussi la chute prématurée des pommes. La fumure ammoniacale favoriserait la chute surtout pendant les étés humides. L'accumulation d'hydrates de carbone dans les tissus entraverait par contre la chute.

La bouillie sulfocalcique diminuant le travail des feuilles et, par conséquent, la production des hydrates de carbone, favoriserait indirectement la chute prématurée des fruits.

Le soufre mouillable agirait en sens inverse. Nous avons constaté en effet, lors de nombreux essais exécutés à la Station fédérale d'essais de Montagibert, que le soufre mouillable ralentit le processus de la désagrégation de l'amidon et qu'il favorise son accumulation dans les feuilles qui prennent une coloration bleuâtre.

Certains auteurs accusent l'absence de microéléments nécessaires pour les synthèses. Il est probable que ces éléments agissent sur la formation des auxines ou sur leur maintien en état actif. Les auxines ou hormones de croissance jouent un rôle évident dans le mécanisme de l'abscission. Mais des données précises nous manquent jusqu'à présent sur des rapports existant entre la présence des éléments oligodynamiques et l'action auxinique chez les arbres fruitiers. Les recherches ont été faites en général sur des plantes annuelles offrant moins de difficultés à l'interprétation des résultats expérimentaux que les végétaux ligneux pérennants. *Skoog* (1940) a montré en effet sur des plantes de tomates et de tournesols que le zinc protège les auxines contre une destruction rapide dans les tissus.

Eaton (1940) a trouvé une relation entre l'action du bore et celle de l'hétéroauxine. Il croit que certains symptômes de carence en bore disparaissent en présence de l'hormone. On pourrait en déduire que le bore entretient la synthèse de l'hormone, mais *McVicar* et *Tottingham* (1947) contestent que l'hétéroauxine puisse compenser une carence en bore.

Nous connaissons des abricotiers présentant certains symptômes de carence et qui accusent toutes les années une forte chute des fruits qui n'a pas pu être atténuée par l'application de fumures ordinaires. Mais ne pouvant pas encore expliquer ce cas, nous ne traiterons pas encore le problème des carences, nous limitant à l'étude du mécanisme de la chute prématurée ainsi que de ses rapports avec le métabolisme auxinique.

Mécanisme de la chute

Le pédicelle des pommes et des poires est rétréci à la base présentant une zone de séparation préformée. Anatomiquement cette ligne de constriction correspond à un groupe de cellules plus petites que celles du pédoncule au-dessous ou de la partie du pédicelle rapprochée du fruit.

McCown (1943) ayant étudié le mécanisme de la chute sur le pommier conclut que l'abscission des pédicelles jeunes (chute après la floraison et chute de juin) se produit dans cette zone de constriction, tandis que la séparation des pédicelles adultes (chute prématurée) n'est pas nécessairement déterminée par cette zone. Elle se fait immédiatement au-dessus chez nos variétés de pommes et de poires et à l'entrée du pédicelle dans le fruit sur les coings.

La chute prématurée des fruits n'est pas précédée de divisions cellulaires chez les pomacées que nous avons étudiées. Les lamelles mitoyennes des cellules de la moelle se gonflent à un certain niveau. Les substances pectiques qu'elles renferment se solubilisent. Les membranes cellulaires se séparent et s'affaissent. La fissure s'étend vers la périphérie, ne laissant finalement que les faisceaux conducteurs qui se rompent à la moindre secousse.

Variations saisonnières de la teneur en auxine

Hatcher (1948) a contrôlé la teneur en auxine à l'aide du test avoine durant l'été sur le myrabolan (Prunus cerasifera Ehrh.) et le pommier. Il a constaté — sur le myrabolan — que le taux en auxines diffusible présente un premier optimum au début de juin, ensuite il diminue fortement dans les branches pour augmenter de nouveau vers la fin de juillet jusqu'à un maximum vers mi-août. Plus tard l'auxine disparaît lentement des tissus jusqu'en octobre.

Sur le pommier par contre, le taux en auxines reste élevé de juin à septembre durant un été favorable, tandis que durant une saison moins favorable l'auxine commence déjà à diminuer à partir de juillet.

Malheureusement ces analyses n'ont pas été faites sur des arbres qui fructifient. *Shalucha* (1946) a trouvé que la nutrition azotée n'influence pas directement le taux en auxines des branches chez le pêcher. La teneur en auxines des

rameaux diminue d'une façon significative pendant le premier développement des embryons du fruit, indépendamment des méthodes de culture. La teneur augmente de nouveau quand l'embryon approche de sa maturité.

Effet des substances de croissance sur l'abscission des fruits

Gardner et *Marth* (1937—39) ont observé lors de leurs études de la parthénocarpie du houx que des substances de croissance du type physiologique de l'auxine empêchent l'abscission des pédicelles. Les mêmes auteurs essaient d'appliquer ces substances contre la chute prématurée des pommes (1939) et obtiennent de bons résultats avec l'acide α-naphthylacétique et l'α-naphthylacétamide.

La méthode a été mise au point dans les pays anglo-saxons et, depuis la fin de la guerre, dans presque toutes les régions du globe. La meilleure concentration d'acide α-naphthylacétique est de 10 ppm en solution aqueuse pour les pommiers, descendant jusqu'à 5—1 ppm pour les poiriers. On peut augmenter l'efficacité si on traite pendant les heures chaudes de la journée, au moins six heures avant une chute de pluie et en visant du jet du pulvérisateur spécialement les bouquets de fruits.

Batjer et *Thompson* (1948) ont montré que les feuilles transmettent l'effet de la substance de croissance au fruit et que l'action de l'acide α-naphthylacétique reste plus faible si on ne l'applique que sur la base des bouquets à fruits. Ces observations indiquent que le retard de l'abscission ne peut pas être expliqué simplement par l'attrait des substances nutritives vers le lieu d'application de la substance de croissance, mais que des réactions secondaires doivent intervenir.

L'acide α-naphthylacétique est remplacé sur certaines variétés par des acides phénoxyacétiques substitués. *Batjer* et coll. (1948) constatent que l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique à 2,5 ppm réduit la chute prématurée des poires «Bartlett» plus fortement que l'acide α-naphthylacétique. *Moon* et coll. (1948) et *Murneek* (1950) emploient l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique à 20 ppm pour diminuer la chute des pommes Jonathan. L'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique

Tableau 1

Effet de diverses substances de croissance sur la chute des fruits chez le pommier «Belle de Bath»

Traitement 3. 7. 47	Concentration	Pommes tombées après		
		4 jours	9 jours	13 jours
		%	%	%
α-naphthylacétate de sodium	10 ppm	1,0	1,4	6,9
α-naphthacétylglycinate de potassium	50 ppm	6,5	7,6	14,3
2,4-dichlorophénoxyacétate de sodium	10 ppm	1,7	8,1	45,6*
Témoin	0	13,1	23,4	56,6

*) Différence avec les témoins non significative à 5%.

agit surtout sur le pommier Delicious. *Stewart* (1946—50) ayant étudié spécialement l'effet de ces acides sur les agrumes, recommande l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique pour l'oranger et le pamplemoussier, l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique pour le citronnier.

Nous n'avons pas pu réduire d'une façon significative (1948) la chute des pommes «Belle de Bath» en traitant les arbres au 2,4-dichlorophénoxyacétate de sodium à 10 ppm, tandis que l'α-naphthylacétate de sodium à 10 ppm et l'α-naphthacétylglycinate de potassium à 50 ppm ont eu une action très nette dans les mêmes conditions.

On pourrait supposer des résultats qui précèdent que chaque variété serait influencée par une substance de croissance spécifique. Ce qui n'est certainement pas le cas. Les auxines naturelles isolées jusqu'à présent sont toujours du même type et non spécifiques. Les acides organiques ayant une action auxinique contiennent d'après *Veldstra* (1944) un système cyclique (noyaux benzène, naphthalène ou indole) déterminant par les doubles liaisons l'activité superficielle de la substance et d'un groupe carboxylique (dipôle) en position spatiale définie par rapport au noyau. L'action auxinique de ces substances dépend donc d'une configuration particulière de la molécule et de la concentration.

Tableau 2

Effet de la concentration de la substance de croissance sur la chute des fruits chez le pommier «Belle de Bath»

Traitement 3. 7. 47	Concentration	Pommes tombées après		
		4 jours	9 jours	13 jours
		%	%	%
Série 1				
Aucun	0	42,8	69,4	90,3
α-naphthacétylglycinate de potassium	10 ppm	20,1	29,0	60,1
id.	50 ppm	15,4	17,6	28,0
id.	100 ppm	0,9	0,9	3,6
Série 2				
Aucun	0	2,5	6,9	44,5
α-naphthacétylglycinate de potassium	10 ppm	1,3	3,6	33,5
id.	50 ppm	1,0	1,4	5,8
id.	100 ppm	0	0	1,6
α-naphthylacétate de sodium	10 ppm	1,0	1,4	6,9
id.	50 ppm	0,2	0,3	1,4
id.	100 ppm	0,2	0,8	1,8

Série 1 : groupes d'arbres à chute excessive Série 2 : groupes d'arbres à chute moyenne

Les chiffres du tableau 2 nous montrent que l'effet de la substance de croissance dépend nettement de la concentration et, dans le cas de l'α-naphthylacétate de sodium, on peut distinguer à environ 50 ppm un optimum de l'action. Si on le dépasse, l'effet diminue de nouveau.

L'effet de la même substance à la même concentration est un peu plus fort sur les arbres ayant une tendance marquée à la chute que sur les arbres normaux.

Dans la pratique, on emploiera toujours des concentrations sous-optimales parce qu'à des doses trop élevées les pédicelles ne se séparent plus du rameau qui les porte, même si le fruit a atteint sa maturité complète, et parce que ces substances trop concentrées ont des effets secondaires défavorables sur la végétation de l'arbre. Nous avons pu montrer (1947) que l'α-naphthacétylglycinate de potassium à 100 ppm appliqué en mai sur des branches de cerisier (Prunus avium L.), très efficace contre la chute des fruits, retarde le débourrement des bourgeons au printemps suivant. Il augmente la mortalité de ces bourgeons en diminuant probablement leur résistance au froid d'hiver. L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique appliqué en automne sur les rameaux du pêcher (Prunus persica (L) Batsch) modifie profondément la forme des fleurs (1947). Des effets semblables de cet acide employé à faible concentration sont décrits par *Moon, Regeimbal* et *Harley* (1948) sur le pommier «Winesap» et par *Tukey* et *Hamner* (1949) sur le griottier.

On ne dépassera normalement pas la concentration de 10 ppm; le retard du débourrement et de la floraison est alors nul sur le pommier ou seulement insignifiant sur le poirier (v. 1948), le cognassier et le pêcher.

Tableau 3

Effet de l'α-naphthylacétate de sodium à 10 ppm appliqué le 12 août 1947 sur le pêcher

	Dates des observations	Pêches tombées	
		traité	non traité
		%	%
Chute des pêches	15 août 1947	4,8	10,6
	20 août 1947	9,1	16,8
	27 août 1947	16,5	21,2
		Fleurs ouvertes (sur 1000 fl.)	
Floraison	22 mars 1948	1,0	3,4
	25 mars 1948	12,3	22,8
	30 mars 1948	85,5	89,2
	12 avril 1948	98,3	100

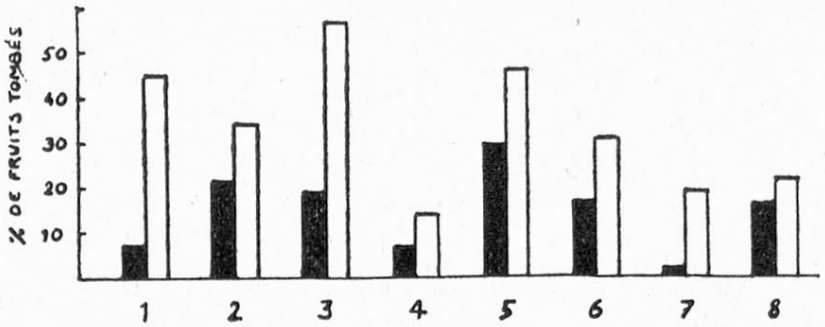


Figure 1

Chute des fruits de diverses variétés d'arbres fruitiers traités à l'α-naphthylacétate de sodium à 10 ppm (noir) et non traités (blanc).

1. Belle de Bath (pommier)	3. 7. 47 — 16. 7. 47
2. Gravenstein (pommier)	4. 7. 47 — 5. 8. 47
3. Reine des Reinettes (pommier)	11. 8. 47 — 12. 9. 47
4. Pomme Cloche (pommier)	15. 9. 48 — 9. 10. 48
5. Bergamotte d'Espéren (poirier)	11. 9. 47 — 14. 10. 47
6. Conférence (poirier)	30. 8. 47 — 26. 9. 47
7. Cognassier	23. 9. 48 — 8. 10. 48
8. Pêche de vigne (pêcher)	12. 8. 47 — 27. 8. 47

La première date indique le moment du traitement, la deuxième date celui de la cueillette. (Wurgler 1949)

Le graphique de la figure 1 montre l'effet de l'α-naphthylacétate de sodium à 10 ppm sur diverses espèces de rosacées; les pomacées réagissent en général mieux que les amygdalacées. Les différences ne sont même pas statistiquement significatives sur certaines variétés de pruniers que nous avons examinées. L'abricotier semble réagir un peu mieux, ainsi que le pêcher (cf. tabl. 3). On devrait augmenter la dose de la substance de croissance pour les arbres à noyaux, ce qui est exclu d'après ce que nous venons de décrire. La durée d'efficacité d'un seul traitement à l'α-naphthylacétate de sodium à 10 ppm est d'environ 28 à 30 jours sur les poiriers (Conférence, Bergamotte d'Espéren, Sucrée de Montluçon), mais plus variable sur les pommiers (Belle de Bath: 12 jours; Gravenstein et Pomme Cloche: 20 jours; Reine des Reinettes: 30 jours).

Moon, Regeimbal et *Harley* (1948) prouvent qu'un seul traitement au 2,4-D à 10 ppm peut conserver son efficacité pendant au moins deux ans sur des pommiers «Stayman Winesap». Leurs arbres traités une seule fois fin août 1946 ont accusé une chute de 11,4 % des fruits en 1946 et de 33,2 % en 1947, les chiffres pour les arbres non traités étant de 52,4 % et 61,2 %. Nous n'avons pas pu constater un effet semblable sur nos pommiers traités à l'acide α-naphthylacétique, mais bien sur le poirier «Sucrée de Montluçon» en 1949; malheureusement, nous ne disposons pas de chiffres précis nous permettant de confirmer les résultats des auteurs américains avec une autre substance de croissance.

Nous avons traité contre la chute prématurée des fruits deux ans de suite un vieux poirier de port élevé de la variété Sucrée de Montluçon. La première

année la chute a commencé faiblement en septembre pour s'accentuer en octobre. Nous avons fait le traitement juste au début de la chute. L'année suivante aucune poire n'est tombée durant la première quinzaine de septembre. Nous avons retardé le traitement et avons été surpris par une chute des fruits considérable et subite. Une certaine quantité de fruits étaient déjà tombés lorsque nous avons appliqué la substance de croissance.

L'effet de la substance commence à se faire sentir après sept jours et, si le nombre des poires trouvées sous l'arbre dépasse celui de l'année précédente, la chute n'en est pas moins réduite dans les mêmes proportions (fig. 2).

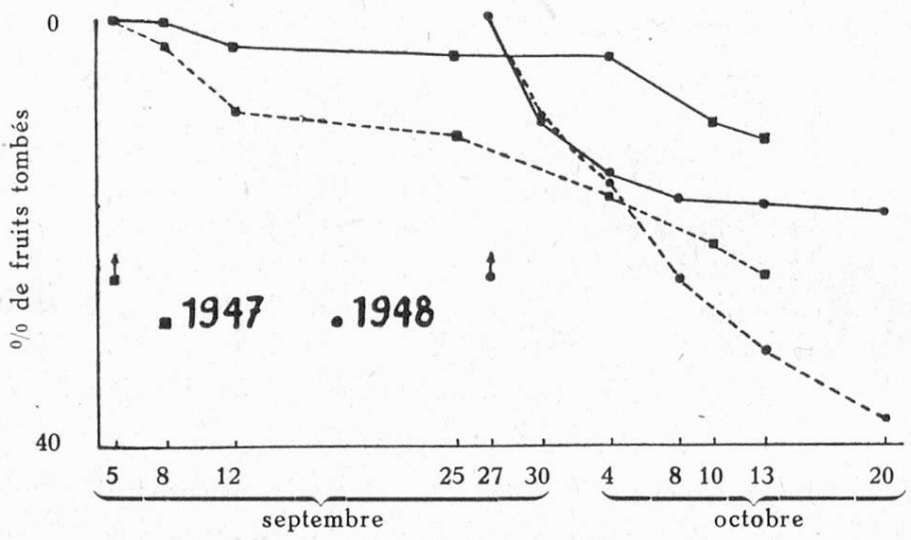


Figure 2

Effet de l'α-naphthylacétate de sodium à 10 ppm sur l'évolution de la chute des poires «Sucrée de Montluçon» en 1947 et 1948. Les flèches indiquent le moment du traitement (lignes pleines = traité, lignes pointillées = témoin).

Le traitement garde son efficacité pendant environ 30 jours pour diminuer ensuite assez rapidement. La deuxième année nous n'avons pas pu constater cette diminution, la date de l'application ayant été plus rapprochée de la cueillette.

L'acide α-naphthylacétique peut, d'après *Uyvyan* et *Barlow* (1948) et d'après nos observations, être ajouté à des bouillies antiparasitaires (arséniate de plomb, soufre mouillable) sans perdre son efficacité.

Effet des substances de croissance sur la maturation des fruits

Les pommes «Belle de Bath» traitées à l'α-naphthylacétate de sodium à 100 ppm restent attachées au rameau, même quand elles ont atteint leur maturité complète (1947). Elles continuent leur développement intérieur; lorsque la peau est mûre, elles finissent par éclater. Des agents de pourriture peuvent alors s'établir dans les fissures et décomposeront la pulpe du fruit. Sur les arbres non traités, nous n'avons jamais pu observer ce phénomène parce que les fruits tombent régulièrement avant d'avoir atteint leur maturité. On est tenté de re-

tarder la cueillette sur les arbres traités parce que les pommes restent bien attachées, mais des fruits plus mûrs à la cueillette — parce que plus longtemps en contact avec la plante — ne peuvent pas être comparés avec des fruits cueillis à un stade de maturité moins avancé.

Christopher et *Pienazek* (1943) ont prouvé que la coloration plus intense des pommes traitées n'est souvent qu'une conséquence indirecte de l'application d'une substance de croissance. Les fruits témoins tombent avant d'atteindre le même degré de coloration que les traités qui, attachés à l'arbre, peuvent mûrir plus complètement. Ces auteurs ont traité une série de pommiers McIntosh à l'acide α-naphthylacétique et ont attaché les fruits mécaniquement sur les arbres témoins. Au bout de huit jours les pommes des deux séries ont augmenté de poids et se sont colorées de la même façon.

Nous n'avons pas pu constater que des pommes de diverses variétés aient mûri différemment après un traitement à l'α-naphthylacétate de sodium à 10 ppm de celles d'arbres témoins.

Batjer et *Thompson* (1948) par contre relèvent que la maturation des pommes est nettement stimulée si l'acide α-naphthylacétique est appliqué par avion en solution huileuse à 2400 ppm.

Allen (1949) traite des poiriers «Bartlett» avec des solutions d'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (1—15 ppm) et réduit la chute des fruits proportionnellement à la concentration employée. Mais les poires traitées jaunissent plus vite et montrent une forte tendance à la décomposition intérieure (à partir de 2,5 ppm).

Bullock et *Ackley* (1949) constatent une nette avance de la maturité sur les poires «Bartlett» et «Beurrée d'Anjou» ensuite de l'application d'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique à 100—300 ppm. Les fruits sont atteints du trouble physiologique du «cork-spot» dont la cause probable serait un rapport défavorable entre l'absorption d'eau et la transpiration (water-balance). La substance de croissance à fortes doses influencerait donc cet équilibre de l'eau dans l'arbre.

Le développement des poires «Conférence» et «Bergamotte d'Espéren» était retardé par le traitement dans nos essais, sauf sur un arbre qui ne se trouvait pas dans des conditions normales. Les phénomènes de maturation peuvent être mesurés d'après différentes méthodes (résistance à la pression, respiration, activité de la catalase, changements de la composition des substances pectiques et des hydrates de carbone, coloration). Nous avons mesuré l'évolution de la coloration avec le tableau de *Tindale* (1938) qui va de 1 (vert) à 6 (jaune). Les poires «Conférence» traitées le 30 août 1947 à l'α-naphthylacétate de sodium à 10 ppm, ont eu à la cueillette du 26 septembre une coloration moyenne de 3,12 (témoins 3,61). Après quatre semaines de conservation à 7° C, ces poires ont accusé une coloration moyenne de 4,22 (témoins 4,36). La perte par décomposition intérieure de la chair était alors de 6,8 % (témoins 17,7 %). A la dégustation, les poires traitées se sont révélées supérieures à des poires de même coloration mais non traitées.

La variété «Bergamotte d'Espéren», plus tardive, a été traitée à l'α-naphthylacétate de sodium à 10 ppm le 11 septembre 1947. Les fruits furent cueillis le 14 octobre et conservés en frigorifique, d'abord à 7° C pendant trois semaines, ensuite à 4° C. Le tableau 4 indique l'évolution de la coloration de ces poires.

Tableau 4

Coloration des poires «Bergamotte d'Espéren» pendant la conservation

Dates	14. 10. 47	14. 11. 47	24. 12. 47	3. 2. 48
Traitées	2,09 ± 0,044	2,74 ± 0,042	3,65 ± 0,056	4,50 ± 0,057
Témoins	2,33 ± 0,035	2,90 ± 0,031	3,67 ± 0,040	4,32 ± 0,038
Décomposition intérieure de la chair		Traitées	2,5 %	46,8 %
		Témoins	4,1 %	30,6 %

La maturation des poires un peu retardée sur l'arbre par le traitement se fait donc plus vite en conservation. Après deux mois, les deux lots sont égaux en ce qui concerne la coloration de la peau, la consistance et la saveur de la chair. Les poires du lot traité, conservées trop longtemps, dépassent les témoins. Les pertes causées par la décomposition intérieure de la chair deviennent ainsi plus considérables.

Résumé

Certaines variétés de pomacées cultivées éliminent leurs fruits déjà grandis quelque temps avant leur maturité complète. Cette chute prématurée est due à un trouble métabolique. Elle peut être déclenchée dans certains cas par un excès de substances azotées dans le sol ou par des variations de température et d'humidité; mais souvent les causes en sont encore inconnues.

L'abscission des fruits mûrs est provoquée par une fissure débutant à un certain niveau dans la moelle du pédicelle et s'étendant vers l'extérieur. Les lamelles mitoyennes constituées de matières pectiques se solubilisent séparant ainsi les cellules du tissu.

Des substances de croissance ayant une activité auxinique (l'acide α-naphthylacétique p.ex.) ralentissent ce phénomène. L'action de l'acide α-naphthylacétique dépend de sa concentration et de l'époque d'application. La durée de l'efficacité de cette substance diffère selon les espèces et les variétés.

La maturité des pommes et des coings n'a pas été influencée dans nos essais; les poires, par contre, étaient toujours un peu retardées par l'acide α-naphthylacétique.

Des poires provenant d'arbres traités à l'α-naphthylacétate de sodium à 10 ppm, bien que plus vertes à la cueillette, ont mûri un peu plus rapidement pendant la conservation au frigorifique que les fruits provenant d'arbres non traités.

Le débourrement des bourgeons et la floraison des poiriers, cognassiers, pêchers, pruniers et cerisiers sont légèrement retardés au printemps suivant après l'application d'α-naphthylacétate de sodium à 10 ppm contre la chute des fruits.

Bibliographie

F. W. Allen: Bartlett pears, the possibilities of 2,4-D sprays in controlling preharvest drop. California Agriculture **3**, I, 4 (1949).

L. P. Batjer et *A. H. Thompson:* The transmission of effect of naphthaleneacetic acid in apple drop as determined by localized applications. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. **51**, 77 (1948).

L. P. Batjer, A. H. Thompson, F. Gerhardt: A comparison of naphthaleneacetic acid and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid sprays for controlling pre-harvest drop of Bartlett pears. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. **51**, 71 (1948).

R. M. Bullock et *Wm. B. Ackley:* Hard end and cork spot of pears as influenced by high-concentrates hormone sprays. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. **53**, 174 (1949).

E. P. Christopher et *S. A. Pieniazek:* A further evaluation of hormone sprays. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. **43**, 51 (1943).

F. M. Eaton: Interrelations in the effects of boron and indoleacetic acid on plant growth. Bot. Gaz. **101**, 700 (1940).

F. E. Gardner et *P. C. Marth:* Effectiveness of several growth substances on parthenocarpy in holly. Bot. Gaz. **101**, 226 (1939).

F. E. Gardner, P. C. Marth et *L. P. Batjer:* Spraying with growth substances for control of preharvest drop of apples. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. **36**, 415 (1939).

E. S. J. Hatcher: The study of auxin in shoots of apple and plum. E. Malling Res. Sta. Rep. for 1947, 113 (1948).

M. B. Hoffman: Controlling the pre-harvest drop of apples. Cornell Univ. Agr. Exp. Sta. Bull. 766, 1 (1941).

M. McCown: Anatomical and chemical aspects of abscission of fruits of the apple. Bot. Gaz. **105**, 212 (1943).

R. McVicar et *W. E. Tottingham:* A further investigation of the replacement of boron by indoleacetic acid. Plant Physiol. **22**, 598 (1947).

A. E. Mitchell, C. L. Hamner et *W. Troenjer:* The effect of 2-methyl, 4-chlorophenoxyacetic acid in preventing preharvest drop of apples. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. **53**, 163 (1949).

H. H. Moon, L. O. Regeimbal et *C. P. Harley:* Some residual effects of sprays containing 2,4-D on apple trees. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. **51**, **51**, 81 (1948).

A. E. Murneek: Search for a better preharvest spray. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. **55**, 177 (1950).

B. Shalucha: Auxin and nitrogen content of developing peach shoots. Amer. Journ. Bot. **33**, 838 (1946).

F. Skoog: Relationships between zinc and auxin in the growth of higher plants. Amer. Journ. Bot. **27**, 939 (1940).

Wm. S. Stewart: Effects of 2,4-D sprays on citrus. Amer. Journ. Bot. **34**, 603 (1947).

Wm. S. Stewart et *E. R. Parker:* Grapefruit, effects of 2,4-D sprays on preharvest drop, yield and quality. California Agriculture **2**, VIII, 10 (1948).

Wm. S. Stewart: Effects of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid on Citrus fruit storage. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. **54**, 109 (1949).

Wm. S. Stewart et *H. Z. Hield:* Fruit drop of lemons. 2,4-D and 2,4,5-T water sprays reduce mature fruit drop, with little effect on drop of immature fruit. California Agriculture **4**, II, 6 (1950).

G. B. Tindale, S. A. Trout et *F. E. Huelin:* Investigations on the storage, ripening and respiration of pears. Journ. of Agric. Victoria **36**, 34 (1938).

H. B. Tukey et *C. L. Hamner:* Form and composition of cherry fruits (Prunus avium and P. cerasus) following fall application of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and naphthaleneacetic acid. Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. **54**, 95 (1949).

H. Veldstra: Researches on plant growth substances IV. Relation between chemical structure and physiological activity I Enzymologia **11**, 97 (1944).

M. C. Vyvyan et *H. W. B. Barlow:* Use of sprays to control fruit drop II. effect of adding naphthalene acetic acid to a routine June spray. E. Malling Res. Sta. Rep. for 1947, 101 (1948).

W. Wurgler: Traitements hormonaux contre la chute des fruits. Rev. Romande d'Agric., Vitic., Arboric. **3**, 37 (1947).

W. Wurgler: Quelques effets de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique sur les rameaux de Prunus persica (L) Batsch. Exper. **3**, 416 (1947).

W. Wurgler: Sur les traitements contre la chute prématurée des fruits. Rev. Romande d'Agric., Vitic., Arboric. **4**, 55 (1948).

W. Wurgler: Effets des substances de croissance sur la chute prématurée des fruits. Rev. Hort. Suisse **22**, 269 (1949) et La Potasse **23**, 145 (1949).

Sein Vortrag, der letzte dieses anstrengenden Tages, ruft keine Diskussion hervor, und der Präsident schliesst die erste Sitzung kurz nach 18.00 Uhr.

Um 19.30 Uhr finden bei dem von der Firma Martini & Rossi gespendeten Aperitif im Parc des Eeaux-Vives unsere Mitglieder, von erstaunlich vielen Damen begleitet, die nötige Entspannung. Anlässlich des Festessens begrüsst unser Präsident die Vertreter der Genfer Behörden, Herrn Regierungsrat *Pugin* und den Präsidenten des Conseil Municipal, Herrn *Ducret*. In schönen Worten wird die kulturelle und humanitäre Mission der Stadt Genf in Erinnerung gerufen. Im Namen unserer ausländischen Gäste findet Professor *Zaribnicky* fast zuviel freundliche Wendungen für unser Land und die Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie. Bis zu später Stunde wird in bester Stimmung der Kollegialität, der Musik, dem Tanz und dem Wein der gesegneten westlichsten Landesecke Ehre gemacht.

2. Sitzung

Samstag, den 16. September 1950, 8.00 Uhr
in der Aula der Universität Genf

Dr. *F. Bachmann*, Oerlikon, spricht zum Thema:

Die Bedeutung der Spurenelemente in der Tierernährung

Pflanze und Tier weisen in ihrer elementaren Zusammensetzung neben den in grösseren Mengen vorhandenen Elementen, wie C, H, O, N, P, Ca usw., noch eine grosse Zahl anderer Elemente auf, die nur in kleinen und kleinsten Mengen vertreten sind. Vielen von diesen Stoffen konnte man bis heute noch keine oder keine sicher bestimmten Funktionen im Geschehen des lebenden Organismus zuschreiben; sie mögen z.T. auch keine besitzen und zufällig vorhanden sein. Einige wenige dieser Elemente hat man aber im Laufe der letzten Jahre und Jahrzehnte sowohl für die Pflanze als auch für das Tier als sehr bedeutsam erkannt. Es handelt sich um Elemente, die, analog den Vitaminen und Hormonen, vom lebenden Organismus zur Aufrechterhaltung seiner physiologischen Funktionen unbedingt benötigt werden, wenn auch oft nur in äusserst geringen Mengen. Diesem meist nur spurenmässigen Bedarf und Vorkommen entsprechend sind sie unter der Sammelbezeichnung «Spurenelemente» in die Begriffswelt der Biologie eingegangen.

Über die eigentlichen Funktionen und Eingriffstellen dieser Stoffe im Ablauf des tierischen oder pflanzlichen Geschehens ist verhältnismässig wenig bekannt. Man weiss u.a. lediglich, dass die meisten Spurenelemente wesentliche Bestandteile von Enzymen, Vitaminen, Hormonen und ähnlichen Stoffen sind und auf diesem Wege in das Stoffwechselgeschehen eingreifen. Es soll hier nicht weiter auf diese Fragen eingegangen werden, da sie das Thema nur indirekt berühren.

Während einige Spurenelemente sowohl für das Tier als auch für die Pflanze lebensnotwendig sind, gibt es andere — soweit dies nach dem heutigen, noch sehr unvollkommenen Stand der Kenntnisse zu beurteilen ist —, die nur für die Pflanze (z.B. Bor) oder nur für das Tier (z.B. Kobalt) von Bedeutung zu sein scheinen.

Zu den bekanntesten, für das Tier unbedingt notwendigen Spurenelementen, zählt man Fe, Cu, Co, Mn, F, J, Zn. Neben diesen Elementen finden sich auch solche, die sich nicht durch ihr Fehlen bemerkbar machen, sondern sich im Gegenteil schon in geringen Mengen äusserst gesundheitschädigend auswirken, wie z.B. Selen, Molybdän und von gewissen Mengen an das Fluor, womit nur einige natürlich und mit einer gewissen Häufigkeit im Futter anzutreffende Elemente genannt sein sollen. Es kommt aber auch den als unentbehrlich genannten Spurenelementen dann eine mehr oder weniger ausgesprochene Giftwirkung zu, wenn sie vom Tier in zu grossen Mengen aufgenommen werden,

eine im übrigen für derart spezifische Stoffe weitverbreitete Erscheinung. So bewirkt z.B. das kupferreiche Weidegras bestimmter Böden in Australien bei Schafen eine als Gelbsucht sich manifestierende Kupfervergiftung [1][4]), die unter den Schafherden grossen Schaden anrichten kann. *Svanberg* [2]) meldet schwere ödemartige Erkrankungen von Pferden, die auf den Waldweiden von Nordskandinavien gehalten werden, deren Gras ein Mehrfaches des Mn-Gehaltes normaler Weide aufweist. Das Mn wirkt nach der Auffassung von *Svanberg* indirekt durch eine Blockierung oder Zerstörung des Vitamins B_1 im Gras der betreffenden Weide.

Die sich im Gehaben der Tiere zeigenden Symptome des Mangels an den verschiedenen Spurenelementen sind sich oft sehr ähnlich. Sehr häufig beobachtet man primär eine zunehmende Appetitlosigkeit mit allen Folgen einer dauernden Unterernährung. Man neigt heute auch dazu, die sich fast regelmässig im Gefolge des Mangels an einzelnen Spurenelementen einstellenden Anämien (Blutarmut) als Auswirkung dieser Unterernährung zu betrachten. Die Gleichartigkeit der Symptome, sekundäre Störungen durch Infektionen, Befall mit Parasiten, sowie gelegentliche kombinierte Störungen durch 2 oder mehrere Spurenelemente oder andere Faktoren erschweren die Erkennung der eigentlichen Ursache der Erkrankung oft ausserordentlich. Hinzu kommen noch jahreszeitliche Schwankungen im Gehalt des Futters, oder die Diagnose wird durch einen nur mässigen Mangel oder Überschuss des fraglichen Elementes beeinträchtigt. Im folgenden sollen kurz die wichtigsten Merkmale eines Mangels oder Überschusses an Elementen angeführt werden.

Die Störungen, die durch einen Mangel an *Jod* hervorgerufen werden, sind schon länger bekannt. Ein sicheres Symptom stellt die vergrösserte Schilddrüse dar. An Jodmangel leidende Kühe bringen, je nach den näheren Umständen, mehr oder weniger schwach lebensfähige oder bereits tote Kälber mit Kröpfen zur Welt, die gelegentlich ein auffallend verkürztes Skelett zeigen. Das Haarkleid ist in der Regel schlecht ausgebildet und kann stellenweise oder sogar vollständig fehlen. Dieselben Erscheinungen werden auch bei Ferkeln beobachtet, die von an Jodmangel leidenden Muttersauen stammen. Gleichzeitig besitzen derartige Ferkel ein schwammiges (ödematöses), speckiges Aussehen, wie dies übrigens in etwas weniger ausgeprägtem Masse auch bei Jodmangel-Kälbern zu beobachten ist.

Jodmangelgebiete finden sich in der Gegend um die grossen Seen in Amerika und anderen Gebieten der USA, in Kanada, Neuseeland, England, Norwegen usw.

Eisenmangel erzeugt vor allem Anämie (Blutarmut). Eisenmangel ist bei Pferd, Rind und Schaf selten; zudem dürfte es sich bei den beschriebenen, mit Eisen geheilten Anämien beim Wiederkäuer eher um Kobaltmangelerscheinungen gehandelt haben, die durch das in den Eisenpräparaten regelmässig als Verunreinigung vorliegende Kobalt geheilt wurden. Beim Huhn sind nur wenige und zudem unsichere Arbeiten über Eisenmangel vorhanden. Beim Schwein dagegen

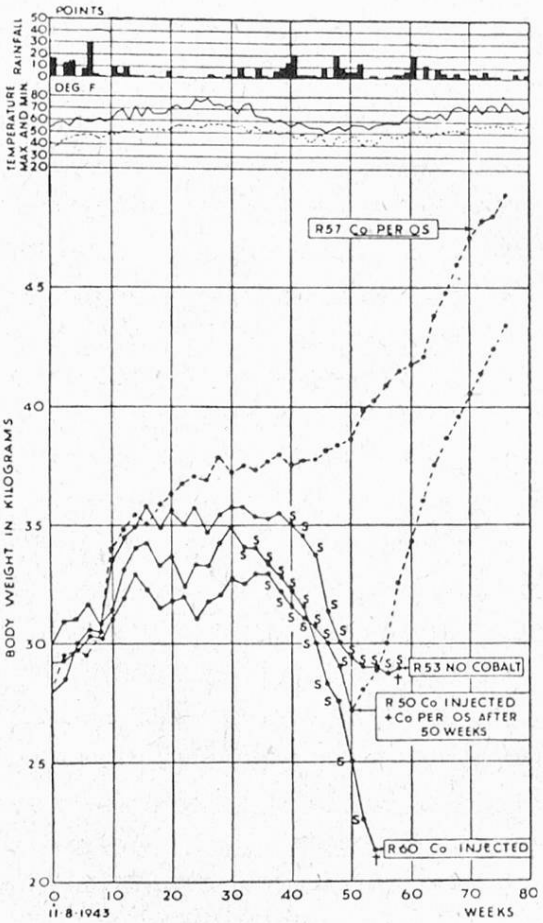
sind Anämien der Ferkel eine bekannte und gefürchtete Erscheinung, die durch einen Eisenmangel in der Muttermilch hervorgerufen werden. Die Ferkelanämie kann durch Verabreichung von Eisensalzen verhindert werden.

Kupfer gehört zu den verhältnismässig gut untersuchten Spurenelementen. Sein Fehlen im Futter verursacht Appetitlosigkeit mit den sich daraus ergebenden Mangelerscheinungen, schlechtes Wachstum bei Jungtieren, Milchausfall bei Kühen. Daneben entwickelt sich meist eine ausgesprochene Anämie, da Kupfer für die Hämoglobinbildung notwendig ist. Bei Cu-Mangel wird häufig schwerer Durchfall beobachtet. Im fortgeschrittenen Mangelstadium stehen die Tiere ohne besonders auffälligen äusseren Grund oft ziemlich plötzlich um. Die Wolle von Schafen auf Kupfermangelweiden verliert ihre feine Kräuselung; sie wird gestreckt, stählern, trocken und bricht in schweren Fällen sogar aus. Bei Lämmern von scheinbar gesunden Mutterschafen auf Weiden mit geringem Cu-Gehalt des Grases treten einige Wochen nach der Geburt schwere nervöse Störungen auf, die von anatomischen Veränderungen im Bau der Nervenfaser herrühren. Die Mortalität infolge Kupfermangels kann bei Rind und Schaf, analog den Beobachtungen bei den übrigen Spurenelementen, bis zu 80 % betragen [3]). Kupfermangelerscheinungen beobachtete man in England aber nicht nur auf Kupfermangelweiden, sondern auch in Gebieten mit einem normalen Cu-Gehalt (5—10 ppm) des Weidegrases, wobei es sich dann herausstellte, dass das Gras abnormal viel Molybdän enthielt [5]). Molybdän blockiert vermutlich das Kupfer und provoziert dadurch die Kupfermangelerscheinungen. Neben Rind und Schaf scheint auch das Pferd, vor allem das Fohlen auf Cu-Mangelweiden zu leiden. Cu-Mangelerscheinungen sind aus allen Teilen der Welt gemeldet worden. Schädigungen durch einen zu hohen Gehalt an Kupfer im Weidegras auf kupferreichen Böden wurden, wie bereits angeführt, beim Schaf in Australien beobachtet. Kupfermangel kann durch Düngung mit Kupfersulfat oder durch Zufütterung von Kupfersulfat geheilt oder verhindert werden.

Kobalt muss für Rind und Schaf in ganz bestimmten minimalen Mengen im Futter enthalten sein, wenn sie gedeihen sollen. Merkwürdigerweise scheinen die übrigen Haustiere entweder kein Kobalt zu benötigen, oder dann nur äusserst geringe Mengen. Während Schafe und Rinder auf Weiden mit Kobaltmangel unweigerlich krank werden, nicht mehr fressen und inmitten üppigster Weide verhungern, bleiben Pferde z.B. auf derselben Weide, deren Gras wie für Schaf und Rind ihre alleinige Futterquelle darstellt, völlig gesund. Dabei genügen schon 1 Teil Kobalt auf 10 Millionen Teile Gras, um die Tiere gesund und leistungsfähig zu erhalten. Geringgradiger Kobaltmangel hat verminderte Leistungen zur Folge. So konnten z.B. bei Schafen und Kühen mit kaum sichtbarem Kobaltmangel durch Kobaltfütterung eine deutliche Steigerung der Fruchtbarkeit und Milchleistung erzielt werden.

Über die Wirkungsweise des Kobalts sind in den letzten Jahren recht interessante Untersuchungen angestellt worden, die eindeutig ergaben, dass das Kobalt, wenn überhaupt, so nur zum allerkleinsten Teil vom Rind oder Schaf

direkt benötigt wird. Es sind vielmehr die Pansenbakterien, die offenbar mit Hilfe des Kobalts für ihre Wirte lebensnotwendige Stoffe produzieren. Man hat dabei an das Vitamin B_{12} gedacht, das in seinem Molekül ein Atom Kobalt enthält; neueste Versuche von *Marsten* und *Lee* [6]) konnten diese Vermutung jedoch nicht bestätigen; es muss sich daher um andere, vielleicht noch unbekannte Stoffe handeln. Kobaltmangel scheint die Panseflora nach *Gall* und Mitarbeitern (1948) [7]) sowohl quantitativ als auch qualitativ wesentlich zu verändern. Zu diesen Beobachtungen passt die Tatsache, dass injiziertes Kobalt nicht wirkt, oral verabreichtes jedoch sehr rasch.



Aus *H. R. Marston, H. I. Lee:* **Primary site of the action of cobalt in ruminants.** Nature **164**, 530 (1949).

Mangan ist noch verhältnismässig wenig untersucht. Es dürfte ihm jedoch bei der Knochenbildung eine gewisse Rolle zukommen, wie sich aus Versuchen an Ratten und Hühnern ergab. Bekannt ist auch die Wirkung des Mangans in der Nahrung des Huhns, wo es im Faktorenkomplex der für die Entstehung der Perosis genannten Krankheit, die sich in auffälligen Knochenveränderungen manifestiert, eine bedeutende Rolle spielt. Bemerkenswert sind auch die Beobachtungen verschiedener Autoren, die bei niedrigem Mangangehalt des Futters eine reduzierte Fruchtbarkeit besonders der männlichen Tiere fanden, die durch Manganzufütterung behoben werden konnten. In einem Fütterungsversuch mit

Schweinen ergab die Erhöhung des Mangangehaltes des Futters von 12 bis 13 ppm *) auf 40 ppm ausgesprochen besseren Zuwachs und verbesserte Futterverwertung. Noch höhere Mangangaben hatten jedoch bereits wieder proportionale Depressionen im Zuwachs und der Futterverwertung zur Folge [8]). Über die von *Svanberg* beobachtete Schädigung der Gesundheit von Pferden durch zu hohen Mangangehalt des Futters wurde schon eingangs berichtet.

Zink dürfte als Bestandteil einer in den roten Blutkörperchen enthaltenen Anhydrase ebenfalls zu den unentbehrlichen Spurenelementen zu zählen sein. Mangelerscheinungen wurden bisher erst experimentell erzeugt, was bei der Häufigkeit des Zn nicht leicht ist. Starker Überschuss an Zn hat Anämie zur Folge, die durch Kupfer heilbar sein soll.

Selen ist als die Ursache der sog. Alkalikrankheit in einigen Gegenden der USA bekannt geworden. Die Böden jener Gebiete enthalten relativ viel Selen, das zudem noch in den Pflanzen angereichert wird. Das mit diesen Pflanzen aufgenommene Selen verursacht schwere gesundheitliche Störungen, die zum Tode führen können. Betroffen werden alle landwirtschaftlichen Nutztiere.

Molybdän gehört wie das Selen zu den Spurenelementen, die bei erhöhtem Gehalt im Futter das gute Gedeihen der Tiere in Frage stellen. Es wurde von *Ferguson* [5]) als Ursache der «Teartness» genannten Krankheit der Schafe festgestellt. Inzwischen sind auch in Australien z.B. Fälle von Molybdänwirkungen bekannt geworden. Die Krankheitserscheinungen entsprechen weitgehend denen bei Cu-Mangel. Es scheint, dass es sich um einen Antagonisten des Kupfers handelt.

Fluor gehört zu den Elementen, die der tierische Organismus in geringen Mengen benötigt, das im Überschuss aber ebenfalls sehr giftig wirkt. Es hat die unangenehme Eigenschaft, sich im tierischen Organismus festzusetzen und zu speichern, so dass verhältnismässig schwache, aber ständig benutzte Fluorquellen mit der Zeit zu schweren Fluorvergiftungen führen. Das Fluor speichert sich zuerst in den Knochen und Zähnen und erst später in den übrigen Organen des Körpers. Die obere Grenze des Fluorgehaltes beträgt bei Rind, Schaf und Schwein 0,01 % der Trockensubstanz der Futterration. Das Huhn erträgt rund 3mal grössere Dosen.

Diese rein physiologischen Folgen eines Mangels oder Überschusses an Spurenelementen haben selbstverständlich auch ihre wirtschaftliche Bedeutung. Eine gewinnbringende Viehhaltung war in den Mangelgebieten vor Erkennung der Ursachen nicht möglich oder nur beschränkt, indem die Tiere periodisch in Gebiete mit «gesundem» Futter verbracht wurden (z.B. in England, Schottland, Neuseeland u.a.O.). Da wo die Ursachen erkannt werden konnten, ist es in der Regel möglich, durch entsprechende Fütterung und Düngung Abhilfe zu schaffen.

Neben den Gegenden mit extremen Verhältnissen in Bezug auf die Spurenelemente gibt es auch solche mit nur wenig ausgeprägtem Mangel oder Überschuss an diesen Stoffen. Die daraus resultierenden Folgen äussern sich

*) 1 ppm = 1 Teil auf 1 Million Teile.

dabei weniger in Krankheitssymptomen, als in verminderter Leistungsfähigkeit, wie schlechtem Gedeihen der Jungtiere, verminderte Fruchtbarkeit, verminderte Milch-, Woll- und Fleischleistung, geringere Legetätigkeit usw. Die wirtschaftlichen Einbussen machen sich vor allem auf die Dauer bemerkbar und können einen bemerkenswerten Umfang annehmen.

Ein instruktives Beispiel der wirtschaftlichen Bedeutung der Spurenelemente berichtet *Harkness* [9]) aus Cornwall. Darnach haben sich die dortigen Moorgebiete stark entvölkert, weil eine rentable Schafzucht durch die «Moorkrankheit», die sich in neueren Untersuchungen als Kobaltmangel herausstellte, nicht mehr möglich war.

In der Schweiz sind bisher wenig Untersuchungen über die Spurenelemente in Bezug auf die Tierernährung unternommen worden, da man unsere Böden der verhältnismässig guten Düngung und der weithin verbreiteten Moränen mit ihrem geologisch bunten Material wegen im allgemeinen als mit Spurenelementen gut versorgt betrachtet. Dies dürfte auch weitgehend zutreffen. Immerhin lassen einige wenige Zahlen und Beobachtungen aus dem Mittelland und den Alpentälern [10]) die Vermutung auf lokale Vorkommen von Mangel an Spurenelementen zu, und es sollten die Spurenelemente bei der Untersuchung der Lecksucht und ähnlichen Krankheiten miteinbezogen werden, besonders dann, wenn mit den bisherigen Kriterien keine befriedigenden Resultate erreicht werden können.

Literatur

1) Austr. Vet. J.: Investigations into the etiology and control of enzootic (toxaemic) jaundice. Austr.Vet.J. **23**, 253—61 (1947).

2) *O. Svanberg:* Mineral deficiencies and animal intoxications with special reference to trace elements. Ber. 5. Internat. Grünlandkongress, Holland 1949, S. 249—257 (a.a.O.).

3) *H. R. Marston, H. I. Lee, I. W. McDonald:* Cobalt and copper in the nutrition of sheep. J. agr. Sci. **38**, 216—228 (1948).

4) *L. B. Bull:* Chronic copper poisoning in grazing sheep in Australia. 14. Internat. tierärztl. Kongress, London 1949, Section 4 (a) (ii).

5) *W. S. Ferguson, A. H. Lewis, S. J. Watson*: The teart pastures of Somerset. I. The cause and cure of teartness. J. agr. Sci. **33**, 44—51 (1943) (a.a.O.).

6) *H. R. Marston, H. I. Lee:* Primary site of the action of cobalt in ruminants. Nature **164**, 529—30 (1949).

7) *L. S. Gall, S. E. Smith, D. E. Becker, C. N. Stark, I. K. Loosli:* Rumen bacteria in cobalt deficient sheep. J. anim. Sci. **7**, 526 (1948).

8) *R. H. Grummer, O. G. Bentley, P. H. Phillips, G. Bohstedt:* The effect of manganese supplementation on the growth of swine fed rations high in corn and corn byproducts. J. anim. Sci. **7**, 527 (1948).

9) *D. Harkness:* Moor sickness. Vet. Rec. **59**, 73—74 (1947).

10) *F. v. Grüningen, K. Keller, H. Pulver:* Beobachtungen und Untersuchungen über eine Mangelkrankheit bei Jungrindern. Schweiz. Archiv Tierheilkunde **89**, 286—305 (1947) (a.a.O.).

11) *F. C. Russell:* Minerals in pasture deficiencies and excesses in relation to animal health. Imp. Bureau Anim. Nutr. Technic. Commun. No. 15 (1944).

In der Diskussion unterstreicht Professor *Zaribnicky*, dass Zusätze von oligodynamischen Elementen erst nach gründlicher klinischer Prüfung beigegeben werden können.

Dr. *Iselin* erwähnt, dass Bi und Mn in ihrer physiologischen Wirkung verbunden seien. Muttermilch sei Fe- und Cu-arm. Zu optimaler Wirkung sollten angemessene Spuren dieser beiden Elemente beigegeben werden.

Prof. *Högl* erwähnt die Karenzerscheinungen in Scarl und anderen Berggegenden.

Dr. *Wurzschmitt* nimmt das Beispiel der auftretenden Lecksucht auf sauren Moorböden und weist darauf hin, dass solche Gesundheitsstörungen nicht unbedingt mit Spurenelementen verbunden seien. Mangelhaftes Verhältnis zwischen sauren und alkalischen Valenzen in der Nahrung könne auch massgebend beteiligt sein. Spurenelemente können in bestimmten Fällen eine Korrektur bewirken.

Dr. *Gisiger* erwähnt die in Witzwil gemachten Beobachtungen. Die mit Spurenelementen erzielten Wirkungen sind je nach Beschaffenheit der Böden verschieden.

Nach Dr. *Wurzschmitt* beruht die Lösung des von ihm erwähnten Problems darin, dass man der Pflanze die Möglichkeit gibt, mehr saure Valenzen aufzunehmen, was auf natürlichem Wege zur Behebung der Mangelerscheinungen führt.

Hierauf spricht Dr. *Gisiger*, Liebefeld-Bern, über:

Kehricht als Dünger und Bodenverbesserungsmittel

1. Der Kehricht

Unter Kehricht *) versteht man alle Abfallstoffe der Städte und Wohngemeinden ohne die Fäkalien und Abwässer. Es handelt sich in erster Linie um die Abfälle der Haushaltungen; jene der Industrie zählen nicht unbedingt zum Kehricht, dies namentlich nicht, wenn es sich um grössere Betriebe handelt, die für die Beseitigung ihrer Abfälle selbst besorgt sind (Metallstaub, Gummi, Holzabfälle). Der Herkunft entsprechend ist der Kehricht von stark wechselnder Zusammensetzung. Als Hauptbestandteile können erwähnt werden:

Küchen- und allgemeine Haushaltabfälle, Verbrennungsrückstände und Sperrstoffe.

Im Hinblick auf die Verwendung von Kehricht für die Bodenverbesserung und Düngung können die beiden ersten Stoffgruppen als wertvoll, die Sperrstoffe im allgemeinen aber als unerwünscht und nachteilig betrachtet werden. Es sind dies denn auch die Stoffe, die eine landwirtschaftliche Verwendung des Keh-

*) In Deutschland wird für das, was wir Kehricht nennen, meistens der Ausdruck Müll gebraucht.

richtes direkt erschweren. Dazu zählen mit zusammen rund 1/4 des Kehrichtes: Schlacken, Glas, Steine, kleinere und grössere Metallstücke, Drähte und Büchsen.

In Zeiten der Knappheit ist es geradezu lohnend, diese Materialien sorgfältig auszuscheiden, weil sie mit gutem Erlös verkauft werden können; sobald der Markt aber wieder in ausreichenden Mengen Neustoffe offeriert, müssen die hier zur Diskussion stehenden Stoffe als hinderlich und kostenverursachender Ballast betrachtet werden; dies zeigt sich besonders auffallend, wenn der Kehricht zu Düngzwecken aufbereitet und verwendet werden will.

Tabelle 1

Kehrichtkompostanalysen

		Liebefeld		Holland V.A.M. Compost [1]	Angaben nach *Pfeil* [2]	Zum Vergleich Stallmist
		I	II			
Wasser		46,4	42,8	25—30	19,6	77,1
Trockensubstanz		53,6	57,2	70—75	80,4	22,9
Asche		35,5	36,8	20—50	68,6	5,7
Organische Substanz		18,1	20,4	50—60 (Winter) 20 (Sommer)	11,8	17,2
Gesamtstickstoff		0,59	0,65	0,45	0,32	0,51
Kohlenstoff		8,5		—		9,8
C : N-Verhältnis		14,3		—		19,2
Phosphorsäure		0,31	0,5	0,45	0,44	0,31
Kalk (CaO)		5,7	5,8	3,0	13,38 (wahrscheinl. viel Asche)	0,98
Magnesia		0,7	0,7	0,3		0,18
Kali (K_2O)		0,6	0,65	0,2	?	0,59
Chlor		0,18	0,17	—	—	0,18
Schwefelsäure (SO_3)		1,4	0,9	—	6,94 (sehr hoher Wert)	0,97
Mangan (Mn)	mg%	38,0	17,0		267,0*	3—5
Bor (wasserlöslich)	mg%	1,6	1,4	2—5	4,5* (Gesamt-B)	0,3—0,6 (Gesamt-B)
Kupfer (Cu)	mg%	85,0	55,0	40,0	50,5*	—
$(feAl)O_3$	mg%	n.b.	n.b.	—	ca.18,0	15—20

*) Angaben für Müll Tz.

[1]) Town wastes and soil improvement. N.V. Vuilafvoer Maatschappij V.A.M. (1950).

[2]) *E. Pfeil* und *A. Tritt;* Über den landwirtschaftlichen und gärtnerischen Nutzwert von Müll; Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde 29; (74) 370—382 (1943).

2. *Der düngungstechnisch wichtige Anteil des Kehrichtes*

Der Agrikulturchemiker interessiert sich beim Kehricht in erster Linie um Stoffe, die den Boden entweder infolge ihrer physikalischen und chemischen Beschaffenheit verbessern, oder aber eine spezifische Nährstoffwirkung haben. Es sind dies die organischen mehr oder weniger leicht abbaubaren Abfallstoffe aus Küche und Garten und ein Teil der Asche, vor allem der Holzasche. Schon diese kleine Spezifikation lässt vermuten, dass für diesen Müllanteil mit wesentlichen Unterschieden in der Zusammensetzung gerechnet werden muss, bedingt durch örtliche Verhältnisse, Lebensgewohnheiten und Klima. Die Jahreszeiten werden sich in den Extremen in erhöhtem Anfall von Gemüse- und Speiseresten (erhöhte Verderblichkeit) und Papier im Sommer und stark ansteigendem Asche- und Schlackenanfall im Winter äussern. Es ist deshalb recht schwer, repräsentative Zahlen für die Zusammensetzung des Kehrichtes zu erhalten. Im Feinmüll darf im grossen Durchschnitt bei einem Wassergehalt von vielleicht 40 % mit gegen 25 % verbrennbarer, organischer und über 35 % anorganischer Substanz gerechnet werden. Dabei scheinen heute das Papier zusammen mit Verpackungsmaterial aus Karton, die Gemüse- und Speiseabfälle um das Doppelte zu überwiegen. Es ist anzunehmen, dass sich in Zukunft, bedingt durch den Mangel an Hausdiensten, die Verschiebung immer stärker nach der Seite Papier- und Verpackungsmaterial zeigen wird, der Verkauf küchen- oder gar tischfertiger Produkte nimmt immer mehr zu. Nach grösseren Durchschnittsproben gelagerten, also kompostierten Kehrichtes lassen sich die Werte gemäss Tabelle 1 angeben.

3. *Von der allgemeinen Düngerwirkung des Kehrichtes*

Über recht alte und gute Erfahrungen mit Kehricht verfügten die Landwirte um die Stadt Groningen in Friesland. Aus dieser Stadt nahmen schon vor Jahrhunderten die Bauern regelmässig, wenn sie ihre landwirtschaftlichen Produkte abgesetzt hatten, ganze Schiffsladungen Kehricht zurück, der entweder zum Auflanden abgestochener Torffelder oder auch zur direkten Düngung verwendet wurde. In beiden Fällen wurde der vorhandene Moorboden mit dem Kehricht gemischt; also auch bei der Auflandung kamen die Pflanzen nicht direkt nur in Kehricht zu stehen. Wesentlich scheint uns dabei, dass der Kehricht auf Moorboden mit grossem Vorteil angewendet wurde. Dieser Hinweis ist besonders interessant, weil in neuerer und neuster Zeit von verschiedenster Seite gar gern auf die organische, humusbildende Substanz des Kehrichtes für die Bodenverbesserung hingewiesen wird, während den im Kehricht vorhandenen Mineralstoffen eher nur sekundäre Bedeutung zukomme. Auf den stark sauren Moorböden in Friesland waren es aber gerade die Mineralstoffe, vor allem Kalk, Magnesia und Kali, die von günstigem Einfluss waren, indem sie die Bodensäure abstumpften, neutralisierten.

Diese Verhältnisse der sehr einfachen Abfuhr und angeblich recht nutzbringenden Anwendung des Kehrichtes wurden durch die Einfuhr der Handels-

dünger gestört, der Müll musste sogar weitgehend das Feld räumen, und es sanken sowohl die Nachfrage als auch der Preis.

In anderen Gebieten war es aber dennoch im ersten und zweiten Jahrzehnt des laufenden Jahrhunderts möglich, den Kehricht grösserer Städte an die Landwirtschaft abzugeben. Dies mochte seinerzeit noch dadurch begünstigt worden sein, dass der Kehricht zur Hauptsache aus Gemüse-, Speiseabfällen und Asche bestand. Nach dem ersten Weltkrieg nahm die Verwendung von Glas, Metall und Papier als Packungsmaterial stark zu, wodurch der Anfall von Sperrstoffen im Kehricht von Jahr zu Jahr zunahm.

Bekanntlich hatte die Stadt Bern schon seit nahezu vier Jahrzehnten das Glück (seit 1914), den Kehricht an die Staatsdomäne Witzwil abgeben zu können. Er wurde in gut schliessende Spezialwagen verpackt, von denen jährlich an die 1500 mit Kehricht nach Witzwil rollten, entsprechend einem Gewicht von rund 18 000 Tonnen. Zweifellos bedeutete dies während langer Zeit einen Gewinn für den Boden von Witzwil, dessen sandiger Teil für die Kehrichtdüngung angeblich besonders dankbar war und mit erhöhter Fruchtbarkeit reagierte.

Mochten schon kurz nach oder sogar während des ersten Weltkrieges Störungen beim Anbau von Getreide aufgetreten sein, so glaubte man dabei nur an eine Erscheinung allgemeiner Art, die mit der intensiven Nutzung zusammenhinge. Auf den eigentlichen Moorböden suchte man Abhilfe zu schaffen durch Überführen des Terrains mit mineralischem Boden (Mergeln bezeichnet). Es konnten damit aber nur teilweise Erfolge erzielt werden. Um 1925 wurde der holländische Altmeister der Agrikulturchemie und zugleich international anerkannte Spezialist für Ernährungsstörungen der Pflanzen auf Moorboden, Prof. *Hudig*, beigezogen. Aus dieser Zeit schon datiert in Witzwil die Anwendung von Mangansulfat als Spurenelementdünger gegen die schon erwähnten Wachstumsstörungen bei Getreide.

In diese Zeit zurück reichen auch die ersten Versuche über die dünge- und bodenverbessernde Wirkung des Kehrichtes der beiden agrikulturchemischen Anstalten Liebefeld und Oerlikon. Es zeigten diese Versuche vor allem die grosse Schwierigkeit einer zuverlässigen und eindeutige Ergebnisse bringenden Versuchsanstellung.

Die Schwierigkeiten werden in erster Linie — wie übrigens bei allen Düngern mit organischer Substanz — bedingt durch das Verhalten im Boden, wo je nach der Natur der organischen Substanz, ob leicht oder schwer zersetzbar, ein mehr oder weniger rascher Abbau eintritt; je nachdem tritt dann eine Konkurrenz der Zersetzungsorganismen zu den Kulturpflanzen in Erscheinung. Dieser Wettbewerb kann bald so stark zugunsten der Rotte-Organismen verschoben werden, dass nach Zufuhr organischer Dünger eine Ertragsdepression eintritt. Es ist dies auch ein Grund, warum z.B. die Verwendung von Frischmist zum Unterpflügen im Frühjahr abgelehnt werden muss. Dennoch konnte durch die erwähnten Versuche für die Hauptnährstoffe Phosphorsäure, Stickstoff und Kali eine ähnliche Wirkung ermittelt werden wie im Stallmist.

In der Domäne Witzwil wurden im Zuckerrübenbau besonders gute Erfahrungen mit der Verwendung von Kehricht gemacht. Dabei dachte man in früheren Jahrzehnten in erster Linie an die bodenlockernde Wirkung. Den Schlüssel zur Erklärung brachten aber die epochalen Feststellungen von *Brandenburg* über den Zusammenhang der Herz- und Trockenfäule der Rüben und der Bordüngung. Seither hat Witzwil in verschiedenen Grossversuchen gezeigt, dass auf Böden mit Herz- und Trockenfäule der Rüben diese Krankheit durch Anwendung von Kehrichtkompost stark zurückgedrängt, in gewissen Fällen sogar verhindert werden kann. Noch liegen wenig zahlreiche Analysen über den Borgehalt von Kehricht vor, immerhin lassen unsere Zahlen über den Gehalt an wasserlöslichem und jene von *Pfeil* über Gesamtborgehalt errechnen, dass mit einer Kehrichtkompostmenge von 1000 q/ha rund 9 bzw. 15 kg Borsäure entsprechend wasserlösliches bzw. Gesamtbor in den Boden gelangen oder rund 10 mal mehr als mit einer starken (500 q/ha) Stallmistgabe.

Bis heute war es nicht möglich, eindeutige Versuchsergebnisse über den Wert der organischen Substanz des Kehrichts zu erhalten. Trotzdem sprechen allgemeine Feststellungen über die Zusammenhänge der Bodenfruchtbarkeit und Verwendung organischer Dünger dafür, dass der organischen Substanz für die Erhaltung der Bodenfruchtbarkeit massgebliche Bedeutung zukommt. Es kann aber die Wirkung der organischen Substanz der Dünger (des Handels) in Gebieten mit stark betontem Futterbau mit geregelter Fruchtfolge stark zurückgedrängt oder überdeckt werden durch die zwangsweise in der Landwirtschaft in den Hofdüngern und Ernte- und Wurzelrückständen anfallenden Humuswerte. Aus der Gegenüberstellung der Analysenwerte in Tabelle 1 lässt sich für mässig bis gut verrotteten Kehricht ein ähnlicher Düngerwert ableiten, wie er Stallmist zukommt. Für diesen besteht in der Landwirtschaft grosses Interesse; dieses wäre auch für den Kehricht vorhanden, wenn er nicht die schon eingangs erwähnten Sperrstoffe enthalten würde; diese erschweren nicht nur die Verwendung des Kehrichts, sondern bedingen sogar gewisse Gefahren. Es sei in diesem Zusammenhang nur einmal die Überlegung gestattet, was passieren kann, wenn an und für sich gut aussortierter und verrotteter Kehricht auf Wiesen ausgebracht würde und dann beim Eingrasen oder Heuen ab und zu ein Draht- oder anderes Eisenstück mit in das Futter gelangen würde. Gewiss kann der Kehricht auf Ackerland empfohlen werden; im Fruchtwechselbetrieb, dazu zählen alle unsere Betriebe, würde das Feld aber doch in 2—3 Jahren als Wiese angelegt, in welcher Zeit aber die so gefürchteten «Fremdkörper» vom Boden nicht assimiliert werden können.

4. Von den Nachteilen der Kehrichtdüngung

Es wurde oben schon angedeutet, dass in Witzwil während des ersten Weltkrieges ab und zu Wachstumsstörungen beim Getreide beobachtet wurden. Es handelt sich dabei um die Dörrfleckenkrankheit, die besonders bei Hafer und Roggen mit den typischen Symptomen auftritt. Diese bestehen darin, dass das Getreide normale Jugendentwicklung zeigt, diese kann sogar sehr gut sein. Je

nach Niederschlagsverhältnissen treten früher oder später an den Blättern vom Rande her osmotische Störungen auf, die nach kurzer Zeit zu weissen, chlorophylosen Flecken werden und sich nach der Länge und über die Breite des Blattes ausdehnen. Diese sog. Dörrfleckenkrankheit wurde schon um 1910 von *Hudig* als Manganmangelerscheinung erkannt. Dagegen wurde in Witzwil wohl regelmässig Mangansulfat angewendet, daneben wurden aber für den Getreidebau jene Schläge reserviert, auf welchen das Getreide gesund blieb, so dass der Krankheit nicht besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden musste. Kritischer wurde die Angelegenheit während des zweiten Weltkrieges mit seiner Forderung nach starker Ausdehnung des Getreidebaues und dem Fehlen von Mangansulfat für Düngzwecke. Für uns ergab sich daraus auch die Pflicht, in Witzwil den eigentlichen Ursachen der Dörrfleckenkrankheit nachzuspüren. Dabei wurde festgestellt:

1. Die Krankheit tritt nicht auf allen Feldern auf, dies gilt sogar für Nachbarfelder.
2. Die Krankheit tritt auf den mit Kehricht überführten Feldern bevorzugt auf. Auf dem gleichen Schlag können gesunde und kranke Streifen wechseln.
3. Wo der Hafer auf Moorboden gesund bleibt, handelt es sich meistens um schwach sauren bis sauren oder aber seltener um stärker alkalischen Boden.
4. Auf dem karbonatreichen und entsprechend alkalischen Sandboden tritt die Dörrfleckenkrankheit sowohl auf kehrichtüberführten wie kehrichtfreien Stellen auf.
5. Manganbehandlung in normalen Mengen erweist sich nicht immer als genügend vorbeugend.
6. Sehr oft können Wachstumsstörungen, insbesondere Chlorophyldefekte an den Blättern von Zuckerrüben und Kartoffeln festgestellt werden, wenn diese auf «Ghüderfeldern» (mit Kehricht überführten) angebaut wurden.

Diese Beobachtungen verdichteten sich allmählich zur Vorstellung, Kehricht mache den Boden krank, und es wurde in der Folge von der Kehrichtkrankheit gesprochen.

5. Von den Ursachen der Kehrichtkrankheit

Schon früh wurden die Erscheinungen der Kehrichtkrankheit als Manganmangelsymptome erkannt. Dabei überrascht die Feststellung, dass mit 100 Tonnen Kehrichtkompost rund 30 kg Mangan entsprechend 150 kg Mangansulfathydrat ausgebracht werden. Jedenfalls muss es sich dabei um unwirksames Mangan handeln; weiter muss angenommen werden, dass das im Boden vorhandene, assimilierbare Mangan durch Kehrichtdüngung noch festgelegt werde. Eine solche Festlegung kann nach früheren Versuchen nach Kalkung saurer Böden eintreten, so dass die Versuchspflanzen mit steigender Kalkung abnehmenden Gehalt an Mangan aufweisen, wie dies aus den folgenden Angaben zu ersehen ist.

Tabelle 2

Einfluss der Kalkung auf Ertrag und Mangangehalt bei Hafer

	Moorboden (Witzwil)			Mineralboden (Liebefeld)		
	Ertrag		Mn im Stroh	Ertrag		Mn im Stroh
	Körner	Stroh		Körner	Stroh	
Volldüngung	g	g	mg %	g	g	mg %
ohne Kalk	51,4	69,1	4,0	50,3	67,3	43,0
mit 3 g Ätzkalk je kg Erde	21,7	64,7	0,7	59,0	78,4	14,5
mit 6 g Ätzkalk je kg Erde	45,8	68,8	0,8	59,3	71,0	30,5
mit 12 g Ätzkalk je kg Erde	55,9	81,2	1,3	57,0	60,1	35,0

Die hier wiedergegebenen Zahlen als Beispiel verschiedener Versuchsreihen zeigen recht eindrücklich, wie stark die Kalkdüngung die Manganlöslichkeit zurückdrängen kann. In 8 Versuchsreihen bot sich immer das gleiche Bild, nämlich mit *zunehmender Kalkdüngung* auf den *Moorböden* zuerst Depression im Körnerertrag, verbunden mit Dörrfleckenkrankheit, und dann wieder Gesundung mit entsprechenden Erträgen; parallel dazu tritt ein starker Abfall und dann leichte Zunahme im Mangangehalt des Haferstrohs ein.

Auf dem Mineralboden nahm der Körnerertrag mit steigender Kalkgabe regelmässig zu, um nachher bei den höchsten Gaben wiederum zu fallen, während der Mangangehalt umgekehrten Gang zeigte, zuerst Abnahme und bei starker Ätzkalkgabe wieder Anstieg. Daraus ergibt sich im Hinblick auf die Kehrichtverwendung die Vorstellung, die durch Untersuchungen leicht überprüft und bestätigt werden kann, dass durch den Kehricht der Boden neutralisiert bzw. alkalisch gemacht wird; bei mässiger Kehrichtgabe werden Löslichkeit und Aufnehmbarkeit des Mangans so stark zurückgedrängt, dass die Pflanze Mangel leidet; erst bei stärkerer Kehrichtgabe und dadurch bedingter alkalischer Reaktion nimmt die Löslichkeit wieder zu. Dabei scheint dem Kali des Kehrichtes besondere Bedeutung zuzukommen, das im Boden die alkalische Reaktion über die Ca-Bikarbonatreaktion hinaus begünstigt *).

Für das Verhalten des Mangans kommt es nicht auf die Art der verwendeten Base an, wie aus den folgenden Zahlen einer grösseren Versuchsserie hervorgeht, wobei der Körnerertrag des Hafers als gutes Kriterium für die Stärke der Dörrfleckenkrankheit angegeben wird.

*) Nach unseren versuchsmässigen Feststellungen hängt also die nachteilige Wirkung des Kehrichtes nicht mit angeblich unzweckmässiger Kompostierung, sondern mit seinem Gehalt an neutralisierenden und alkalisch wirkenden Stoffen zusammen (vgl. «Grüne» **78**, 968 [1950]).

Tabelle 3

Einfluss steigender Mengen von Ätzkalk und Kalilauge auf den Körnerertrag und Mangangehalt (mg%) von Hafer

g KOH je kg Boden	Ätzkalkgabe in g je kg Moorboden							
	0		15		30		45	
	Körner	Mn	Körner	Mn	Körner	Mn	Körner	Mn
	g	mg%	g	mg%	g	mg%	g	mg%
0	55,5	2,5	—	—	—	—	—	—
5	52,1	2,1	18,0	0,7	55,0	1,0	55,4	1,5
10	33,1	1,0	44,2	0,7	57,0	1,0	54,4	1,7
15	60,5	0,8	48,8	1,0	51,6	1,5	48,6	2,5

Im Verlaufe der weitern Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass unter Umständen das Bor massgebend am Auftreten der Dörrfleckenkrankheit als Manganmangelerscheinung beteiligt sein kann, wie dies aus den folgenden Daten einer grösseren Versuchsreihe zu ersehen ist, wobei wiederum der Körnerertrag als Mass für die Dörrfleckenkrankheit angegeben wird.

Tabelle 4

Einfluss steigender Ätzkalk- und Borsäuregaben auf den Körnerertrag und den Mangangehalt von Hafer (Mn mg%)

Borsäure-düngung in mg Gefäss	Ätzkalkgaben in g je kg Moorboden							
	0		3		6		12	
	Körner	Mn	Körner	Mn	Körner	Mn	Körner	Mn
	g	mg%	g	mg%	g	mg%	g	mg%
0	51,4	4,0	21,7	0,7	45,8	0,8	55,9	1,3
20	54,4	4,0	10,2	1,0	37,1	0,8	56,2	1,5
40	51,6	4,0	1,9	1,0	15,0	0,8	54,8	0,8
80	56,8	3,8	2,9	1,3	4,2	1,3	37,5	1,5
320	54,5	4,4	27,0	1,3	47,7	0,9	55,3	1,5
640	47,0	5,0	31,9	1,4	45,8	0,9	52,5	1,3

Diese Untersuchung zeigt in eindeutiger Weise, dass durch die üblichen Borgaben (40 mg entsprechen 12,5 kg/ha) auf dörrfleckengefährdetem Boden das Auftreten der Krankheit merkbar begünstigt wird, während höhere Borgaben im Sinne einer Gesundung wirken und auch den Mangangehalt eher wieder ansteigen lassen.

Es muss unbedingt damit gerechnet werden, dass in Witzwil der Kehricht auch infolge seines Borgehaltes das Auftreten der Dörrfleckenkrankheit begünstigt.

Im Hinblick auf eine früher gemachte Angabe über die wenig befriedigende Wirkung der Mangandüngung auf kehrichtkrankem Boden erscheinen Untersuchungen von *Hudig*, *Meyer* und *Goodyk* *) besonders interessant. Nach diesen Autoren kann die Verhinderung der Dörrfleckenkrankheit auf urbarmachungskrankem Boden **) durch Kupfer aufgehoben werden, und die hernach auftretende Krankheit kann durch Mangandüngung nicht geheilt werden; Kupfer würde also in gewissem Sinne die Manganwirkung lähmen. Nach den Angaben von *Pfeil*, die durch Untersuchungen von *Hasler* bestätigt werden, gelangen pro Tonne Kehricht etwa 600—700 g Kupfer (2,5 kg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) in den Boden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass dadurch die Manganlöslichkeit und Wirkung ebenfalls herabgesetzt werden, was durch Versuche noch abgeklärt werden muss.

Zusammenfassung

Nach der Umschreibung des Begriffs Kehricht werden für diesen umfassende Analysenzahlen wiedergegeben, die im Hinblick auf die Mineralstoffe sehr gut mit jenen des Stallmistes verglichen werden können. Trotz der ausgewiesenen guten allgemeinen Düngerwirkung des Kehrichtes wird dieser von der Landwirtschaft nicht besonders begehrt. Mit dem Hinweis auf die grossen Nachteile und Gefahren, die mit nicht kompostfähigen Stoffen — Sperrstoffen — zusammenhängen, wird auf Grund von Vergleichsversuchen gezeigt, dass die Verwendung des Kehrichtes auf dem schwach sauren Moorboden von Witzwil grosse Nachteile zur Folge hatte. Diese ergeben sich aus einer herabgesetzten Löslichkeit und Assimilierbarkeit des an und für sich schon in sehr geringen Mengen vorhandenen Mangans infolge der Verschiebung der Bodenreaktion nach der alkalischen Seite. Der dadurch bedingte Manganmangel kann sowohl bei Getreide (Dörrfleckenkrankheit) als auch bei Zuckerrüben und Kartoffeln in Erscheinung treten und äussert sich nach neuesten Untersuchungen auch bei den verschiedensten Gräsern, weniger bei Klee und Luzerne. Bei ganz grossen Kehrichtgaben mit beachtlichem Kaligehalt kann allerdings die Reaktion so stark nach «alkalisch» verschoben werden, dass wieder erhöhte Löslichkeit des Mangans eintritt.

Interessanterweise wird das Auftreten der Dörrfleckenkrankheit durch mässige Borgaben begünstigt, während ganz starke Bordüngung wiederum zu einer Gesundung führt. Möglicherweise kommt auch dem in Kehricht enthaltenen Kupfer eine die Mobilität des Mangans reduzierende Wirkung zu.

---

*) Zitiert nach *J. Erkanna* über die Rolle von Kupfer und Mangan im Leben höherer Pflanzen aus Head, Scient. Tennicae Helsinki 1947.

**) Die Urbarmachungskrankheit tritt vor allem auf stark sauren Moorböden auf und kann durch Kupferdüngung behoben werden.

Es folgt Dr. *H. Hadorn*, Basel, mit seinem Vortrag:

Eine neue Methode zur Bestimmung der Benzoesäure in Konfitüren

Natriumbenzoat ist eines der am häufigsten verwendeten Konservierungsmittel zur Haltbarmachung von Konfitüren und anderen Lebensmitteln. Da allzu grosse Zusätze unerwünscht sind, ist eine Höchstgrenze gesetzlich festgelegt und daher eine ständige Kontrolle derart konservierter Lebensmittel nötig und eine einfache, zuverlässige Analysenmethode erwünscht.

In der Literatur findet man eine grössere Anzahl von Publikationen über die Bestimmung der Benzoesäure in Lebensmitteln. Die Hauptschwierigkeit der Analyse besteht darin, die Benzoesäure quantitativ aus dem Nahrungsmittel zu isolieren und sie möglichst weitgehend zu reinigen. Die Bestimmung der gereinigten Benzoesäure ist dann relativ einfach. Sie kann entweder gravimetrisch oder titrimetrisch erfolgen. Auch eine kolorimetrische Bestimmungsmethode, welche auf einer Modifikation der *Mohler*'schen Farbreaktion beruht, wurde von *Riffart* und *Keller* [1]) vorgeschlagen.

Die zahlreichen, in der Literatur beschriebenen Methoden zur Isolierung der Benzoesäure lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

a) Die erste Gruppe umfasst die sogenannten Destillationsmethoden, wobei die Benzoesäure aus saurer Lösung mit Wasserdampf [2]) übergetrieben wird. Ein Nachteil der Methode besteht darin, dass Benzoesäure mit Wasserdampf nur wenig flüchtig ist. Es müssen daher grössere Flüssigkeitsmengen abdestilliert, und die Benzoesäure muss nachträglich mühsam wieder angereichert werden. *Illing* [3]) setzt zur Erhöhung des Siedepunktes Kochsalz zu und kann auf diese Weise die Destillationszeit abkürzen. Neben der Benzoesäure gehen mit Wasserdampf noch zahlreiche andere flüchtige Stoffe über, so dass die Benzoesäure vor der quantitativen Bestimmung gereinigt werden muss.

b) Die Methoden der zweiten Gruppe beruhen auf dem Ausschütteln der Benzoesäure mit Äther[4])[5]) oder andern organischen Lösungsmitteln wie Benzol[6]) oder Äther-Petroläther [7]). Auch diese Arbeitsweise ist im Prinzip ganz einfach, die Methoden sind aber trotzdem recht umständlich, weil die Benzoesäure stark verunreinigt anfällt und durch zeitraubende Operationen gereinigt werden muss.

Eine bewährte Ausschüttelungsmethode stammt von Dr. *von Fellenberg* [5]) und ist ins Lebensmittelbuch [8]) aufgenommen worden. Sie erfordert, wie die meisten andern Methoden, viele Einzeloperationen und ist für Serienuntersuchungen wenig geeignet.

Konfitüren haben die Eigenschaft, Benzoesäure hartnäckig zurückzuhalten. Um einer Probe von 20 g, welche mit Wasser etwas verdünnt worden war, die Benzoesäure quantitativ zu entziehen, muss dieselbe nach *von Fellenberg* 6 mal

hintereinander mit je 30—40 cm³ Äther 200mal geschüttelt werden. Äthyläther hat nun die nachteilige Eigenschaft, neben der Benzoesäure noch grössere Mengen anderer Verbindungen aufzunehmen. Zum Teil sind es wachsartige Körper, welche von den Früchten stammen, beispielsweise von der Haut der Zwetschgen oder von Beeren. Auch Fruchtsäuren, sowie geringe Mengen Zucker gehen in den mit Wasser gesättigten Äther über. Zur Reinigung werden die 6 Ätherauszüge einzeln mit verdünnter NaOH ausgeschüttelt. Die alkalische Benzoatlösung wird durch Oxydation mit Permanganat weiter gereinigt und nach dem Ansäuern die Benzoesäure erneut ausgeäthert. Die so erhaltene Benzoesäure ist aber nie rein. Sie muss durch eine ziemlich zeitraubende Sublimation weiter gereinigt werden. Erst im Sublimat, welches gewöhnlich auch noch Verunreinigungen enthält, wird die Benzoesäure titrimetrisch bestimmt.

Bei all diesen Operationen können begreiflicherweise Verluste an Benzoesäure eintreten. Auf diese Art lassen sich die grossen Unterschiede erklären, welche gelegentlich bei der Analyse der gleichen Muster in verschiedenen Laboratorien gefunden werden.

In der Hand eines geübten Analytikers und bei genauer Einhaltung der Vorschrift liefert jedoch die *von Fellenberg*'sche Methode zuverlässige und gut reproduzierbare Werte. In Modellversuchen werden 70—100 % der zugesetzten Benzoesäure wiedergefunden.

Für Serienuntersuchungen schien uns die Lebensmittelbuchmethode zu umständlich und wenig geeignet. Wir haben nun eine einfache Methode ausgearbeitet, welche sogar von weniger geübten Laborantinnen ausgeführt werden kann und trotzdem richtige Resultate liefert.

Bei der Isolierung der Benzoesäure haben wir nur zwei wesentliche Punkte abgeändert, wodurch aber die ganze Reinigungsarbeit der extrahierten Benzoesäure erspart wird. Schon *von Fellenberg* hat gezeigt, dass ein grosser Teil der ätherlöslichen Verunreinigungen der Rohbenzoesäure aus wachsartigen Bestandteilen besteht und von den Häuten der Früchte stammt.

1. Um diese störenden Verbindungen im voraus auszuschalten, haben wir die Konfitüre mit Wasser verdünnt, in einigen Fällen vorerst mit *Carrez*-Lösung geklärt und dann filtriert. Fruchtfleisch und Häute samt den wachsartigen Körpern werden auf diese Weise entfernt. Wie bereits *Grossfeld* [4]) gezeigt hat, entstehen so keine Verluste an Benzoesäure. In einem aliquoten Teil des Filtrates wird die Benzoesäure extrahiert.

2. Wir haben als Extraktionsmittel nicht Äther, sondern Chloroform gewählt. Chloroform ist aus folgenden Gründen besonders geeignet:

Benzoesäure ist darin leicht löslich.

Chloroform ist mit Wasser nicht mischbar und nimmt nur Spuren von Feuchtigkeit auf.

Aus dem wässerigen Konfitürenextrakt wird durch Chloroform praktisch nur die Benzoesäure gelöst, dagegen keine Äpfel- oder Zitronensäure.

Die Extraktion mit Chloroform haben wir nicht im Scheidetrichter, sondern mit Hilfe des sehr einfachen und zuverlässig arbeitenden Perforators nach *Pritzker* und *Jungkunz* [9]) durchgeführt. Dieser Apparat *) kann ganz allgemein bei Perforationen zu analytischen Zwecken empfohlen werden. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt die Benzoesäure in Form farbloser oder schwach gelb gefärbter Kristalle. Die Reinbenzoesäure wird titrimetrisch mit 0,02n-NaOH bestimmt. Die ausführliche Arbeitsvorschrift wird am Schluss dieser Publikation angegeben.

Experimentelles

Um die zur quantitativen Perforation notwendige Zeit festzustellen, wurden zunächst 100 mg Benzoesäure in 100 cm^3 Wasser gelöst, mit 0,5 cm^3 konzentrierter Phosphorsäure angesäuert und mit Chloroform perforiert. Nach 1 Stunde waren aus der wässerigen Phase bereits 95 % der Benzoesäure extrahiert, nach insgesamt 2 Stunden war die Perforation quantitativ.

Die Perforation der Benzoesäure aus einer wässerigen Konfitürenextraktlösung erfordert jedoch mehr Zeit, weil vermutlich die Zuckerlösung die Benzoesäure besser zurückhält.

Beim Perforieren von 100 g Extraktlösung (1+2) von Zwetschgenkonfitüre, worin 33,3 mg Benzoesäure enthalten waren, fanden wir

nach 2 Stunden	=	31,2 mg
nach weiteren 1½ Stunden	=	2,3 mg
total nach 3½ Stunden	=	**33,4** mg
vorhanden	=	33,3 mg

In einem analogen Versuch, aber mit extrem hohem Benzoesäurezusatz (3000 mg pro kg Konfitüre), d.h. mit 100 mg Benzoesäure in 100 g Extraktlösung war die Perforation nach 4 Stunden beendet. Bei noch längerem Perforieren wurde nach Abdestillieren des Chloroforms nur noch eine Spur eines schmierigen, nicht kristallisierenden Rückstandes erhalten. Nach 4 Stunden ist die Perforation mit Sicherheit beendet.

Überprüfung der Methode

Die am Schluss dieser Arbeit angegebene Methode wurde durch zahlreiche Modellversuche, welche in der Tabelle 1 aufgeführt sind, überprüft.

---

*) Der Perforator und seine Anwendung ist in früheren Publikationen [9]) mehrfach beschrieben worden. Für die Benzoesäurebestimmung empfiehlt sich ein etwas vergrössertes Modell, in welchem bis 100 cm^3 der wässerigen Phase perforiert werden können. Der Apparat kann bei den Firmen Keller & Co., Basel, und Werthemann & Co., Basel, bezogen werden.

Tabelle 1

Modellversuche und Analysen von Konfitüren des Handels

Versuch Nr.	Bezeichnung	Zugesetzte Benzoesäure	+ *Carrez*-Klärung — ohne Klärung	Zur Perforation verwendete Menge Filtrat	Perforationszeit	Roh-Benzoesäure gewogen	Rein-Benzoesäure titriert	Resultat	
								gefunden	theoretisch
		mg im kg		g	Stunden	mg	mg	mg im kg	mg im kg
	Selbstgemachte Konfitüren								
1	Zwetschgenkonfitüre	0	—	87	3 1/2	4,2	0,85	29	0
2	Zwetschgenkonfitüre	400	+	100	4 1/2	16,6	13,0	390	400
3	Zwetschgenkonfitüre	1000	—	100	3 1/2	40,0	33,5	1005	1000
4	Zwetschgenkonfitüre	3000	—	95	5	100,6	91,6	2890	3000
5	Quittengelée	0	+	100	2 1/4	2,0	0,4	12	0
6	Quittengelée	600	+	100	3	23,0	19,2	576	600
7	Brombeergelée	300	—	100	3	14,2	11,0	330	300
8	Brombeergelée	900	—	100	3	34,1	29,7	891	900
	Handelskonfitüren								
9	Rote Kirschenkonfitüre (St)	0	+	100	3 1/4	3,8	1,1	33	0
10	Rote Kirschenkonfitüre (St)	600	+	100	3 1/2	23,8	19,8	594	600
11	Rote Kirschenkonfitüre (St)	800	+	100	4	31,6	27,3	819	800
12	Aprikosenkonfitüre (St)	0	+	100	3	15,4	9,95	298	—
13	Aprikosenkonfitüre (St)	600	+	100	3 1/2	34,2	29,4	882	898
14	Aprikosenkonfitüre (ausländ.)	0	—	85,5	2	27,4	24,4	856	—
15	Aprikosenkonfitüre (ausländ.)	0	+	100	3 3/4	32,8	29,2	876	—
16	Aprikosenkonfitüre (M)	0	—	100	3 1/2	22,8	16,1	483	—
17	Aprikosenkonfitüre (M)	0	+	100	3 1/2	19,9	16,2	486	—
18	Johannisbeerkonfitüre (C)	0	—	100	2 1/2	28,4	21,2	636	—
19	Johannisbeerkonfitüre (C)	0	+	100	4	28,0	22,2	666	—
20	Johannisbeerkonfitüre (C)	0	—	100	4 1/2	30,8	21,9	657	—
21	Erdbeerkonfitüre (M)	0	—	100	3 1/2	23,2	17,0	510	—
22	Vierfruchtkonfitüre (M)	0	—	100	4	21,7	14,6	438	—
23	Vierfruchtkonfitüre (M)	0	+	100	3 3/4	19,2	13,8	414	—
24	Vierfruchtkonfitüre (St)	0	+	100	4	16,9	12,1	363	—
25	Vierfruchtkonfitüre (St)	0	+	100	4	18,4	12,1	363	—

a) Verarbeitet man Konfitüren, welche keine Benzoesäure enthalten, so bleiben nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Kölbchen nur einige Milligramme eines schmierigen Rückstandes. Dieser verbraucht höchstens eine Spur Natronlauge, wie aus den Versuchen Nr. 1, 5 und 9 hervorgeht.

b) In Konfitüren, welchen wir bekannte Mengen Benzoesäure (0,3—3,0 mg pro kg) zugesetzt hatten, fanden wir innerhalb weniger Prozente stets den richtigen Wert. Der Fehler betrug nur ausnahmsweise mehr als ± 5 %. Auch in Geléezubereitungen, bei welchen man nach der *von Fellenberg*'schen Methode oft zu niedrige Werte findet, liefert unsere Methode richtige Resultate (Versuche 6—8).

Ob die Extraktlösung vor dem Filtrieren mit *Carrez*-Lösung geklärt wird oder nicht, ist ohne Einfluss auf das Resultat (Versuche 17—23). Einzelne Konfitüren lassen sich besser ohne Klärung, andere erst nach der Klärung filtrieren.

Vergleich mit der Lebensmittelbuchmethode

Zur Kontrolle wurde die Benzoesäure in einigen Handelskonfitüren auch nach der Lebensmittelbuchmethode bestimmt. Wie aus nachstehenden Werten hervorgeht, stimmen die gefundenen Resultate gut mit denjenigen nach der Perforationsmethode überein.

	Lebensmittelbuch-Methode	Perforations-Methode
Ausländische Aprikosenkonfitüre	920 mg/kg	856 mg/kg
	854 mg/kg	876 mg/kg
Johannisbeerkonfitüre	697 mg/kg	666 mg/kg
		657 mg/kg

Isolierung anderer aromatischer Konservierungsmittel

Die am Schluss der Arbeit beschriebene Perforationsmethode gilt nicht nur für Benzoesäure. Es werden auch andere aromatische Konservierungsmittel erfasst. Wir haben in analoger Weise Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure-äthylester quantitativ aus Konfitüren, welche wir mit bekannten Mengen dieser Verbindungen versetzt hatten, isoliert.

Bei der Untersuchung wenig bekannter Handelskonfitüren müssen selbstverständlich mit dem isolierten Konservierungsmittel Identitätsreaktionen angestellt werden, um zu entscheiden, ob es sich um Benzoesäure oder eine andere aromatische Verbindung handelt. Am einfachsten ist eine Schmelzpunktsbestimmung des vorerst durch Sublimation gereinigten Rückstandes. Als charakteristisch für Benzoesäure wird die *Mohler*'sche Farbreaktion angegeben.

Methodik

50 g Konfitüre werden in einem 200-cm³-Becherglas mit 100 cm³ warmem Wasser angerührt und hierauf im Turmix kurze Zeit homogenisiert. Man filtriert unter schwachem Saugen durch eine 4fache Lage aus Verbandgaze, welche in eine Glasnutsche eingepasst wird. Bei gewissen Handelskonfitüren, welche viel Stärkezucker oder Pektin enthalten, geht das Filtrieren sehr langsam, und es empfiehlt sich eine Reinigung mit *Carrez-Lösung*. In solchen Fällen werden 50 g Konfitüre mit 95 g warmem Wasser angerührt und im Turmix homogenisiert. Man wartet bis sich der Schaum etwas gelegt hat und fügt nun unter ständigem Umrühren je 2,5 cm³ *Carrez*-Lösung I und II zu. Die Mischung, deren Gewicht nun 150 g beträgt, wird in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und hierauf durch ein Papierfilter filtriert.

Vom Filtrat wird ein aliquoter Teil in einem tarierten Becherglas abgewogen (am einfachsten 100 g = $^2/_3$ der Einwaage) und mit 0,5 cm³ konz. Phosphorsäure angesäuert. Die Mischung führt man in einen mit Chloroform beschickten Perforator nach *Pritzker* und *Jungkunz* über und erhitzt mittels eines kleinen Sandbades während 3—4 Stunden. Das Chloroform wird dann aus dem vorher gewogenen Kölbchen auf dem Wasserbad vorsichtig abdestilliert, bis nur noch 1—2 cm³ Lösung zurückbleiben. Den Rest des Chloroforms lässt man bei mässiger Temperatur (40—50°) unter Durchblasen von Luft verdunsten. Dabei kristallisiert die Benzoesäure in schönen farblosen oder schwach gelb gefärbten Nadeln aus. Nachdem der Chloroformgeruch verschwunden ist, wird das Kölbchen 2 Stunden im Exsikkator über Chalciumchlorid getrocknet und die extrahierte Roh-Benzoesäure gewogen.

Die Rein-Benzoesäure bestimmt man titrimetrisch. Der Rückstand im Kölbchen wird in 3—4 cm³ neutralisiertem Alkohol gelöst und mit 0,02n-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator auf schwach Rosa titriert. Den Titer der 0,02n-NaOH bestimmt man in analoger Weise mit 30—50 mg reiner Benzoesäure.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ 0,02n-NaOH} = 2{,}441 \text{ mg Benzoesäure}$$

Wurden zur Perforation 100 g Filtrat (= $33^1/_3$ g Konfitüre) verwendet, so erhält man durch Multiplikation der Rein-Benzoesäure mit 30 den Benzoesäuregehalt der Konfitüre in mg pro kg.

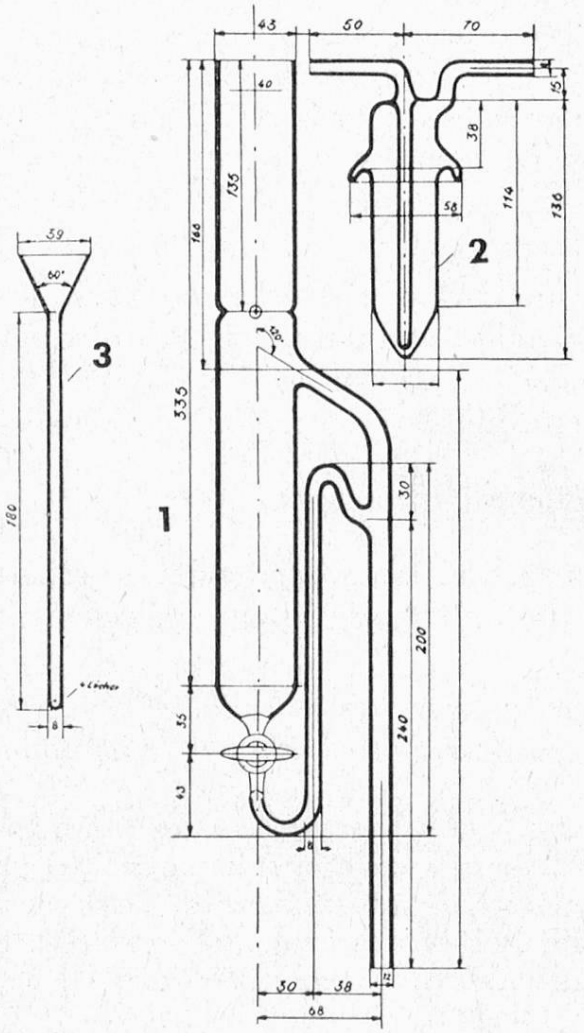
Zusammenfassung

Es wird eine einfache Methode zur Bestimmung von Benzoesäure in Konfitüre beschrieben, nach welcher aus einer wässerigen Extraktlösung das Konservierungsmittel im Perforator nach *Pritzker* und *Jungkunz* mit Chloroform perforiert wird. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt die Roh-Benzoesäure in Form gelblich gefärbter Nadeln. Die Rein-Benzoesäure wird titrimetrisch bestimmt. Genauigkeit der Methode ± 5 %.

Meinem geschätzten Mitarbeiter Herrn *R. Jungkunz* möchte ich für seine tatkräftige Hilfe bei der Durchführung der Analysen an dieser Stelle bestens danken.

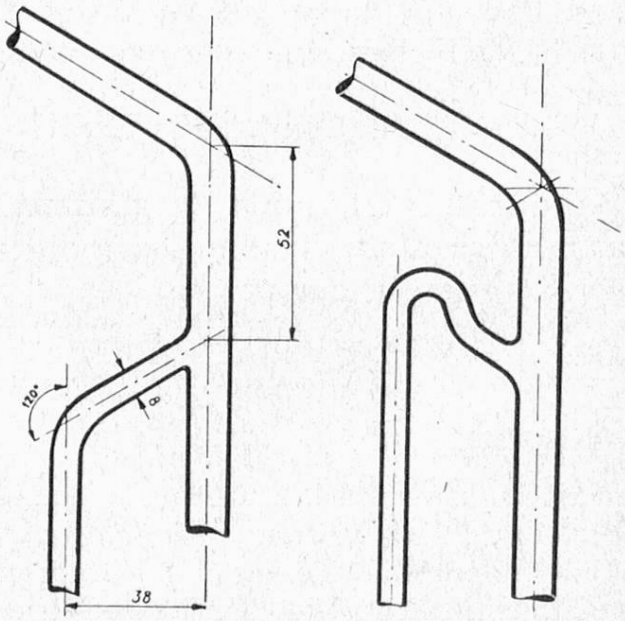
Literatur

1) *H. Riffart* und *H. Keller*, Z.U.L. **68**, 122 (1934).
2) *H. Hostettler*, diese Mitt. **23**, 65 (1932).
3) *E. T. Illing*, Analyst **57**, 224 (1932), Referat in Z.U.L. **69**, 283 (1935).
4) *J. Grossfeld*, Z.U.L. **53**, 467 (1927).
5) *Th. von Fellenberg*, diese Mitt. **16**, 12 (1925).
6) *J. Schwaibold*, Pharm. Zentralhalle **73**, 513 (1932), Referat in Z.U.L. **69**, 284 (1935).
7) *Y. Kinngasa*, *M. Komori* und *M. Tanno*, Journ. pharmac. Soc. Japan **49**, 132 (1934), Referat in Z.U.L. **69**, 283 (1935).
8) Schweiz. Lebensmittelbuch, 4. Auflage, S. 379.
9) *J. Pritzker* und *R. Jungkunz*, Pharmaceutica Acta Helvetiae **11/12**, 223 (1939); diese Mitt. **30**, 262 (1939); diese Mitt. **34**, 185 (1943).



Perforator

Pos. 1 = Perforationsrohr
Pos. 2 = Rückflusskühler
Pos. 3 = Trichter



Frühere Ausführung Jetzige Ausführung

In der Diskussion teilt Dr. *W. Märki* mit, dass der von *Pritzker* und *Jungkunz* beschriebene Perforator (Pharm. Acta Helv. **14**, 223 [1939]) Nachteile zeige bei Extraktion mit Äther. Die zurückfliessende Ätherlösung gelangt in das Verbindungsrohr zwischen Extraktionsgefäss und Destillationsrohr, was durch Auslaufen aus dem Zweiweghahn zu Verlusten Anlass gibt. Wird das Verbindungsrohr jedoch vor der Eintrittstelle ins Destillationsrohr in einem kleinen Bogen aufwärts geführt, so fliesst die ätherische Lösung quantitativ ins Destillationskölbchen zurück.

Dr. *Pritzker* erklärt, dass er an eine solche Verbesserung der Apparatur schon gedacht hat. Er fragt Dr. *Hadorn*, ob er vor der Extraktion die Substanz mit einem Mixer zerkleinert und ob er auch seine Versuche auf mit Nipagin versetzte Konfitüren ausgedehnt hat.

Dr. *Hadorn* bestätigt, dass dies seine Absicht sei.

Dr. *F. Kutter*, Zürich, berichtet nun über:

Extraktermittlung in Früchten

Unter Extraktgehalt versteht man den in einer Frucht vorhandenen löslichen Extrakt. In der Praxis ist diese Definition noch wenig üblich. Man spricht in Mostereien und Weinkeltereien lediglich von einer Saftausbeute und von den Öchslegraden des Saftes. Der Wert der wirklichen Extraktstoffe wird zwar anerkannt, insbesondere in jenen Betrieben, welche Konzentrat herstellen. Auch preislich berücksichtigt man den Extraktgehalt, indem man den Preis proportional den Extraktwerten ansteigen lässt; auch in der Statistik wird vielfach das Produkt aus hl und Extraktgrad registriert.

Sowohl die Extraktangaben als auch die Ausbeutewerte entsprechen jedoch in der Praxis nicht einer stichhaltigen Definition. An Stelle der Extraktprozente rechnet man mit dem spezifischen Gewicht in Form von Öchsle- oder Beaumégraden oder «degrés densité». Über die Zweckmässigkeit, auch in der Obstsaft verarbeitenden Industrie mit Extraktwerten zu rechnen, habe ich im Kreise der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie in Solothurn gesprochen. Darnach habe ich empfohlen, die Zuckertabelle der Normaleichungskommission als Grundlage für die Extraktermittlung zu wählen, nachdem ich zeigen konnte, dass die verschiedenen, in Fruchtsäften löslichen Substanzen das spezifische Gewicht in nahezu gleicher Weise beeinflussen wie eine gleich konzentrierte Rohrzuckerlösung. Auch konnte ich zeigen, dass beim Verdünnen von Konzentraten die Extraktabnahme der Verdünnung proportional verlief, wenn mit den entsprechenden Extraktwerten gerechnet wurde, während jegliche proportionale Umrechnung mit Öchslegraden unmöglich ist (vgl. diese Ztschr. **38**, Nr. 2/3, S. 164—175 [1947]).

Unter Ausbeute versteht man in der Praxis die gewonnenen Liter Saft von 100 kg Obst. Definitionsgemäss versteht man jedoch unter Ausbeute einen erhältlichen realen Wert, ausgedrückt in Prozenten des theoretisch möglichen Maximalwertes. Man kann also von einer Saftausbeute nur dann sprechen, wenn die Saftmenge einer Frucht auch bekannt ist. In der Keltereipraxis kann ja die Ausbeute durch längeres Abpressen erhöht werden. Bei einer Charge von 1000 kg Obst kann man in der 20. bis 25. Minute des Pressvorganges noch mit einem Saftabfluss in der Grössenordnung von 3 l pro Min. rechnen; der Betriebsleiter wird dann wirtschaftlich am günstigsten arbeiten, solange die Erträgnisse des in der Minute ablaufenden Saftes höher sind als der entsprechende Lohn- und Amortisationsaufwand für die gleiche Zeitspanne. Die in der Praxis übliche Saftausbeute ist demzufolge eine relative Zahl und kann vom Pressechef beeinflusst werden, ist aber auch vom Obst abhängig. Eine der allgemeinen Definition entsprechende Ausbeute erhält man erst dann, wenn die in der Praxis erhältlichen Saftmengen auf die theoretisch mögliche Saftmenge bezogen werden.

Im Obst können wir 3 Stoffgruppen unterscheiden, nämlich einerseits den Saft (S), bestehend aus den löslichen Extraktstoffen (E) und dem Wasser (W) und anderseits die unlöslichen Stoffe (U). Während des Reifens des Obstes nimmt der Anteil an löslichen Extraktstoffen zu; während der Lagerung des Obstes nimmt meistens der Wassergehalt mehr ab als die veratmeten Extraktstoffe, so dass eine Konzentrationserhöhung des Saftes resultiert.

Zweck meiner jetzigen Ausführungen ist es, eine Methode zu beschreiben, nach welcher es möglich ist, die theoretische Saftmenge als Summe von Extrakt- und Wassergehalt zu bestimmen, worauf auf Grund der Ermittlung des spezifischen Gewichtes des betreffenden Saftes der Extraktgehalt in Prozent und damit auch der Wassergehalt aus der bereits erwähnten Zuckertabelle ermittelt werden können. Die Frucht (F) besteht aus Unlöslichem und dem Saft; es gelten also folgende Gleichungen:

$$F = U + S = U + E + W$$

Praktisch ist es nur möglich, ein Quantum Saft (S_1) abzupressen, während eine unbekannte Saftmenge (S_X) in der Frucht zurückbleibt. Es ist somit

$$S = S_1 + S_x$$

In dieser Gleichung ist S_1 gewichtsmässig zu ermitteln. Auch kann man auf Grund des spezifischen Gewichtes den Extraktgehalt dieses Saftes (e_1) bestimmen.

Es wird dann möglich sein, die theoretische Saftmenge zu errechnen, wenn es uns gelingt, eine zweite Beziehung zu der zurückbleibenden Saftmenge S_X zu schaffen. Dies können wir in der Weise tun, dass wir das Unlösliche der Frucht plus die zurückbleibende Saftmenge S_X mit destilliertem Wasser (V) verdünnen und dafür Sorge tragen, dass sich die löslichen Extraktstoffe auf die gesamte Wassermenge verteilen. Gelingt uns dies, dann können wir auch die Konzentration dieses verdünnten Saftes ermitteln; ich bezeichne sie mit e_2.

Ich muss voraussetzen, dass sich der lösliche Extrakt in S_X durch das Verdünnen mengenmässig nicht verändert. Dann kann der in S_X enthaltene lösliche Extrakt (E_X) auf zwei Arten berechnet werden, weil folgende Gleichung gilt:

$$E_x = S_x \cdot e_1 = (S_x + V)e_2$$

Daraus ergibt sich:

$$S_x (e_1 - e_2) = V \cdot e_2 \qquad S_x = \frac{V \cdot e_2}{(e_1 - e_2)}$$

Auf Grund der ermittelten zwei Konzentrationen ist es demzufolge möglich, die theoretische Saftmenge zu errechnen. Die Gleichung lautet:

$$S = \frac{V \cdot e_2}{(e_1 - e_2)} + S_1$$

In dieser Gleichung können V und S_1 gewichtsmässig und e_1 und e_2 durch pyknometrische Ermittlung des spezifischen Gewichtes bestimmt werden. Da auch die Einwaage der Frucht bestimmt werden kann, ist es möglich, aus der Differenz den Anteil an Unlöslichem zu ermitteln. Der Gesamtextrakt der Frucht kann errechnet werden nach der Gleichung:

$$E = S \cdot e_1 \qquad W = S(100 - e_1)$$

Nachdem ich den Weg gezeigt habe, dass es möglich ist, die theoretische Saftmenge zu bestimmen, muss ich einiges über die praktische Durchführung einer solchen Bestimmung berichten.

In ein gewobenes, trockenes Presstuch wurde durch Differenzwägung ein bestimmtes Quantum Obstmaische eingepackt und daraufhin ein Saftquantum abgepresst, welches gewogen wurde und hernach zur pyknometrischen Extraktbestimmung diente. Daraufhin wurde das gesamte Presstuch mit den Trestern in ein Becherglas gebracht, die an der Fruchtpresse anhaftenden Saftreste ebenfalls mit Wasser in das Becherglas gespült und daraufhin nach beliebiger Verdünnung durch Wägen des Becherglases mit Presstuch, Unlöslichem der Frucht und zurückgebliebenem Saft gewogen, so dass das Gewicht der Verdünnung errechnet werden konnte. Da auch beim längeren Stehenlassen und selbst beim Durchkneten des Presstuches mit einem Glasstab keine einheitliche Lösung erzielt wurde, sah man sich genötigt, die Trester aus dem Presstuch zu entfernen und die Mischung durch Rühren zu beschleunigen. Das zweite Abpressen erfolgte unter Zuhilfenahme eines neuen, trockenen Presstuches. Die Versuche ergaben aber, dass eine vollständige Mischung des zurückbleibenden Saftrestes mit dem zugesetzten Wasser nur schwer zu erhalten war. Die spezifischen Gewichte des zweiten Saftes waren zu niedrig, so dass die errechnete Menge S_X ebenfalls zu klein ausfiel. Auf Grund verschieden langer Auslaugezeit der Trester wurde erhalten:

Auslaugedauer	1/2	1	2	3 Stunden
Saftmenge / Einwaage	85,7 %	91,6 %	90,5 %	94,4 %

In einer weiteren Versuchsserie wurde die Auflösung des Extraktes durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt. Man beschränkte sich auf eine halbe Stunde und ersetzte das verdampfte Wasser nach Abkühlen der gesamten Mischung.

Temperatur beim Verdünnen	20°	30°	40°	50°
Saftmenge / Einwaage	85,0 %	85,9 %	84,2 %	89,8 %

Es ist noch zu erwähnen, dass für die Versuche Fallobst verwendet werden musste, weil es nur zu Beginn der Saison möglich war, derartige Untersuchungen anzustellen. Diese wenigen Zahlenwerte zeigen, dass auf diesem Wege die theoretische Saftmenge nicht bestimmt werden konnte. Die Resultate fielen auch je nach der Pressdauer verschieden aus. Ebenso scheint sich ein Inhibitionseffekt geltend zu machen, indem gegen Schluss der Abpressung lösliche Extraktstoffe vom Unlöslichen zurückgehalten werden, so dass man einen kleinen Konzentrationsabfall im Saft gegen den Schluss des Pressens konstatieren kann.

Dem Ziel der theoretischen Saftmengenbestimmung näher zu kommen, gelang durch Verwendung des Turmixapparates. Dadurch, dass im Obst auch die unlöslichen Zellbestandteile mechanisch zerschnitten wurden, gelang die Trennung in Unlösliches und Saft, die vorher grosse Schwierigkeiten bereitete, besser. Dagegen machte sich eine andere Schwierigkeit geltend, nämlich die, dass der Saft nicht mehr filtriert werden konnte. Die Trennung der unlöslichen Bestandteile gelang aber sehr gut mit Hilfe einer Laboratoriumszentrifuge. Im folgenden soll die Arbeitsweise, wie ich sie als zweckmässig erachte, beschrieben werden.

1. Es ist ein Turmixbecher mit gut schliessendem Deckel zu tarieren (T_1). Bei einem offenen Turmixbecher hat man bei fünfminütigem Rühren, selbst wenn keine Wasserspritzer beobachtet werden, einen Wasserverlust von 0,16 % durch Verdampfen. Durch Bedecken des offenen Bechers mit einer Glasplatte sank der Verlust auf 0,05 %. Mit einem gut schliessenden Deckel konnte während der Zerkleinerung des Obstes Gewichtskonstanz erzielt werden.
2. In den Becher bringt man die Früchte (F) und ermittelt das Gewicht des Bechers mit Inhalt (T_2). Daraus ergibt sich:

$$F = T_2 - T_1$$

3. Hierauf lässt man die Messer während 5 Minuten auf voller Tourenzahl laufen, so dass eine dünnflüssige Maische erhalten wird. Das Gewicht T_2 wird nachkontrolliert.
4. Die Fruchtmaische wird in vier grosse Gläser einer Laboratoriumszentrifuge eingegossen. Nach kräftigem Zentrifugieren giesst man den Saft aus den Zentrifugengläsern in einen tarierten Erlenmeyerkolben (K_1). Stehen nur kleinere Gläschen zur Verfügung, dann muss das Abzentrifugieren des Saftes mehrere Male wiederholt werden, bis man ca. 120 g Saft erhält, um damit zwei Pyknometer zu füllen.

5. Der Erlenmeyerkolben mit dem Saft wird wiederum gewogen (K_2), so dass sich die der Frucht abgezogene Saftmenge (S_1) bestimmen lässt:

$$S_1 = K_2 - K_1$$

6. Vom abgezogenen Saft wird der Extrakt (e_1) pyknometrisch bestimmt.
7. Das Zentrifugat (Sediment in den Zentrifugengläsern) wird mit destilliertem Wasser in den Turmix zurückgespült. Ebenso wird der Deckel auf allfällige kleine Spritzer untersucht, die ebenfalls in den Becher zurückgespült werden; hierauf wird der Deckel abgetrocknet. Nach Ausspülen der abzentrifugierten unlöslichen Bestandteile im Becher und Nachspülen der Becherwände und des bei der Manipulation verwendeten Glasstabes wird man dem Becher noch so viel Wasser zugeben, dass ungefähr das gleiche Volumen wie bei der ersten Maische vorhanden ist.
8. Vom Turmix mit Deckel wird nun wiederum das Gewicht (T_3) bestimmt. Dieses entspricht:

$$T_3 = T_1 + U + S_x + V$$

Nun ist aber

$$T_1 + U + S_x = T_2 - S_1$$

Daraus berechnet sich:

$$V = T_3 - T_2 + S_1$$

9. Nachdem man den Turmix nochmals zur vollständigen Durchmischung laufen lässt, wird wiederum der Saft in gleicher Weise wie beim ersten Mal abzentrifugiert und von diesem Saft das spezifische Gewicht und demzufolge der Extraktwert (e_2) bestimmt. Eine mengenmässige Ermittlung des zweiten Saftes ist nicht notwendig.
10. Die Untersuchung wäre damit beendet. Auf Grund noch zu besprechender Fehlereinflüsse ist es jedoch zweckmässig, den Anteil an Unlöslichem noch auf direktem Wege zu bestimmen. Es geschieht dies in der Weise, dass die Restmaische vollständig auszentrifugiert wird, wobei die letzten Reste ohne weiteres mit Wasser in die Zentrifugengläser überspült werden können. Nachdem die gesamten unlöslichen Stoffe in den Zentrifugengläsern zur Abscheidung gekommen sind, wird das Sediment nochmals in Wasser aufgeschwemmt und wiederum abzentrifugiert, so dass die vorhandenen löslichen Extraktstoffe weiter ausgewaschen werden. Nach dem letzten Zentrifugieren wird der wässerige Extrakt wiederum abgegossen, das Sediment mit destilliertem Wasser in einen Kolben übergespült und hierauf die unlöslichen Extraktstoffe über einem getrockneten, tarierten Filter aufgefangen. Der Filter wird hierauf bei 105° während 2 Stunden getrocknet, so dass das Unlösliche noch direkt bestimmt werden kann.

Im folgenden möchte ich noch kurz auf die Methodengenauigkeit eingehen. Beim Wägen des Pyknometer soll mit einem maximalen Wiegefehler von 1 mg gerechnet werden. Es ergibt sich demzufolge beispielsweise:

$$\frac{52{,}400}{50{,}000} = 1{,}04800 = 11{,}87\ \%\ \text{Extrakt}$$

$$\frac{52{,}401}{49{,}999} = 1{,}04804 = 11{,}88\ \%\ \text{Extrakt}$$

$$\frac{52{,}399}{50{,}001} = 1{,}04796 = 11{,}86\ \%\ \text{Extrakt}$$

Bei der pyknometrischen Extraktermittlung muss demzufolge mit einem Extraktfehler von ± 0,01 % gerechnet werden.

Die Wiegefehler des Turmixbechers oder des Erlenmeyerkolbens nehme ich mit ± 0,1 g an, so dass, da es sich durchwegs um indirekte Wägungen handelt, die Fruchteinwaage, die abgezogene ursprüngliche Saftmenge und die zugegebene Wassermenge zur Verdünnung mit ± 0,2 g angenommen werden müssen.

Beispiel: $F = 300{,}0$ g $S_1 = 120{,}0$ g $V = 150{,}0$ g $e_1 = 12{,}50\ \%$ $e_2 = 6{,}60\ \%$

$$S_x = \frac{150 \cdot 6{,}6}{12{,}5 - 6{,}6} = \frac{990}{5{,}9} = 167{,}8\ \text{g}$$

Der grösste Fehler wird sich dann herausstellen, wenn im Zähler beide Fehlerfaktoren positiv ausfallen und gleichzeitig der Fehler von e_1 negativ, weil daraus der kleinste Nennerwert resultiert. Unter Annahme der eben besprochenen Fehler errechnet sich:

$$S_x = \frac{150{,}2 \cdot 6{,}61}{12{,}49 - 6{,}61} = \frac{992{,}8}{5{,}88} = 168{,}8\ \text{g}$$

Daraus errechnet sich die Saftmenge fehlerfrei zu 95,9 % und wenn die Maximalfehler berücksichtigt werden zu 96,3 %. Wird nun der wirkliche Extrakt der Frucht berechnet, so macht eine Differenz von 0,4 % bei einem ursprünglichen Saftgehalt von 12,5 % eine Gesamtextraktdifferenz von 0,05 % aus, d. h. der errechnete Extraktgehalt im obigen Beispiel beträgt 12,0 ± 0,05 %, der Wassergehalt 84,0 ± 0,35 %. Der Fehler in der Bestimmung wirkt sich praktisch nur bei der Wassergehaltsberechnung aus und überträgt sich infolgedessen auch auf den Gehalt an Unlöslichem. Aus diesen Gründen habe ich empfohlen, den Gehalt an Unlöslichem direkt zu bestimmen, wodurch man gleichzeitig eine Kontrolle der übrigen Werte erhält. Die Mehrarbeit zur Bestimmung des Unlöslichen ist ja nur unbedeutend.

Im folgenden möchte ich noch die Resultate einiger Analysen angeben.

Zwetschgen, entsteint. Die abzentrifugierten Säfte sind fast blank, das Sediment sitzt fest in den Gläschen.

Analyse I:	E = 11,9 %	W = 84,8 %	U berechnet = 3,3 %	U bestimmt = 2,8 %
	e = 12,30 %			
Analyse II:	E = 12,1 %	W = 85,9 %	U berechnet = 2,0 %	U bestimmt = 2,6 %
	e = 12,36 %			

Äpfel. Bei dem verarbeiteten Fallobst enthielt der Saft offenbar noch ziemlich viel Pektin. Die Abtrennung von Saft und Festbestandteilen war etwas unangenehm, indem ein Teil der Feststoffe im Zentrifugiergläschen offenbar durch die im Saft enthaltene Luft aufgerahmt wurde. Zwischen dieser trockenen, leichten Schicht und dem Sediment lag der ziemlich blanke Saft. Das oben befindliche Sediment konnte durchstochen werden, so dass man S_1 gut gewinnen konnte.

Analyse I: E = 11,7 % W = 80,8 % U berechnet = 7,5 % U bestimmt = 5,3 %
e = 12,65 %

Analyse II: E = 11,9 % W = 82,6 % U berechnet = 5,5 % U bestimmt = 5,4 %
e = 12,60 %

Bei der Äpfelanalyse wird man bei pektinreichen Früchten unter Umständen zweckmässig etwas Pektinase zugeben müssen und die Maische vor dem Zentrifugieren vielleicht 15 Minuten stehen lassen, damit das Enzym einwirken kann. Hierauf müsste man vor dem Zentrifugieren die Maische nochmals durchmischen.

Birnen. Die Verarbeitung der Birnen bereitete keine Schwierigkeiten. Der Saft liess sich gut abtrennen, und auch der zweite Saft war nahezu klar.

Analyse: E = 11,9 % W = 80,5 % U berechnet = 7,6 % U bestimmt = 6,9 %
e = 12,87 %

Trauben. Die Trauben eignen sich besonders gut zur analytischen Bestimmung des Gesamtextrakts und des Unlöslichen. Die unlöslichen Stoffe lassen sich sehr leicht abzentrifugieren und auch auswaschen und trocknen. Die Säfte sind durchwegs klar.

Analyse I: E = 13,8 % W = 76,0 % U berechnet = 10,2 % U bestimmt = 9,6 %
e = 15,36 %

Analyse II: E = 13,9 % W = 76,1 % U berechnet = 10,0 % U bestimmt = 9,7 %
e = 15,43 %

Pfirsiche, entsteint. Die Maische zeigt gelatinöse Konsistenz; trotzdem lässt sich der Saft gut abzentrifugieren.

Analyse: E = 13,7 % W = 82,8 % U berechnet = 3,5 % U bestimmt = 2,1 %
e = 14,18 %

Mit diesen orientierenden Analysen wollte ich lediglich die Methode überprüfen; was diese leistet, kann erst durch eine grössere Versuchsserie bestimmt werden, in welcher die Einflüsse bestimmter Faktoren auf das Verhältnis von Extrakt, Wasser und unlöslichen Substanzen ermittelt wird.

Bei dieser Gelegenheit sollen noch einige Bemerkungen über den zu verwendenden Turmixbecher gemacht werden. Vom materialtechnischen Standpunkt aus sind Glasbecher vorzuziehen. Da diese aus Pressglas bestehen, sind sie jedoch schwer, und man erhält keine gut verschliessenden Deckel. Sehr gut eignen dürften sich die Bakelitgefässe, weil sie wesentlich leichter sind als die Glasbecher,

so dass man auch mit einer Waage für maximal 500 g Belastung auskommt, wodurch sich die Genauigkeit der Wägung erhöht. Die vom technischen Standpunkt aus sehr zweckmässigen Aluminiumbecher mit dem hermetischen Verschlussdeckel mussten abgelehnt werden, weil ja das Aluminium durch die Obstsäfte angegriffen wird. In rostfreiem Stahl waren entsprechende Becher noch nicht erhältlich. Die Messer zum Zerschneiden des Obstes und zum Durchmischen der Maische bestehen durchwegs aus rostfreiem Stahl.

Für das Laboratorium dürfte sich unter Umständen auch der Cuistobecher eignen, weil dieser vom Messeruntersatz abgeschraubt werden kann, so dass die Reinigung und das Trocknen der Geräte wesentlich erleichtert werden. Auch ist die Ausgussöffnung des Glasbechers vollständig rund, so dass sich ein ziemlich gut schliessender Deckel leicht aufsetzen lässt.

Neben dem Zerkleinerungsapparat muss eine Zentrifuge mit zwei Sätzen von je vier Gläschen von möglichst grossem Inhalt vorhanden sein. Es sollten zur Zerkleinerung der Früchte zwei Becher zur Verfügung stehen, damit zwei Versuche nebeneinander durchgeführt werden können.

Sollte es sich als notwendig erweisen, schon zu Beginn der Untersuchung die Früchte mit etwas Wasser zu zerkleinern, dann ist dies ebenfalls möglich. Neben den Früchten (F) ist das zugesetzte Wasser (V_1) zu wägen. Nach der Zerkleinerung der Frucht wird vom ersten Saft (S_1) das spezifische Gewicht ermittelt, woraus man e_1 erhält. Es erfolgt dann eine zweite Verdünnung mit Wasser (V_2) und die Ermittlung des Extraktwertes (e_2) in dem zum zweiten Male verdünnten Saft. In diesem Falle ist:

$$S_x e_1 = S_x e_2 + V_2 e_2$$

Daraus ergibt sich

$$S_x = \frac{V_2 e_2}{e_1 - e_2}$$

$$S = S_1 + \frac{V_2 e_2}{e_1 - e_2} - V_1$$

Bezeichnet man e_1—e_2 mit Δ, so kann die Formel geschrieben werden:

$$S = \frac{S_1 \Delta + V_2 e_2 - V_1 \Delta}{\Delta}$$

Die Extraktkonzentration des ursprünglichen Fruchtsaftes soll mit e_0 bezeichnet werden. Dann ist

$$S e_o = (S + V_1) e_1$$

$$\text{oder } e_o = \frac{(S + V_1) e_1}{S} = e_1 + \frac{V_1 e_1}{S}$$

$$\text{oder } e_o = e_1 + \frac{V_1 e_1 \Delta}{S_1 \Delta + V_2 e_2 - V_1 \Delta}$$

Aus obiger Formel ersieht man sofort, dass wenn $V_1 = 0$ der Zähler des letzten Bruches und damit der ganze Bruch $= 0$ wird und somit $e_0 = e_1$ entsprechend der früheren Formelableitung.

Durch die Verdünnung eines Saftes und Ermittlung der Konzentrationsdifferenz vor und nach der Verdünnung ist es auch möglich, aus der zugesetzten Wassermenge die ursprüngliche Saftmenge zu berechnen. In einem Saft (S_X) besteht das Verhältnis:

$$\frac{E}{W} = \frac{e_1}{100 - e_1}$$

Wird dieser Saft mit einer Menge Wasser (V) verdünnt, dann gilt die Gleichung

$$\frac{E}{W + V} = \frac{e_2}{100 - e_2}$$

Da der Extraktgehalt des Saftes sich nicht verändert, gilt

$$E = \frac{e_1 W}{100 - e_1} = \frac{e_2 (W + V)}{100 - e_2}$$

Daraus ergibt sich:

$$W \left[(100 - e_2)e_1 - (100 - e_1)e_2\right] = e_2 V (100 - e_1)$$

$$W = \frac{e_2 V (100 - e_1)}{100 (e_1 - e_2)}$$

$$E = \frac{e_1 e_2 V}{100 (e_1 - e_2)}$$

Die Saftmenge $S_x = E + W$

$$S_x = \frac{e_1 e_2 V + 100\, e_2 V - e_1 e_2 V}{100 (e_1 - e_2)}$$

$$\text{oder } S_x = \frac{e_2 V}{e_1 - e_2}$$

Die Ermittlung des gesamten löslichen Fruchtextraktes, des Wassergehaltes und der Summe der unlöslichen Substanzen ermöglicht die Erstellung einer Ausbeutebilanz, in welcher auf Grund der Ermittlung des gewonnenen Saftes von bestimmtem Extraktgehalt der Extraktverlust in den Trestern berechnet werden kann. Durch Analyse der Trester ist es möglich, die vollständige Extraktbilanz zu erstellen und so indirekt auf allfällige Mess- oder Wiegefehler zu gelangen. Auch bei der Untersuchung bestimmter Substanzen in der Frucht während des Wachstums, des Reife- oder Lagerungsprozesses ist es sicherlich von Bedeutung, wenn die ermittelten Werte auf den gesamtlöslichen Extrakt statt auf die Frucht im gesamten bezogen werden können *).

---

*) Die experimentellen Arbeiten wurden im Jahre 1947/48 im Laboratorium der Unipektin durchgeführt.

Dr. *W. Schoch*, Liebefeld-Bern, spricht

Über den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Inversion der Saccharose bei der Bestimmung des Zuckergehaltes von Futter- und Zuckerrüben

1. Einleitung

Bei der Durchsicht der in der Literatur mitgeteilten Arbeitsvorschriften betr. die gravimetrische Bestimmung der Saccharose durch Inversion mittels Säurezusatz in zuckerhaltigen Lösungen fällt die Mannigfaltigkeit der jeweils einzuhaltenden Untersuchungsbedingungen auf (1—7) *). Gewisse Unsicherheiten, die sich bei derartigen Bestimmungen in unserem Laboratorium zeigten, veranlassten uns, einige orientierende Untersuchungen durchzuführen, um vor allem den Einfluss der Säuremenge, die einer saccharosehaltigen Lösung bei im übrigen konstanten und reproduzierbaren Verhältnissen zuzufügen ist, auf die Inversion des Rohrzuckers nachzuprüfen und, wenn möglich, die bei der Analyse einzuhaltenden diesbezüglichen Bedingungen etwas zu präzisieren.

Bevor wir auf unsere Untersuchungen an Zuckerlösungen aus Rüben und Rübenprodukten eingehen, sei kurz auf das von uns verwendete Verfahren zur Gewinnung dieser Lösungen und zur Durchführung der Inversion der darin enthaltenen Saccharose hingewiesen.

2. Herstellung der Zuckerlösungen

Je nach dem zu erwartenden Zuckergehalt wurden 10—100 g der zu untersuchenden frischen, bzw. 5—25 g der getrockneten, zuckerhaltigen Rüben in fein zerkleinertem bzw. gemahlenem Zustande in einem 500-cm³-Stehkolben mit weitem Hals und Schliff mit Alkohol übergossen; die Alkoholkonzentration der gesamten Lösung betrug 80 %. Zur Neutralisation vorhandener Säuren wurde kohlensaurer Kalk zugefügt. Nach Aufsetzen eines Rückflusskühlers mit passendem Schliff wurde der Kolben auf ein 90—95° C warmes Wasserbad gestellt und etwa 1 Stunde darauf belassen; die alkoholische Lösung kochte dabei gelinde. Die alkoholische Lösung wurde dann in eine Porzellanschale abfiltriert und der Rückstand einmal mit 80 %igem Alkohol nachgewaschen. Das benützte Filter wurde in den Kolben zum Rückstand zurückgegeben, der Kolbeninhalt mit 80 %igem Alkohol übergossen und wiederum am Rückflusskühler auf das warme Wasserbad gestellt. Das Extrahieren des Zuckers wurde insgesamt viermal in dieser Weise durchgeführt, und die gewonnenen alkoholischen Auszüge wurden jeweils in die gleiche Porzellanschale filtriert.

Die gesamte alkoholische Zuckerlösung wurde nun auf dem schwach kochenden Wasserbad vom Alkohol befreit. Um ein Eintrocknen zu vermeiden und um den Zucker in Lösung zu erhalten, wurde gegen das Ende des Eindampfens etwas warmes Wasser zugegeben und dabei die Wand der Schale abgespült. Die vom Alkohol befreite und auf

*) Siehe Literaturverzeichnis.

Zimmertemperatur abgekühlte neutrale Lösung wurde nun mit Wasser quantitativ in einen 250-cm³-Messkolben übergeführt und mit 10 cm³ gesättigter neutraler Bleiacetatlösung versetzt; entstand dabei kein flockiger Niederschlag, so wurde noch etwas Bleiacetatlösung zugegeben. Nach kräftigem Durchmischen wurde die Lösung während 15 Minuten stehen gelassen; durch Zugabe einiger Tropfen gesättigter Bleiacetatlösung zur überstehenden Flüssigkeit wurde geprüft, ob sich noch mehr Niederschlag ausfällen liess; war dies der Fall, so wurde noch mehr Bleiacetatlösung zugegeben, die Lösung durchmischt und wiederum 15 Minuten stehen gelassen. Bildete sich kein Niederschlag mehr, so wurde die Lösung mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, durchgemischt und durch ein trockenes Faltenfilter in einen 200-cm³-Messkolben filtriert; die ersten cm³ des Filtrates wurden verworfen.

200 cm³ des Filtrates wurden in den inzwischen gereinigten 250-cm³-Messkolben, in dem die Fällung ausgeführt worden war, zurückgegeben und mit soviel wasserfreiem Natriumoxalat versetzt, dass alles überschüssige Blei ausgefällt wurde; durch Zugabe einiger Tropfen gesättigter Natriumoxalatlösung zur überstehenden Lösung wurde geprüft, ob dies der Fall war. Die Lösung wurde dann, nach Auffüllen mit Wasser bis zur Marke und gründlichem Durchmischen, durch ein trockenes Faltenfilter filtriert; die ersten cm³ des Filtrates wurden nicht aufgefangen.

Bei Verwendung von Melasse als Ausgangsmaterial stellten wir die Zuckerlösung in folgender Weise her:

10 g Melasse wurden mit etwas warmem Wasser in einen 250-cm³-Messkolben gespült und unter wiederholtem Schütteln (eventuell nach Einstellen ins warme, nicht kochende Wasserbad) gelöst. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung, wie oben beschrieben, geklärt.

In den so zubereiteten Zuckerlösungen bestimmten wir den Gesamtzuckergehalt nach Inversion der darin enthaltenen Saccharose.

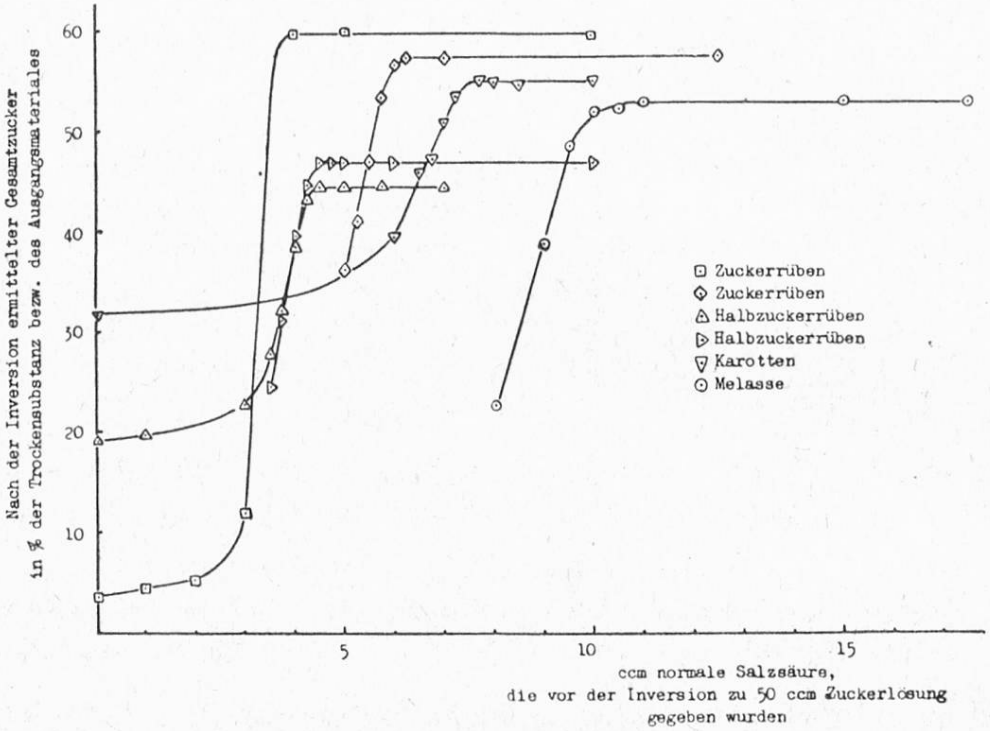
3. Inversion der Saccharose in den Zuckerlösungen

50 cm³ Zuckerlösung wurden in einen 100-cm³-Messkolben gebracht und mit normaler Salzsäure versetzt. Der Kolben wurde dann während 30 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt und während der ersten 10 Minuten wiederholt geschüttelt. Nach dem Abkühlen der Lösung im kalten Wasserbad wurde mit Natronlauge neutralisiert und mit Wasser zur 100-cm³-Marke aufgefüllt. In der invertierten Lösung wurde die Zuckerbestimmung durch Kochen mit *Fehling*'scher Lösung und Wiegen des entstandenen Cuprooxydes nach den Angaben des Schweizerischen Lebensmittelbuches (4. Aufl. [1937] Seite 166) vorgenommen.

4. Inversion der Saccharose in Zuckerlösungen nach Zusatz verschiedener Mengen normaler Salzsäure

Die Gesamtzuckerkonzentration in den für unsere Untersuchungen verwendeten Zuckerlösungen aus Futterrüben, Zuckerrüben, Karotten und Melasse lag vor dem Zusatz der Salzsäure zwischen 0,5 und 4,0 %; die Dauer der Erwärmung (30 Minuten) sowie die Temperatur (Einstellen ins siedende Wasserbad) der Zuckerlösungen während der Inversion waren reproduzierbar und wurden stets

konstant gehalten. Da wir uns über den unter diesen Bedingungen für die vollständige Inversion der Saccharose erforderlichen Säurezusatz orientieren wollten, wurde die Analyse in einigen Serien von je 50 cm³ Zuckerlösung nach Zugabe verschiedener Mengen normaler Salzsäure durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Figur 1 graphisch dargestellt.



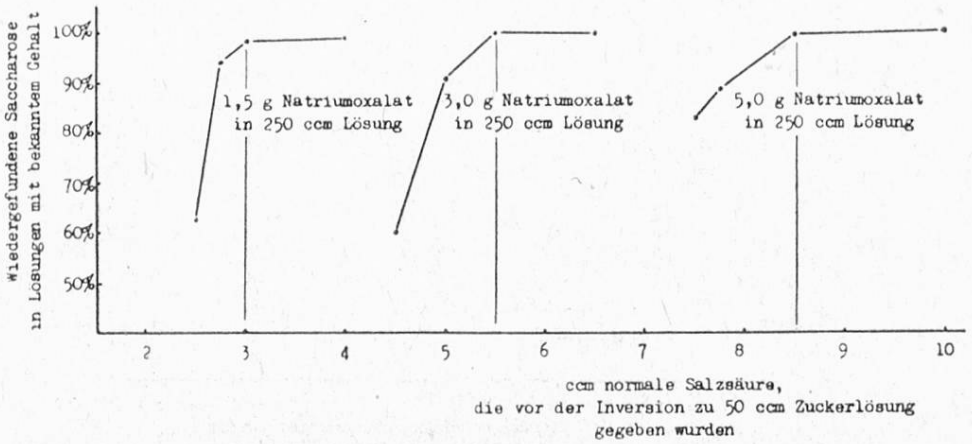
Figur 1

Einfluss des Zusatzes verschiedener Mengen von normaler Salzsäure zu den zu invertierenden Zuckerlösungen auf die Ermittlung des Gehaltes an Gesamtzucker in Zuckerrüben, Halbzuckerrüben, Karotten und Melasse.

In dieser Darstellung fällt zunächst der Verlauf der Kurven auf, der demjenigen von Pufferkurven entspricht; mit zunehmendem Säurezusatz stieg der ermittelte Gesamtzuckergehalt zunächst allmählich und dann sehr rasch an und blieb nach Erreichen des Maximums bei den verwendeten Säuremengen konstant. Der ermittelte Gesamtzuckergehalt kann demnach u.U. schon bei kleinen Differenzen des Säurezusatzes grosse Unterschiede aufweisen; im einen Fall betrug der ermittelte Gesamtzuckergehalt bei Zusatz von 3 cm³ normaler Salzsäure zu 50 cm³ der zu invertierenden Lösung 12 %, während er bei Verwendung von 4 cm³ normaler Salzsäure nahezu 60 % der Trockensubstanz der untersuchten Zuckerrüben ausmachte.

Augenfällig ist weiterhin, dass die maximale Inversion je nach dem verwendeten Ausgangsmaterial nach Zusatz ganz verschiedener Salzsäuremengen zu 50 cm³ Zuckerlösung erreicht wurde; die dazu benötigte minimale Salzsäure-

menge lag bei den vorliegenden Analysen zwischen 4 cm³ und 11 cm³ normaler Salzsäure. Dieser Umstand ist bekanntlich auf die puffernde Wirkung der in den Lösungen in verschiedener Menge enthaltenen Mineralstoffe und insbesondere der Salze organischer Säuren zurückzuführen. Im vorliegenden Fall musste vor allem angenommen werden, dass das Natriumoxalat, das wir nach der Klärung der Zuckerlösungen zur Ausfällung des überschüssigen Bleis im Überschuss zugaben, an dieser Erscheinung wesentlich mitbeteiligt ist. Dass diese Vermutung berechtigt war, geht aus einem kleinen orientierenden Versuch hervor, bei dem in je 250 cm³ einer wässerigen Lösung reiner Saccharose mit bekanntem Gehalt 1,5 g, 3,0 g bzw. 5,0 g Natriumoxalat enthalten waren.



Figur 2

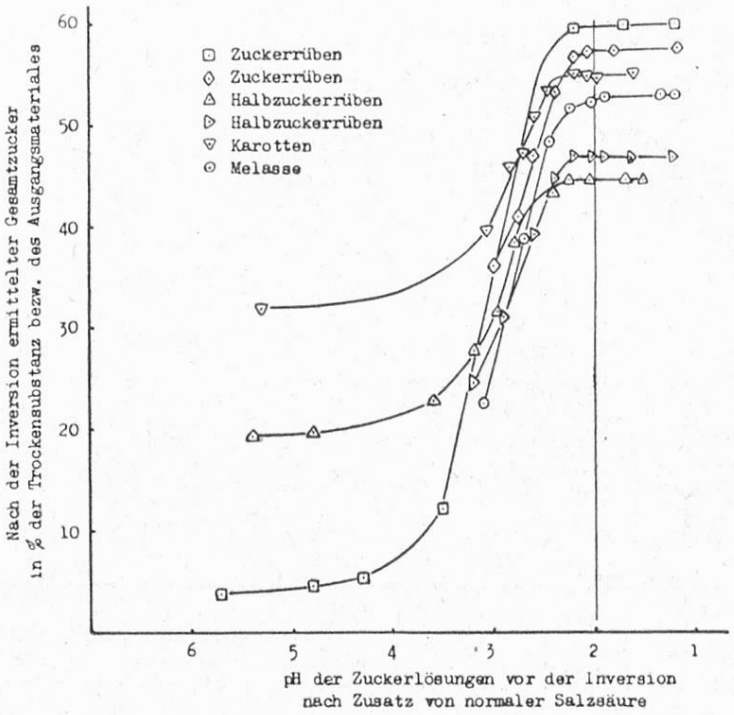
Beziehung zwischen dem Zusatz verschiedener Mengen von Natriumoxalat zu Saccharoselösungen und den zur richtigen Ermittlung des Zuckergehaltes für die Inversion notwendigen Mengen an normaler Salzsäure.

Wir stellten, wie aus Figur 2 hervorgeht, fest, dass zur vollständigen Inversion bzw. Ermittlung der in je 50 cm³ dieser Lösungen enthaltenen Saccharose sehr verschiedene Säuremengen, nämlich mindestens 3,0 bzw. 5,5 bzw. 8,5 cm³ normaler Salzsäure notwendig waren.

5. Inversion der Saccharose bei verschiedenem pH der Zuckerlösungen

Es lag uns nun daran, eine Möglichkeit zu finden, um die zur vollständigen Inversion der in unseren Zuckerlösungen enthaltenen Saccharose notwendige Säuremenge im voraus bestimmen zu können. Wir haben zu diesem Zwecke bei der Durchführung der oben erwähnten Untersuchungen nicht nur den vor der Inversion vorgenommenen Zusatz an normaler Salzsäure zu 50 cm³ unserer Zuckerlösungen aus Rüben und Rübenprodukten bestimmt, sondern vielmehr auch jedesmal an aliquoten Teilen auf elektrometrischem Wege mit der Chinhydronelektrode festgestellt, welcher pH-Wert sich nach Zugabe der jeweiligen

Säuremenge in den Lösungen einstellte. Dieses Vorgehen erlaubte uns nun, zu prüfen, ob eine Abhängigkeit der maximalen Inversion der Saccharose von der Wasserstoffionenkonzentration bzw. vom pH der Zuckerlösungen nach erfolgtem Säurezusatz bestehe.



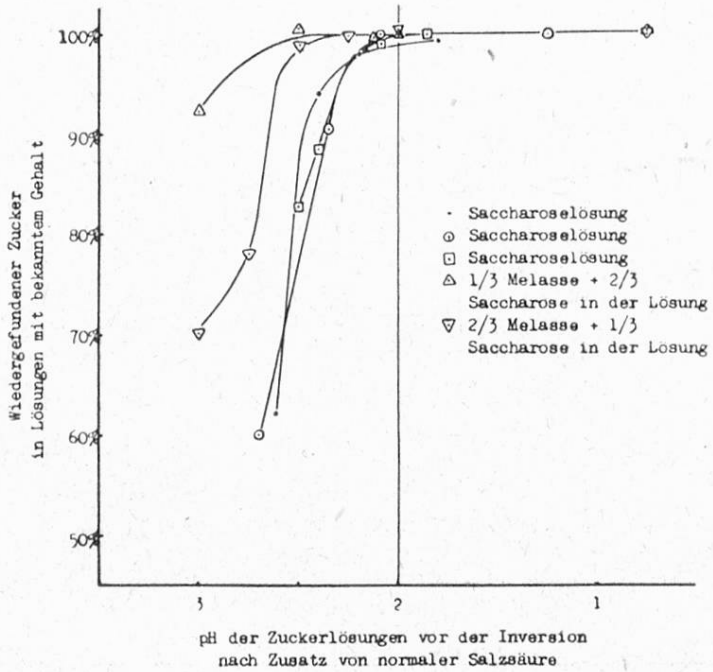
Figur 3

Einfluss des pH-Wertes der zu invertierenden Zuckerlösungen auf die Ermittlung des Gehaltes an Gesamtzucker in Zuckerrüben, Halbzuckerrüben, Karotten und Melasse.

Die Ergebnisse, die aus diesen Untersuchungen hervorgingen, sind in Figur 3 eingetragen worden. Die eingezeichneten Punkte entsprechen denjenigen, die auch in Figur 1 enthalten sind, nur wurden auf der Abszisse des Koordinatensystems nicht mehr die cm^3 normaler Salzsäure, die jeweils vor der Inversion zu 50 cm^3 Zuckerlösung gegeben wurden, sondern der nach der jeweiligen Säurezugabe gemessene pH-Wert der Lösung aufgetragen.

Verglichen mit Figur 1 liegen in dieser Darstellung die einzelnen Kurven in ihrem stark ansteigenden Teil nahe beisammen; besonders auffallend ist namentlich die Tatsache, dass die maximalen Gesamtzuckergehalte aller verwendeten Ausgangsmaterialien dann gefunden wurden, wenn die Lösungen vor der Inversion nach Zusatz der Salzsäure ein pH von 2,2 oder weniger aufwiesen. In grossen Zügen kann demnach auf Grund dieser Ergebnisse ausgesagt werden, dass die Inversion der Saccharose in unseren Lösungen bei einem pH, das zwischen 1 und 2 lag, zur Bestimmung des höchstmöglichen Gesamtzuckergehaltes führte.

Es war nun naheliegend, nachzuprüfen, ob die dargelegten Verhältnisse auch bei Verwendung reiner Saccharoselösungen bekannten Gehaltes Gültigkeit haben und ob bei Einstellung dieser Lösungen vor der Inversion auf einen zwischen 1 und 2 liegenden pH-Wert eine zuverlässige und vollständige Bestimmung und Erfassung der gesamten Saccharose möglich ist. Ausser an reinen Saccharoselösungen führten wir unsere Analysen noch an zwei Lösungen, in denen neben der reinen Saccharose auch verschiedene Anteile an bereits untersuchter Melasse enthalten waren, durch.



Figur 4

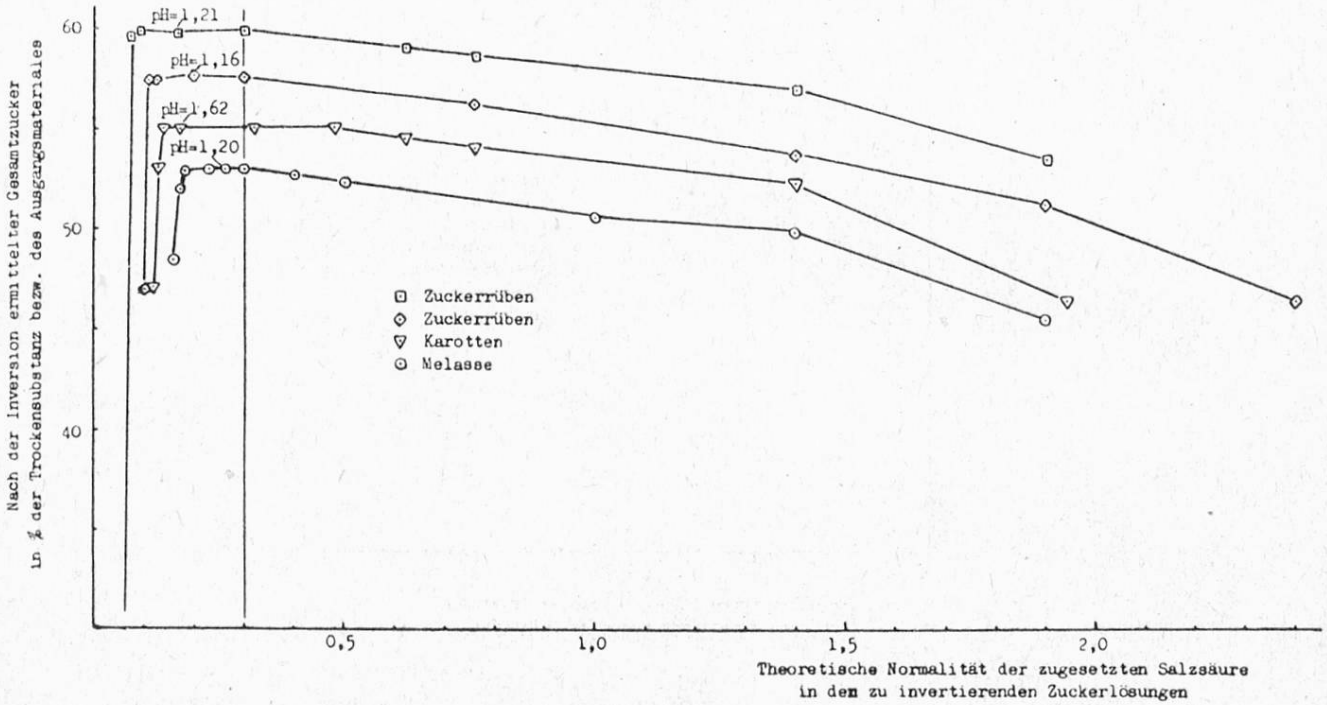
Beziehung zwischen dem pH-Wert von Lösungen mit bekanntem Zuckergehalt vor der Inversion nach Zusatz von normaler Salzsäure und dem durch die Analyse wiedergefundenen Zucker.

Wie aus Figur 4 hervorgeht, war der Kurvenverlauf bei der Untersuchung dieser Lösungen demjenigen, den wir an Zuckerlösungen aus verschiedenen Rüben und reiner Melasse ermittelt hatten, ähnlich; zudem wurde bei einem pH der Lösungen, das vor der Inversion durch den Säurezusatz zwischen 1 und 2 eingestellt worden war, tatsächlich die gesamte in den Lösungen vorhandene Saccharose invertiert und ermittelt.

Unsere Feststellungen bestätigen grundsätzlich die Ergebnisse der Untersuchungen von *Freeman* [8]), aus denen u.a. hervorgeht, dass die optimale Acidität für die Inversion von Rohrzucker bei der gewerblichen Herstellung von Invertzuckersirup im pH-Bereich von 2,0 bis 2,6, bzw. von 1,65 bis 1,75 liegt, je nachdem die Lösungen zum Sieden oder aber nur auf 80 bis 90° C erhitzt werden.

6. *Inversion der Saccharose nach starker Ansäuerung der Zuckerlösungen*

Es blieb nun noch festzustellen, ob die Saccharosebestimmung auch bei noch stärkerer Ansäuerung der Lösungen zuverlässig durchgeführt werden kann. Da wir dabei ausserhalb des pH-Bereiches gerieten, setzten wir bei diesen Untersuchungen die an Rüben und Melasse ermittelten Gesamtzuckergehalte in Beziehung zu der theoretischen Normalität der Salzsäure in den zu invertierenden Lösungen und kamen zu den Ergebnissen, die in Figur 5 graphisch dargestellt sind.



Figur 5

Beziehung zwischen der theoretischen Normalität der Salzsäure in den zu invertierenden Zuckerlösungen und den nach der Inversion ermittelten Gehalten an Gesamtzucker in Zuckerrüben, Karotten und Melasse.

Auf der linken Seite der Darstellung sind die aufsteigenden Kurven zu sehen, die in den obigen Darlegungen besprochen wurden; zur Orientierung wurden die tiefsten gemessenen pH-Werte bei den entsprechenden Punkten angeführt. Die ermittelten maximalen Gehaltszahlen an Gesamtzucker blieben je nach der Pufferung der zu invertierenden Lösungen bis zu einer theoretischen Normalität der Salzsäure von 0,3 bis 0,5 konstant und sanken dann allmählich ab. Diese Feststellung war nicht überraschend, da *von Fellenberg*[9]) schon früher festgestellt hatte, dass bei der Durchführung der Inversion von Rohrzucker in einer Lösung, in der die zur Hydrolyse zugegebene Salzsäure 1-normal ist («starke Inversion»), die reduzierenden Zucker teilweise zerstört werden; bei der quantitativen Bestimmung ermittelte er unter diesen Verhältnissen und 45 Minuten dauerndem

Erhitzen der Lösung im siedenden Wasserbad nur noch 83,8 % des zu erwartenden Invert- bzw. Rohrzuckers. Da unsere Zuckerlösungen wohl stärker gepuffert waren und nicht so lange erhitzt wurden wie diejenigen *von Fellenbergs*, betrug der bei einer theoretischen Normalität der Salzsäure von 1 noch bestimmte Gesamtzuckergehalt rund 95 bis 97 % der unter optimalen Bedingungen ermittelten Werte.

7. *Zusammenfassung und Schlussfolgerung*

In einigen systematischen Untersuchungen an Zuckerlösungen, die aus Zuckerrüben, Futterrüben, Karotten und Melasse gewonnen wurden, sowie an wässerigen Lösungen von reinem Rohrzucker wurde die bekannte Beobachtung bestätigt, dass zur vollständigen Inversion der Saccharose, je nach dem Pufferungsvermögen der zu untersuchenden Lösung, Zusätze von sehr verschiedenen Säuremengen bei im übrigen konstant gehaltenen Bedingungen erforderlich sind.

Wir konnten anderseits aber auch feststellen, dass eine einwandfreie Saccharosebestimmung durch Inversion mittels Säurezusatz unter den von uns gewählten Bedingungen (Erwärmen der Lösungen im siedenden Wasserbad während 30 Minuten) durch Einhaltung einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration in der jeweils zu invertierenden Zuckerlösung möglich ist; die erforderliche Wasserstoffionenkonzentration liegt im Bereich von pH = 1 bis 2 und ist demnach leicht einzustellen. Weist die zu invertierende Lösung einen höheren pH-Wert auf, so wird die Saccharose nur unvollständig hydrolysiert; liegt die Acidität der Lösung im pH-Bereich unter 1, so werden offenbar die aus der Saccharose entstehenden reduzierenden Zucker zum Teil zerstört.

Diese Feststellungen lassen den Schluss zu, dass die in Arbeitsvorschriften gemachten Angaben der für die Inversion von Saccharose notwendigen Säuremenge für die Durchführung einwandfreier Analysen zu wenig Sicherheit bieten, da sie der Pufferung der zu untersuchenden Zuckerlösungen im einzelnen Fall nicht zuverlässig Rechnung tragen können. Ein Hinweis darauf, dass für die vollständige Inversion der Saccharose die Acidität der Zuckerlösungen unter Berücksichtigung der übrigen angeführten Untersuchungsbedingungen durch Zusatz von Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 bis 2 einzustellen sei, wäre allgemein gültig und dürfte daher zweckmässiger sein.

Literatur

[1]) *B. Brukner*, Handbuch für die Betriebskontrolle der Zuckerfabriken, S. 21 und 57. Hannover 1948.

[2]) Handbuch der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsmethodik (Methodenbuch). 3. Band: Die Untersuchung von Futtermitteln, S. 25. Berlin 1941.

[3]) Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists; 5th edition. S. 359, 380, 494, 495, 519. Washington D.C. 1940.

[4]) Schweizerisches Lebensmittelbuch, 4. Auflage. S. 57, 148, 157, 166, 168, 175, 179, 246, 291, 305, 309. Bern 1937.

[5]) *R. Strohecker*, Methoden der Lebensmittelchemie, S. 53. Berlin 1941.

[6]) *A. L. Winton* and *K. B. Winton*, The Analysis of Foods, S. 609 ff. New York and London 1945.

[7]) *K. Zablinky*, Zucker und zuckerhaltige Produkte, in Chemiker Taschenbuch, 60. Auflage, II. Teil, S. 621. Berlin 1937.

[8]) *Theo R. Freeman*, Journal of Dairy Science **29**, 101 (1946).

[9]) *Th. von Fellenberg*, Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene **11**, 129 (1920).

Nachtrag

Wie uns Herr *A. C. Andersen*, Vorstand der Chemischen Abteilung des Landwirtschaftlichen Versuchslaboratoriums in Kopenhagen, nachträglich in freundlicher Weise mitteilte, wird in Dänemark der Pufferwirkung von zu invertierenden Zuckerlösungen bei der Ansäuerung in der Art Rechnung getragen, dass zunächst so viel Salzsäure hinzugegeben wird, bis die betreffende Lösung auf Kongorotpapier (Umschlagsgebiet von pH 3,0 bis 5,2) «eben sauer reagiert»; erst dann werden 30 cm^3 0,1normaler Salzsäure je 100 cm^3 dieser angesäuerten Lösung hinzugefügt und die Inversion durch Einstellen ins kochende Wasserbad während 30 Minuten vorgenommen.

Dieses Vorgehen weist eine wesentlich grössere Sicherheit bei der Bestimmung der Saccharose in saurer Lösung auf, als dies bei den meisten üblichen Verfahren der Fall ist. Auf Grund unserer obigen Untersuchungen und seither vorgenommener Versuche wird nach dieser Arbeitsvorschrift bei der Zuckerbestimmung in Lösungen mit verschiedener Pufferwirkung nach beendetem Ansäuern ein pH von 1,75 bis 3,10 erreicht, so dass die Bedingungen für eine vollständige Inversion der Saccharose nicht immer gesichert erscheinen. Wir möchten daher in Anlehnung an das grundsätzlich richtige dänische Vorgehen einem Indikator den Vorzug geben, bei dessen Farbumschlag ein pH-Wert der Lösung gemessen wird, der unterhalb 2 liegt; nach Erreichen dieses Umschlagspunktes beim Ansäuern der Lösung wäre dann kein weiterer Säurezusatz mehr nötig.

Nach durchgeführten orientierenden Versuchen scheint sich Metanilgelb (Umschlagsgebiet von pH 1,2 bis 2,3) für diesen Zweck zu eignen. Der Umschlag von gelb nach rot ist scharf; setzt man soviel Säure zu einem aliquoten Teil der zu invertierenden, mit einigen Tropfen wässeriger Metanilgelblösung versetzter Zuckerlösung zu, dass bei Zugabe eines weiteren Tropfens normaler Salzsäure keine Änderung der roten Farbe mehr festgestellt werden kann, so weisen wasserklare Lösungen ein pH von 1,4 bis 1,5 und solche mit gelblicher Eigenfarbe ein pH von 1,6 bis 1,7 auf.

Als letzter folgt Dr. *H. Rentschler*, Wädenswil, mit seinem Referat:

Schweflige Säure in Süssmosten und Traubensäften

In meinem Referat, betitelt «Schweflige Säure in Süssmosten und Traubensäften», möchte ich einleitend die für die Bereitung von alkoholfreien Obst- und Traubensäften in der Schweiz gebräuchlichen Verfahren schildern und anschliessend daran auf die Konservierung solcher Säfte mit schwefliger Säure näher eintreten; zum Schlusse komme ich noch kurz auf die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in unvergorenen Getränken zu sprechen.

Für die Haltbarmachung von alkoholfreien Obst- und Traubensäften stehen uns in der Schweiz heute folgende Verfahren zur Verfügung:

A. Für dauernde Konservierung:

1. Pasteurisation (Erhitzen auf 65—75° C).
2. Entkeimungsfiltration (Entfernung aller Mikroorganismen durch Feinfiltration).

B. Nur für vorübergehende Konservierung zu Lagerungszwecken:

1. Lagerung unter Kohlensäuredruck (7 atü bei 15° C oder 2—3 atü bei 0—2° C).
2. Stummbrand (mutage) mit schwefliger Säure (Zusatz von 300—1200 mg/l).

Von den genannten Verfahren eignen sich nur die beiden ersten für die dauernde Konservierung von Getränken. Die Verfahren 3 und 4 dagegen dienen lediglich der vorübergehenden Konservierung zu Lagerungszwecken. Solchermassen konservierte Säfte müssen vor dem Abfüllen auf Flaschen von CO_2 bzw. SO_2 befreit und nach einem der unter A. aufgeführten Verfahren nachbehandelt werden.

Von den geschilderten vier Konservierungsverfahren haben sich die ersten drei in der Schweiz im Verlaufe der letzten Jahrzehnte gut eingeführt. Demgegenüber konnte das Verfahren der Konservierung mit schwefliger Säure in unserem Lande glücklicherweise nie recht Fuss fassen. Da es nun aber im Zusammenhang mit einem von französischer Seite empfohlenen «Entschwefelungsverfahren» in jüngster Zeit auch in der Schweiz von sich reden macht, möchte ich auch auf dieses Verfahren näher eintreten.

Warum wird überhaupt schweflige Säure, ein so intensiv wirkendes Reduktionsmittel und Gift, bei der Herstellung unvergorener Obst- und Traubensäfte angewendet ? Durch Behandlung von Säften ab Presse mit kleinen Mengen SO_2 erreicht man die Lähmung oder sogar Abtötung der unerwünschten Mikroorganismen und damit die Verzögerung der Gärung während mehrerer Stunden, d.h. bis zum Zeitpunkt der Pasteurisation, Entkeimungsfiltration oder Kohlensäure-Einlagerung. Gleichzeitig wird durch den Entzug des Sauerstoffs — letz-

terer wird bei der Oxydation von SO_2 zu SO_3 verbraucht — bewirkt, dass oxydative Veränderungen vorübergehend unterbunden werden. Die anzuwendenden Mengen schwefliger Säure betragen für die Erreichung dieser Ziele 30—80 mg/l. Solche kleine Mengen verringern sich durch Oxydation relativ rasch, so dass sie degustativ kaum je wahrgenommen werden können. — Anders bei dem Verfahren des Stummbrennens. Hier wird zum Zwecke einer möglichst lange dauernden Konservierung eine grosse Menge schwefliger Säure (300—1200 mg/l!) dem Getränk zugesetzt. Die Pasteurisation oder Entkeimungsfiltration so behandelter Säfte kann damit vorerst umgangen werden. Wird schweflige Säure in so grosser Menge angewendet, so verringert sich ihr Gehalt auch bei langer Lagerung nicht von selbst so weitgehend, dass Gärung eintreten könnte.

Alkoholfreie Säfte, welche nach dem letztgenannten Verfahren des Stummbrennens konserviert wurden, sind in diesem Zustande nicht konsumfähig, entsprechen den lebensmittelpolizeilichen Vorschriften nicht und dürfen somit nicht in Verkehr gebracht werden. Sie müssen vor dem Konsum vom Übermass an schwefliger Säure befreit werden. Die Verminderung des SO_2-Gehaltes kann entweder durch weitgehenden Verschnitt mit Säften, welche nach einem anderen Verfahren konserviert wurden oder durch Entzug der schwefligen Säure mittels geeigneter Apparate erfolgen. Dagegen ist die Verringerung des SO_2-Gehaltes mit chemischen Mitteln, z.B. mit H_2O_2, untersagt.

In Frankreich wurde nun vor einiger Zeit ein Verfahren entwickelt, welches sich des Stummbrennens der Traubensäfte bedient. Die Traubenmoste werden ab Presse mit bis zu 1200 mg/l SO_2 behandelt und so gelagert. Vor dem Abfüllen der überschwefelten Traubensäfte auf Flaschen werden sie in einer Vacuum-Verdampfungsanlage von der schwefligen Säure befreit und die entschwefelten Säfte in bekannter Weise pasteurisiert. Damit leichtflüchtige Bestandteile dem Getränk nicht entzogen werden, ist ein Rückflusskühler angebracht, der bewirken soll, dass solche Stoffe wieder kondensiert werden. —

Es ist verständlich, dass dieses Verfahren gegenüber den in der Schweiz gebräuchlichen in finanzieller Beziehung sehr vorteilhaft erscheinen muss. Die Lagerung der alkoholfreien Säfte in kostspieligen Drucktanks oder die Entkeimungsfiltration können umgangen werden, und es gelingt, auch grosse Ernten auf denkbar einfache Weise innert kurzer Zeit unter Dach zu bringen und so der alkoholfreien Verwertung zuzuführen.

Der Konsum an Traubensäften ist im verflossenen Jahr in der Schweiz stark angestiegen, so dass einzelne Firmen daran denken müssen, ihre Lagerfassungen zu erweitern. Es ist verständlich, dass sie dabei, unter Berücksichtigung der finanziellen Vorteile, auch das Verfahren des Stummbrennens und der anschliessenden Entschwefelung in Betracht ziehen. Bevor ich nun meine Stellungnahme zu dem neuen Verfahren formuliere, möchte ich einige Angaben über die analytisch erfassbaren Veränderungen der mit SO_2 stummgebrannten Getränke vorlegen. Die Analysenzahlen wurden an der Eidg. Versuchsanstalt in Lausanne ermittelt.

Tabelle 1

Analyse des Traubensaftes A

	Nicht mit SO_2 behandelter Vergleichssaft	Mit SO_2 stummgebrannter Saft *vor* der Vertreibung der SO_2	Von SO_2 befreiter Traubensaft
Schweflige Säure			
a) freie	6 mg/l	720 mg/l	6 mg/l
b) gesamte	20 mg/l	1180 mg/l	40 mg/l
Asche	1,93 g/l		2,58 g/l
Aschenalkalinität (in cm^3 n-Lauge pro l)	28,0		25,0 21,0
Sulfate	0,33 g/l		0,97 g/l

Tabelle 2

Analyse des Traubensaftes B

	Nicht mit SO_2 behandelter Vergleichssaft	Mit SO_2 stummgebrannter Saft *vor* der Vertreibung der SO_2	Von SO_2 befreiter Traubensaft
Schweflige Säure			
a) freie		680 mg/l	4 mg/l
b) gesamte		1160 mg/l	36 mg/l
Asche	2,04 g/l		2,62 g/l
Aschenalkalinität (in cm^3 n-Lauge pro l)	29,0		22,0
Sulfate	0,18 g/l	0,86 g/l	0,89 g/l

Den beiden Tabellen kann entnommen werden, dass zum Zwecke des Stummbrennens nicht weniger als 1160 bzw. 1180 mg/l schweflige Säure zugesetzt wurden und dass es durch die Entschwefelung tatsächlich gelang, die SO_2 fast vollständig zu eliminieren. Des weitern geht aus den Analysen hervor, dass eine wesentliche *Erhöhung des Aschengehaltes* eingetreten ist, eine Veränderung, welche natürlich auch durch die Entschwefelung nicht mehr rückgängig gemacht werden kann. Die *Aschenalkalinität* hat eine deutliche *Verringerung* erfahren, was vom ernährungsphysiologischen Gesichtspunkt aus als Nachteil zu werten ist. Der *Sulfatgehalt* hat, wie schon aus dem Aschengehalt ersichtlich ist, eine *enorme Erhöhung* erfahren, indem grosse Mengen SO_2 zu SO_3 oxydiert worden sind.

Die degustative Beurteilung von Traubensäften, welche nach dem Stummbrand- und Entschwefelungsverfahren bereitet worden sind, soll ergeben haben, dass unter Umständen tatsächlich Getränke erhalten werden können, welche einen Vergleich mit den nach den bei uns üblichen Verfahren hergestellten Säften aushalten. Immerhin sind uns bis heute objektive Degustationsbefunde in dieser Angelegenheit nicht bekannt.

Auf Grund der Tatsache, dass es sich bei dem besprochenen Verfahren darum handelt, SO_2, d.h. ein bekanntes und sehr intensiv wirkendes Konservierungsmittel, Getränken zuzusetzen und es nach längerer Zeit, vielleicht erst nach vielen Monaten, wieder zu entfernen, bin ich der Ansicht, dass ein auf diese Weise bereitetes alkoholfreies Getränk unter keinen Umständen die Bezeichnung «naturrein» verdient. Auch die angeführten Analysen, welche eine deutliche Veränderung der Gehalte an Extraktstoffen verraten, schliessen meines Erachtens das Prädikat «naturrein» aus. Im übrigen ist darauf hinzuweisen, dass die physiologische Bedeutung kleiner Unterschiede in der analytischen Zusammensetzung von Getränken noch viel zu wenig bekannt ist, als dass solche Getränke natürlichen, d.h. nicht mit SO_2 konservierten Getränken gleichzustellen sind. — Von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist auch, dass wir nur durch die bestmögliche Hochhaltung der Qualität den Absatz unserer einheimischen Obst- und Traubensäfte auch in Zukunft zu sichern vermögen. Qualitätsprodukte können aber m.E. nach dem besprochenen Verfahren nicht bereitet werden, so dass letzteres auch aus diesem Grunde nicht empfohlen werden kann.

Zum Schlusse möchte ich noch auf die analytische Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in alkoholfreien Obst- und Traubensäften zu sprechen kommen. Die bisher allgemein angewendete Methode der direkten Jodtitration — nach erfolgter Spaltung der gebundenen schwefligen Säure mittels Natronlauge — ist für diese Bestimmung wenig geeignet. Auch bei Obst- und Traubensäften, bei deren Bereitung keinerlei schweflige Säure verwendet wurde, finden sich nämlich bei der Bestimmung der schwefligen Säure durch direkte Jodtitration Gehalte bis zu 30 und mehr mg/l. Diese Tatsache wird besonders dort unangenehm empfunden, wo Hersteller alkoholfreier Traubensäfte sich bemühen, ohne SO_2 zu arbeiten und dann von den Untersuchungslaboratorien Analysenresultate erhalten, welche zu den Tatsachen in Widerspruch stehen.

v. Fellenberg [1]) empfiehlt deshalb, für alkoholfreie Obst- und Traubensäfte stets das Verfahren der Destillation, wie es im Schweiz. Lebensmittelbuch für die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in Süssweinen empfohlen wird, anzuwenden. Er hat das Verfahren noch dadurch verfeinert, dass er im Destillat die Bariumsulfatprobe ausführt und die auftretende Trübung mit jenen Trübungen vergleicht, welche bei Verwendung bekannter Sulfatmengen erhalten werden. Es gelingt so, schon sehr kleine SO_2-Mengen von weniger als 0,5 mg/l einwandfrei zu identifizieren. Auch im getränkechemischen Laboratorium der Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil haben wir die Erfahrung gemacht, dass die gesamte schweflige

Säure in alkoholfreien Getränken ausschliesslich nach dem Verfahren der Destillation bestimmt werden sollte, damit wirklichkeitsnahe Werte erhalten werden. So haben wir unserseits verschiedene alkoholfreie Obst- und Traubensäfte *ohne Verwendung von schwefliger Säure* bereitet und die SO_2-Gehalte nach den verschiedenen Verfahren ermittelt. Die folgende Zusammenstellung gibt über die erhaltenen Werte Auskunft.

Tabelle 3

Sorte	Direkte Jodtitration nach erfolgter Verseifung mg/l	Bestimmung nach Destillationsverfahren mg/l	Destilllationsverfahren; anschliessend Bestimmung als $BaSO_4$ mg/l
Reinhölzler	10	1,9	0,5
Gelbmöstler	11	1,8	0,5
Hasenbirne	7	1,0	0,8
Markgräfler	21	0,8	0,5
Blauacker	9	0,9	0,8
Riesling x Sylvaner	26	1,0	0,7
Riparia Gamay Nr. 595	14	0,8	0,5

Zusammenfassend möchte ich betonen, dass das Verfahren des Stummbrennens von Obst- und Traubensäften und das anschliessende Entschwefeln den in der Schweiz gebräuchlichen bekannten und gut eingeführten Verfahren nicht als ebenbürtig zur Seite gestellt werden sollte. In Herbsten, in welchen grosse Obst- und Traubenmengen einer alkoholfreien Verwertung zugeführt werden sollen, ohne dass unsere bewährten Verfahren dafür ausreichen, kann das Verfahren unter Umständen gute Dienste leisten. Es muss jedoch verlangt werden, dass so bereitete Süssmoste und alkoholfreie Traubensäfte entsprechend deklariert werden. Auch darf, in Übereinstimmung mit Art. 17 der Verordnung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen, das Prädikat «naturrein» für solche Säfte auf keinen Fall Verwendung finden. Aber auch ähnliche Bezeichnungen wie «echt» usw. sind meines Erachtens eine Täuschung des Konsumenten und daher abzulehnen. — Für die Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in alkoholfreien Getränken ist nur das Verfahren der Destillation im Kohlensäurestrom heranzuziehen.

Literatur

[1]) *Th. von Fellenberg*, Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene 1950, Bd. 41, S. 385.

In der Diskussion betont Dr. *F. Kutter* mit Überzeugung, dass Eingriffe wie SO_2-Zugabe mit der Bezeichnung «naturrein» nicht vereinbar seien. Zahlreiche Zuhörer mögen ihm zweifellos beigepflichtet haben.

Mais le temps était trop avancé pour permettre de trop longs commentaires et déjà des effluves de vin du Mandement et de Beaujolais, des visions de paysages grandioses, des odeurs subtiles de cuisine française enveloppaient notre collègue *Terrier* affairé autour de ses cars et se communiquaient à notre assemblée irrésistiblement. Le temps s'était rasséréné. Il ne faisait certes pas chaud, mais le soleil des Genevois dispersait ses rayons par une large lucarne. Notre dernier regard sur St-Pierre prenait la signification d'une prière à ce saint dans l'ensemble bien disposé envers les chimistes, conviction basée sur l'expérience. Et le Soleil dura. Malgré la fraîcheur de la brise qui s'engouffrait par le toit trop largement ouvert des cars, il était partout: sur ces routes qui vont vers le Midi, sur ces monts saupoudrés de neige fraîche, sur les visages, dans les cœurs. Il luisait même au fond des yeux des douaniers, surtout à la vue de la plaquette de police périmée et usée par les temps de notre collègue *Terrier*. Un sésame ouvre-toi des postes de douane, cette plaquette en forme d'un petit soleil étiré. Mais si la plaquette était étirée, l'atmosphère elle, était éthérée (pas de percolateur). Dans les méandres de la route qui surplombe Cruseilles on humait à pleines narines la résine du pin et le parfum un peu mûr de la fleur de septembre. En jetant un regard sur le Lac d'Annecy, on pensait en silence à ce bon pain français qui rassasierait nos estomacs impatients. Une heure et demie! Ciel, combien ce Genevois est grand! Et çà monte encore! Ciel, qu'il est haut! Treize Arbres (sans compter les autres). Puis le Restaurant du Téléférique. Nous fîmes bonne chère. Et quand le Mont Blanc découvrit enfin sa chaîne des nuages que depuis le matin il tenait enchaînés, un panorama sans son pair s'ouvrit aux yeux de tous. Ciel, combien ce Genevois est beau! Après notre agape, rien d'étonnant, au fond, que des sommets fussent pris pour des autres . . . D'ailleurs, nos Genevois ne poussent-ils pas la confusion jusqu'à avoir leur montagne nationale sur le sol de la doulce France ? Et comme ils ont raison!

Notre Professeur *Högl* trancha notre société en deux. Les audacieux pour le téléférique, les raisonnables pour le retour en car. Diviser pour régner est une vieille devise, pour régner sur le progrès car enfin cette caissette suspendue à un fil, sur le gouffre, c'est bien le progrès. Puis il clôtura en des termes heureux cette 62e assemblée générale, à la fois aussi riche en impressions scientifiques qu'en alternatives délassantes.

Merci à vous, Collègues genevois. Vous reçûtes peu, vous offrîtes beaucoup. Merci.

Der Aktuar: *A. Jaton*