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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 41 (1950)

Heft: 1-2

Rubrik: Bericht über die 61. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 16. und 17. September 1949 in Basel = Compte-rendu de la 61 Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 16 et 17 septembre 1949 à Bâle

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 13.12.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

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. Preis einzelner Hefte Fr. 2.75
Suisse fr. 15.– par année. Prix des fascicules fr. 2.75

BAND 41 | 1950 | HEFT 1/2

Bericht über die 61. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

am 16. und 17. September 1949 in Basel

Compte-rendu de la 61me Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

les 16 et 17 septembre 1949 à Bâle

Teilnehmer – Participants

A. Gäste — Invités

Regierungsrat P. Zschokke, Basel
M. A. C. Andersen, Kopenhagen
Dr. K. G. Bergner, Stuttgart
Dr. R. Brown, Zürich
M. Gross, Paris
Dr. D. Högger, Zürich

Prof. Dr. W. Kuhn, Basel
M. E. Nitschke, Luxembourg
Dr. P. Müller, Basel
M. Souverain, Paris
Prof. Zaribnicky, Wien

B. Einzelmitglieder — Membres individuels

F. Achermann, Neuchâtel
F. Adam, Luzern
S. Bayard, Sion
M. Betschart, Brunnen
W. Bissegger, Solothurn
M. Bornand, Lausanne
E. Briner, Genève
E. Crasemann, Zürich
J. Deshusses, Genève
K. Escher, Kemptthal
F. Fichter, Basel
H. Forster, Zürich
F. v. Grünigen, Liebefeld-Bern
H. Hadorn, Basel
P. Haller, Bern
W. Hauschild, Zürich
E. Helberg, Zürich
O. Högl, Bern
K. Hüni, Liebefeld-Bern
J. Hux, Zug
E. Iselin, Basel
E. Jaag, Biel
R. Jahn, Bern
S. Janett, Zürich
A. Jaton, Konolfingen
R. Jungkunz, Basel
F. Kägi, Liebefeld-Bern
A. Knapp, Bern
F. Kutter, Zürich
R. de Landerset, Fribourg
F. Leutwyler, Bischofszell
G. Lüscher, Gümligen
E. Matthey, Lausanne
R. Meier, Zürich
G. Meyer, Lenzburg
M. Morgenthaler, Vevey
M. Mottier, Bern
E. Müller, Schaffhausen
R. Müller, Basel
M. Obrecht, Neukirch-Egnach
E. Philippe, Frauenfeld
J. Pritzker, Muttenz
M. Refardt, Basel
W. Ritter, Liebefeld-Bern
J. Ruffy, Bern
H. Schellenberg, Steinebrunn
C. Schenk, Thun
W. Schoch, Liebefeld-Bern
E. Schüpbach, Steffisburg
H. Siegrist, Wädenswil
Ph. Sjöstedt, Neuchâtel
H. Sollberger, Neuchâtel
M. Staub, Zürich
A. Stettbacher, Zürich
H. Sturm, Zürich
J. Terrier, Genève
A. Torricelli, Bern
W. Treadwell, Zürich
G. Vegezzi, Bern
J. Venetz, Sion
H. Vogel, Glarus
H. Walder, Hochdorf
G. Wick, Gümligen
E. Wieser, St.Gallen
K. Wiss, Aarau
O. Wyler, Bern
C. Zäch, Wädenswil
E. Zolliker, Wallisellen
A. Züst, Luzern

C. Kollektivmitglieder — Membres collectifs

Berneralpen Milchgesellschaft, Stalden, P. Haerry
AFICO S.A., Vevey, H. Perrenoud
Bell AG., Basel, H. Wyttenbach
Chocolat Suchard S.A., Neuchâtel, O. Schetty
Ciba AG., Basel, H. Egli, W. Eppenberger
J. R. Geigy AG., Basel, M. Reiff, R. Meyer
Lindt & Sprüngli AG., Kilchberg, Hs. Streuli
Lonza AG., Basel, E. Stilli

1. Sitzung

Freitag, den 16. September 1949, 14.30 Uhr
im grossen Saal des Kaufm. Vereins

Rund 120 Teilnehmer haben sich für die diesjährige Tagung angemeldet, deren gründliche Vorbereitung in den Händen unseres Basler Kollegen Herrn Dr. *R. Müller* lag. Er darf für seine grosse Mühewaltung des Dankes aller Teilnehmer versichert sein.

An Stelle unseres kürzlich verstorbenen Präsidenten, Herrn Dr. *R. Viollier*, übernimmt unser Vizepräsident, Herr Prof. Dr. *O. Högl*, den Vorsitz und eröffnet die Jahresversammlung mit folgenden Worten:

Verehrte Gäste!
Liebe Kollegen!

Es ist mir eine grosse Freude, Sie hier als Delegierte befreundeter Nationen, als Vertreter von Behörden und gleichgesinnten Gesellschaften, als Gäste sowie als tätige Mitglieder willkommen heissen zu dürfen.

Je suis heureux de souhaiter la bienvenue aux délégués de la France et du Grand Duché du Luxembourg:

M.M. les Inspecteurs Principaux *Gross* et *Souverain* et
M. *Nitschke*, ing. chimiste, du Laboratoire de l'Etat du Luxembourg.
Herrn *A. C. Andersen* von der chemischen Abteilung der landwirtschaftlichen Versuchsstation in Kopenhagen war es gleicherweise wiederum möglich, zu uns zu kommen. Wir begrüssen ihn schon fast als einen der Unseren.

Ein besonderes Ereignis ist die Anwesenheit der Herren
Prof. *Zaribnicky*, Delegierter des österreich. Gesundheitsamtes in Wien, und
Dozent Dr. *Bergner* von der chem. Landesuntersuchungsanstalt in Stuttgart.

Nach langen Jahren ist es endlich wieder möglich geworden, eine Delegation auch aus diesen Nachbarländern bei uns zu empfangen. Wir wollen dies als ein besonders günstiges Zeichen für die Zukunft betrachten.

So ehrenvoll es für mich ist, Sie hier begrüssen zu dürfen, so schwermütig stimmt mich die Tatsache, dass derjenige, welcher uns nach Basel einlud, der uns, wie schon so häufig, in herzlicher, freundschaftlicher Art hier am Orte seines Wirkens begrüssen wollte, nicht mehr unter uns weilt.

Herr Dr. *R. Viollier*, unser Präsident, verschied, wie Sie ja schon wissen, am 6. Juni dieses Jahres recht unerwartet. Wie wenn er schon vorausgespürt hätte, dass die Zeit dränge, wollte er die Jahresversammlung, wie in frühern Jahren, auf das Frühjahr vorschieben.

Bereits einige Wochen vor seinem Tode bereitete es ihm grosse Mühe, seine Pflichten voll zu erfüllen. Uns fiel die Müdigkeit des sonst so lebhaften Mannes auf. Die Tagung musste wieder auf den Herbst fixiert werden, und er hat sie nicht mehr erlebt.

Als Vizepräsident hatte ich die Geschäfte zu übernehmen, und ich will versuchen, im Geiste unseres verehrten Präsidenten auch heute zu amten, bis Sie das *neue Präsidium* bestellt haben.

Ich heisse Sie also herzlich willkommen in Basel, der ehrwürdigen Stadt am Rhein, und hoffe, dass Sie zwei schöne Tage, erfüllt von Arbeit und von Pflege der Geselligkeit, verbringen mögen.

Damit erkläre ich die *61. Jahresversammlung* unserer Gesellschaft als eröffnet.

Da zur aufgestellten Tagesordnung keine Abänderungsanträge gestellt werden, kann der Vorsitzende programmgemäss zur Verlesung des Jahresberichtes 1948/49 übergehen.

Jahresbericht 1948/1949

Ich bitte Sie, zu entschuldigen, wenn sich hier Lücken ergeben sollten. Ich übernahm die Geschäfte einige Wochen vor den Sommerferien, und es war mir in Anbetracht meiner sonstigen sehr starken Belastung nicht möglich, jeder Sache aufs genaueste nachzugehen.

Nicht alles steht in den Akten. Vieles muss man einfach wissen, und wenn ich auch häufig mit *Raoul Viollier* verkehrte, so konnte er doch, in Anbetracht des plötzlichen Ablebens, mir nichts offiziell übergeben.

1. Bericht über die 60. Jahresversammlung

Anfang Mai dieses Jahres erhielten Sie in Heft 1/2 unserer «Mitteilungen» den genannten Bericht zugestellt.

Bemerkungen dazu sind uns nicht zugegangen, so dass ich annehmen kann, dass Sie mit der Abfassung desselben einig gehen.

Herr Dr. *Jaag*, unser Aktuar, hat das Protokoll in gewohnt zuverlässiger Weise geführt und die Zusammenstellung der Berichte besorgt. In Ihrer aller Namen möchte ich ihm für seine Mühe unseren besten Dank abstatten.

2. *Mitgliederbewegung*

Eine verhältnismässig ansehnliche Anzahl von Neueintritten kann verbucht werden. — Ich begrüsse folgende Herren als neue Mitglieder in unserer Mitte:

Als Einzelmitglieder

Herr Dr. *André Röthlisberger*, Sanary sur Mer (France),
Herr Prof. Dr. *S. Krauze*, Warschau,
Herr Prof. Dr. *Hans Flück*, Feldmeilen, Nadelstrasse,
Herr Dr. *Anton Stieger*, Chemiker, Winterthur, Postfach 89,
Herr Dr. *Paul Meylan*, chimiste, Martigny-Ville, Les Vorziers,
Herr *Silvio Bayard*, Viège/Vs.

Als Kollektivmitglieder

Eidg. Weinhandelskommission, Geschäftsstelle Zürich, Brandschenkestr. 43,
Fa. *Meyerhans Produkte AG.*, Weinfelden,
Verbandsmolkerei Zürich, Eisengasse 9,
Milchpulverfabrik Sulgen/TG.
Fa. *J. R. Geigy AG.*, Schweizerhalle
Fa. *Alb. Balzer AG.*, Basel

J'ai le grand plaisir de vous donner connaissance du fait, que le comité a pu nommer M. le Dr. *L. Bourgeois*, Chailly s. Lausanne, comme *Membre Libre* de notre Société dès le 1er janvier 1950, étant donné qu'il compte parmi nos membres depuis 35 ans.

Unser Ehrenmitglied Prof. *Fiechter*, Basel, feierte in geistiger und körperlicher Frische im Juli dieses Jahres seinen 80. Geburtstag. Der Vorstand hat ihm herzlich gratuliert.

Der Vorstand hat der Versammlung ein weiteres Anliegen zu unterbreiten:

Nach Art. 2 § 3 d) unserer Statuten kann die Jahresversammlung für hervorragende Verdienste die Ehrenmitgliedschaft verleihen.

Wir halten den Zeitpunkt für gekommen, unsern hochverdienten Alt-Präsidenten, den hervorragenden Forscher und heutige Präsident des schweizerischen Schulrates, Herrn Prof. *Pallmann*, zum Ehrenmitglied zu ernennen.

Mit herzlichem Beifall wird der Vorschlag angenommen.

Wiederum hat der Tod, und diesmal in ganz besonders eindringlicher Art, in unsern Mitgliederbestand gegriffen:

5 unserer ältesten und verdientesten Kameraden, der Präsident, ein Ehrenmitglied und drei Freimitglieder wurden uns entrissen.

Am 21. Dezember 1948 ging Dr. *Gustave Bonifazi* im Alter von 62 Jahren von uns. Obwohl in Odessa (Russland) am 6. August 1885 geboren, hielt *Bonifazi* an dem Heimatorte Mons in Graubünden, das von hoher Wiesenterrasse ins Albulatal blickt, zeitlebens in Treue fest. Hier verbrachte er vielfach seine Ferienzeit und holte sich Frische und Kraft für neue Arbeit. Nach Absolvierung des Kollegiums St. Michel in Fribourg bezog er die Universität Lausanne, die er im Jahre 1909 mit dem Diplom als Chemiker-Analytiker verliess. In jenen Jahren trat gerade das Lebensmittelgesetz in Kraft. Da die Lebensmittelchemie den jungen Chemiker besonders anzog, wandte er sich diesem Zweige der Chemie zu und verbrachte zwei Jahre im kant. chem. Laboratorium der Stadt Basel unter der bewährten Leitung von Prof. *Kreis. 1911* kehrte er in den Kanton Waadt zurück, den er fortan nicht mehr verliess. Als einer der ersten erwarb er sich 1912 das eidg. Diplom als Lebensmittelchemiker, arbeitete hierauf bis 1938 als solcher, hierauf zehn Jahre als Adjunkt des Kantonschemikers in dem genannten Laboratorium. Der Staatsrat des Kantons Waadt ernannte ihn am 2. März 1948 zum Kantonschemiker, welchen Posten er leider nicht einmal ein Jahr bekleiden sollte. *G. Bonifazi* war ein ausgezeichneter Analytiker, der seine Arbeit mit grosser Eleganz und peinlicher Genauigkeit durchführte. Zahlreiche Publikationen legen Zeugnis davon ab, dass er nicht nur die reine Analyse, sondern auch deren wissenschaftliche Auswertung pflegte. Er soll ein Meister der toxikologischen Analyse gewesen sein. Das wichtigste Gebiet seiner Forschung war die Spirituosenanalyse, wo er mehrere neue Methoden zur Anwendung brachte und zur Kenntnis dieser Materie Wesentliches beitrug. In Anerkennung dieser Verdienste wurde ihm im Jahre 1945 die Werdermedaille nebst Werderpreis verliehen.

Bonifazi war Freimitglied unserer Gesellschaft, welcher er im Jahre 1911 beitrat. Als Mensch war er ein ausgezeichneter Kamerad, lebensfroh und, obwohl geistig hochbegabt, sehr bescheiden. Er versuchte nie, sich vorzudrängen oder seine Leistungen in den Vordergrund zu stellen. Kein Wunder, dass sein unerwarteter Tod bei seinen Freunden Bestürzung und grosse Trauer auslöste.

Am 21. Januar 1949, genau einen Monat später, erreichte uns die Trauerbotschaft, dass Dr. *Louis Tschumi,* Alt-Direktor der eidg. agrikulturchem. Versuchsanstalt in Lausanne im Alter von 69 Jahren verschieden sei. 1879 in Moudon geboren, absolvierte er seine Studien an der Universität Lausanne. Nach analytisch-chemischer Tätigkeit an der Universität und an der kant. Weinbaustation trat er 1909 in den Dienst der Eidgenossenschaft, wo er 1927 zum Adjunkten und 1930 als Nachfolger von Herrn *Dusserre* zum Direktor der agrikulturchemischen Anstalt Lausanne-Montagibert ernannt wurde.

L. Tschumi arbeitete wissenschaftlich auf dem Gebiete der Düngung, der Reaktion des Bodens, des Einflusses desselben auf die Vegetation usw. In unserer Gesellschaft betätigte er sich lange Jahre als Vorstandsmitglied und als Referent über den «Conseil de la Chimie Suisse», dessen Mitglied er ebenfalls war. Im Jahre 1947 wurde er Freimitglied. Er amtete als Präsident der waadtländischen Naturforschenden Gesellschaft, wurde zum korrespondierenden Mitglied der «Annales agronomiques», herausgegeben vom französischen Landwirtschaftsministerium, ernannt und vertrat die Schweiz. Agrikulturchemie an zahlreichen internationalen Kongressen.

Tschumi gehörte zu den treuesten Teilnehmern unserer Tagungen, die er durch seine Beredsamkeit und Lebhaftigkeit bereicherte. Wir werden ihn in ehrender Erinnerung behalten.

In den letzten Maitagen dieses Jahres erhielt ich Bericht, dass Freund *Raoul Viollier* ernstlich erkrankt sei. Man glaubte noch, ihn durch eine Operation retten zu können. Wenige Tage später kam dennoch die Nachricht von seinem Tode, was uns zunächst fast unglaubhaft schien, hatte doch mancher von uns noch kurz vorher mit ihm telephonisch oder persönlich verkehrt und ihn scheinbar ganz im Leben stehend empfunden.

Raoul Viollier wurde am 20. März 1885 in Paris geboren. Seine Studien absolvierte er in seiner Vaterstadt Genf, worauf er in jugendlicher Unternehmungslust das Welschland mit dem Tessin vertauschte und 1909 eine Stellung als Lehrer für Chemie und Warenkunde an der Handelsschule in Bellinzona übernahm. Hier hatte er auch einige Jahre als Kantonschemiker ad interim zu amten, da ja in jenen Jahren das eidg. Lebensmittelgesetz in Kraft trat, das jedem Kanton die Pflicht zur Errichtung eines kantonalen Laboratoriums überband. Offenbar fand er sich bald recht gut in der italienischen Sprache zurecht, denn das Tessin wurde ihm zur zweiten Heimat. Er fand dort seine Lebensgefährtin, die fortan in selten schönem Eheverhältnis ihn auf dem Lebensweg begleitete.

1918 nahm Dr. *Viollier* eine Lehrerstelle am Technikum Biel und 2 Jahre später an der höhern Töchterschule in Zürich an. 9 Jahre später wurde er durch den Regierungsrat des Kantons Basel-Stadt als Adjunkt des Kantonschemikers nach Basel gewählt. 1931 trat er die Nachfolge von Prof. *Kreis* an.

Ich kannte *Raoul Viollier* seit mehr als 20 Jahren, seit der Zeit, als er noch in Zürich tätig war. Bis auf die letzte, bittere Nachricht von seinem Tode trübt nichts die Erinnerung. Er hatte eine so liebenswürdige, verständnisvolle Art, stets bereit, dem Mitmenschen zu helfen und ihn zu verstehen, sich für die gute Sache einzusetzen, dass es kaum möglich war, mit ihm uneins zu werden.

Die tiefe menschliche Güte, die *Viollier* kennzeichnete, hinderte ihn nicht, erstaunlich viel zu leisten. Wer den Betrieb eines amtlichen Laboratoriums in einer grösseren Schweizerstadt kennt, weiss, wie zahlreich und heikel heute die Aufgaben eines Amtschemikers sind. Mit grosser Sachkenntnis und feinem Takt

erfüllte Dr. *Viollier* seine Pflichten. Die Berichte über seine Amtstätigkeit geben ein lebhaftes Bild über alle Zweige seiner Arbeit.

Trotz ständig zunehmender administrativer Pflichten war *Viollier* einer der am intensivsten wissenschaftlich tätigen Kollegen, was sicherlich auch mit seiner Tätigkeit als Dozent an der Basler Universität im Zusammenhang steht. Die Publikationen befassen sich mit der Untersuchung von Eikonserven und verschiedenen anderen Gebrauchs- und Verbrauchsgegenständen, sowie, ganz besonders in den Kriegsjahren, mit Fragen des Fettverderbs. Auf diesem Gebiet hat *Viollier* vielfach im Auftrag des eidg. Kriegsernährungsamtes gearbeitet und dem Lande grosse Dienste erwiesen.

Neben seiner Tätigkeit als Kantonschemiker gehörte der Verstorbene zahlreichen Kommissionen an, so der Expertenkommission des Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker, der Lebensmittelbuch-Kommission u.a.

Als sich vor 5 Jahren die Frage der Neuwahl eines Präsidenten unserer Gesellschaft stellte, schien *Viollier* der gegebene Mann zu sein: erfahren in allen einschlägigen Gebieten, mit allen drei Landesteilen und -sprachen innig verbunden, allgemein angesehen und beliebt. Er wehrte zunächst ab, aus Bescheidenheit. Er fürchtete wohl auch, diese zusätzliche Arbeit nicht mehr leisten zu können. Schliesslich sagte er doch zu, zu unser aller Freude. Mit Umsicht und feinem Verständnis, mit der ihm eigenen Pflichttreue leitete er fortan das Schifflein unserer Gesellschaft durch die stürmische Zeit. Niemand unter den Teilnehmern an den Versammlungen wird seine in gleich vollendeter Form in den drei Landessprachen dargebrachten Reden vergessen. Wir freuten uns an seiner eigenen Fröhlichkeit und seinem Temperament. Wenn ihm das Präsidium der Gesellschaft zunächst auch recht viel Mühe verursacht hat, wurde es ihm später sicher zu einer Quelle reinster Freude und Befriedigung. Sein Geist und seine Leistung werden noch lange in unserer Mitte weiterleben.

Mitte Juli dieses Jahres erreichte uns neuerlich eine Trauerbotschaft: Unser Freimitglied *Charles Valencien*, ehemals Kantonschemiker des Kantons Genf, war nach langem, schweren Leiden im Alter von 72 Jahren verschieden.

Geboren 1877 in St.Gervais, Kanton Genf, verbrachte Valencien seine Kindheit und Jugend in der Stadt Genf. 1901 doktorierte er bei Prof. *Kehrmann* und begab sich für die Dauer eines Jahres nach Basel, wo er in der chemischen Fabrik Sandoz tätig war. Schon 1903 finden wir ihn wieder in Genf als Lehrer für Technologie und Warenkunde an der Handelsschule, an der Mädchensekundarschule und an der Haushaltungsschule.

1905 trat er als Assistent in das kant. chem. Laboratorium ein, wo er unter der Leitung von Kantonschemiker Ackermann in die Lebensmitteluntersuchung eingeführt wurde. 1922 wurde er, als Nachfolger seines Lehrmeisters, vom Staatsrat des Kantons Genf zum Kantonschemiker ernannt, welchen Posten er bis zu seinem Rücktritt im Jahre 1942 inne hatte.

Valencien war wissenschaftlich recht rege. Publikationen aus den verschiedensten Gebieten der Untersuchung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen tragen seinen Namen. Längere Zeit war er Delegierter unserer Gesellschaft in der Schweiz. Milchkommission. Bei der Neuherausgabe des schweizerischen Lebensmittelbuches zu Beginn der dreissiger Jahre war er intensiv tätig. Bei den Prüfungen für Lebensmittelchemiker amtete er als Präsident der Prüfungskommission für die französische Schweiz. Doch nicht genug damit: In der Gemeinde Carouge bei Genf bekleidete er 12 Jahre lang den Posten eines Conseiller municipal, hierauf war er 13 Jahre lang Conseiller administratif am gleichen Orte.

Ein Mann seines Volkes vom Scheitel bis zur Sohle, leutselig, ein Vertreter typisch welscher Gemütsart in seiner angenehmsten Form, so trat uns *Charles Valencien* entgegen. Immer fand er ein freundliches Wort, fröhlich war er als Kamerad, und doch hat dies dem Ernste und der Qualität seiner Arbeit keinen Eintrag getan.

Dann wurde es stiller um ihn; er zog sich nach und nach zurück, und nun ist sein Leben erloschen. Eine grosse Trauergemeinde gab ihm am 19. Juli das Grabgeleite.

Wer den Kanton Tessin, dieses Kleinod der Schweiz, genauer kennt, war sicherlich auch schon einmal in *Bissone,* dem reizenden Dörfchen am Luganersee. Mit Getöse braust die Gotthardbahn, Nord und Süd verbindend, daran vorbei — sie hält nicht in Bissone und stört die Ruhe nur äusserlich ein wenig. Bei der Jahresversammlung in Lugano im Jahre 1945 statteten wir diesem Örtchen einen Besuch ab — denn zwei unserer prominentesten Mitglieder waren mit diesem Flecken Erde verbunden: unser Ehrenmitglied *Antonio Verda* und unser Präsident *R. Viollier* durch seine Frau, eine geborene *Giovanetti.*

Voll Staunen schritt man durch die Arkaden, sah ins Innere der intimen Höfe, genoss die Ruhe der Landschaft, die durch die schlichte und dennoch imposante Architektur unterstrichen wird. Kein Wunder — denn Bissone gab einer ganzen Reihe bedeutendster Architekten und Künstler, die hier das Licht der Welt erblickten, die massgebenden kindlichen Eindrücke, die sie später zu bedeutsamen künstlerischen Leistungen in Italien und anderswo steigerten und als Dank auch ihrem Heimatorte zukommen liessen.

Bissone war der Geburtsort von *Antonio Verda,* Alt-Kantonschemiker des Kantons Tessin, wohin seine sterbliche Hülle am 10. September, also vor wenigen Tagen, zurückgekehrt ist.

Antonio Verda wurde am 5. Februar 1876 geboren. Er durchlief die Schulen im Tessin, worauf er sich an die Hochschule in Pavia wandte, wo er als Apotheker diplomierte. An der Universität von Lausanne setzte er sein Studium fort und doktorierte schliesslich an der Phil. Fakultät II, wobei er ein Thema aus der anorganischen Chemie behandelte.

1911 finden wir *Verda* wieder im Tessin als Chemiker der eidg. Zollverwaltung in Chiasso. Als bald nachher der endgültige Ausbau des chemischen Laboratoriums des Kantons Tessin erfolgte, war *Verda* der geeignete Mann, um den Posten eines Kantonschemikers zu übernehmen. In dieser Stellung verblieb er bis 1943. *A. Verda* war wissenschaftlich recht intensiv tätig Neben verschiedenen Publikationen auf dem Gebiete der Lebensmittelchemie (Safran, Wein, Mineralwasser), beschäftigte er sich stets intensiv mit Pharmazie und Bakteriologie. *Verda* war Mitglied der eidg. Pharmakopöe-Kommission und deren Redaktor für die italienische Ausgabe. Er betätigte sich als Mitarbeiter an der «Schweiz. Apothekerzeitung» und an den «Pharmazeutica Acta Helvetiae». Schliesslich war er auch bei der Herausgabe des schweizerischen Lebensmittelbuches beteiligt. In Anerkennung seiner Verdienste um die Lebensmittelchem. Forschung und um deren Koordination mit der pharmazeutischen Wissenschaft wurde ihm im Jahre 1945, bei Anlass der Jahresversammlung in Lugano, die Ehrenmitgliedschaft verliehen. Er ruhe sanft!

Ich bitte Sie, sich zu Ehren der Verstorbenen zu erheben. —

Unser Mitgliederbestand stellt sich, bedingt durch diese schweren Verluste und einzelne Austritte, trotz relativ erfreulicher Zahl von Neueintritten auf:

Ehrenmitglieder	10
Freimitglieder	28
Einzelmitglieder	172
Firmenmitglieder	84
Total	294

gegen 292 vor einem Jahr. — Ich bitte Sie, geeignete Personen und Firmen zu orientieren und eventuell dem Vorstand zu melden. Es sind sicherlich noch viele Möglichkeiten vorhanden. Eine Gesellschaft, die lebt, sollte auch wachsen.

3. Was die *laufenden Geschäfte* anbetrifft, so werden wir uns ja damit im Verlaufe der geschäftlichen Sitzung mehr unter den andern Traktanden zu befassen haben. Ich glaube, dass wir damit wertvolle Zeit gewinnen können und gestatte mir daher, den Jahresbericht hiermit zu beenden.

Kassabericht

Da es unserm Kassier unmöglich war, an unserer Jahresversammlung teilzunehmen, wird der Kassabericht von Herrn Dr. *F. Achermann* verlesen; anschliessend daran folgt der zur Annahme empfehlende Bericht der Rechnungsrevisoren. Einwände erfolgen keine, und der Vorsitzende verdankt die geleisteten Arbeiten aufs beste. Dr. *Sturm* äussert bei dieser Gelegenheit den Wunsch, als Rechnungs-

revisor zurückzutreten, erklärt sich dann aber bereit, das Amt nochmals zu übernehmen mit Hinsicht darauf, dass nächstes Jahr ohnehin die Gesamtwahlen des Vorstandes fällig werden.

Jahresbeiträge

Der Vorschlag des Vorstandes, die Jahresbeiträge trotz des kleinen Rückschlages in unserer Kasse vorläufig zu belassen, wird von der Versammlung ohne Gegenantrag angenommen.

Hinsichtlich lebenslänglicher Mitgliedschaft weisen unsere Statuten eine Lücke auf, da dieser Fall nicht angeführt ist. Folgender Vorschlag des Vorstandes wird von der Versammlung angenommen:

Lebenslängliche Mitgliedschaft

a) für Mitglieder in der Schweiz . . . . . Fr. 150.—

b) für Mitglieder im Auslande . . . . . Fr. 250.—

(in diesen Beträgen ist das Abonnement für die «Mitteilungen» inbegriffen).

Wahlen

Durch den Hinschied von Herrn Dr. *R. Viollier* ist der Platz des Präsidenten verwaist; die Versammlung hat einen neuen Präsidenten zu bestellen. Dr. *R. Müller* schlägt Prof. *Högl* für diesen Posten vor; der Vorschlag wird mit grosser Akklamation von der Versammlung bestätigt. Prof. *Högl* nimmt die Wahl an, darauf aufmerksam machend, dass an der nächsten Jahresversammlung ohnehin Gesamterneuerungswahlen stattfinden müssen.

Im fernern ist durch den Hinschied von Dr. *Viollier* ein neues Vorstandsmitglied zu ernennen. Der Vorstand schlägt Herrn *A. Jaton*, ing. agr., vor. Auch dieser Vorschlag wird mit Beifall von der Versammlung gutgeheissen.

Rapport du président du Conseil de la Chimie Suisse

M. le Prof. *Briner* remercie notre Comité de l'invitation adressée au Conseil de la chimie suisse, et à la Société suisse des industries chimiques; il apporte de la part de ces deux groupements des souhaits particulièrement cordiaux pour la bonne réussite de notre assemblée générale.

Le rapport sur l'activité du Conseil de la chimie suisse pendant l'année 1948, a paru dans le fascicule 4 des Helvetica Chimica Acta, en annexe de ce fascicule.

Le procès-verbal de la dernière séance du Conseil qui eut lieu à Bâle le 12 mars 1949, était encore signé par le secrétaire Dr. *Raoul Viollier*. M. le Prof. *Briner* rend un hommage ému au cher disparu.

Notre Société étant représentée d'office au sein du Conseil par le président, il y aura lieu de désigner un deuxième membre pour remplacer *Viollier* décédé.

M. le Prof. *Briner* nous donne quelques informations pouvant intéresser notre Société sur les résultats de la Conférence internationale de chimie qui a eu lieu récemment à Amsterdam. Le but de l'Union internationale de chimie, organisatrice de cette Conférence, est de créer et de maintenir une bonne coopération entre les Associations de chimie des pays adhérents en coordonnant leurs moyens d'actions scientifique et technique. Chaque année on enregistre de nouvelles adhésions à l'Union qui groupe actuellement plus de 30 pays. En raison de son intense activité, tant dans le domaine scientifique que dans le domaine technique, la Suisse est classée comme grande puissance, et dispose ainsi de 6 voix au Conseil de l'Union; ces représentants, désignés par le Conseil de la chimie pour la Conférence d'Amsterdam, ont été, dans l'ordre alphabétique, MM. *Briner*, *Ruzicka*, *Signer*, *Sturm*, *Treadwell*, et *Wenger*. Du fait que M. le Prof. *Karrer* occupe un des postes de vice-président de l'Union, la Suisse dispose en fait de 7 voix.

Dans les Commissions, la Suisse est représentée par les chimistes suivants:

Commission des réactions et réactifs nouveaux: M. *Wenger;*
Commission pour l'étude des matières grasses: MM. *Sturm* et *Wenger;*
(ces deux Commissions ont une activité intéressant plus spécialement la Société suisse de chimie analytique et appliquée);
Commission pour la nomenclature de chimie inorganique: M. *Treadwell;*
Commission pour la nomenclature de chimie biologique: M. *Karrer;*
Commission pour la chimie macromoléculaire: M. *Signer;*
Commission pour la documentation et les ouvrages encyclopédiques: M. *Ruzicka;*
Commission des tables internationales de constantes: MM. *Briner* et *Hänny;*
Commission de normalisation du matériel de laboratoires: M. *Wenger*.

Un exemplaire de la publication contenant les comptes-rendus de la Conférence sera envoyé ultérieurement au comité de notre Société.

Il a été en outre décidé de répartir l'activité de l'Union dans 6 grandes sections dont l'une sera précisément une section de chimie analytique. Ainsi, on évitera un morcellement possible de l'Union, ce qui pourrait être préjudiciable à un travail international en commun.

M. *Briner* fournit encore quelques renseignements sur le Congrès international et la Conférence internationale de chimie pure et appliquée qui auront lieu en septembre 1951 à New-York et à Washington. M. le Prof. *Noyes*, président du Comité d'organisation du Congrès, a fait part au Conseil de l'Union du désir de nos collègues américains de faciliter par des subventions le voyage et le séjour aux Etats-Unis des congressistes européens. Il convient en effet que l'Europe soit bien représentée à New-York et Washington à côté des 16 000 chimistes américains dont la participation est prévue.

Commission suisse du lait

La Commission suisse du lait a édité un nouveau *Règlement de livraison du lait* revisé après étude avec les organisations intéressées. La revision des *Statuts* qui s'imposait a été achevée et, après examen par l'Assemblée générale de décembre 1948, adoptée dans sa forme définitive.

Il intéressera certainement davantage les membres de notre Société de savoir que:

la Commission spéciale d'hygiène du bétail laitier s'est occupée de la lutte contre la tuberculose des bovidés, de l'affouragement avec de la caséine iodée et des nouvelles méthodes de combattre l'avortement épizootique;

la Commission spéciale de contrôle officiel du lait et des produits laitiers a étudié les dispositions à prendre au sujet du lait pasteurisé, des conserves de lait, de la crème, de l'ice-cream et du fromage fondu;

la Commission spéciale d'amélioration du ravitaillement du lait de consommation a conclu que la qualité du lait de consommation peut encore être améliorée soit par le paiement du lait selon la qualité, soit par toute autre mesure à l'étude actuellement.

La Commission spéciale de technique laitière souhaite que les fromages à pâte molle soient fabriqués avec du lait pasteurisé et a rassemblé à ce propos, documents et expériences.

La Fédération internationale du lait (F.I.L.) où plusieurs membres du Comité et des Commissions sont délégués, a tenu 2 séances à Paris et à Copenhague, pour préparer l'important Congrès international de laiterie en août 1949 à Stockholm.

P. Balavoine

Spezialkommissionen

Tabakkommission: Die Bildung einer Tabakkommission wurde schon mehrfach angeregt. Prof. *Högl* weist darauf hin, dass es sehr begrüssenswert wäre, einheitliche Nicotinbestimmungsmethoden auszuarbeiten, die Absorptionsfähigkeit von Filtern zu bestimmen und überhaupt eine Revision bisheriger Methoden über Tabakprüfungen durchzuführen. Dr. *J. Pritzker* teilt der Versammlung mit, dass bereits vor zwei Jahren beschlossen wurde, eine Tabakkommission zu bestellen und weist darauf hin, dass in der Lebensmittelverordnung 1936 eine Reihe von Ansprüchen an Tabakwaren festgelegt worden seien (Konservierungsmittel). Die Kommission sollte zusammengesetzt sein aus Chemikern, Vertretern aus Produzentenkreisen, Vertretern aus der Landwirtschaft (Verbraucher von Nicotinpräparaten gegen Schädlinge) und Vertretern der Kantone, die Tabakbau betreiben. Prof. *Högl* schlägt vor, einen kleinen Ausschuss zu bestimmen mit Dr. *M. Staub,* Kantonschemiker, Zürich, als Präsident (speziell vertraut mit Analysenmethoden) und den Mitgliedern Dr. *J. Pritzker,* Kantonschemiker *Regazzoni*

und Dr. *R. Huter*. Dieser Ausschuss würde von sich aus die weitern Kommissionsmitglieder bestimmen. Die Versammlung ist mit dem Vorschlag einverstanden.

Ausser der Tabakkommission stehen noch andere zu bildende Kommissionen im Interesse unserer Gesellschaft; der Präsident erwähnt unter anderm die eventuelle Bildung einer Vitaminkommission (Bestimmungsmethoden, Normen, Bedürfnisfragen).

Festsetzung des nächstjährigen Tagungsortes

Der Präsident teilt mit, dass von Seiten unseres Genfer Mitgliedes Herrn Dr. *J. Deshusses* eine Einladung vorliege, die nächste Jahresversammlung in Genf durchzuführen. Unter Akklamation wird der Vorschlag angenommen.

Verschiedenes

a) Der Vorsitzende macht die Teilnehmer darauf aufmerksam, dass wir für die heutige Tagung Formulare für Diskussionsvoten bereitgestellt haben.

b) Im fernern weist er darauf hin, dass im Vorraum des Konferenzsaales die beiden Basler Firmen Balzer (physikalische und chemische Apparate) und Wepf (Bücher) eine kleine Ausstellung ihrer Produkte durchführen.

c) Es liegt eine Einladung an unsere Gesellschaft vor zur Teilnahme am XXII. Kongress der Société de Chimie Industrielle, der vom 23.—30. Oktober 1949 in Barcelona stattfinden wird, ebenso eine Einladung von Prof. *Casares* für eine im nächsten Frühjahr stattfindende Tagung analytischer Chemiker in Madrid (Prof. *Casares* war schon wiederholt Gast an unsern Jahresversammlungen).

d) Prof. *Högl* verliest im Auftrag von Herrn Prof. *Treadwell* einen Bericht über die Neubenennung einer Reihe chemischer Elemente (einheitliche Benennung in allen Sprachen).

e) Abschliessend spricht der Vorsitzende noch den herzlichen Dank an die Basler Organisatoren aus, insbesondere an unsern Kollegen Dr. *R. Müller*.

Damit ist der geschäftliche Teil zu Ende, um nach kurzer Pause dem wissenschaftlichen Platz zu machen. Was den wissenschaftlichen Teil anbelangt, entschied sich der Vorstand diesmal dahin, ausser Kurzreferaten über Spezialgebiete einmal eine Vortragsserie durchzuführen, die auf ein ganz bestimmtes Gebiet ausgerichtet ist, und zwar über «Unerwünschte Bestandteile von Lebens- und Futtermitteln sowie von Gebrauchsgegenständen».

Das einleitende Referat, das von Herrn Prof. *O. Högl*, Bern, übernommen wird, findet das ungeteilte Interesse aller Anwesenden:

Unerwünschte Bestandteile von Lebens- und Futtermitteln, sowie von Gebrauchsgegenständen

Meine Damen und Herren,

Die Welt ist kein Paradies, wie ja leider so manches Ereignis der letzten Jahre uns belehrte. Sie ist auch kein Schlaraffenland, wo einem die gebratenen Tauben in den Mund fliegen. «Du sollst dein Brot im Schweisse deines Angesichts essen», heisst es in der Bibel.

Und tatsächlich — recht wenig bietet uns die freie Natur an geniessbaren Gütern in geeigneter Form. In Jahrtausende währender Anstrengung hat sich der Mensch die Mittel zu seinem Leben, die «Lebensmittel» verschafft, im Anfang durch mühsames Sammeln der wenigen direkt genusstauglichen Wildfrüchte und durch Jagd der Wildtiere. Auslese und Zuchtwahl führten zu neuen für die Gewinnung der Nahrung zweckmässigeren Formen von Organismen, und durch Schutz vor Feinden und Verbesserung der Lebensbedingungen veranlasste der Mensch seine Schützlinge zu stets grösserer Fruchtbarkeit und zur Erzeugung grösserer Mengen einwandfreier Nahrung. Die Zahl der Menschen ist gewaltig gewachsen trotz Naturkatastrophen, Kriegen und anderen, deren Zahl herabmindernden Erscheinungen. Trotz ungeheuer viel grösserer Dichte der Bevölkerung geniesst wohl der heutige Europäer, mit Ausnahme von Kriegszeiten, dennoch durchschnittlich eine viel bessere Nahrung; leidet er viel seltener Hunger, als dies vor hundert oder gar tausend Jahren der Fall war.

Die Angst, die Erde könnte einst für die vielen Menschen zu enge werden, ist zwar nicht ganz vergessen, hat aber nurmehr geringe Aktualität. Abgesehen von Kriegszeiten und ähnlichen Katastrophen, scheint das Problem *der Quantität der Nahrung* für den Augenblick gelöst zu sein.

Anders deren Qualität: Auch hier wird seit Jahrtausenden der Kampf um die *optimale Nahrung* geführt, um eine Nahrung, die die höchste Lebensentfaltung ermöglichen soll. Seit drei Jahrzehnten steht das Problem der Mangelnahrung im Vordergrund des Interesses. Wir wollen heute dieses immer noch sehr aktuelle und ungeheuer ausgeweitete Gebiet menschlichen Wissens jedoch nicht berühren. Neben eigentlichen Mängeln wies und weist die Nahrung jedoch stets unerwünschte Bestandteile auf, seien es solche, die im eigentlichen Sinne gesundheitsschädlich wirken, seien es harmlosere, jedoch den Genuss in der einen oder andern Art beeinträchtigende Substanzen. Genauer definiert, wollen wir uns mit den substanziellen Beimengungen unbelebter Art befassen, die den Lebensmitteln, Futtermitteln oder Gebrauchsgegenständen beigemengt sein können und die in der einen oder anderen Art das menschliche Leben oder die Aufnahme der Nahrung ungünstig beeinflussen.

Die Kurzvorträge von heute und morgen werden verschiedene Gegenstände behandeln: unerwünschte Bestandteile, die die äusserlichen organoleptischen Eigenschaften verändern, aber nicht oder kaum schädlich sind;

eigentlich schädliche Komponenten, bei denen es wiederum darauf ankommt, in welcher Menge sie anwesend sind, denn «nur die Dosis macht, ob ein Ding Gift sei». —

Im Aufgabenkreis des Lebensmittelchemikers liegt es, für beste Qualität der Lebensmittel besorgt zu sein. Seine wichtigste Pflicht ist, das Volk vor Schäden zu schützen, dort, wo das Volk die Schäden nicht kennt oder sie nicht erkennen kann. Dies nicht nur bei Lebensmitteln, sondern ebensosehr bei den täglichen Gebrauchsgegenständen.

Zwar gibt es zahlreiche Lebensmittel, die notwendigerweise gefährliche und unter Umständen schädlich wirkende Bestandteile enthalten. Es sei nur an die zahlreichen Genussmittel mit Nikotin, Alkoholgehalt usw. erinnert. Es ist nicht Sache des Lebensmittelchemikers, jedermann vor den ihm bekannten Gefahren zu schützen. Er hat aber einzugreifen, wenn z.B. ein Tabak als nikotinfrei angepriesen wird, in Tat und Wahrheit aber diesen Bestandteil in beträchtlichem Masse enthält. Wir sind also die Wachtsoldaten, die die unsichtbare, heimtückische Gefahr aufzeigen müssen. Das ist nicht immer leicht, und immer wieder kommen unvorhergesehene und darum um so unheimlichere Fälle vor, wo plötzlich eine Gefahr manifest wird, die niemand ahnte.

Die Zeiten ändern sich. Uralt war die Angst des primitiven Menschen vor Gift. Er kannte die Gefahr, ohne sie jeweilen rechtzeitig wahrnehmen zu können. In alten Zeiten war die natürliche schädliche Beimengung, die Gegenwart von Alkaloiden, Glykosiden, Giften verschiedenster Art, wie z.B. die Beimengung von Mutterkorn, Brand- oder Rostpilzsporen zu Getreide, die Anwesenheit von giftigen Unkrautsamen, Verwechslung harmloser mit gefährlichen Pflanzenarten, sehr häufig. Heute ist die Reinigung in der Mühle und auch sonst in jedem Fabrikationsbetrieb von Lebensmitteln in der Regel eine hervorragende. Die hier erwähnte Gefahr durch natürliche Beimengungen zum Rohprodukt ist daher sicherlich auf ein Minimum reduziert.

Aber die gleiche Technik, die uns vor den natürlichen Gefahren so ausgezeichnet schützt, beschert uns neue und nicht immer harmlosere Schäden. Jede Neuerung in der Technik der Herstellung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen, bei welcher neue Substanzen absichtlich oder unabsichtlich entstehen oder beigegeben werden, kann mit Gefahren verbunden sein. Andererseits darf man auch nicht übertreiben und kann nicht einfach jede Neuerung, wenn sie in gewisser Hinsicht vorteilhaft ist, ablehnen, nur weil sie, einmal auf tausend Fälle, eine Gefahr bedeuten könnte. Man muss das Problem ins richtige Licht stellen und in aller Objektivität prüfen, sonst kommen wir in eine Angstpsychose hinein, wie sie schon mehrfach zu beobachten war, etwa wie die Bakteriephobie, die zur Sterilisation aller Lebensmittel führte und manchem Säugling die Gesundheit raubte, oder die Angst vor Vitaminmangel, die durch Rohkost zur Verwurmung und manchen andern unliebsamen Erscheinungen führte. Die Schäden

können grösser sein als der Nutzen. Es gilt also zu prüfen — jeden Fall für sich, ruhig, gründlich und ohne Voreingenommenheit.

Die Probleme haben mich seit Jahren beschäftigt. Schon vor meinem Amtsantritt am Eidg. Gesundheitsamt habe ich begonnen, alles zu sammeln, was mir an eigenen Beobachtungen oder aus der Literatur bekannt wurde. Zunächst schienen die Gefahren nicht allzu bedeutend zu sein. Im Kriege waren es weniger die hier erwähnten Beimengungen, die zu Beunruhigung Anlass gaben, als vielmehr die Unzahl der unerfreulichen Ersatzprodukte. Glücklicherweise sind diese bei uns heute fast restlos verschwunden.

Dann kam aber seit Kriegsende Nachricht über Nachricht. In zahlreichen Ländern hatte man im Verlaufe der Kriegszeit intensiv gearbeitet. Neue Methoden wurden erprobt und eingeführt, die sich technisch bei der Versorgung der Millionenheere bestens bewährt hatten. Eine physiologische Klärung lag keineswegs immer vor. Die Erfolge auf der einen Seite hatten geblendet, was sich bei technischen Produkten als gut erwiesen hatte, wandte man auch auf die Nahrung an, und ähnliches mehr. Vor allem aus diesem Gebiete möchte ich Ihnen heute einige Kostproben geben. Von einer Vollständigkeit kann nicht die Rede sein. Der Zweck ist, Ihnen einen Begriff von den vielfältigen Möglichkeiten zu geben, durch Gedankenaustausch neue Anregungen zu erhalten und schliesslich zu versuchen, ein gewisses System in die Fülle der Dinge zu bringen. In Kenntnis einiger wichtiger Fälle wird man in Zukunft vielleicht eher in der Lage sein, neue Gefahren zu erkennen, die Stellen ausfindig zu machen, wo sie lauern können.

Ich möchte nicht versäumen, meinen Kollegen Amtschemikern meinen besten Dank für zahlreiche Hinweise auf Grund eigener Beobachtungen und der Literatur abzustatten. Manche Spur wurde hierbei entdeckt.

Die Fühlungnahme mit Kollegen aus dem Auslande, mit denen wir die Freude hatten, an den 4 letzten Tagungen unserer Gesellschaft zusammenzukommen, brachte manche neue Anregung.

Schliesslich konnte den Berichten ausländischer Aufsichtsämter mancher Hinweis entnommen werden. Ich nenne hier vor allem die Berichte der US. Food and Drug Administration. Es sei auch erwähnt, dass wir uns mehrfach an amerikanische Stellen direkt wandten und jeweilen sehr bereitwillig und prompt Auskünfte, Separata usw. erhielten.

Schliesslich haben wir auf unserem Amte eine Art Dokumentationsdienst eingerichtet, wobei jeder Mitarbeiter einige Zeitschriften durchzusehen und Notizen auf Karten anzubringen hat, die zu einer Kartothek vereinigt werden. Auch meinen Mitarbeitern möchte ich daher hiermit danken.

Wie schon oben erwähnt, erscheint eine Systematik des Gebietes wichtig. Eine Ordnung nach Warenkategorien wäre möglich und in gewissem Sinne auch sicherlich zweckmässig. Sie würde jedoch ausserordentlich weit führen und hätte den Nachteil, dass der gleiche Zusatz an verschiedenen Stellen Erwähnung finden müsste.

Ich habe daher versucht, die Beimengungen nach ihrer Wirkung zu ordnen, und der Weg schien mir gangbar zu sein. Eine Einteilung in drei grosse Gruppen kann zunächst nach der Stelle des Angriffes auf den Organismus erfolgen. Ich bemerke, dass wir uns nicht mit den gewerblichen Schäden befassen können. Es würde dies ins Grenzenlose führen, und eine Aufsicht ist uns auf diesem Gebiet auch nicht überbunden. Es genügt schon, wenn wir uns mit den Beimengungen befassen, wie sie uns im täglichen Leben entgegentreten. Als Angriffsstellen sind hier zu nennen:

1. die Atmungsorgane
2. der Mund, Magen- und Darmkanal
3. die Haut.

1. Angriff durch Vermittlung der Atmungsorgane

Die Luft ist unser wichtigstes Lebensmittel, wenn sie auch gleichzeitig das billigste ist. Nur für Augenblicke können wir sie entbehren. Das warnende, unsere Gesundheit bewachende Organ ist die Nase, bzw. der Geruchsinn. Das Einatmen ist nicht immer ein Vergnügen. Recht häufig finden sich in der Luft unangenehm riechende Bestandteile, und automatisch wird der Atem flacher, wenn wir einen Raum mit abgenützter Luft, die von Abgasen der Motoren erfüllte Stadtluft oder die Luft in der Nähe eines übelriechenden Gewerbes einatmen.

Um so kräftiger füllen wir unsere Lungen mit frischer, duftender Wald- oder Wiesenluft, auf Bergeshöhe oder am offenen Meere. Der Geruchsinn ist ausserordentlich empfindlich und reagiert in der Regel bereits auf Stoffmengen, die noch lange nicht schädlich sind. Dennoch müssen sie häufig als unerwünscht bezeichnet werden, schon aus dem Grunde, dass sie das tiefe, gesunde Atmen hemmen. Doch auch eigentlich schädliche Mengen können erreicht werden.

a) Wir kommen ins Grenzgebiet des Gewerbes, wenn wir an die Arbeit mit arsenhaltigen *Spritz- und Stäubemitteln* im Garten und in der Landwirtschaft denken. Vor nicht zu langer Zeit fanden wir Literaturangaben [1]), wonach in den Weinbaugebieten Deutschlands und Österreichs durch solche Spritzmittel recht schwere Schäden entstanden sind. Es handelt sich dabei nicht um die in der Regel wesentlich leichter erkennbaren akuten Vergiftungen, sondern um solche chronischer Art. Sie führen zu Hyperkeratose, Melanose der Haut, Leberzirrhose und zahlreichen wenig auffälligen allgemeinen Symptomen, wie Müdigkeit, Kopfweh, Appetitlosigkeit und dgl. Zur Diskussion steht vor allem, ob in erster Linie die Aufnahme durch die Atmungs- oder durch die Verdauungsorgane erfolgt, da in jenen Gebieten speziell auch der Haustrunk, der aus Trestern bereitet wird und als stark arsenhaltig erkannt wurde, als Träger des Giftes dienen könnte. Festgestellt wurden Arsengehalte der Leber, der Knochen, der Haare usw., die das 200—1000fache der Norm betragen. Während also

aus dem Auslande verschiedentlich über solche Erscheinungen berichtet wurde, liegen aus der Schweiz u.W. keine Beobachtungen dieser Art vor. Es würde sich empfehlen, auch in unsern Weinbaugebieten dieser Sache nachzugehen.

b) In neuerer Zeit sind die *Phosphorsäure-Ester* zum gleichen Zwecke wie die obengenannten Mittel in stärkerem Masse zur Einführung gelangt. Wenn hier auch eine Übertragung durch das Lebensmittel selber, wie etwa das gespritzte Obst, nicht sehr wahrscheinlich zu sein scheint, weil die Ester durch das lebende Gewebe der Frucht relativ rasch zersetzt und damit ungiftig werden, ergibt sich für den Spritzarbeiter selber unter Umständen eine beträchtliche Gefahr. Eine Aufnahme kann einerseits durch die Atmungsorgane, andererseits aber auch durch die Haut erfolgen. Herr Dr. *Zäch* wird Sie in einem Kurzvortrag genauer über solche Probleme orientieren.

c) Die *Verbleiung des Benzins*, die zum Auspuff beträchtlicher Mengen von Bleistaub in die umgebende Luft führt, hat zu starker Beunruhigung der Öffentlichkeit in der Schweiz Anlass gegeben. Es liegt hier ein typischer Grenzfall der von mir oben erwähnten Art vor. Sicherlich ist die Reinsubstanz Bleitetraäthyl hoch giftig. Dasselbe ist von grösseren Mengen Bleistaub zu sagen. Für verschiedene gewerbliche Betriebe ergeben sich damit bestimmt gewisse Gefahren, denen durch Sicherheitsmassnahmen entgegengetreten werden muss. Ob nun aber das «Lebensmittel Luft» an einer Autostrasse effektiv schädlich wirkt, darüber sind die Akten noch nicht geschlossen. Im Auslande ist man zum klaren Entscheid gelangt, dass weder für den Strassenpassanten noch für den Autofahrer selber irgendwie bemerkbare Gefahren entstehen. In der Schweiz ist eine Spezialkommission seit rund 2 Jahren tätig, die sich mit den erwähnten Fragen zu befassen hat. Sie werden durch die beiden Herren Dr. med. *Högger* und Dr. *Brown* in kompetenter Weise eine Orientierung über dieses Thema erhalten. Ich kann daher an dieser Stelle auf die Anführung weiterer Details verzichten.

Es liesse sich über die Verschlechterung der Luft gewiss noch manches sagen. Diese wenigen Hinweise mögen genügen, um einige besonders aktuelle Gefahren, die von dieser Seite drohen, aufzuzeigen.

2. *Angriff durch Vermittlung von Mund, Magen- und Darmkanal*

Hier haben wir es mit der Hauptmenge der Lebensmittel zu tun, mit denen sich der Lebensmittelchemiker zu befassen hat. Entsprechend der grossen Zahl der Lebensmittel ist auch die Anzahl unerwünschter Bestandteile ausserordentlich hoch.

Wir beschäftigten uns bereits kurz mit den natürlichen Beimengungen der Lebensmittel, die schon im Rohstoff enthalten waren und deren Beseitigung nicht in genügendem Masse gelingen könnte. Wir wollen diese Gruppe aus Gründen der Zeitersparnis vollständig übergehen.

Äusserst aktuell ist dagegen heute die Möglichkeit von Gesundheitsschäden, die durch absichtliche Zusätze oder als Begleiterscheinung von technischen Prozessen im Laufe der Verarbeitung der Lebensmittel entstehen. In ihrer siegreichen und nach und nach jedes Lebensgebiet durchdringenden Entwicklung erfasst die Technik und Industrie auch die Lebensmittel mehr und mehr. Die gewaltige Ansammlung von Menschen in den Riesenstädten der Neuen und Alten Welt führt zu immer schwierigeren Transport- und Lagerungsproblemen, muss doch für Millionen von Menschen, die auf einer relativ sehr beschränkten Fläche wohnen, Speise und Trank über Kontinente herangeschafft werden.

So wird, meistens in bester Meinung, der eine oder andere Zusatz gewählt, der in der beabsichtigten Richtung durchaus zweckmässig sein kann. Gerade hier wird aber in dem Sinne gesündigt, dass die Technik und Industrie zwar sehr sorgfältig auf die äussere Präsentation des Lebensmittels achten muss, weil der Handel und auch der Konsument in dieser Beziehung sehr heikel sind. Erstaunlich sorglos zeigt man sich demgegenüber in bezug auf die physiologische Wirkung, besonders wenn man das Resultat nicht innert kurzer Zeit bemerkt. Hier zeigt sich ganz besonders deutlich auch der Unterschied in der Auffassung zwischen Europa und Amerika.

In den USA ist der Genuss einer industriell weitgehend bearbeiteten Nahrung fast zur Regel geworden. Die Zahl der künstlichen Zusätze geht ins Ungeheuere. Zwar besteht eine sehr scharfe Überwachung des Lebensmittelverkehrs und ein sehr weitgehender Deklarationszwang der Bestandteile von Lebensmitteln. Dem künstlichen Zusatz an sich steht man jedoch keineswegs allzu kritisch gegenüber: erweist er sich in einer bestimmten, der normalen einigermassen entsprechenden Konzentration als ungefährlich, so darf er in der Regel Verwendung finden, wenn er sonst zweckdienlich ist.

Die alte europäische Auffassung, wie sie in der Schweiz noch volle Geltung hat, wie sie jedoch im Prinzip auch in Frankreich, Deutschland, Holland usw. Tradition ist, geht von ganz andern Voraussetzungen aus: Man will vor allem das unveränderte, alle natürlichen Komponenten noch aufweisende Lebensmittel schützen, es in möglichst guter, unter Umständen hervorragender Qualität erhalten und ist aus diesem Grunde gegenüber jedem künstlichen Zusatz, erscheine er zunächst auch noch so zweckdienlich, sehr zurückhaltend eingestellt.

Das Extrem dieser Auffassung stellt wohl der Schutz gewisser Qualitätsprodukte in Frankreich dar, wie z.B. der hervorragenden Weine im Burgund und Bordeaux-Gebiet, wo zum Teil ganz bewusst ein geringer Ertrag angestrebt und nicht einmal eine Düngung üblicher Art zugelassen wird. Dasselbe ist zu sagen von den Herstellungsmethoden besonderer Käsesorten und ähnlichem mehr.

Die schweizerische Lebensmittelgesetzgebung strebt, wenn auch nicht ganz so extrem, ein ähnliches Ziel an. Jeder künstliche Zusatz wird z.B. grundsätzlich verboten. Nur solche Zusätze sind gestattet, die ausdrücklich in der Verordnung genannt werden. Damit sind allerdings dem Fortschritt in der Lebensmittel-

technik schwere Fesseln auferlegt, kann doch eine Änderung der Lebensmittelverordnung nur unter sehr eingehender Darlegung des Zieles und sorgfältiger Prüfung beantragt werden. Ich glaube, Ihnen aber doch an einigen Beispielen in der Folge zeigen zu können, dass die schweizerische Regelung die Volksgesundheit besser sichert als die largere Auffassung der Neuen Welt. Ein gewisser Konservatismus in Dingen der Ernährung ist dem Europäer, ganz speziell aber dem Schweizer eigen. Er entbehrt sicherlich nicht einer Begründung.

a) Stabilisierungsmittel für Lebensmittel

Eine der wichtigsten Gruppen von künstlichen Zusätzen ist zweifellos diejenige der Konservierungsmittel. In der Regel denkt man dabei an Stoffe, welche die Mikroorganismen in ihrer Lebensfähigkeit hindern. In den letzten Jahrzehnten hat sich das Gebiet jedoch gerade in der Lebensmittel-Industrie wesentlich erweitert. Die Notwendigkeit einer Erhöhung der Lagerdauer von Lebensmitteln führt zu immer neuen Versuchen, alle unliebsamen Veränderungen auszuschliessen. Es kann sich dabei, wie oben erwähnt, um eine Hemmung der mikrobiologischen Vorgänge handeln, ebensogut jedoch um ein Hintanhalten der Fermentwirkungen und schliesslich, damit vielfach verbunden, um Verhinderung eigentlicher chemischer Umsetzungen.

Wir werden daher vielleicht besser von *Stabilisierungsmitteln* sprechen, d.h. von Stoffen, die das Lebensmittel möglichst lange in unverändertem Frischezustande erhalten.

1. *Eigentliche Konservierungsmittel, d.h. Stoffe, die die Mikroorganismen in ihrer Entwicklung hemmen*

Es liegt in der Natur der Sache, dass Chemikalien, die die Lebensvorgänge von Kleinlebewesen beeinträchtigen, auch für den Menschen schädlich sein können. Dennoch finden sich immer wieder verantwortungslose Individuen, die in fast verbrecherischer Mentalität versuchen, die ausgezeichnete bakterizide oder bakteriostatische Wirkung eigentlicher Gifte für die Haltbarmachung von Lebensmitteln auszunützen. Das wurde in einzelnen Fällen bei uns, relativ häufig jedoch auch in den letzten Jahren im Auslande festgestellt. So hörten wir von Gesundheitsschädigungen durch *Fluorsalze,* die bei Bier und bei flüssigem Eiinhalt, *Kieselfluorwasserstoffsäure,* die bei Bier Verwendung fanden.

In den Jahren 1946/47 kamen uns Berichte zu, ebenfalls aus dem Auslande, von einigen kleineren epidemischen Ausbrüchen von Durchfall und Erbrechen, verursacht durch Zusätze von *Monochloressigsäure* zu alkoholfreien Orangengetränken. Daneben fand sich dieses Konservierungsmittel in Salatsauce, geräucherten Fleischwaren, Sirupen und alkoholischen Getränken. Es wird also am Platze sein, diesem unerlaubten Konservierungsmittel weiterhin alle Aufmerksamkeit zu schenken. In den «Mitteilungen» unseres Amtes wurde ja bekanntlich vom Berner kantonalen Laboratorium [2]) eine Nachweismethode beschrieben.

Auch bei uns wurden ja vor einigen Jahren mehrfach solche Zusätze in Alkoholgetränken entdeckt und beanstandet.

Die *Bromessigsäure-Ester*, die vielleicht nicht viel harmloser sind als das oben erwähnte Produkt, führten vor nicht allzu langer Zeit zu einer sehr lebhaften Kontroverse in der Schweiz zwischen der Herstellerfirma und einigen Amtsstellen, wobei selbst in einem illustrierten Blatt eine Bildreportage darüber erfolgte. Es wurde dort die hervorragende Wirkung bei der Schimmelbekämpfung in Parallele mit dem Kampfe gegen den Amtsschimmel gesetzt. Nun, so gut wie die Wirkung gegen die Kleinlebewesen sich schliesslich als keineswegs so erfolgreich erwies [3][4], wie es zunächst schien, kam schliesslich auch der Amtsschimmel zu seinem Rechte. Er hatte nicht ganz umsonst gewiehert!

Quaternäre Ammoniumbasen haben als Desinfektionsmittel sicherlich ihre volle Berechtigung. Als Zusätze zu Pflanzensaft und Zuckersirup wurden sie in den USA letzthin als deutlich giftig erkannt und verboten [5]. Bei uns waren sie nie gestattet.

Harmloser scheint das *Diphenyl* zu sein, das als schimmelhemmendes Agens den Einwickelpapieren für Zitrusfrüchte beigegeben wird. Die Wirkung soll gut sein. Eine direkte Fühlungnahme mit den Behörden der Vereinigten Staaten brachte uns wertvolle Aufschlüsse über diesen Stoff, die bewiesen, dass die Schädlichkeit sehr gering sei [6][7][8]. Wie Untersuchungen in dem kantonalen Laboratorium in Schaffhausen bewiesen haben, dringt nur ein relativ geringer Teil des Diphenyls in die Fruchtschale ein, während das Fruchtfleisch kaum erreicht wird. Selbst ein fanatischer Rohköstler vertilgt jedoch eine Zitrusfrucht kaum je mit der Schale. In Anwendung von Art. 444 der LMV, welcher unserem Amte die Kompetenz gibt, über die Zulässigkeit sogenannter «äusserlicher» Konservierungsmittel» zu entscheiden, wurde dieser Stoff auf Zusehen hin zugelassen.

Vielleicht kann in das hier behandelte Gebiet auch die *Chlorierung des Wassers* miteinbezogen werden. Bezweckt dieselbe doch auch eine Vernichtung gefährlicher Keime. Bekannt ist die Wirkung solchen Wassers aus Schwimmbädern auf die Atmungsorgane. Heiserkeit wird vielfach gemeldet. Doch auch die Chlorierung des Trinkwassers und die Behandlung von Lebensmittelgefässen zur vollständigen Entfernung der Keime soll sich schon im Sinne einer Reizung von Hals und Rachen ausgewirkt haben. So notwendig also die Chlorierung in gewissen Fällen auch erscheint, sollte sie doch wo immer möglich auf das Mindestmass reduziert oder überhaupt vermieden werden durch Beschaffung eines an sich einwandfreien Wassers. Gerade in der Schweiz sollte dies noch möglich sein.

2. *Antiwuchsstoffe*

Eine andere Gruppe biologisch wirksamer Substanzen stellen die Antiwuchsstoffe dar, die z.B. zur Verhinderung des Auskeimens von lagernden Kartoffeln empfohlen werden. Der Methyl-Ester der Naphthalinessigsäure [9] scheint praktisch ungiftig zu sein. Wir liessen die Angelegenheit durch einen Physiologen

überprüfen, welcher der Meinung war, dass bei äusserlichem Gebrauch auch hier eine Bewilligung auf Zusehen hin erteilt werden könne.

3. *Schädlingsbekämpfungsmittel*

Die Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln in unmittelbarer Nähe von Lebensmitteln kann recht gefährlich werden. Ist doch eine Übertragung durch die Nagetiere und Insekten auf das Lebensmittel keineswegs ausgeschlossen. Bei uns ist bekanntlich die Anwendung eigentlicher Gifte wie *Phosphor, Arsenverbindungen* und dgl. in Lebensmittelbetrieben mit Recht verboten. Hochtoxische *arsenhaltige Unkrautvertilgungsmittel* haben in letzter Zeit zu einigen schweren Schäden geführt. *Chlorathaltige Produkte* dieser Art wirkten schon häufig tödlich auf weidende Tiere.

Bekannt ist die Gefahr, die durch Reste anorganischer giftiger Spritzmittel auf Obst und Gemüse, jedoch auch durch Vermittlung der Weidetiere durch bespritztes Futter entstehen kann. In diesem Sinne sind die neuen *organischen Produkte* wie *DDT* und ähnliche den alten Arsen- und Bleipräparaten gewaltig überlegen. Eine Förderung derselben ist daher durchaus am Platze.

Interessant ist immerhin die Mitteilung von *Burn* [10]), wonach *DDT* im Futter von Ziegen in beträchtlicher Menge anstandslos ertragen wurde und offenbar für dieses Tier sehr wenig schädlich ist. Demgegenüber wirkten sich 0,1 % in der Nahrung von Ratten bereits tödlich aus. Ja selbst die Milch von mit DDT-haltigem Gras gefütterten Ziegen erwies sich als schädlich für junge Ratten — ein Beweis für die überaus wechselnde Giftigkeit des gleichen Stoffes für verschiedene Tierarten.

Die sog. *Hexaprodukte* auf Basis von Hexachlorcyclohexan («Gammexan») sind relativ wenig gefährlich [11]). Als Bekämpfungsmittel gegen Engerlinge scheinen sie hervorragend zu sein. Hier ist vor allem Vorsicht am Platze wegen dem äusserst durchdringenden, unangenehmen Geruch und Geschmack dieser Produkte. Herr Dr. *Kaegi* wird Sie morgen mit den sich hier ergebenden Problemen bekannt machen.

4. *Stoffe zur Verhinderung des Nachdunkelns von Früchten*

Wenig sympathisch erscheinen verschiedene Mittel, die das Nachdunkeln von Konservenfrüchten und tiefgefrorenen Produkten verhindern sollen. Eine Aufhebung der Wirkung gewisser Fermente, vor allem der Oxydasen [5]) wird angestrebt. Unter anderem wurde zu diesem Zweck auch *Thioharnstoff* und Thioacetamid als sehr wirksam vorgeschlagen. Der Arbeit von *Fitzhugh* und *Nelson* [12]) ist nun die beängstigende Tatsache zu entnehmen, dass bei Fütterungsversuchen, die mit Zusatz von Thioharnstoff in einer Konzentration bis zu 0,01 % herab in der Nahrung durchgeführt wurden, nach 2 Jahren 50 % der Ratten Lebertumoren aufwiesen.

Bei *Thioacetamid* trat bei Zusatz von 0,025 % zur Nahrung deutliche Verkürzung der Lebensdauer ein, während 0,05 % Leberzirrhosis bewirkten.

5. *Antioxydantien*

Eine äusserst aktuelle Gruppe von Lebensmittelbeimischungen ist diejenige der Antioxydantien zur Verhinderung der Talgigkeit von Fetten und Ölen. Zahlreiche Arbeiten in aller Welt beschäftigten sich mit dem Mechanismus dieser Verderbnisart der Fettsubstanzen. Wegleitend war bei der Prüfung 50 Jahre lang die sog. *Kreis*'sche Verdorbenheitsreaktion, benannt nach dem Entdecker derselben, dem Altmeister der Fettchemie in der Schweiz, Prof. *Kreis*, ehemaligem Kantonschemiker in Basel. Die Arbeiten von *Powick* [13][14]) wiesen auf den vermutlich aus ungesättigten Fettsäuren entstehenden Epihydrinaldehyd als den Träger der *Kreis*'schen Reaktion hin.

Die durch *Lea* aufgezeigte Bildung von Peroxyden in der initialen Phase des Fettverderbes unter dem Einfluss von Licht und Metallspuren führte dann zu klareren Erkenntnissen, in der Schweiz in erster Linie ausgebaut durch die Basler Arbeitsgruppe *Pritzker* und *Jungkunz* sowie *Viollier* und *Iselin*. Es ist einleuchtend, dass man einer Peroxydbildung in erster Linie mit Reduktionsmitteln begegnen kann. Während jedoch bei uns die konservative Auffassung in dieser Hinsicht einem hemmungslosen Zusatz von reduzierenden Chemikalien entgegenstand, ist speziell in den USA in den letzten Jahren eine Riesenarbeit in der Suche nach peroxydhemmenden Stoffen geleistet worden. Doch auch in England, Holland und anderen Staaten blieb man nicht müssig. Eine Publikation von Prof. *Lundberg* [15]) vom Jahre 1947 gibt eine recht interessante Übersicht über den Stand dieser Forschung in jenem Zeitpunkt. 42 verschiedene Stoffgruppen werden dort aufgeführt, unter welchen Zitronensäure, Vitamin C und E, Phosphatide und ähnliche Produkte schon ziemlich lange bekannt, aber als relativ wenig wirksam angesehen werden, während heute aromatische Verbindungen mit Hydroxylgruppen, wie die Gallate, Hydrochinone, Guajacolabkömmlinge usw., im Vordergrund des Interesses stehen.

Speziell die Gallate, Äthyl- und Propylgallat, sowie solche mit längerer aliphat. Kette, scheinen sich sehr gut zu bewähren. Man verwendet sie heute in fettreichen Fleischprodukten, wie Speck, fettreichen Fischprodukten, bei Milchpulver usw.

Auch bei uns wird man wohl nächstens an die Frage herantreten, ob eine Zulässigkeit am Platze sei. Die Gallate können zwar fast als Komponenten gewisser Lebensmittel gelten. Trotzdem ist das gar nicht so stark verschiedene Pyrogallol als ziemlich schädlich erkannt worden, und auch Hydrochinon ist nicht unbedingt zu empfehlen. Ferner ist zu bedenken, dass sich bei Zusatz solcher Chemikalien sehr leicht ein undefinierbarer Geschmack «nach Apotheke» entwickeln kann, welcher von unserem Publikum sehr rasch und mit Recht beanstandet würde.

Gelingt es zum Beispiel, Milchpulver durch Überlagerung desselben mit inerten Gasen ebensogut zu konservieren wie durch chemische Zusätze, so muss u. E. unbedingt der ersten Methode der Vorzug gegeben werden.

b) Mehlbleichmittel

Die Bleichung von Mehl ist in USA gestattet, in der Schweiz verboten. Der Zweck, welcher mit der Bleichung verfolgt wird, ist ein mehrfacher. Einerseits soll die Farbe wohl aufgehellt werden, aus einem dunkleren ein helleres Mehl, also scheinbar ein solches geringeren Ausmahlungsgrades entstehen. Im Prinzip sollte ein solches Verfahren, das nur dem «Scheine» dient, abgelehnt werden. Auf dieses Problem werden wir noch mehrfach zu sprechen kommen. Daneben sollen die fermentativen Eigenschaften so verändert werden, dass der Bäcker keine Überraschungen mehr erlebt. Auch das Mehl soll in gewisser Art standardisiert sein.

Anwendung finden hier fast ausschliesslich starke Oxydationsmittel, wie Bromate, Chlor, Chloroxyde, Stickstoffoxyde, Benzoylsuperoxyd, Stickstofftrichlorid.

Persulfat war früher auch im Gebrauch, ist heute jedoch in den meisten Ländern, so in USA und Deutschland, verboten worden; soviel ich hörte, wegen lästigen Ekzemen, die bei Bäckern auftreten.

Ein sehr instruktives Beispiel der Gefährlichkeit künstlicher Zusätze zu Lebensmitteln bildet das Stickstofftrichlorid, das sog. «Agene».

25 Jahre lang stand dieses Mittel in sehr starkem Gebrauch in Amerika. Zeitweise sollen 80 % des Mehles damit behandelt worden sein. 1946 fand *Mellanby* [16]), dass normales, mit Agene behandeltes Mehl, wie es allgemein gebraucht wurde, bei Hunden die sog. «Canine Hysteria» provoziere, wenn es als Hauptnahrung an diese Tiere verfüttert werde. Innert 2—3 Wochen stellten sich die Symptome der Schreckhaftigkeit, von Zeit zu Zeit eigentliche Anfälle von Hysterie ein, die bei weiterer Ausdehnung der Versuche zu immer häufigeren und längeren Anfällen und schliesslich, nach einigen Wochen, zum Tode der Tiere führten. Durch das Backen wird die Schädlichkeit nicht behoben.

Diese Ergebnisse wurden zunächst von den interessierten Kreisen mit Vehemenz bestritten. Die Untersuchungen wurden bald von anderen Forschern, so von *Elvehjem* [17]) und *Radomski* und *Woodard* [18]) an der Federal Security Agency wiederholt und bestätigt. Nicht nur Hunde, sondern auch Kaninchen, Katzen und andere Tiere wurden von der Hysterie befallen, allerdings viel weniger rasch und erst nach Verfütterung grösserer Mengen an wirksamer Substanz. (So reagierten Kaninchen erst auf 5—10 mal höhere Dosen.) Bei Affen ist die Empfindlichkeit noch geringer [19])[20]).

Bei Menschen, die ja millionenfach das Mehl bzw. Brot genossen, ist nie etwas Auffälliges festgestellt worden. Ob nicht unbekannte Schäden, allgemeine Symptome, wie Nervosität, Müdigkeit, grössere Empfindlichkeit gegen Krankheiten, dennoch auftraten, ist nicht bekannt.

Jedenfalls war die Feststellung, dass ein für zahlreiche höhere Lebewesen hoch toxisches Produkt Jahrzehnte lang als Zusatz zum «täglichen Brot» gebraucht wurde, ausserordentlich peinlich.

Ich glaube, dass damit die Berechtigung der schweizerischen Regelung, die je und je die Mehlbleichung verbot, aufs klarste erwiesen wurde. Noch kurz nach meinem Amtsantritt in Bern im Jahre 1941 musste ich die schweizerische Auffassung gegen recht heftige Angriffe verteidigen. Das «Agene»-Verfahren ist heute auch in den USA aufgegeben. Wir wollen hoffen, dass nach und nach auch die andern Verfahren der Mehlbleichung, die sicherlich manchen lebenswichtigen Bestandteil des Mehles schädigen, wenn sie auch nicht so krasse Gesundheitsgefahren wie das NCl_3 provozieren, nach und nach wieder in allen Ländern verschwinden werden.

c) Künstliche Zusätze, die das Aussehen oder die äusseren Eigenschaften der Lebensmittel in gewünschtem Sinne verändern sollen

Was bei den Mehlbleichmitteln teilweise auch angestrebt wird, die Vortäuschung einer besseren Qualität des Lebensmittels, ist in dieser Gruppe von Zusätzen zum Hauptzweck erhoben:

Es handelt sich hierbei unter anderem um die

1. künstlichen Farbstoffe
2. Gelier- und Verdickungsmittel
3. künstlichen Süsstoffe
4. künstlichen Aromastoffe.

Alle diese Zusätze können im Prinzip als «unerwünscht» gelten. Sie sind der Förderung der Qualität im wirklichen Sinne stets hinderlich, indem es für den Käufer schwerer ist, die geringwertigere Ware von der guten zu unterscheiden.

Es gibt auch hier Fälle, in denen dem Zusatz eine gewisse Berechtigung nicht abgesprochen werden kann, so, wenn eine allzu grosse Zuckerzugabe aus physiologischen Gründen unerwünscht ist und durch künstliche Süsstoffe ersetzt wird usw. Wir wollen uns mit dieser Frage, die gewiss grosses Interesse bieten würde, hier jedoch nicht befassen, sondern nur diejenigen Fälle herausgreifen, die eine offensichtliche Gesundheitsgefahr darstellen.

1. *Farbstoffe*

Die meisten Farbstoffe, die *Nitrogruppen* enthalten, haben sich als giftig erwiesen, so die *Pikrinsäure, Viktoriaorange* (welches zu tödlichen Vergiftungen als Farbstoff von Likören, Teigwaren usw. schon vor vielen Jahren geführt hat).

Martiusgelb ist für zahlreiche Verdauungsstörungen infolge ähnlichen Gebrauchs verantwortlich gemacht worden.

Ich kann hier auf die Gründe der Giftigkeit zahlreicher anderer Farbstoffe, wie des *Metanilgelbs*, des *Phosphins*, des *Benzoflavins, Safranins* usw., nicht eintreten. Die Giftigkeit dieser Farbstoffe wurde schon vor Jahren erkannt.

Neuer ist die Diskussion über das sog. *Buttergelb* «Dimethylamidoazobenzol», welches um 1937 als stark cancerogen erkannt wurde [21]). *Von Reding* (Brüssel) [22]) hat 1939 gezeigt, dass sehr viele andere Farbstoffe in hoher Konzentration krebserzeugend wirken. Künstliche Farbstoffe in der Nahrung werden daher für den Lebensmittelchemiker stets unerwünscht bleiben. Man muss deren Gebrauch so weit als irgend möglich beschränken. Dennoch darf man nicht übertreiben. Das oben genannte «Buttergelb» gehört zu den wirklich nachgewiesenermassen cancerogenen Stoffen. Es ist in dieser Hinsicht viel gefährlicher als die meisten anderen Farbstoffe und wurde daher in der Schweiz schon 1943, sobald die Eigenschaft bekannt wurde, verboten [23]).

Jahre dauernde Versuche, die in Lausanne von *Girardet* [24]) mit zahlreichen Versuchstieren (Mäusen) durchgeführt wurden, indem diesen Tieren ständig eine mit Buttergelb vermischte Nahrung verabreicht wurde, haben nicht die erwarteten Resultate gezeigt: «Le nombre des cancers décelés macroscopiquement est faible», so lautet die Schlussfolgerung des vorläufigen Berichtes.

Man muss sich also hüten, Ergebnisse, die mit Riesenkonzentrationen erhalten wurden, ohne weiteres auf die im Lebensmittel selbst im ungünstigsten Fall sehr geringen Mengen zu übertragen. Es wurde z.B. sogar die These aufgestellt, dass sich die Wirkung sehr kleiner Dosen umkehren könne, dass also z.B. ein cancerogener Stoff schliesslich zu einem krebsverhindernden würde.

2. *Die Gelier- und Verdickungsmittel*

sind in der Regel in gesundheitlicher Hinsicht harmlos. Behauptet wurde zeitweise eine gewisse Schädlichkeit der Methylzellulose («Tylose»). Trotz sehr eifriger Nachschau in der Literatur konnten wir positive Beweise hiefür nicht finden. Auffällig ist es immerhin, dass Tylosegele anscheinend die Bakterienentwicklung hemmen, im Gegensatz zu den meisten andern Verdickungsmitteln.

Die unerwünschte Begleiterscheinung bei Verwendung von Verdickungsmitteln ist wohl viel eher darin zu erblicken, dass ein Lebensmittel konsistenter gemacht wird, so dass eine beträchtliche Erhöhung des Wassergehaltes unbemerkt erfolgen kann. Wasser kann man aber billiger aus dem Wasserhahn erhalten. — Herr Dr. *Wyler* wird Ihnen über dieses Thema referieren.

3. *Künstliche Süsstoffe*

sind momentan nicht mehr so aktuell wie in der Zeit des Krieges.

Saccharin hat sich bei sehr sorgfältiger Prüfung als ausserordentlich wenig giftig erwiesen [25]). Selbst eine 500fache Überdosierung wird ohne Schaden ertragen.

Dulcin weist in grösseren Mengen eine beträchtliche Giftigkeit auf. Es sind schon Todesfälle bekannt geworden. Als Süsstoff, insbesondere in Kombination mit Saccharin, werden derart kleine Mengen gebraucht, dass keine Giftigkeit in Frage kommt. So erhielten wir von einem Falle Kenntnis, wo ein kleines Kind eine ganze Schachtel «Rara» in einem unbewachten Augenblick verschlang, ohne

dass sich irgendwelche Schäden gezeigt hätten. Immerhin sah man sich veranlasst, die Menge Dulcin je kg Nahrung in unserer Lebensmittelverordnung zu begrenzen (< 0,3 g/kg).

Im Kriege wurde auch versucht, *Nitropyruvyl-Ureid* als Süsstoff einzuführen. In Anbetracht der Konstitution (Nitrogruppe) musste eine Schädlichkeit angenommen werden, was auch von einem physiologischen Institut bestätigt wurde.

4. *Künstliche Aromastoffe*

Auch hier gibt es anerkannt giftige Stoffe, z. B. Nitrobenzol an Stelle von Bittermandelöl. Die meisten Aromastoffe werden, ähnlich wie die Farbstoffe, in so geringen Mengen gebraucht, dass sich schon darum eine eigentliche Giftwirkung nur ausnahmsweise zeigen könnte. Mir wurde hierüber noch selten etwas bekannt. Dennoch wäre es von einigem Interesse, auch dieses Gebiet eingehend zu bearbeiten.

Eine andere Möglichkeit kann jedoch eintreten, die zu grösseren Gefahren Anlass gibt: die Verwendung schädlicher *Lösungsmittel* für die Aromastoffe.

Im Bestreben, die in den meisten Ländern hohen Alkoholgebühren zu umgehen, finden andere Lösungsmittel Anwendung. Methylalkohol und Fuselöle sind nicht ungiftig.

In erhöhtem Masse gilt dies von den Glycolen, wobei besonders Butylglycol und Äthylenglycol eine beträchtliche Giftwirkung aufweisen. Hier scheint der Mensch viel empfindlicher zu sein als die meisten Versuchstiere. Tödliche Vergiftungen sind schon mehrfach vorgekommen, allerdings insbesondere bei pharmazeutischen Artikeln.

Walther [26]) nimmt an, dass eine Menge von 0,3 cm^3/kg Äthylenglycol für den Menschen tödlich sei.

d) Organische Säuren neuer Art

In der synthetisch chemischen Technik entstehen, absichtlich oder als Nebenprodukte, recht häufig organische Säuren verschiedenster Art. Es ist nicht zu verwundern, dass versucht wird, solche Produkte auch als Zusatz zu bestimmten Lebensmitteln, wie z.B. Backpulver usw., nutzbar zu machen. Leider kann ich auf die einzelnen Stoffe nicht näher eingehen, da es sich hier um vertrauliche Mitteilungen handelt. Bisher wurde bei uns keine solche neue Säure zugelassen.

e) Zufälliger Übergang schädlicher Stoffe auf Lebensmittel aus Geräten, Gefässen, Packmaterial usw.

Die Kenntnis dieser Gefahrenquelle ist nicht neu. So ist allen geläufig, dass arsen- und bleihaltige Legierungen, Kupfergefässe, verzinkte oder cadmierte Gegenstände usw. die betreffenden Schwermetalle an die damit in Berührung kommenden Lebensmittel abgeben und sie giftig gestalten können.

1. Alljährlich gibt es bei uns einige Meldungen über zinkhaltige Fruchtprodukte, wie Pulpen, Konzentrate usw., die in verzinkten Gefässen aufbewahrt wurden und damit zu Gesundheitsstörungen führten. Die Frage der Toxizitätsgrenze wurde von uns letzthin [27]) diskutiert, wobei auch zu berücksichtigen ist, dass kleine Mengen von Zink als lebensnotwendig gelten.

2. Die Bleigefahr ist auch hier heimtückisch und immer wieder vorhanden. Ich erinnere an schlecht eingebrannte Glasuren auf Porzellan und Steingut, die mit Leichtigkeit an saure Speisen Blei abgeben, an die vor etwa 2 Jahren massenhaft importierten Glaswaren mit intensiver farbiger Bemalung, wobei der gefärbte Rand eines Glasbechers z. B. bis zu 19 mg Blei enthielt [28]). Die Farben waren so schlecht fixiert, dass schon eine kurze Behandlung mit 4 %iger Essigsäure genügte, um den Rand abwischen zu können.

3. Neuer ist die Gefahr der Weichmacher in Papier und Cellophan sowie in Kunststoffen, die als Packmaterial für Lebensmittel dienen. Triphenylphosphat und Trikresylphosphat spielten hier mehrfach eine verhängnisvolle Rolle [29]). Auch über dieses Thema werden Sie Referate der Herren Dr. *Iselin* und Dr. *Staub* vernehmen.

3. Schädigung des menschlichen Körpers durch Vermittlung der Haut

Eine weitere Schädigung des menschlichen Körpers, die durch alltäglich gebrauchte Gegenstände eintreten kann, ist die Einwirkung zahlreicher Gebrauchs- oder Verbrauchsartikel auf die Haut und Resorption bestimmter, unerwünscht wirkender Stoffe.

Die Manifestation kann dabei einerseits in Form von Hautsymptomen erfolgen, die als Erytheme, Ekzeme, Blasenbildung usw. augenfällig werden.

Daneben kann aber, je nach ihrer Natur, die Substanz durch die Haut in das Körperinnere dringen, wobei sehr verschiedenartige Schäden an inneren Organen die Folge sein können.

Die Hauptgruppen von Produkten, die hier in Frage kommen, sind die Bekleidungsgegenstände und kosmetische Mittel.

Immer mehr finden auch auf dem Gebiete der Bekleidung *Kunststoffe* Eingang, hochpolymere Produkte, die bei richtiger Herstellung chemisch sehr indifferent sind und den Körper nicht schädigen. Um ihnen jedoch bestimmte Eigenschaften zu verleihen, werden verschiedenste Zusätze gemacht, die unter Umständen beträchtliche Schäden erzeugen können. Besonders unerfreulich sind hier wiederum verschiedene sog. «Weichmacher», die wir sehr argwöhnisch betrachten müssen. Ein typisch schädliches Produkt dieser Art ist das O-Trikresylphosphat, dem das Tributyl- und Triphenylphosphat anscheinend in der Schädlichkeit nicht stark nachstehen. Herr Dr. *Staub*, Zürich, wird Sie über einige Möglichkeiten von Schäden orientieren. Ich möchte auf einen interessan-

ten Fall dieser Art hinweisen, der sich vor kurzem in Deutschland zutrug, wo sog. Igelitmasse mit O-Trikresylphosphat weichgemacht und für Turnschuhe verwendet wurde. Einem 15jährigen Jungen, der sich die Füsse wundgelaufen hatte, wurde Salbe appliziert und darüber ein Verband, getränkt mit Kampferalkohol, gelegt. O-Trikresylphosphat wurde durch den Alkohol aus dem Igelitschuh in beträchtlichem Masse gelöst und gelangte zur Resorption, wobei die Salbe noch die Aufnahme beschleunigte. Lähmungen der Füsse und Wadenkrämpfe waren die Folge [30]).

Die Verwendungsmöglichkeiten solcher Kunststoffe sind sehr zahlreich. Abgesehen von der Fussbekleidung, sehen wir sie verwendet als wasserundurchlässige Kinderhöschen, als Schweissblätter, als Hutleder, ganz abgesehen von Kleidungsstücken, wie den Regenmänteln, die über andere Kleider angelegt werden und damit den Körper wohl selten beeinflussen.

Sicherlich gibt es auch unschädliche Weichmacher, so die Phtalate, das sog. Mesamoll und andere. Die Anstrengung der Industrie muss darauf gerichtet sein, nur ganz ungefährliche Stoffe dieser Art zu verwenden.

Gegenstände aus Natur- oder Kunstgummi können die oben erwähnten Kunstmassen anderer Art in verschiedenster Anwendung ersetzen. Nehmen wir hier ein Beispiel, wie die Entwicklung gehen kann! Zahlreich sind heute die Antialterungsmittel für Gummi, die sich in der Technik in ganz hervorragendem Masse bewähren. Die Anzahl der vorgeschlagenen chemischen Produkte zu diesen Zwecken ist sehr gross. Es finden sich dabei Vertreter verschiedenster organischer Verbindungen, vielfach mit Charakter von Antioxydantien. Was beim Automobilreifen eine von Jahr zu Jahr längere Lebensdauer bedingt hat, warum sollte es nicht auch dem Gummi der Sockenhalter, der Büstenhalter und ähnlicher Bekleidungsgegenstände eine jahrelange Verwendbarkeit sichern ? Niemand hat Freude, wenn der Gummi in solchen Bändern nach kurzer Zeit herausbröckelt und seine Elastizität verliert. Dennoch ging vor einiger Zeit ein Rauschen durch die Presse unter dem Titel «Kunstgummi macht krank».

In der Tat haben wir auch hier einige Fälle von Ekzemen festgestellt, die verschwanden, sobald der Gummiteil weggelassen wurde. Wenn wir hören, dass hier als Antialterungsmittel p-Phenylendiamin-Abkömmlinge und manche andere organische Verbindungen Verwendung finden, sind die Wirkungen auf die Haut nicht allzu rätselhaft.

Ich habe Sie nun schon reichlich mit «Beispielen» gespeist, so dass es Zeit ist, zum Schlusse zu kommen. Ich möchte nur noch auf eine Gefahrenquelle hinweisen, bei welcher eine recht interessante Entwicklung eingetreten ist. Ich meine die Präparate für die sog. «Kalten Dauerwellen», Produkte, die vor etwa 3½ Jahren wirklich wie eine «Kalte Flutwelle» in Europa einbrachen und in manchem Lande, so z.B. in Frankreich, zunächst recht viel Unheil angerichtet haben.

Die Präparate dieser Art waren zunächst grossenteils auf der Basis von Thioglycolsäure aufgebaut. In etwas anderer Kombination ist diese Substanz als

Depilatorium äusserst wirksam. Eine leichte Verschiebung des pH (von 9,5 auf ca. 10,5), eine etwas zu lange Einwirkung — und schon ist die Haarsubstanz so stark geschädigt, dass, statt weiche Wellen zu bilden, die Haare wenig über der Kopfhaut brechen und ein kahler Kopf die Folge ist. Doch nicht genug damit. Gar nicht so selten stellen sich Rötungen, Schwellungen der Kopfhaut, der Augenlider und anderer Teile des Gesichtes ein. Die Coiffeure leiden auch vielfach unter den Wirkungen dieser Substanz, insbesondere an den Händen, wenn sie keine Gummihandschuhe anlegen. Besonderen Eindruck machte mir jedoch eine Arbeit von *Draize, Alvarez* und *Whitesell* [31]), wiederum von der «Division of Pharmacology der Food and Drug Adm.». Mengen von 0,5 bis 4 cm^3 pro kg Körpergewicht von Lösungen, wie sie für die «Kalten Wellen» benutzt werden, wurden an Kaninchen täglich eingerieben. Bei der höchsten Dosis (4 cm^3/kg) starben nach 3—10 Applikationen 11 von 18 Tieren unter schweren Intoxikationssymptomen. 2cm^3/kg, also die Hälfte, wurde als die sog. «human Dose» betrachtet, d.h. diejenige Menge, die bei der üblichen Applikation im Coiffeurgewerbe Verwendung findet. Diese Dosis führte bei 2 von 17 Tieren zum Tode. Nun ist natürlich zu sagen, dass der Coiffeur darauf achtet, möglichst wenig Flüssigkeit auf die Haut der Klientin gelangen zu lassen, geschweige denn sie einzureiben. Immerhin schien es uns keineswegs ratsam, den hemmungslosen Verkauf solcher doch recht gefährlicher Präparate zu gestatten. Unser Vorgehen, das darin bestand, solche Lösungen zunächst im Sinne von Art. 467 LMV als verboten zu betrachten und jedes Produkt erst nach chemischer und dermatologischer Prüfung für den Gebrauch durch Coiffeure zuzulassen, sowie gewisse Warnungsaufschriften vorzusehen, hat sich recht gut bewährt: Die Schäden sind relativ selten geblieben. Dass unser Vorgehen von einigen betroffenen Firmen nicht mit restloser Freude aufgenommen wurden, versteht sich wohl von selbst. Von Frankreich kam uns letzthin eine Nachricht zu, die als Legitimation unseres Vorgehens Bedeutung hat: Mit Dekret vom 19. November 1948 wurde in jenem Lande die «permanente à domicile» verboten, nachdem man recht unliebsame Erfahrungen gemacht hatte.

In neuester Zeit sind nun Präparate auf anderer, aller Voraussicht nach unschädlicher Basis aufgetaucht, die ohne Einschränkung von uns zum Verkauf freigegeben werden konnten. Hoffen wir, dass damit unseren Damen die weichen Locken erhalten bleiben, ohne Gefahr eines Kahlkopfes oder gesundheitlicher Schäden.

Verehrte Anwesende, ich hoffe, Ihre Aufmerksamkeit mit dieser Aufzählung nicht auf eine allzu harte Probe gestellt zu haben. Vielleicht gelang es mir, Ihnen durch die Zahl der Hinweise einen Eindruck in dem Sinne zu vermitteln, dass Wachsamkeit not tut. Die Technik wird fortschreiten, ob wir es wollen oder nicht. Sie muss fortschreiten, das liegt in der Natur der Dinge. Eine solche Betrachtung beweist uns aber auch, dass die Forschung für den Fortschritt auf der einen durch die Forschung zum Schutze der Gesundheit auf der andern Seite ergänzt werden muss. Nicht die Natur stellt uns heute die schwierigsten Pro-

bleme, sondern der regsame Geist unserer Mitmenschen. Darf ich Sie alle bitten, seien Sie in einem amtlichen Laboratorium, in der Technik, Industrie oder im Handel tätig, uns Bericht zu geben, wenn Sie etwas Neues auf diesem Gebiet vernehmen ? Sobald eine Spur entdeckt ist, kann man sie verfolgen und schliesslich der bis dahin unbekannten Gefahr begegnen. In gegenseitiger Hilfe und Zusammenarbeit werden wir dem Wohl unserer Mitmenschen am besten dienen.

Literatur

[1]) Deutsche med. Wochenschrift **74,** 855 (1949).
[2]) *Jahn,* diese Mitt. **33,** 272 (1942).
[3]) *Lüthi,* diese Mitt. **37,** 378 (1946).
[4]) *Lüthi,* Zeitschrift für Obst- und Weinbau 1947, Heft 10, S. 189.
[5]) Annual Report of the Federal Security Agency Food and Drug Adm. Washington D. C. 1946, S. 5; 1947, S. 497; 1948, S. 536.
[6]) *Shearon* and *Burdick,* Ind. and Eng. Chem. **40,** 370 (1948).
[7]) *Tomkins* and *Tsherwood,* Analyst **70,** 330 (1945).
[8]) *MacIntosh,* Analyst **70,** 334 (1945).
[9]) *Frisch* and *Hartzell,* Boyce Thompson Inst. for Plant Research **14,** 69 (1945).
[10]) *Burn,* Brit. med. Bull. **5,** 190 (1947).
[11]) *Gruber* und *Zobrist,* Schweiz. Drogistenzeitung **49,** Heft 12 (1949).
[12]) *Fitzhugh* and *Nelson,* Science **108,** 626 (1948).
Annual Report Food and Drug Adm. 1947, S. 498.
[13]) *Powick,* J. of agric. Res. Washington **26,** 323 (1923).
[14]) *Pritzker,* diese Mitt. **19,** 379 (1928).
[15]) *Lundberg,* Hormel-Inst. of the Univ. of Minnesota Publ. No. 20.
[16]) *Mellanby,* Brit. med. J. **11,** 903 (1946).
[17]) *Elvehjem,* Nutr. Abstr. Revue, **17,** 1031 (1948).
J. Am. Med. Assoc. **135,** 760 (1947).
[18]) *Radomski, Woodard, Lehmann,* Journ. Nutr. **36,** 15 (1948).
[19]) Nat. Research Council, J. Am. Med. Ass. **135,** 769 (1947).
[20]) *Silver* und andere, J. Am. Med. Ass. **135,** 757 (1947) und Nutr. Abstr. Rev. **17,** 1031 (1948).
[21]) *Kinosita,* Trans. Jap. Soc. Path. (1937), 27, 665.
[22]) *Reding,* Acta de l'Union Internationale contre le cancer Vol IV, 735 (1939).
[23]) Verfügung des eidg. Departements des Innern vom 15. Juli 1943.
[24]) *Girardet,* Bulletin des Eidg. Gesundheitsamtes 3, 1949.
[25]) *Staub,* diese Mitt. **36,** 7 (1945).
[26]) *Walther,* Arch. für Gewerbepathol. 1941/42.
[27]) *Potterat* und *Högl,* diese Mitt. **39,** 372 (1948).
[28]) Die Durchführung der Lebensmittelkontrolle in der Schweiz 1947, diese Mitt. **39,** 439 (1948).
[29]) *Kröger* und *Schuler,* Deutsche Lebensmittel-Rundschau **45,** 65 (1949).
[30]) Angew. Chem. **20,** Heft 9 (1948).
[31]) *Draize, Alvarez, Whitesell,* Proc. of the scientif. Section of The Toilet Goods Assoc. No. 7, May 1947.

Warmer Beifall folgt den Ausführungen des Referenten. Von einer Diskussion wird Abstand genommen, da eventuelle Fragen in den nachfolgenden Kurzreferaten zur Behandlung kommen dürften.

Das erste Kurzreferat wird von Herrn Dr. *E. Iselin*, Basel, bestritten mit dem Thema:

Vergiftung durch Orthotrikresylphosphat infolge Verwechslung mit Speiseöl

Infolge unheilvoller Verwechslungen gelangte Maschinengewehröl zu Speiseöl, was in einer militärischen Einheit zu einer Massenvergiftung führte.

Am 27. Juli 1940 erhielt die Mitr. Kp. IV/52 in Titterten den Befehl zur alarmmässigen Dislokation nach dem bei Ramiswil gelegenen Kantonnement Der Material-Unteroffizier hatte unter dem Kücheninventar auch 3 Ölkannen, die mit der Etikette «Ölwerke SAIS Speiseöl» versehen waren. Zwei Kannen waren angebrochen, die dritte noch ganz gefüllt. Der Koch nahm zur Herstellung von Käseschnitten für das Nachtessen am 29. Juli 1940 ca. 12 Liter Öl aus dem angebrochenen Gefäss, und als dieses Öl nicht genügte, ebensoviel aus der nächsten Kanne. Über 80 Offiziere, Unteroffiziere und Soldaten wurden verpflegt, und einige assen bis zu 7 Käseschnitten; die meisten weniger; einzelne bissen nur von einer oder zwei Schnitten ein Stück ab und warfen den Rest weg. In unmittelbarem Anschluss trat heftiges Erbrechen, kombiniert mit starken Leibschmerzen und schwerem Durchfall auf. Bis zum nächsten Morgen hatten sich alle mit Ausnahme von etwa 10 Mann erbrochen. Bei einzelnen zeigte sich das Bild einer schweren Gastroenteritis mit Kollaps.

Die Kantonschemiker Dr. *Bissegger*, Solothurn, und Dr. *Viollier*, Basel, haben in den Käseschnitten Trikresylphosphat festgestellt, das vom Büchsenmacher der Einheit als Maschinengewehröl in die Speiseölkanne mit Etikette «Ölwerke SAIS Huilerie Horn» abgefüllt worden war. Das zum Backen der Käseschnitten verwendete Öl enthielt 25 % Trikresylphosphat und 75 % fettes Öl. Die Magenspülung eines Patienten *(Günther)* ergab nachweisbare Mengen von Trikresylphosphat.

In 100 g Schnitten waren demnach 4,8—5 g Trikresylphosphat. Trikresylphosphat ist eine ölige, schwach gelbliche, geruchlose Flüssigkeit, die wie raffiniertes Speiseöl aussieht. Käufliches Trikresylphosphat besteht aus

40 % Triorthokresylphosphat
36 % Trimetakresylphosphat
24 % Triparakresylphosphat.

Para- und Metakresylphosphat haben keine Giftwirkung. Giftig ist einzig die Orthoverbindung. Die Käseschnitten enthielten 19—20 % «Backöl» mit 25 % Orthoverbindung. In einer Schnitte (90—100 g) waren demnach ca. 4,3—5 g

Trikresylphosphat oder 1—1½ g giftiges Triorthokresylphosphat enthalten. Ein grosser Bissen wog 10 g; 4 Patienten erkrankten schon bei dieser Dosis, entsprechend 0,12—0,15 g Triorthokresylphosphat. Nach Prof. *Staehelin* dürften sogar 0,5—0,7 g Triorthokresylphosphat zu einer schweren Vergiftung genügen. Die Patienten haben aber fast alle erbrochen, so dass man nicht weiss, wieviel Gift resorbiert wurde.

Nach 5—6 Tagen hatten sich die Patienten retabliert, so dass sie sich wohl fühlten und mit der Truppe nach Hause entlassen werden konnten. Nach ca. 17 Tagen Intervall, frei von jeder subjektiven oder objektiven pathologischen Äusserung, traten bei den meisten Soldaten Schmerzen und Spannungsgefühl in den Waden auf, wie ein Muskelkater nach einer grossen Bergtour. Rasch folgten Lähmungserscheinungen, insbesondere der Unterschenkelmuskulatur (Schienbein- und Wadenmuskulatur), bei schweren Fällen vollständige Lähmung der Unterschenkel- und Oberschenkelmuskulatur und der Handmuskulatur. Die Lähmung war bei 6 Soldaten in der Hand- und Fingermuskulatur so stark entwickelt, dass sie nicht selbst essen konnten, sondern ernährt werden mussten. Vier Wochen nach Beginn der Paralyse zeigte sich eine im allgemeinen teilweise Wiederkehr der motorischen Funktionen. Die Besserung begann regelmässig in den zuletzt erkrankten Muskeln und schritt in der umgekehrten Reihenfolge (in distaler Richtung, vom Körper entfernt gelegen) fort, in der die Muskeln erkrankt waren. Nach einer 9monatigen Badekur in Rheinfelden, wo sie einer physiotherapeutischen Behandlung unterzogen wurden, konnten im Juli 1941 alle Patienten teils noch mit Stöcken, teils ohne Stöcke wieder gehen. Aber die Heilung durch Hitzeprozeduren, Massage und Bewegungstherapie zur Erzeugung einer Hyperämie erfolgte infolge der Spätschäden durch Muskelatrophie ausserordentlich langsam. 1945, 5 Jahre nach der Intoxikation wurde nach Prof. *Walthard* (Genf) die Invalidität der ölvergifteten Militärpatienten wie folgt angegeben:

Invalidität:	
100 %	15 Mann
80 — 66 ⅔ %	13 »
60 — 33 ⅓ %	24 »
30 — 10 % (leichte Fälle)	20 »
0 %	14 »
	= 86 Mann

Hauptangriffspunkt für das Gift ist nach Prof. *Staehelin* die Myelinscheide der motorischen Nerven. Nur die motorischen Nerven werden angegriffen, die Sensibilität zeigte keinen Ausfall.

Die Affinität des Giftes zu der Myelinscheide ist durch die Lipoidlöslichkeit des Triorthokresylphosphates bedingt. Die Myelinscheide (Markscheide), die den Achsenzylinder des Nerves umhüllt, besteht aus einer abwechselnden Folge von

Lipoid- und Proteinlamellen. Durch das Herauslösen der Lipoide aus der Markscheide wird die Ernährung des Achsenzylinders gestört. Ein Auswaschen des Giftes ist hoffnungslos, da wir zu viel Lipoide im Körper haben.

Dr. *Zeller* bestimmte Trikresylphosphat in Stuhl und Urin. Er fand bei Gesunden in 100 g Stuhl 3 mg, in einem Liter Urin 1,8 mg Trikresylphosphat, bei den untersuchten Patienten erheblich weniger. Bei normaler Verdauung entstehen Kresole, die sich mit der Phosphorsäure verbinden. Vergiftungen mit lipoidophilen Stoffen, z. B. Kohlenwasserstoffen, führen unter Umständen zu irreversiblen Veränderungen im Nervensystem. Die Fettlösungsmittel greifen häufig auch die drüsigen Organe, namentlich die Leber an. Prof. *Staehelin* behandelte 1941 in der Basler medizinischen Klinik 69 mit Maschinengewehröl vergiftete Soldaten, die sogenannten «Ölsoldaten», und konnte in deren Blut, Magensaft und Urin nichts Krankhaftes erkennen. Die Funktionen von Leber, Nieren und Pankreas waren normal. Auch die Reflexe waren wenig gestört. Einzig der Achillessehnenreflex war aufgehoben, meistens nur vorübergehend. Die Muskelkontraktionen waren in allen Phasen des Marsches, ausser in ihrer Intensität, wie beim normalen Muskel. Wenn in schweren Fällen die Patienten auf Krücken gestützt mit gekrümmten Knien, später, nach Monaten, ohne Unterstützung marschieren konnten, so hatten sie Mühe, Zehenballen und Fusspitze zu heben, um sie vom Boden wegzubringen. Dadurch entstand ein sogenannter «Schleichergang».

Neben dem reversiblen toxischen Angriff auf die periferen motorischen Nerven, der Polyneuritis, zeigten pathologische Muskelveränderungen eine direkte Giftwirkung von Orthotrikresylphosphat auf den Muskel. Die von Prof. *Walthard* durchgeführten elektrodiagnostischen Untersuchungen ergaben die zerstörende Wirkung der Trikresylphosphatvergiftung auf den Muskel. Bei der klinischen Heilung ist daher die Priorität der Muskelschädigung zu berücksichtigen. Trikresylphosphat, von der Haut aus resorbiert, kann ebenfalls zu schweren Vergiftungen führen.

Die histologische Untersuchung eines Muskelstückes aus dem Gastrocnemius zeigte das Bild eines zirrhösen Degenerationsprozesses, d.h. einer durch Bindegewebswucherung mit nachfolgender Schrumpfung verursachten Verhärtung der Muskelfaser.

Auf Grund der militärgerichtlichen Untersuchung wurde der Büchsenmacher der Mitr. Kp. IV/52, welcher das giftige Maschinengewehröl in eine Speiseölkanne abgefüllt hatte, und der verantwortliche Material-Unteroffizier wegen fahrlässiger Körperverletzung angeklagt. Das Divisionsgericht 4 sprach am 4. April 1941 die Angeklagten frei, weil sie die Giftigkeit des Öls nicht kannten. Sie brauchten daher nicht vorauszusehen, dass durch Verwechslungen derart schwere Folgen entstehen könnten.

Gemäss Art. 22 der eidgenössischen Lebensmittelverordnung handelt es sich aber um eine Übertretung des Verbotes der Verwendung von Gefässen, die zur Aufbewahrung von Lebensmitteln bestimmt sind, zu anderen Zwecken.

Die katastrophalen Auswirkungen dieser Übertretung von Art. 22, bzw. die unheilvolle Verwechslung von Speiseöl mit Maschinengewehröl zeigen die noch heute unerlässlichen Aufwendungen der Sozialfürsorge (die Militärversicherung bezahlt 70 % des Vorkriegslohnes, der Rest wird durch kantonale Aufwendungen aufgebracht) für die vor 8 Jahren mit Käseschnitten vergifteten und heute noch nicht voll arbeitsfähigen «Ölsoldaten» und deren Familien.

Der Stand der Invalidität der sog. ölvergifteten Militärpatienten war im Jahre 1949 noch folgender:

Renten der Patienten der Mitr. Kp. IV/52 und IV/72

Invalidität	1945	1948	1949
100 %	15	15	11
80 — 66 2/3 %	13	13	14
60 — 33 1/3 %	24	12	12
30 — 10 %	20	26	25
0 %	14	20	24
Total	86	86	86

Die Aufwendungen an Renten, Heilungskosten usw. betrugen per *Ende 1947* rund Fr. 2 343 000.—.

Wer während des Aktivdienstes die behelfsmässig eingerichteten Militärküchen beobachtete, wo oft wegen Mangel an Geschirr einmal Suppe, ein anderes Mal Schweinetränke in die gleichen Milchkannen eingefüllt wurde und oft ganz ungeeignetes Küchenpersonal ohne Begriff von Sauberkeit und Vorratshaltung die Mannschaftsverpflegung besorgte, muss eine Kontrolle der Militärküchen und der Vorräte durch die örtlichen Organe der Lebensmittelpolizei als dringend notwendig betrachten.

Diskussion

Dr. *Pritzker* erinnert an einen Vergiftungsfall im Jahre 1912 in der Kaserne Frauenfeld, wo durch Unsauberkeit ein arsenhaltiges Käfergift in die Speisen gelangte und ebenfalls zu gesundheitlichen Schädigungen führte.

Dr. *Bergner* weist auf Vergiftungsfälle während des Krieges in Deutschland hin durch «Torpedoöl» aus dem Schwarzmarkt (Öl, das in Trikresylphosphatbehälter abgefüllt worden war). Im fernern macht er auf die Tatsache aufmerksam, dass im Trikresylphosphat neben der Tri-o-Verbindung auch Mischester vorliegen, z.B. mono-o, di-m-Kresylphosphat. Quantitative Bestimmung des o-Anteils nach *Wurzschmitt* *) (*Melzer*'sche Reaktion mit Salicylaldehyd/Schwefelsäure). Vorsicht sei auch vor Weichmachern in Kunststoffen am Platze, die für Apothekerwaren Verwendung finden, wie Stopfen, Drains, Prothesen.

*) Z. anal. Ch. **129,** 233 (1949).

Als zweites Kurzreferat folgt dasjenige von Herrn Dr. *M. Staub*, Zürich, über:

Schädlichkeit von Orthotrikresylphosphat als Weichmacher in Gebrauchsgegenständen

Anfangs der 30er Jahre dieses Jahrhunderts wurden in Deutschland Vergiftungen durch Orthotrikresylphosphat aufs neue bekannt. In der Schweiz hatten wir im Jahre 1940 wahrscheinlich die erste grosse Vergiftung infolge Verwechslung von Maschinengewehröl mit Speiseöl. Dass aber Trikresylphosphat auch als Weichmacher für Kunststoffe eine ausgedehnte Verwendung findet, war hauptsächlich nur den Herstellern bekannt. Hin und wieder auftretende Gerüchte, wonach z.B. Kunststoffregenmäntel zu Hauterkrankungen Anlass gegeben hätten, blieben meistens unbeachtet. Immerhin ist das Orthotrikresylphosphat in die Liste der gewerblichen Gifte vom Jahr 1943 aufgenommen worden, wo seine Verwendungsmöglichkeit als Gelatinierungs- und Weichmachungsmittel für Zelluloseesterlacke erwähnt wird, freilich ohne Hinweis auf allfällige Hautschädigungen. Nachdem nun in der neuesten Literatur über perkutane Schädigungen durch Orthotrikresylphosphat berichtet worden ist, müssen diese Fragen unbedingt zur Sprache kommen. Nach meinem Dafürhalten kann eine einwandfreie Abklärung nur in enger Zusammenarbeit zwischen Mediziner und Chemiker erfolgen.

Von den drei isomeren Trikresylphosphaten scheint nur die Orthoverbindung toxisch zu wirken; schon eine Menge von 2 % Orthoverbindung genügt, um einen Weichmacher sehr giftig zu machen. Nach *Wurzschmitt*[1]) sind Polyvinylchloridkunstmassen (Igelit, Vinidur) als sogenannte Hartigelite völlig ungiftig. Anders verhält es sich bei Weichigeliten (z.B. Gurit). Diese weichgemachten Kunststoffe enthalten Trikresylphosphat. Auf Grund von Versuchen und jahrelanger Erfahrung war man zur Ansicht gelangt, dass Trikresylphosphat von den Kunststoffen so fest gebunden werde, dass ein Herauslösen und eine Aufnahme durch die Haut nicht stattfinde. Gerade aber in neuester Zeit konnte einwandfrei gezeigt werden, dass unter besonders ungünstigen Umständen doch eine Gesundheitsschädigung durch perkutane Aufnahme möglich ist. So wurden Gesundheitsschäden beobachtet bei einem Träger von Weichigelitschuhen, der eine Fusswunde mit Salbe behandelt hatte. Das Fett der Salbe löste Orthotrikresylphosphat aus den Schuhen heraus und wurde von den beschädigten Hautstellen resorbiert. Auch beim Aufbewahren von Butter in Weichigelitstoffen traten Schäden auf.

Nach *Heesch*[2]) ist bei den bisher beobachteten Fällen die perkutane Aufnahme an das Vorhandensein geschädigter Haut gebunden. *Flury* und *Klimmer*[3]) nehmen aber an, dass eine Aufnahme auch durch gesunde Haut leicht möglich sei. Bemerkenswert ist der Hinweis der badischen Anilin- und Sodafabrik aus diesem Jahre, wonach Igelitgegenstände mit Trikresylphosphat die Gesundheit auch dann zu schädigen vermögen, wenn diese mit der Haut nicht in direkte

Berührung gelangen. Diese Warnung dürfte ihre Berechtigung in dem Umstande haben, dass Polyvinylchloridmassen bis zu 47 % Trikresylphosphat enthalten können.

Auch in der Schweiz werden Polyvinylchloridkunststoffe unter Verwendung von Trikresylphosphat hergestellt. Da diese Stoffe auf Umwegen an die verschiedensten Verarbeiter gelangen, muss es nicht verwundern, dass auch schon Dressierbeutel für Konditoren aus diesem gefährlichen Material angetroffen wurde. Ferner erwähne ich folgenden Fall: Meine Tochter litt kürzlich an starkem Ekzem in beiden Achselhöhlen. Meine von der behandelnden Ärztin geteilte Vermutung, dass die Armblatteinlagen die Ursache sein könnten, veranlassten mich zur Prüfung auf Trikresylphosphat. Das Ergebnis war positiv.

Kröger und *Schuler* [4]) erwähnen Vergiftungsfälle nach dem ersten Weltkriege, die besonders als Ekzeme auftraten. Man fand in den kunstledernen Hutschweissbändern Orthotrikresylphosphat. Nach Weglassung dieses Weichmachers verschwanden auch die Ekzeme. *Parnitzke* [5]) berichtet über Lähmungserscheinungen bei einem Manne, der während eines halben Jahres Weichigelitschuhe auf der nackten Haut getragen hatte.

Die offenbar nicht zu unterschätzende Gefährlichkeit von Orthotrikresylphosphat auch bei nur äusserlicher Einwirkung führte im Jahre 1948 in Sachsen zu einem Verbot der Verwendung von Weichigelit zur Herstellung von Gegenständen des täglichen Bedarfs. Es wird deshalb in Deutschland die Forderung erhoben, Trikresylphosphat als Weichmacher für die erwähnten Gegenstände erst dann zuzulassen, wenn es ohne die Orthoverbindung hergestellt werden kann. Wegen seiner Fettlöslichkeit wird das Trikresylphosphat in den Lipoidsubstanzen des Organismus angereichert, so dass Mengen von weniger als 0,15 g noch stark toxisch wirken können. Wir sind deshalb im Kanton Zürich zu der Praxis übergegangen, plastische Kunststoffe, die Trikresylphosphat enthalten, für die Herstellung von Gebrauchsgegenständen dann zu verbieten, wenn letztere mit Lebensmitteln in Berührung kommen. Die Mediziner werden zu entscheiden haben, ob das Verbot auf sämtliche Gebrauchsgegenstände, die Trikresylphosphat enthalten, auszudehnen sei. Es gibt schliesslich noch andere Weichmacher, z.B. Phtalate.

Zum Schlusse seien noch einige Beobachtungen beim Nachweis des Trikresylphosphates erwähnt. Wenn in der alkalisch veraschten Probe keine Phosphorsäure nachweisbar ist, braucht man nicht weiter zu prüfen. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure wird das Material erschöpfend mit Äther ausgezogen. Das so erhaltene Öl muss dann während 10—24 Stunden mit alkoholischer Kalilauge verseift werden. Die Identifizierung des Kresols geschieht mittels Kalischmelze, wobei Salizylsäure entsteht. Das Kresol kann meistens schon am Geruch erkannt werden. Es muss besonders darauf hingewiesen werden, dass auch Weichmacher aus Triphenylphosphat Verwendung finden. In diesem Falle muss das Phenol auch quantitativ bestimmt werden. Es hat sich nämlich gezeigt, dass auch aus reinem Phenol bei der Kalischmelze eine Spur Salizylsäure entstehen kann, die

dann Kresol vortäuscht. Da aus Phenol und Kohlensäure Salizylsäure hergestellt werden kann, entsteht die Spur Salizylsäure bei der Kalischmelze offenbar wegen der Kohlensäure aus der Luft. Vermutlich ist auch Triphenylphosphat gefährlich.

Zur Zeit haben wir Versuche im Gange mit Armblättern, die in künstlichen Schweiss gelegt wurden. Nach 48stündiger Einwirkung bei 37° (pH = 4) konnten wir in der Flüssigkeit vorläufig Phosphorsäure nachweisen, was auf das Herauslösen von Trikresylphosphat deutet. Wir werden systematisch weitere plastische Stoffe untersuchen.

Literatur

1) *B. Wurzschmitt,* Deutsche Lebensmittel-Rundschau 1949, S. 69.
2) *A. Heesch,* Deutsche Lebensmittel-Rundschau 1949, S. 93.
3) *Flury* und *Klimmer,* Toxykologie und Hygiene der Lösungsmittel, 1938, S. 180.
4) *E. P. Kröger* und *W. Schuler,* Deutsche Lebensmittel-Rundschau 1949, S. 65.
5) *Parnitzke,* Deutsches Gesundheitswesen 1946, S. 666.

Anschliessend berichtet Herr Dr. *J. Deshusses,* Genf, über die mit Herrn *P. Desbaumes* ausgeführte Arbeit, betitelt:

Dosage des hydrocarbures halogénés volatils dans le blé traité par certains insecticides

De tous les insecticides qu'on utilise en phase gazeuse, l'acide cyanhydrique présente seul un ensemble de qualités que ne possède aucune des innombrables substances organiques dont le pouvoir insecticide a été mesuré jusqu'ici.

La haute toxicité pour l'homme de l'acide cyanhydrique a engagé les chimistes et les entomologistes à conduire de longues recherches systématiques dans l'espoir de trouver un insecticide aussi efficace que l'acide cyanhydrique mais moins dangereux à manipuler.

Tour à tour, les hydrocarbures, les dérivés halogénés des hydrocarbures [1]), les esters des acides gras halogénés [2]), les esters de l'acide formique [3])[4]) et bien d'autres substances organiques ont été expérimentés.

La chloropicrine a cependant gardé une certaine vogue en France et en Italie pour la destruction des parasites des stocks de graines grâce aux travaux de *Piutti* [5]), de *Bertrand* [6]) et de *Piedallu* [7]).

Récemment encore, l'Académie de médecine adoptait les conclusions d'un rapport de *Tanon* [8]) sur le traitement des légumes secs par la chloropicrine.

C'est aux Etats-Unis que l'intérêt pour la recherche d'un succédané de l'acide cyanhydrique a certainement suscité le plus grand nombre de travaux. Aussi bien, la liste des substances proposées comme fumigants est-elle longue. Signalons en quelques-unes:

Le mélange d'acétate d'éthyle et de tétrachlorure de carbone (4—6) proposé en 1925 par *Neifert* [9]) s'est révélé trop peu efficace pour que les techniciens aient retenu son utilisation.

Le dichloréthylène-tétrachlorure de carbone (3—1) signalé par *Cotton* et *Roarck* [10]) fut soumis à l'expérience par *Hoyt* [11]) qui reconnut les mérites de ce mélange.

D'autres dérivés halogénés organiques ont été proposés, entre autres, le trichloréthylène pur ou en mélange avec le dichloréthylène (1—3) [12]), le 3-chloro-2-méthylpropène [13]), le 1,1 dichloro-1-nitroéthane [14], etc.

Le bromure de méthyle parut devoir concurrencer sérieusement l'acide cyanhydrique mais les expériences malheureuses que l'on fit tant en Suisse qu'à l'étranger contraignirent les techniciens à délaisser l'emploi de ce gaz comme insecticide.

La recherche d'un insecticide gazeux dont l'emploi pourrait se substituer à celui de l'acide cyanhydrique reste donc un problème technique et chimique ardu, mais l'utilisation des substances chimiques pour la désinsectisation des denrées alimentaires pose aux hygiénistes un problème d'un caractère bien différent.

Ils sont appelés à se prononcer sur les dangers que peuvent présenter les faibles quantités de gaz retenu pendant un temps plus ou moins long par les denrées alimentaires soumises à une fumigation.

Ils doivent également se préoccuper des répercussions possibles de ces résidus chimiques sur la santé humaine. Il faut donc connaître, en premier lieu, le pouvoir de rétention des denrées alimentaires à l'égard d'un gaz déterminé ou d'un mélange de gaz et distinguer dans ce phénomène de rétention, l'adsorption d'un gaz par des matières plus ou moins poreuses et la dissolution d'un gaz dans des denrées aqueuses ou huileuses. De plus, il faut savoir si le gaz utilisé comme insecticide réagit chimiquement avec certains constituants des denrées.

Par aération, la vitesse à laquelle disparaît un gaz d'une denrée traitée par un insecticide gazeux sera donc bien différente selon qu'il s'agit d'un gaz en dissolution ou d'un gaz adsorbé.

Dès les premiers temps de l'emploi de l'acide cyanhydrique, la rétention de ce gaz par les denrées alimentaires attira l'attention des chimistes.

Les travaux minutieux de *Griffin* [15]) et ses collaborateurs, de *Buttenberg* [16]), de *Deckert* et d'autres, ont apporté toute la clarté désirable sur ce point.

La rétention de l'oxyde d'éthylène a fait également l'objet de travaux (*Lubatti* [17]), *Sudendorf* [18]), etc.).

Les renseignements que l'on possède sur la rétention des hydrocarbures chlorés par les denrées sont fragmentaires et peu précis si l'on excepte les travaux de *Lubatti* et *Harrison* [19]) sur l'adsorption du trichloracétonitrile et du bromure de méthyle et ceux de *Winteringham* [20]) sur l'adsorption du dichloréthylène par le blé.

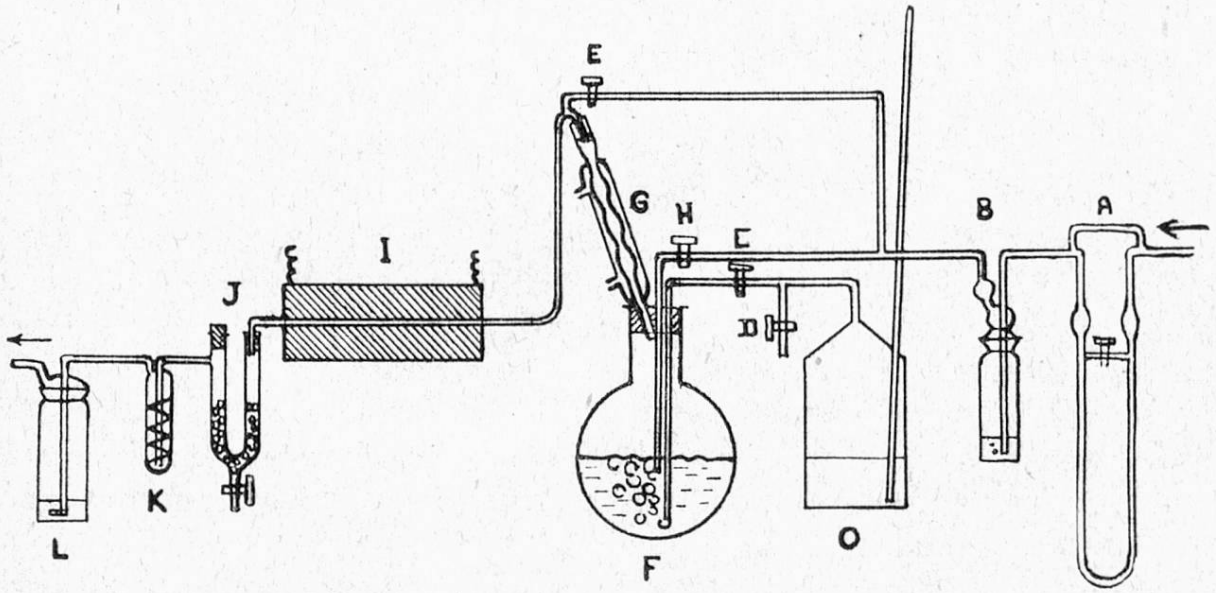
On s'est contenté trop souvent de procéder à de simples essais organoleptiques pour déclarer que les denrées traitées étaient consommables. Divers expérimentateurs ont cependant observé que les solvants des graisses (tétrachlorure de carbone, trichloréthylène, etc.) sont précisément les insecticides qui, à l'état gazeux, sont retenus le plus aisément par les aliments gras.

Ayant été chargés d'examiner un stock de blé traité par un hydrocarbure chloré, nous avons été amenés à mettre au point une méthode de dosage des hydrocarbures halogénés dans les graines.

Méthode d'analyse

Le dosage d'un hydrocarbure halogéné peut se faire soit par la méthode de *Fellenberg* et *Högl* [21]), dont le principe repose sur l'oxydation de l'hydrocarbure par le permanganate en solution alcaline, soit par pyrolyse de l'hydrocarbure halogéné à 1000° environ et dosage de l'acide halogéné issu de la réaction.

Nous avons adopté cette dernière méthode mise au point par *Kohn-Abrest* [22]) en recueillant l'acide halogéné dans une solution de carbonate de sodium additionnée d'arsenite de soude comme l'ont proposé *Martinek* et *Marti.*



a) Appareil

Le dessin ci-dessus dispense d'entrer dans une description détaillée de l'appareil.

Pour éviter toute impureté qui pourrait provenir de l'atmosphère du laboratoire, l'air est puisé à l'extérieur du bâtiment. Son débit est mesuré au moyen de l'anémomètre A. Il passe ensuite dans un flacon laveur contenant une solution acide de nitrate d'argent. Il est dirigé ensuite dans le ballon F d'une contenance d'un litre où l'air barbote dans l'eau contenant en suspension le blé. Un courant

de vapeur d'eau provenant de la chaudière O active la volatilisation des hydrocarbures. Un petit réfrigérant à trois boules de 20 cm. de long permet de retenir la majeure partie de la vapeur d'eau.

L'air entraînant les hydrocarbures halogénés passe ensuite dans un tube de quartz (diamètre interne: 5 mm., longueur utile: 24 mm.) chauffé à 900° environ dans le four électrique I. A la sortie du tube, l'air barbote dans un premier absorbeur J contenant des perles de verre et chargé de 5 cm³ d'une solution aqueuse saturée de carbonate de sodium contenant de l'arsénite de sodium puis dans un second absorbeur K contenant la même solution enfin dans un troisième L à plaque de verre fritté contenant 10 cm³ d'une solution 0,03 N de nitrate d'argent et 5 cm³ d'acide nitrique concentré. Le troisième absorbeur permet de se rendre compte si l'absorption de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique est totale dans les deux premiers absorbeurs.

L'air se rend ensuite dans la trompe à vide. Les robinets H et E donnent la possibilité de mettre hors circuit le ballon B.

b) Solutions utilisées

1. Solution aqueuse saturée de carbonate de sodium, additonnée de 0,5 % de As_2O_3;
2. Solution 0,03 N de nitrate d'argent;
3. Solution 0,03 N de sulfocyanure d'ammonium.

c) Méthode opératoire

Introduire dans le ballon F 50 ou selon les cas, 100 gr. de blé en grain ou 50 gr. de farine. Ajouter 100 cm³ d'eau distillée et une trace d'un anti-moussant.

Chauffer l'eau de la chaudière et pendant quelques instants, laisser la vapeur s'échapper par le robinet D. Faire fonctionner la trompe à vide et régler la vitesse du courant d'air à 10 litres-heure. Fermer le robinet D et ouvrir le robinet C, le robinet E restant fermé.

Après avoir fait circuler l'air dans l'appareil pendant une heure, on met le ballon hors circuit et laisse circuler l'air dans le tube laboratoire pendant un quart d'heure environ.

L'expérience terminée, le contenu du premier absorbeur est recueilli directement dans une éprouvette spéciale pour centrifuge, d'une contenance de 100 cm³, et on lave à plusieurs reprises les perles de verre avec une petite quantité d'eau distillée. Le contenu de l'éprouvette est fortement acidifié au moyen d'acide nitrique en prenant la précaution de couvrir l'éprouvette avec un verre de montre pour éviter des pertes par projection. On ajoute 10 cm³ de la solution de nitrate d'argent 0,03 N puis on centrifuge. Le précipité est recueilli dans un petit creuset à plaque de verre fritté (D 20 mm.; H 35 mm.) préalablement taré. Après lavage du précipité, le creuset est séché et pesé. Du poids de chlorure ou de bromure, on calcule la quantité de chlore ou de brome. Le filtrat est titré en présence

d'alun ferrique ammoniacal au moyen de la solution de sulfocyanure en utilisant une burette graduée en 20e cm³. En général, les résultats obtenus par la méthode gravimétrique sont très légèrement supérieurs à ceux que donne la méthode volumétrique. De la quantité de chlore trouvé, on en déduit la quantité de tétrachlorure de carbone.

d) Vérification de la méthode

Avant tout dosage, il faut prendre la précaution de vérifier par un essai à blanc l'absence de composés volatils halogénés dans l'appareil et dans les réactifs. Pour cela, le four est chauffé à 900° et l'on fait circuler l'air dans l'appareil. Un seul absorbeur est utilisé, celui qui contient la solution de nitrate d'argent acide. La présence de traces d'un composé volatil halogéné se traduit par la formation d'un léger louche dans la solution de nitrate d'argent.

Nous avons vérifié que notre dispositif et notre mode opératoire conduisaient à des résultats quantitatifs. Nous avons pesé dans des tubes capillaires un poids déterminé de tétrachlorure de carbone, le tube capillaire est ensuite mis dans le ballon B contenant soit de l'eau, du blé ou de la farine. L'opération est ensuite conduite comme il est indiqué plus haut.

Voici quelques résultats obtenus:

Tétrachlorure de carbone pesé	(mg.)	3,8	7,5	7,8	9,2
Tétrachlorure de carbone trouve	(mg.)	3,9	7,3	7,6	8,9

e) Résultats

1. *Blé américain*

Nous avons prélevé plusieurs échantillons de blé américain stocké dans un entrepôt et qui, selon les renseignements qui nous avaient été communiqués, avaient été traités à une date indéterminée, par un insecticide contenant du tétrachlorure de carbone. Les caractères organoleptiques de ce blé étaient normaux, aucune odeur anormale ne pouvait y être décelée. L'analyse, conduite selon notre méthode, décela dans les divers échantillons prélevés, des quantités variables et faibles d'un hydrocarbure chloré.

Echantillon	mg. tétrachlorure de carbone par kg.
1	40,5
2	29,0
3	27,3

L'échantillon 2 a été conservé dans un récipient de verre et soumis périodiquement à l'analyse.

Date de l'analyse	mg. tétrachlorure de carbone par kg.
11 février	29,0
19 février	25,0
30 mars	20,0

2. *Blé suisse*

Du blé suisse a été prélevé dans une minoterie et soumis à l'analyse.

Echantillon	mg. tétrachlorure de carbone par kg.
1	0
2	0
3	0

Voulant nous rendre compte de la vitesse de disparition du tétrachlorure dans un blé traité par cet insecticide, nous avons versé dans un récipient de verre de 18 litres, 5 kg. de blé et placé sur ce blé une capsule de porcelaine contenant 4 gr. de tétrachlorure de carbone. Après avoir fermé hermétiquement le récipient, nous avons laissé agir les vapeurs pendant 24 h. à 20°. Le blé a été ensuite aéré plusieurs heures puis conservé dans des sacs de papier. Nous avons analysé périodiquement ce blé:

	mg. tétrachlorure de carbone par kg.
4 jours après fumigation	49,0
9 jours après fumigation	35,0
40 jours après fumigation	20,0
55 jours après fumigation	10,0

7 jours après la fumigation, une partie du blé a été moulu. La farine complète contenait 19,8 mg. de tétrachlorure de carbone. Par tamisage de cette farine, nous avons obtenu une farine exempte de son. Cette farine contenait 9,3 mg. de tétrachlorure de carbone par kg. Il semble donc établi que par la mouture, le blé perde une partie du tétrachlorure de carbone qu'il retient; la perte en tétrachlorure peut être estimée dans notre expérience à 50 %.

Après 55 jours, le blé contenant encore 10 mg. de tétrachlorure a été moulu. La farine complète obtenue contenait 5,7 mg. de tétrachlorure. Cette farine a été donnée à un boulanger pour en faire un pain. Ce pain ne contenait que des traces indosables de tétrachlorure de carbone (estimées inférieures à 0,5 mg. par kg.).

Deux pains complets prélevés dans la commerce étaient totalement exempts d'hydrocarbure halogéné.

Résumé et conclusions

1. Nous avons décrit une méthode de dosage des hydrocarbures halogénés dans le blé traité par un insecticide halogéné volatil.
2. Le principe de notre méthode se fonde sur la pyrolyse de l'hydrocarbure et le dosage de l'acide halogéné issu de la pyrolyse.
3. Le blé traité par le tétrachlorure de carbone, dans les conditions normales d'une fumigation, retient une faible quantité de l'hydrocarbure chloré. Le tétrachlorure de carbone disparaît du blé lentement mais d'une façon continue. La mouture du blé entraîne une volatilisation de l'hydrocarbure retenu dans la graine.

4. Le pain préparé avec un blé traité par du tétrachlorure de carbone ne contient pratiquement plus d'hydrocarbure chloré. Il semble donc établi que le traitement du blé par le tétrachlorure de carbone, en vue de détruire les insectes parasitant les graines, ne présente aucun danger pour la santé humaine si l'on prend la précaution d'aérer pendant une durée suffisamment longue, le blé qui a été soumis aux vapeurs de cet hydrocarbure chloré.

Littérature

[1]) *Moore*, J. Agric. Res. **9,** 371; **10,** 365 (1917); **12,** 579 (1918).
[2]) *Roarck* et *Cotton*, Ind. Eng. **20,** 512 (1928).
[3]) *Cotton* et *Roarck*, Ind. Eng. **20,** 380 (1928).
[4]) *Jones*, J. Econ. Ent. **28,** 475 (1935).
[5]) *Puitti* et *Bernardini*, Rendiconti Ac. Sc. f. Napoli, **23,** 5 (1917); **34,** 106 (1927).
[6]) *Bertrand*, Ann. Inst. Pasteur, **58,** 481 (1937).
[7]) *Piedallu*, Ann. Sc. Agr. **39,** 353 (1922).
[8]) *Tanon*, Bull. Ac. Méd. **123,** 322 (1940).
[9]) *Neifert* et collab., U.S. Dpt. Agric. Bul. 1313 (1925).
[10]) *Cotton* et *Roarck*, J. Econ. Ent. **20,** 636 (1927).
[11]) *Hoyt*, Ind. Eng. **20,** 460 (1928).
[12]) *Back* et *Cotton*, U.S. Dpt. Agric. circ. 369 (1937).
[13]) *Richardson* et *Walkden*, J. Econ. Ent. **38,** 471 (1947).
[14]) *O'Kam* et *Smith*, J. Econ. Ent. **34,** 438 (1941).
[15]) *Griffin*, *Neifert*, *Perrine*, U.S. Dpt. Agric. Bul. 1149 (1923).
[16]) *Buttenberg*, Z.U.L. **48,** 104 (1924); **50,** 92 (1925).
[17]) *Lubatti*, Journ. Soc. Chem. Ind. **63,** 133 Tr. (1944).
[18]) *Sudendorf*, Chem. Zeit. **55,** 549 (1931).
[19]) *Lubatti* et *Harrison*, Journ. Soc. Chem. Ind. **63,** 353 T. (1944).
[20]) *Winteringham*, Journ. Soc. Chem. Ind. **63,** 1944 T. (1944).
[21]) *Fellenberg* et *Högl*, Ces Travaux **36**, 241 (1945).
[22]) *Kohn-Abrest*, Ann. Fals. **28**, 457 (1935).

Diskussion

Dr. *Wyler* kann ergänzend mitteilen, dass er mit der vom Referenten erwähnten Methode *von Fellenberg-Högl* Versuche zur Cl-Bestimmung in behandeltem Getreide machte. Wohl gelang auf diese Weise der qualitative Nachweis, nicht aber die quantitative Bestimmung, vermutlich deshalb, weil der Chlorkohlenwasserstoff im Öl der Samen teilweise gelöst wird. Bei Versuchen mit befeuchtetem Getreide wurden noch weniger Chlorkohlenwasserstoffe an das Permanganat abgegeben. Dies erklärt auch den Umstand, dass das feuchtere Inlandgetreide weniger Cl-Kohlenwasserstoffe nach dieser Methode anzeigt als das trockenere USA-Getreide. Der Votant begrüsst deshalb die Methode *Deshusses*, welche kleinste Mengen von Halogenkohlenwasserstoffen nachweisen und bestimmen lässt.

Als weiteres Kurzreferat folgt dasjenige von Herrn Dr. *O. Wyler*, Bern, über:

Prüfungen von Lebensmitteln auf Verdickungsmittel, insbesondere von Fleischerzeugnissen auf Johannisbrotkernmehl

(Erweitertes Referat)

Der Nachweis und die Bestimmung von künstlichen Verdickungsmitteln in Nahrungsmitteln gehört heute noch zu den schwierigsten Problemen der analytischen Technik. Der Grund liegt nicht nur darin, dass die meisten zur Anwendung gelangenden künstlichen Verdickungsmittel auch pflanzlichen Ursprungs sind, sondern vor allem in der Tatsache, dass vielfach ihre chemische Struktur Ähnlichkeiten in ihren Eigenschaften bedingt, welche sich in den für die einzelnen Stoffe wenig typischen Reaktionen zu erkennen geben; wir kennen hier meistens nur Gruppenreaktionen. Absolut spezifische Nachweismittel sind nur wenige bekannt.

Auch der mikroskopische Nachweis, welcher für pflanzliches Material sonst sehr naheliegend wäre, versagt oft bei den Verdickungsmitteln, weil diese meistens in verquollenem Zustande zur Untersuchung gelangen und keine charakteristischen Formen mehr erkennen lassen. Ausserdem fehlen vielfach die sonst typischen Verunreinigungen, aus denen etwa Rückschlüsse gezogen werden könnten: Die einschlägige Industrie hat heute Mittel in der Hand, solche Erzeugnisse frei von den unwirksamen Begleitstoffen in den Handel zu bringen.

So haben denn einige Autoren angefangen, Verdickungsmittel an Hand ihrer hervorstechendsten Eigenschaft, nämlich der erhöhten Viskosität der Lösungen, nachzuweisen und zu bestimmen. *Letzig* [1][2]) hat eine Methode beschrieben, nach welcher er Viskositätsbestimmungen vor und nach einem spezifischen enzymatischen Abbau des Bindemittels misst und daraus dessen Menge bestimmt. Auch Schweizer Autoren, wie *Balavoine* [3]), *Pallmann, Deuel* und Mitarbeiter [4][5][6]) haben neben andern Reaktionen die Viskositätsmessung zum Nachweis und zur Bestimmung von Verdickungsmitteln benützt.

Solche Methoden versagen in der Praxis aber vielfach, wenn es sich darum handelt, in Gemischen von Verdickungsmitteln, z.B. in Nahrungsmittelpräparaten wie Konfitüre, Fleischerzeugnissen und andern, die Bindemittel nachzuweisen oder gar zu bestimmen, und auch da, wo neben den natürlich vorkommenden Verdickungsmitteln ein künstlicher Zusatz zur Erhöhung der Gelierkraft erfolgte. Einerseits verlangen die Viskositätsmessungen eine relativ gute Reinigung des Verdickungsmittels, was viel Zeit und Geduld erheischt, und anderseits darf nicht erwartet werden, dass die Fermente bei Gegenwart verschiedenartiger Verdickungsmittel nur einzelne ganz spezifisch angreifen, wenn man die Ähnlichkeit in der chemischen Struktur in Betracht zieht. Für den Gebrauch in den amtlichen Laboratorien für Lebensmitteluntersuchungen sind daher solche Messungen zwecks analytischer Auswertung weniger geeignet. Auch ist beim

Gebrauch und bei der Eichung verschiedener Viskosimeter eine gewisse Reserve am Platze, besonders wenn es sich darum handelt, Viskositätswerte mit andern Laboratorien zu vergleichen. Dabei soll aber der Wert dieser Methode für spezielle Zwecke, wie z.B. zur Messung der Gelierkraft, keineswegs herabgesetzt werden: Hier handelt es sich nicht um eine Differenzierung von Stoffen.

Auf Grund einer Anfrage des Eidg. Veterinäramtes machten wir es uns zur Aufgabe, eine einfache qualitative Methode auszuarbeiten, welche es auch dem Nichtchemiker, insbesondere dem Veterinär und dem Fleischschauer ermöglichen sollte, gewisse Verdickungsmittel in Lebensmitteln nachzuweisen, speziell in Wurstwaren, und dies zwar mit Flockungs- und Fällungsreaktionen, welche zum grössten Teil aus Publikationen, z.B. [3]), [7]), [8]) bekannt sind. Im Speziellen interessierte der Nachweis des Johannisbrotkernmehls (Carubin) in Fleischerzeugnissen, da dieses auf Grund von Art. 62, Abs. 1 der eidg. Fleischschauverordnung (wie übrigens alle Arten von künstlichen Verdickungsmitteln) verboten ist. Solche Verdickungsmittel täuschen, zufolge ihrer grossen Wasseraufnahmefähigkeit, nährende Substanz vor, die in Wirklichkeit nicht vorhanden ist, und sind deshalb als unerwünschte Bestandteile in derartigen Lebensmitteln zu bewerten. Die Verwendung von Johannisbrotkernmehl für Fleischerzeugnisse musste daher von den zuständigen Stellen abgelehnt und gleichzeitig eine einfache Nachweismethode dafür geschaffen werden.

Die Stärke, welche ein in Form von Sojamehl während der ausserordentlichen Kriegs- und Nachkriegszeiten toleriertes Zusatzprodukt war, lässt sich mit dem einfachen Mittel der Jodstärkereaktion nachweisen. Infolge der heute wieder strenger gehandhabten Vorschriften in der Fleischschauverordnung und der leichten Nachweisbarkeit solcher Zusätze müssen neuerdings sehr häufig Zuwiderhandlungen gegen Art. 62 zur Anzeige gebracht werden.

Beim Johannisbrotkernmehl ist der Nachweis nicht so einfach. Nach Untersuchungen von *Pritzker* und *Jungkunz* [9]) enthält dieses gar keine Stärke, im Gegensatz zum Fruchtfleisch von Johannisbrot, welches solche bis zu 3,5 % enthält. Das Kernmehl, wie es in den Handel kommt, unter verschiedenen Phantasiebezeichnungen und rein oder in Gemischen mit andern Stoffen, wird durch einen Reinigungsprozess von den typischen braunen Bestandteilen, sowie von den Keimlingen befreit und gemahlen. Das gelbweisse Mehl wird dann einem Aufschliessungsprozess unterworfen, z.B. durch Behandlung mit Wasserdampf, und kommt als getrocknetes Pulver in den Handel.

Chemisch ist das Johannisbrotkernmehl noch nicht genau erforscht. Es gehört zu den Hemizellulosen unbekannter Konstitution, welche vorwiegend aus Mannose- und Galaktoseanhydrid-Bausteinen zusammengesetzt sind und die nach Untersuchungen von *Pilnik*[10]) dehnbare stäbchenförmige Teilchen bilden, welche keinen jonogenen Charakter haben.

Es wurde bereits dargelegt, warum sowohl die mikroskopische Nachweismethode als auch die Viskositätsmessungen für den praktischen Gebrauch in den Laboratorien nicht in Frage kommt und weshalb wir z.T. bekannte Flockungs-

und Fällungsreaktionen zu Hilfe zogen. In erster Linie aber handelte es sich darum, die störenden Begleitstoffe möglichst schonend zu entfernen.

Bei der Unmenge der im Handel vorkommenden Verdickungsmittel konnten nur solche Stoffe berücksichtigt werden, welche heute in der Praxis eine gewisse Rolle spielen, und insbesondere diejenigen, die bei angemessenem Gebrauch ein Produkt verbilligen würden, ohne dessen äussere Beschaffenheit wesentlich zu verändern. Andere Gründe zu deren Verwendung dürften nur in Mangelzeiten eine Rolle spielen. Auf diese Weise gelangen wir natürlich nicht zu einer Absolutmethode. Zahlreiche Probeuntersuchungen, auch mit speziell für diesen Zweck hergestellten Wurstwaren *), ergaben aber die sehr gute Verwendbarkeit dieser Methode in der Praxis, soweit es die heute gangbaren Verdickungsmittel anbetrifft.

Im *Prinzip* wird das Fleischerzeugnis heiss ausgelaugt, von Fett und den koagulierbaren Bestandteilen abgetrennt und mit speziellen Reaktionen auf die Gegenwart von Pektin, Alginat, Stärke, Gelatine, Methylcellulose (Tylose) und Carboxymethylcellulose (Glykocellon) geprüft. Bei Gegenwart von Gelatine erfolgt Abtrennung derselben durch *Carrez*-Fällung [8]). Die Entfernung der störenden Stärke (und auch der Tylose) verursacht etwas Mühe. Stärke kann nämlich auch in Form der natürlichen Gewürzstärke in Würste hineingearbeitet werden, ohne irgendwelche Täuschungsabsicht. Sie tritt dann aber nur in geringer Menge auf, was sich auch in der schwächeren Jodstärkereaktion und gegebenenfalls an Hand des mikroskopischen Bildes zu erkennen gibt (siehe Arbeitsvorschrift Seite 51). Künstlich zugefügte Stärke wirkt erst in Mengen über $^1/_2$ % auf Wurstbrät verdickend, wobei die Extraktlösung bereits eine starke Blauviolettfärbung mit Jod zeigt.

Stärke und Tylose werden durch die *Carrez*-Reinigung nicht entfernt. Auch mit Kalkhydrat werden sie nur ungenügend ausgefällt, sofern in merklicher Menge vorhanden. Zur Entfernung der Stärke beschreiten wir den Weg über die fermentative Verzuckerung, z.B. durch Zugabe eines Tropfens diastasereichen Malzextraktes, bei geeignetem pH (4,5—6,5). Die Jodstärkereaktion verschwindet schon nach wenigen Minuten. Wir müssen aber die Tatsache berücksichtigen, dass Malzextrakt noch andere Fermente enthält: so vor allem ein pektolytisches Enzym, die Pektinase, welche imstande ist, Pektin und wahrscheinlich auch Algin abzubauen. Die Prüfung auf diese Substanzen hat deshalb *vor* der Diastaseeinwirkung zu erfolgen. Auf Grund unserer Beobachtungen kann aber bei Einwirkung von viel und diastasearmem Malzextrakt während längerer Zeit auch Johannisbrotschleim abgebaut werden. Es muss somit in Malzextrakt auch ein karubinolytisches Ferment enthalten sein, was besonders auch dann zu berücksichtigen ist, wenn einmal versucht werden soll, die Methode quantitativ zu gestalten. Wir benötigen deshalb ein möglichst reines Diastasepräparat oder

*) Der Direktion des Schlachthofes der Stadt Zürich sei für die Unterstützung durch Herstellung und Lieferung von Versuchsmaterial bestens gedankt.

ein diastasereiches Malzextrakt, welches in kleiner Menge während kurzer Zeit auf die zu untersuchende Lösung einwirkt. Durch Alkalisierung der Lösung kann die Fermentwirkung abgestoppt werden, falls dies notwendig erscheinen sollte.

Um nicht eine zweite Reinigungsoperation einschalten zu müssen, haben wir die Verzuckerung in der unten angegebenen Arbeitsvorschrift *vor* der *Carrez*-Reinigung eingefügt. Die Prüfung auf Johannisbrotschleim erfolgt durch Fällung mit Tanninlösung, wobei grobflockige Niederschläge entstehen (im Gegensatz zur Tylose, bei welcher feinflockige, und zum Glykocellon, wo überhaupt kein Niederschlag entsteht), die, zur Unterscheidung von anorganischen Ausfällungen, sich mit Beizenfarbstoffen, wie z.B. Malachitgrün, anfärben. Auch Alkohol fällt das Johannisbrotkernmehl in Flocken (im Gegensatz zu Pektin, Algin, wo gelartige Ausfällungen entstehen, und zu Tylose, welche in Lösung bleibt). Infolge der gleichzeitig ausfallenden Salze ist die flockige Ausscheidung ohne Anfärbung oft nur schwer erkennbar. Zur Unterscheidung von Tylose, welche mit Tannin ebenfalls ausfällt, wird die Alkohollöslichkeit des Niederschlages beobachtet. Der Tylose-Tanninniederschlag löst sich schon bei Zugabe von 20 bis 30 % Alkohol, während der Carubinniederschlag darin (auch bei grösseren Alkoholkonzentrationen) unlöslich ist.

Die übrigen in Betracht gezogenen Verdickungsmittel können mit bereits bekannten Reaktionen identifiziert werden, und zwar, wie erwähnt, vor den Reinigungsoperationen. Es sei auf die Arbeitsvorschrift (Seite 51) und das Arbeitsschema (Seite 52, Tabelle 2) hingewiesen. Eine Unterscheidung von Pektin und Algin, d. h. von Glukuronsäure und Manuronsäure lag nicht in unserem Arbeitsprogramm und dürfte nicht mit so einfachen Mitteln möglich sein. *Deuel* und *Weber* [11]) glauben, dass sich die beiden Kategorien über die stark verschiedene Elektrolytempfindlichkeit unterscheiden lassen (vgl. Einzelreaktionen unter «Pektin und Alginat», S. 54).

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die Empfindlichkeit für den Nachweis von Carubin recht befriedigend ist: In wässerigen Lösungen konnte selbst $^1/_{100}$ % Johannisbrotschleim noch festgestellt werden, während in Wurstwaren Gehalte von $^1/_{10}$ % einwandfrei nachgewiesen wurden.

Von einigem Interesse in diesem Zusammenhang dürfte auch die organoleptische Beurteilung in Tabelle 1 (Degustation) sein, aus welcher hervorgeht, dass unser Gaumen Zugaben von Johannisbrotkernmehl in Mengen über 3 % ohne weiteres an der Beschaffenheit der Wurstwaren erkennt. Sobald aber die Werte darunter fallen und keine Vergleichsmöglichkeiten mit einwandfreier Ware vorhanden sind, versagt unser Geschmackssinn meistens. So wurden von Versuchspersonen Wurstwaren mit 1 % Johannisbrotkernmehl als «normal» taxiert. Dabei ist zu sagen, dass schon 1 % dieses Verdickungsmittels ein beträchtliches Wasserbindungsvermögen besitzt. Auch Stärkezusätze in nicht zu grossen Mengen beeinträchtigen die degustativen Eigenschaften der Wurstwaren nicht; hier hat somit die vorliegende Nachweismethode, welche rasch arbeitet und einfach zu handhaben ist, einzugreifen.

Tabelle 1

Nachweis von Johannisbrotkernmehl (=JBKM) in Lebensmitteln

Material	Verdickungsmittel		Nachweis		Organoleptische Prüfung Degustation
	Stärke	JBKM	Stärke vor Reinigung	JBKM	
	%	%			
A. Fleischerzeugnisse					
Grüne Rindswurst, gewürzt	—	10	—	++++	trocken, pappig
	—	5	—	++++	trocken, fade
	—	3	—	+++	besser, etwas trocken
	—	0	schw. +	—	einwandfrei
Cervelat, geräuchert und gekocht, gewürzt	—	1,0	schw. +	+++	gut, o. B.
	—	0,1	schw. +	schw. +	einwandfrei
	—	—	schw. +	—	einwandfrei
	0,5	1,0	++++	++	gut, etwas trocken
	0,5	0,1	++++	+	einwandfrei
	0,5	—	++++	—	einwandfrei
Fleischkäse	—	1,1	schw. +	++	Risse beim Backen, etwas trocken
	0,5	0,5	++++	++	normal
B. Fruchtgelées					
Brombeersaft, gezuckert	—	0,3	—	+	rein, fruchtig
Brombeersaft, gezuckert	—	0,1	—	schw. +	rein, fruchtig
Himbeersirup	—	0,5	—	++	rein, fruchtig
Himbeersirup	—	0,1	—	—	rein, fruchtig
C. Wässerige Lösung	—	0,01	—	schw. +	—

Die Methode wurde im Prinzip auch auf künstlich gelierte Fruchtzubereitungen, mit Johannisbrotkernmehl als Gelierungsmittel, angewendet. Ein richtiger Gelierungseffekt trat erst bei relativ hohen Carubinkonzentrationen ein (2—3 %). Degustativ war auch hier nichts zu beanstanden. Analytisch konnte das Carubin, nach Abstumpfung der natürlichen Fruchtsäure mit wenigen Tropfen konzentrierter Natronlauge, ebenfalls nachgewiesen werden. Die Empfindlichkeit dürfte hier, zufolge der Gegenwart fruchtsaurer Salze, etwas weniger gross sein (vgl. Tabelle 1).

Arbeitsvorschrift zum Nachweis von Johannisbrotkernmehl und einigen andern Verdickungsmitteln in Fleischerzeugnissen

Berücksichtigt werden: Johannisbrotkernmehl, Stärke, Pektin, Alginat, Gelatine, Methylcellulose (Tylose) und Carboxymethylcellulose (Glykocellon)

Reagenzien

Lösung nach *Carrez* I: 150 g Kaliumferrocyanid zum Liter gelöst
Lösung nach *Carrez* II: 300 g kristallisiertes Zinksulfat zum Liter gelöst
Essigsäure 10 %
Pikrinsäurelösung, gesättigt (ca. 1,2 %)
Jodlösung, ca. 0,01 normal
Malzextrakt, diastasereich, oder Diastasepräparat
Tanninlösung 10 %
Malachitgrünlösung ca. 0,1 %
Alkohol 95 %
Natronlauge, konzentriert
Boraxlösung, gesättigt
Thoriumnitratlösung 10 %
Kupfersulfatlösung 10 %
Salzsäure, konzentriert
Naphtoresorcin
Essigester
Äther
Kalilauge 2 %
Benzidin-Chlorhydratlösung 1 %
Bariumchlorid, gesättigt

Ausführung (vgl. Schema, Tabelle 2)

100 g feingehacktes Fleisch werden mit 200 cm³ destilliertem Wasser unter Zusatz von Siedesteinchen während mindestens 1/2 Stunde unter Rückflusskühlung in mässigem Sieden gehalten und hernach unter ständigem Bewegen im fliessenden Wasser so lange abgekühlt, bis die obenaufschwimmende Fettmasse in Brocken erstarrt ist. Der wässerige Auszug wird durch ein Gazefilter gegossen und das Filtrat wenn nötig durch Zentrifugieren von vorhandenen Schwebestoffen befreit. Die Lösung kann verwendet werden zur direkten Prüfung auf Stärke, Pektin, Alginat, Gelatine und Glykocellon mit den am Schluss der Vorschrift angegebenen Reaktionen. Zur Prüfung auf Johannisbrotkernmehl und Tylose ist sie bei Gegenwart von Stärke mit 1—2 Tropfen diastasereichen Malzextraktes oder einer reinen Diastaselösung zwecks Verzuckerung der Stärke zu behandeln (siehe weiter unten).

Zur weiteren Reinigung, insbesondere zur Entfernung der stets vorhandenen Gelatine wird die neutral bis schwach sauer reagierende Lösung mit 8—10 cm³ *Carrez*-Lösung I versetzt und unter gutem Umrühren tropfenweise die gleiche Menge *Carrez*-Lösung II zugegeben*). Nach kräftigem Umschütteln und kurzem Stehenlassen wird der Niederschlag, durch Zentrifugieren bei 3000 U/min. während 10 Minuten, abgetrennt. Eine kleine Probe der überstehenden Lösung darf

*) Alkalisch reagierende Lösungen sind mit verdünnter Essigsäure zu neutralisieren, ansonst sich der Zinkferrocyanidniederschlag nicht bildet.

Tabelle 2

Schema zum Nachweis einiger Verdickungsmittel in Fleischwaren

Fleisch und Fleischbestandteile, Gelatine, Pektin, Alginat, Stärke, Johannisbrotkernmehl (-schleim), Tylose, Glykocellon			
Heisse Extraktion in Wasser, kalt zentrifugieren			
Sediment	Wässerige Lösung		
Fleischbestandteile und koagulierbare Eiweisstoffe etc.	Gelatine *), Pektin *), Alginat *), Stärke *), Glykocellon *), Johannisbrot-Schleim, Tylose Fällung mit Carrez-Lösung I und II, Zentrifugieren		
	Niederschlag enthält:	Lösung enthält:	
	Nicht koagulierte Eiweisstoffe (inkl. Gelatine, Pektin, Alginat, Glykocellon)	Stärke, Johannisbrot-Schleim, Tylose Diastase-Einwirkung	
*) *Nachweis von Gelatine, Pektin, Alginat und Stärke (Dextrin), Glykocellon* in wässeriger Lösung *vor* der Carrez-Fällung: *Gelatine:* Mit Pikrinsäure gelber Niederschlag *Stärke/Dextrin:* Mit der Jodstärkereaktion *Pektin/Alginat:* a) Mit Thoriumnitrat: Gel b) Mit Alkohol 96 %: Gel c) Mit $CaCl_2$-Lösung Gel d) Mit HCl/Naphtoresorcin: rotviolette Farbe, in Aether/Alkohol: indigo und andere mehr *Glykocellon:* a) Thoriumnitrat: Flockung b) $CuSO_4$: Flockung c) $BaCl_2$: Flockung d) Alkohol: schwache Flockung	Stärke, umgewandelt in Maltose	*Johannisbrotschleim, Tylose* fällbar mit Tanninlösung Flocken mit bas. Beizenfarbstoffen färbbar	
		Fällung in Alkohol 50 %	
		Löslich: Tylose	Unlöslich: Johannisbrot-schleim Wässerige Carubinlösungen gelieren mit Borax

mit Pikrinsäurelösung keine Fällung mehr geben (Gelatine), sonst ist erneut mit *Carrez*-Lösung (3—4 cm³) zu behandeln.

Ist Stärke vorhanden (Identitätsreaktion: siehe «Stärke»), so muss diese vor der Prüfung auf Johannisbrotkernmehl durch Verzuckerung mit diastasereichem Malzextrakt (z.B. Backmalzextrakt) entfernt werden. Vorteilhaft wird diese Operation *vor* der *Carrez*-Reinigung ausgeführt, und zwar in neutralem bis schwach saurem Milieu (pH 4,5—6,5). Das Diastasepräparat soll so beschaffen sein, dass eine Verzuckerung der Stärke innert wenigen Minuten erfolgt. Um Nebenwirkungen zu verhindern, wird bei negativ gewordener Stärkereaktion das Ferment durch Alkalisierung mit einigen Tropfen konzentrierter Natronlauge während kurzer Zeit zerstört. Zur Weiterverarbeitung muss aber mit Essigsäure wieder neutralisiert werden.

Die zentrifugierte, stärkefreie Lösung wird nun durch ein Tuchfilter abgesaugt und, wenn nötig, auf dem siedenden Wasserbad eingeengt. Der Nachweis des *Johannisbrotkernmehls* erfolgt mit 5 cm³ Lösung im Reagensglas durch Zusatz von 2 bis 3 cm³ 10 %iger Tanninlösung. Eine grobflockige Ausfällung im neutralen oder ganz schwach essigsauren Milieu zeigt die Gegenwart von Johannisbrotschleim an, welche auf Zusatz von Alkohol nicht mehr in Lösung geht (Unterschied zu Tylose). Die Flocken lassen sich ausserdem durch Zusatz von stark verdünnter Malachitgrünlösung auffärben, während etwaige anorganische Ausfällungen ungefärbt bleiben.

Eine flockige Ausfällung wird auch (unspezifischer) durch Zugabe von Alkohol erzeugt. Zur Unterscheidung von den gleichzeitig ausfallenden Salzen kann auch die Färbmethode mit Malachitgrün herangezogen werden. Desgleichen erzeugt nach *Deuel* und *Neukomm* [12]) Borax, spezifisch für Johannisbrotkernmehl, eine Gelierung.

Prüfung auf weitere Verdickungsmittel

Methylcellulose (Tylose) wird durch Tanninlösung gleichzeitig mit Johannisbrotschleim ausgefällt. Die Fällung ist aber feinflockig und geht, im Gegensatz zum Johannisbrotschleim, auf Zusatz von Alkohol in Lösung. Boraxlösung erzeugt keine Gelierung.

Carboxymethylcellulose (Glykocellon usw.) wird durch Fällung mit *Carrez*-Lösung meistens vollständig zurückgehalten. Sie ist fällbar mit Thoriumnitrat, Kupfersulfat (nach Umschütteln, im Gegensatz zu Pektin und Algin, eher in Flocken) und mit Bariumchlorid. Mit Zinksulfat und Calciumchlorid bildet sich, im Gegensatz zum Pektin, kein Gel, sondern nur ein schwach angedeuteter Niederschlag. Die Reaktion auf Uronsäuren ist negativ.

Stärke wird durch die Jodstärkereaktion nachgewiesen. Eine schwache Reaktion deutet auf das Vorhandensein von Gewürzstärke (infolge Zugabe von

Gewürzen zu Wurstwaren) hin. Unter dem Mikroskop kann sie meist nur in verquollenem Zustande beobachtet werden; sie ist aber, im Gegensatz zu den gebräuchlichen Stärkesorten des Handels, meist kleinkörnig.

Pektin und Alginat. In relativ konzentrierten Lösungen tritt, unspezifisch mit Alkohol, spezifischer mit Thoriumnitrat, eine gelatinöse Ausfällung ein. Auch mit Schwermetallsalzen, wie Kupfersulfat, treten galertige Niederschläge auf.

Die Uronsäuren (Bestandteile von Pektin und Algin) können mit der Naphtoresorcinreaktion nach *Tollens* [13]) wie folgt nachgewiesen werden:

5 cm^3 des wässerigen Extraktes werden in einem Reagensglas mit 3 cm^3 konzentrierter Salzsäure und einigen Kriställchen Naphtoresorcin während 3—5 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt. Bei Gegenwart von uronsäurehaltigen Produkten müssen die Ausschüttelungen in der Lösungsmittelschicht folgende deutliche Farbreaktionen geben:

a) mit Essigester: nach kräftigem Schütteln deutliche Violettfärbung;
b) mit Äther: nach kräftigem Schütteln Violettfärbung, welche nach Zusatz von etwas Alkohol gegen blau umschlägt.

Es empfiehlt sich, parallel dazu Blindversuche auszuführen. Diese Reaktionen treten mit Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Stärke, Gelatine und Johannisbrotkernmehl nicht ein.

Zur Unterscheidung von *Pektin* und *Alginat* mag die folgende Reaktion [14]) dienen: 5 cm^3 einer 1 %igen Pektinlösung bilden durch Zusatz von 1 cm^3 2 %iger Kalilauge ein Gelée, während Alginat gleicher Konzentration unter den gleichen Bedingungen in Lösung bleibt.

Über weitere Reaktionen gibt eine umfangreiche Literatur Auskunft, von der hier nur einige wenige Werke genannt seien [15]).

Gelatine. Nachdem bei der Extraktion das koagulierbare Eiweiss, durch Auskochen während längerer Zeit, gefällt und entfernt worden ist, bleibt von den Eiweisstoffen in erster Linie die Gelatine in Lösung. Der Nachweis erfolgt durch Fällung mit gesättigter wässeriger Pikrinsäurelösung, wobei ein kristalliner gelber Niederschlag entsteht.

Bei allen ausserordentlich interessanten und präzisen Arbeiten, welche bis heute schon über die Analyse der Verdickungsmittel publiziert wurden, müssen wir uns aber doch Rechenschaft darüber geben, dass wir in der genauen Erfassung derselben, wenn wir die Verdickungsmittel als ganze Klasse ansehen, noch ziemlich am Anfange stehen. Hier eröffnet sich dem Chemiker und dem Kolloidchemiker für die Zukunft noch ein weites, sicher nicht leichtes Arbeitsfeld.

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode ausgearbeitet zum Nachweis von kleinen Mengen Johannisbrotkernmehl (Carubin) in Fleischerzeugnissen, durch Anwendung von teilweise schon bekannten Flockungs- und Fällungsreaktionen. Es gelingt auf diese Weise, Gehalte von $^1/_{10}$ % in Wurstwaren und von $^1/_{100}$ % in wässerigen Lösungen nachzuweisen. — Daneben werden noch Hinweise gegeben für die Erkennung weiterer sich im Handel befindlicher Verdickungsmittel.

Résumé

Nous avons mis au point une méthode d'identification de petites quantités de farine de graines de caroube (carubine) dans des préparations de viande, en nous basant partiellement sur des réactions de floculation et de précipitation connues de la littérature. Nous arrivons à déterminer des teneurs de $^1/_{10}$ % et même moins de graines de caroube dans la viande et de $^1/_{100}$ % dans une solution aqueuse. En outre on a donné quelques indications pour l'identification d'autres matières épaississantes qui se trouvent dans le commerce.

Literatur

1) *E. Letzig*, Z.U.L. **84**, 289 (1942); **72**, 312 (1936).
2) *E. Letzig*, Z.U.L. **68**, 301 (1934).
3) *Balavoine*, diese Mitt. **36**, 274 (1945).
4) *Deuel*, Diss. ETH 1943; Helv. **26**, 2002 (1943).
5) *Deuel* und *Weber*, Helv. **28**, 1089 (1945).
6) *W. Pilnik*, diese Mitt. **36**, 149 (1945).
7) Siehe Handbuch der Lebensmittelchemie IX, 477 ff. (1942).
8) *Griebel*, Z.U.L. **81**, 209 (1941).
9) *Pritzker* und *Jungkunz*, Pharm. Helv. Acta **17**, 149 (1942); diese Mitt. **34**, 102 (1943).
10) *W. Pilnik*, diese Mitt. **36**, 153 (1945); Ber. schweiz. Bot. Ges. **56**, 234 (1946).
11) *Deuel* und *Weber*, Helv. **28**, 1098 (1945).
12) *Deuel* und *Neukomm*, Makromolekulare Chemie III, 13 (1949).
13) *Tollens*, Ber. der chem. Ges. **41**, 1788 (1908).
Neuberg und *Kobel*, Biochem. Ztg. **243**, 435 (1931).
14) Bulletin Nat. Formulary Committee **1940**, **9**, Nr. 1.
15) Beispielsweise:
K. H. Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen, Leipzig 1940.
R. J. Mc Ilroy, The Chemistry of the Polysaccharides, London 1948.
W. W. Pigman and *R. M. Goepp* jr., Chemistry of the Carbohydrates, New York 1948.
C. L. Mantell, The Water-soluble Gums, New York 1947.
M. M. Yenson, Nature **159**, 813 (1947)
sowie eine nächsthin in französischer Sprache erscheinende Schrift: *H. Deuel*, Matières pectiques; vgl. auch: Kolloidchem. Übungen an der ETH (Prof. *Deuel*).

Den Abschluss des heutigen wissenschaftlichen Teils bildet das Kurzreferat von Herrn Dr. *P. Balavoine*, Genève, über:

Saveur de fer dans le vin

Le vin contient normalement du fer, quoique en petites quantités; la littérature cite des chiffres allant de 4 mg. à 50 mg. par litre [1]). L'origine de ce fer quand il est en petites quantités est naturelle; il provient, comme les autres éléments minéraux, du sol, mais quand d'assez grandes quantités de fer se trouvent dans le vin, il faut l'attribuer, en général, à l'usage d'objets ou de récipients en fer, ou à l'emploi de substances pour traiter les vins, lesquelles sont quelquefois assez ferrugineuses.

La présence d'assez fortes quantités de fer est la cause d'altérations qui se traduisent par un noircissement ou une casse. En même temps, ou même sans cet accident usuel, on perçoit une saveur de fer. A quelle dose le fer est-il perceptible par le goût ? J'ai indiqué dans une notre récente [2]) quel est le seuil de saveur des sels de fer en solution aqueuse ($1:10^6$ à $1:10^7$).Comme je l'ai relevé à cette occasion le fer est perceptible au goût à une dilution beaucoup plus forte (au moins 10 fois) à l'état de sel inorganique dans l'eau qu'à l'état de combinaison organique dans le vin.

Si donc un vin accuse une saveur métallique, on peut sans risque d'erreur l'attribuer à une cause accidentelle (mis à part le cas beaucoup plus rare de la présence de cuivre). En effet, j'ai fait de nombreux dosages de fer dans des vins exempts de saveur ferreuse. J'ai obtenu des valeurs de l'ordre de 5 mg. par litre au maximum ($1 : 2.10^5$). Cette quantité est bien 5 à 20 fois plus forte que la dose de fer inorganique dans l'eau perceptible par le goût. La différence entre ces deux phénomènes indique une disparité intéressante. Elle prend un intérêt encore plus grand en constatant que si l'on ajoute à du vin de saveur normale du fer inorganique, par ex.: sous forme de sulfate ferreux à raison de un demi-milligramme par litre la saveur ferreuse devient perceptible. D'autre part des vins souillés accidentellement perdent de la saveur métallique si la dose est au-dessous de 10 mg. par litre. On peut présumer que les sels de fer se transforment peu à peu en dérivés organiques ou que le tanin se fixe au fer en excès en formant des substances colloïdales. Pour qu'une substance soit sensible au goût, il faut évidemment qu'elle soit à l'état de solution. Dans cet ordre d'idées divers physiologistes (*Corin, Richards,* etc.) ont démontré que dans les solutions acides, l'intensité de la saveur est fonction de la dissociation de l'acide. Si théoriquement la question reste encore peu ou mal étudiée, je pense que ces constatations comportent néanmoins un résultat pratique. Dans le même genre de phénomènes, je voudrais comparer le cas du vin avec celui de végétaux riches en fer, à l'état de combinaisons organiques (nucléines) et qui n'ont aucune saveur ferreuse. Je

cite selon mes propres déterminations, entr'autres, le cas des épinards avec 710 mg. par kg. de substance sèche, et celui des feuilles de carottes avec 330 mg. par kg. de substance sèche.

Conclusions

1. Il faudrait prévoir, pour le vin, indépendamment de toute altération visible de casse, dans notre manuel et dans les prescriptions légales, que la dose maxima de Fe soit de 10 mg. par litre, ceci parallèlement à une saveur encore normale. Présentement il n'existe aucune norme de ce genre.
2. Si le maximum est dépassé, on peut l'abaisser par coupage. Si une saveur anormale persiste, on peut espérer que par le repos et la migration du fer inorganique en fer organique elle s'atténue peu à peu suffisamment et disparaisse.

Littérature

[1]) *Babo,* Weinbau und Kellerwirtschaft, IVe éd., p. 180.
[2]) Trav. Chim. Al. Hyg. XXXIX, 27 (1948).

Bis kurz vor 19.00 Uhr dauerte dieser erste Teil unserer Tagung, und bereits um 20.00 Uhr beginnt im Gelben Saal der Schweizer Mustermesse das übliche offizielle Bankett, zu dem sich unsere Gäste und Kollegen recht zahlreich einfinden. Unser Präsident begrüsst in seiner Bankettrede mit warmen Worten unsere Ehrengäste (Herrn Regierungsrat *Zschokke*, Herrn Prof. *Geiger*), unsere Ehrenmitglieder (Prof. *Briner,* Prof. *Fichter,* Dr. *Pritzker*), unsere ausländischen Gäste, die Vertreter der Schweiz. Chem. Gesellschaften und die Vertreter der Basler Firmen, die durch namhafte Beiträge ganz wesentlich zur flotten Durchführung unserer Tagung beigetragen haben.

Herr Regierungsrat *Zschokke* überbringt die Grüsse der Basler Regierung, denen er noch einige geistreiche, launige Bemerkungen folgen lässt über Gegensätzlichkeiten zwischen Chemikern und Politikern.

Für den gemütlichen Teil hat unser eifriger Basler Organisator qualitativ und quantitativ gut vorgesorgt; drei musikalische Einlagen von Basler Künstlern ernten reichen Beifall; ihnen folgen fröhliche Szenenbilder des Cabaret Kikeriki, und den Schlusstrich unter das offizielle Unterhaltungsprogramm macht, wie das in Basel kaum wegzudenken wäre, ein rassiges Trommelkonzert.

2. Sitzung

Samstag, den 17. September 1949, 8.00 Uhr
im grossen Saal des Kaufm. Vereins

Herr Dr. *F. Kägi* beginnt den Reigen der Kurzreferate mit seinem Doppelvortrag über:

I.

Zur Bestimmung von Fremdbestandteilen in Käse

1. Einleitung

Es fällt auf, dass in den seit Kriegsende erschienenen nordamerikanischen Büchern über die Kontrolle von Lebensmitteln, die Methoden über die Bestimmung von Frembestandteilen einen relativ breiten Raum einnehmen. Diesen Methoden wird «grösstes Interesse» beigemessen, wie aus der Einleitung zum offiziellen Methodenbuch der amerikanischen Agrikulturchemiker, Ausgabe 1945 [1]), zu entnehmen ist.

Unter *Fremdbestandteilen* (extraneous materials) wird jeder Schmutz verstanden, der fahrlässig mit dem Rohmaterial, während der Fabrikation und Verpackung, sowie während des Transportes und im Handel in ein Lebensmittel gelangen kann, gleichgültig, ob es sich um tierisches, pflanzliches, organisches oder anorganisches Material handelt. Dabei wird dem Unrat, der Träger von ansteckenden Keimen sein könnte, besondere Aufmerksamkeit zuteil.

Die sich hierauf beziehenden amerikanischen Methoden tragen noch nicht das Prädikat «offiziell»; sie sind vorläufig als behelfsmässige (tentative) Vorschriften bezeichnet. Nichtsdestoweniger haben sie entscheidende Wirkung für den Handel mit Lebensmitteln. So interessiert uns im besondern die Tatsache, dass seit einigen Jahren keine Lebensmittelsendung nach USA eingeführt werden kann, ohne dass sie Prüfungen auf Gehalt wie auch auf sichtbaren Unrat erfolgreich bestanden hat. Ferner lassen die grossen Käseaufkäufer in USA heute meistens die Käsepartien, die sie erwerben wollen, auf sichtbaren Schmutz prüfen, bevor sie sich zur Übernahme entscheiden [2]).

Die methodischen Arbeiten für die Ermittlung von Fremdbestandteilen in Käse sind zu einem grossen Teil durch das National Cheese Institute in Chicago durchgeführt worden, das seine Publikationen in der Regel nur seinen Mitgliedern (Käse-Industrielle) und den meist weitgehend unterstützenden Amtsstellen zur Verfügung stellt. Wir möchten an dieser Stelle für methodische Hinweise und Ergänzungen, die wir vom amerikanischen Lebensmittel- und Drogenamt und von Herrn *A. B. Erekson,* wissenschaftlicher Direktor der Borden Co., erhielten, bestens danken.

2. *Grundsätzliches*

Bei der Untersuchung von Käse auf sichtbare Fremdbestandteile wird unterschieden zwischen qualitativen und quantitativen Methoden.

Bei der *qualitativen* Methode wird der Käse mit einem Lösungsmittel in einer mit sehr rasch rotierenden Messern versehenen Mischmaschine (z.B. Turmix) zerkleinert. Der Käse wird dadurch relativ rasch gelöst, dagegen wird auch der sichtbare Unrat zerkleinert, so dass bei der nachfolgenden mikroskopischen Prüfung der Fremdbestandteile ein Auszählen nicht mehr möglich ist. Zudem kann das Identifizieren des Unrates erschwert werden.

Beim *quantitativen* Test wird der Käse vorerst grob zerkleinert (z.B. in Kuben von ca. 2½ cm Kantenlänge), hierauf gelöst, auf einem Filter gesammelt, mikroskopisch identifiziert und ausgezählt.

Als *Lösungsmittel* werden je nach Käsesorte empfohlen: Natriumcitrat-, Phosphorsäure- oder Salzsäure-Natriumcitrat-Ammoniaklösungen für die quantitative Methode und Salzsäure-, Pankreatin- und die schon erwähnten Lösungen für den qualitativen Test [1][3]).

Als *Filter* werden verwendet: Schmutzprobefilter für den qualitativen Test und wenn möglich Papier oder Tuchsiebe von ca. 0,1 mm Maschenweite für die quantitative Methode.

Enthält eine Käsesorte Beigaben, die in den zulässigen Lösungsmitteln unlöslich sind, z.B. Ziegerklee im Schabzieger oder Schimmel in Blauschimmelkäsen, ist der Filterrückstand nach dem Prinzip von *Wildman* [1][4]) zu behandeln, um den Unrat von der für den Käse charakteristischen Beimengung zu trennen und um ihn auf einem zweiten Papierfilter für sich zu sammeln.

Zur *Beurteilung* des Unrates dient einerseits in der amerikanischen Käseindustrie der Verunreinigungsgrad des Schmutzprobefilters, einem Filter, wie es bei uns für die Schmutzprobe der Milch gebräuchlich ist, wobei die Standards des National Cheese Institute als Vergleichsbasis zur Punktierung dienen [5]). Für alle Käsepartien von Illinois ist die Schmutzprobe (Cheese Sediment Test) amtlich vorgeschrieben [6]), und zwar mit Bezug auf eine Probe von 227 g Käse.

Anderseits ist bei der qualitativen wie bei der quantitativen Prüfung die *Art* des Schmutzes ausschlaggebend zur Beurteilung. Das amerikanische Gesetz[7]) verbietet nämlich das Inverkehrbringen von Nahrungsmitteln, die als Unrat zu bezeichnende, putride oder zersetzte Substanz enthalten, oder von Nahrungsmitteln, die mit solcher Substanz in Berührung war, wodurch sie «hätte angesteckt werden können». In einem Kommentar zu diesem Gesetz werden die amtlichen Analytiker und Inspektoren angewiesen, dass es in dieser Beziehung keine Toleranzen und keine Diskussion über Prozentsätze gebe; denn alle als Unrat zu bezeichnende Substanz bedinge den Ausschluss des betreffenden Nahrungsmittels. Zudem wird der Analytiker für die Interpretation seiner Befunde in dieser Beziehung ausdrücklich verantwortlich gemacht [8]).

3. *Eigene Erfahrungen*

Sofern man nicht serienmässig Käse auf Fremdbestandteile untersuchen muss, kann man auf die Ausführung der qualitativen Methode verzichten, da sie zum Teil komplizierter ist als die quantitative Prüfung. Zudem ist der qualitative Test im engern Sinne für Käse mit charakteristischen Beimengungen wie z. B. Ziegerklee nicht sinngemäss anwendbar.

Es hat sich ergeben, dass sich die Vorschriften für das Auflösen des Käses nach amerikanischen Angaben nicht immer ohne weiteres anwenden lassen. Einerseits gelang es uns nicht, Emmentaler- oder Greyerzerkäse nach irgend einer der amerikanischen Methoden [1][3]) ohne Variation der Lösungskonzentration und der Einwirkungsdauer anzuwenden. Anderseits ist *Wilster* [6]) mit Bezug auf Cheddarkäse verschiedenen Alters gezwungen gewesen, ebenfalls von der offiziellen Norm abzuweichen. Auch die von der amerikanischen Industrie übernommene Natriumzitratmethode *Ereksons* [9]) weist Variationen auf.

Die Notwendigkeit, die Lösungsvorschriften der Käsesorte dem Alter des Käses anzupassen, dürfte im wesentlichen durch die verschiedene Pufferung und das verschiedene pH der Käse erklärt werden können, wie wir dies in Versuchen mit Rohzieger verschiedenen Alters feststellen konnten.

Das Auflösen des Käses muss so durchgeführt werden, dass sich der zu prüfende Schmutz nicht soweit verändert, dass er nicht mehr klassifiziert werden kann. Da als sichtbare Fremdbestandteile im Käse besonders tierische Haare, Insekten und Kotteilchen vorkommen, ist auf die verhältnismässig leichte Löslichkeit tierischer Haare Rücksicht zu nehmen, wobei Haare von Nagetieren besonders empfindlich sind. Nagerhaare werden in siedender 1 %iger Natronlauge oder Natriumphosphatlösung in wenigen Minuten verändert. Gegenüber Schwefel- und Salpetersäure sind sie empfindlicher als gegenüber Salz- und Phosphorsäure. In siedender 5 %iger Salz- oder Phosphorsäure wie in andern, relativ schwachen Säuren können Nagerhaare 15—40 Minuten unverändert bleiben [1]). Wir fanden, dass Grannenhaare von Hausmaus, Siebenschläfer, Wanderratte und Wasserratte 2 Stunden mit 4 %iger Salzsäure im Sieden behandelt werden können, ohne sich so zu verändern, dass sie sich nicht deutlich hätten voneinander unterscheiden lassen.

In Anlehnung an die amerikanischen Vorschriften (loc. cit.) liess sich *Emmentaler-* und *Greyerzerkäse* im konsumreifen Alter wie folgt befriedigend verarbeiten: 200 cm^3 15 %iges Natriumzitrat wurden in einem Becherglas mit Rührpropeller im Wasserbad auf 65° C erhitzt. Das Rührwerk wurde in Gang gesetzt. Wir fügten 100 g Käse zu und trachteten die Temperatur bei 60, jedoch nicht über 62° C zu halten. Nach 5—15 Minuten langem Rühren setzten wir 100 cm^3 Wasser und ebensoviel Natriumzitratlösung zu. Das Rühren wurde fortgesetzt, bis eine vollkommen homogene Emulsion entstund ($^1/_2$—$1^1/_2$ Std.). Hernach filtrierten wir durch ein weiches Papierfilter oder ein Filtriertuch mit 0,1 mm Maschenweite, wobei wir ständig einen Strahl heissen Wassers auf das

Filter strömen liessen (ca. 2½ l heisses Wasser bereithalten). Als Filterunterlage hat sich die zerlegbare Büchnernutsche bewährt, nicht dagegen eine Unterlage aus gesintertem Glas. Der auf einem Tuch gesammelte Rückstand wurde vorteilhaft mit Wasser auf ein kleines Papierfilter gespült. Zuletzt behandelten wir das Filter mit Alkohol und trockneten. Der Objektträger, der das Filter aufnimmt, wurde zum Aufhellen des Filterpapiers mit 1—3 Tropfen Paraffin- oder anderem Mineralöl benetzt. Je nach Bedarf wurde mit durchgehendem oder auffallendem Licht mikroskopiert (Vergrösserung: 20—100fach).

Beim Verwenden eines Filters aus Seidengaze mit 0,1 mm Maschenweite fanden wir in je 4 Prüfungen an Emmentaler- und Greyerzerkäse 90—95 % der zugesetzten Menschenhaare wieder. Bisher untersuchte Käse dieser Sorten waren durchwegs frei von sichtbarem Schmutz.

Rohzieger für die Schabziegerfabrikation und *Glarner Schabzieger* boten besondere Schwierigkeiten darum, weil diese Produkte aus zwei Eiweissarten (Kasein und Albumin) bestehen und weil Schabzieger Ziegerklee enthält. Zum Auflösen des Käses konnten wir die Phosphorsäure- wie auch die Pankreatinlösung [1)3)], die gemäss brieflicher Mitteilung von den amerikanischen offiziellen Analytikern für Schabzieger verwendet werden, nicht benützen. Auch mit verschiedenen Variationen der Konzentration und der Lösungsdauer konnten wir das Eiweiss nicht in eine befriedigend filtrierbare Form überführen. Wir fanden eine etwas stärker konzentrierte Salzsäure verwendbar, in Verbindung mit einer besonderen Behandlung während der Filtration des Eiweisses (siehe weiter unten).

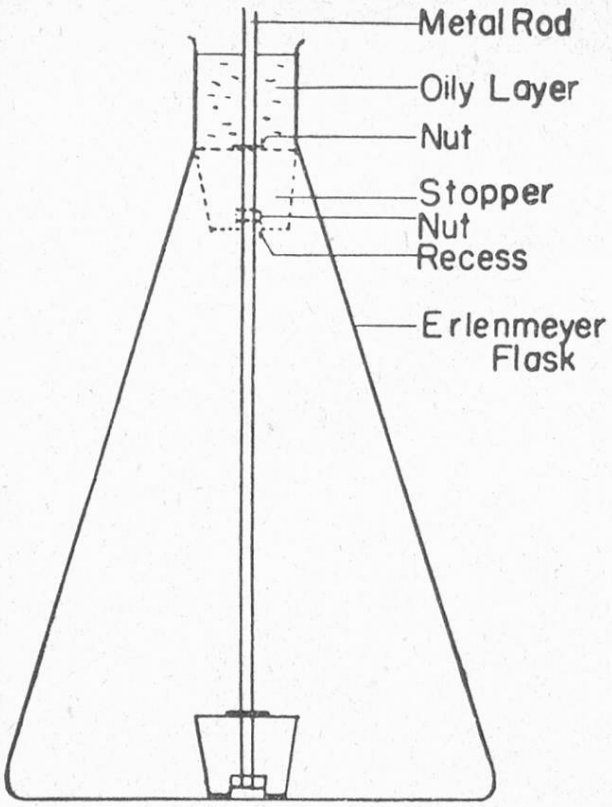
Zur Trennung des Unrates vom Ziegerklee empfahl uns die amerikanische Food und Drug Administration ein Emulgieren von Gasolin in 60 %igem Alkohol. Für Nagerhaare und Grannenhaare der Katze wie auch für kleinere Insekten (Fliegen) und Insektenteile hat sich dieses Vorgehen bewährt. Menschen- und Rinderhaare sowie Fliegen mittlerer Grösse blieben jedoch — sowohl unbehandelt wie erst recht nach dem Sieden mit n-Salzsäure — zur Hauptsache mit dem Ziegerklee vereinigt. Dasselbe galt für kleine, nur schwach behaarte Insektenlarven. An Stelle von Gasolin allein verwendeten wir eine Mischung von Gasolin und schwach viskosem Maschinenöl mit besserem Erfolg. An Versuchen mit Rohzieger als Testsubstanz gelang es uns aber auch so nicht, mittlere Fliegen (Stubenfliege) und Larven, die länger als 2—4 mm sind, abzuschwemmen.

Zur Unterscheidung von Unrat ist durch die amerikanische Food und Drug Administration eine sehr empfehlenswerte Broschüre erschienen [8)], welche das Notwendige zur generellen Unterscheidung von Unrat verschiedener Herkunft enthält. Das schliesst aber nicht aus, dass man sich autentisches Vergleichsmaterial beschafft. Da man bei der Untersuchung von Schabzieger nach Glarner Art kaum vermeiden kann, dass man mit eventuellen Verunreinigungen auch Teile von Ziegerklee und besonders Ziegerkleehärchen sammelt, muss man in diesem Falle auch Haare von Ziegerklee vergleichen können, um Verwechslungen mit Nagerhaaren zu vermeiden. Sofern einerseits ganze Nagerhaare (mit

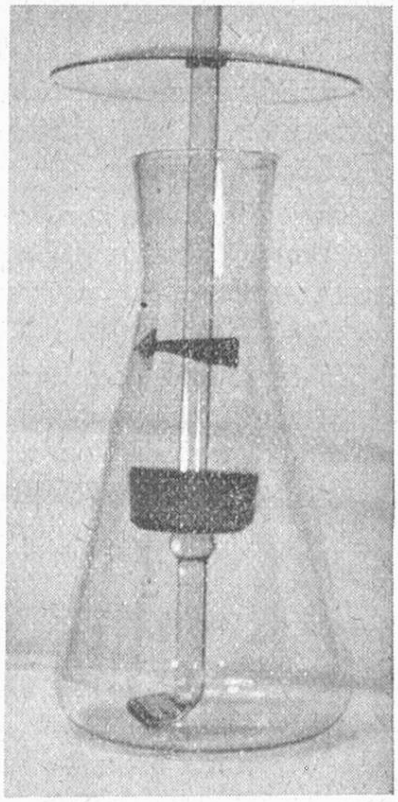
sichtbarer Medulla) oder anderseits die Anwachsstellen von Ziegerkleehaar vorliegen, so bietet die Differenzierung keine Schwierigkeiten. Wenn jedoch abgetrennte Ziegerkleehaare vorliegen (was in der Regel zutrifft) und zufälligerweise nur vereinzelte Spitzen von Nagerhaaren, ist Vergleichsmaterial unentbehrlich. Die Dicke und das übrige Aussehen dieser Haarspitzen ist nämlich ähnlich (keine Pigmente). Das nachstehend zur Gewinnung von Fremdbestandteilen aus Schabzieger beschriebene Verfahren erleichtert zwar die Differenzierung, indem Ziegerkleehaare in der Regel mehrfach geknickt werden, währenddem tierische Haare das steife Aussehen beibehalten.

Zum Ermitteln von Fremdbestandteilen aus *Glarner Schabzieger* und *Rohzieger* gehen wir wie folgt vor: ca. 750 cm^3 n-Salzsäure werden zum Sieden erhitzt und mit 100 g zerdrücktem Zieger versetzt, währenddem die Flüssigkeit durch einen Propellerrührer ziemlich intensiv bewegt wird. Die Suspension wird nun unter Rühren annähernd siedend erhalten, bis das Eiweiss eine andere, sehr feinkörnige Struktur angenommen hat ($^1/_4$—$1^1/_2$ Std.). Es ist für den Ersatz des verdunstenden Wassers und das Verhüten zusätzlicher Verschmutzung zu sorgen. Nach beendigtem Verwandeln des Eiweisses lässt man 5—10 Minuten absetzen und bringt die Suspension auf ein Filter von ca. 10 cm Durchmesser und 0,1 mm Maschenweite (Wasserstrahlpumpe). Durch Behandeln mit heissem Wasser löst sich nun das Eiweiss auf, wobei bisweilen einige wenige ungelöste Eiweissteilchen auf dem Filter verbleiben.

Unverzüglich nach beendigtem Filtrieren wird der Filterrückstand in eine *Wildman*'sche Fangflasche [1]) verbracht durch Abschwemmen mit 60 %igem Alkohol. (Die *Wildman*'sche Fallenflasche besteht aus einer Erlenmeyerflasche, in die ein zu rotierender Stab bis nahe an den Flaschenboden eingeführt wird. Am untern Ende des Stabes befindet sich ein Gummistopfen, mit dem beim Heben des Stabes der Flaschenhals von innen verschlossen werden kann [Fig. 1]. Um unter möglichster Vermeidung von Luftblasen besser emulgieren zu können, haben wir den Stopfen auf etwa halber Flaschenhöhe am Rührstab fixiert und das Stabende so zum Propeller ausgebildet, dass dieser die Flüssigkeit gegen den Flaschenboden drückt. Steilwandige Erlenmeyerkolben erschwerten zudem ein Hängenbleiben aufsteigender Teilchen [Fig. 2]). Die Oberfläche des Alkohols soll sich ca. 3 cm über dem Propeller befinden. Es wird nun ein Gemisch von 2 Teilen Gasolin (spez. Gewicht ca. 0,67) und 1 Teil Maschinenöl (spez. Gewicht ca. 0,90; 2,2—2,3° E bei 50° C) in einer Menge von ca. $^2/_3$ des Inhaltes des Flaschenhalses zugesetzt. Eine praktisch blasenfreie Emulsion wird nun erzeugt, indem man den Rührstaub so rasch rotieren lässt, dass gerade keine Resonanzwellen mehr entstehen (2—3 Minuten). Unter langsamerer Rotation wird nun soviel 60 % Alkohol blasenfrei zugegossen, dass sich mit der Zeit die gesamte Gasolin-Öllösung im Flaschenhals wieder vereinigen kann, samt den aufschwebenden Unratteilchen. Man lässt nun nach je einigen Minuten Unterbruch den Rührstab mehrmals 1 Sekunde lang rasch rotieren, um gefangene Öltröpfchen zu befreien, worauf man die Emulsion mindestens $^1/_2$ Stunde ruhen lässt.



Figur 1
Amerikanische Form
Reproduziert aus Cit. (1), Seite 766



Figur 2
Neue Form
Der Pfeil bezeichnet den Drehsinn des Rührers

Wildman'sche Fallenflaschen

Der Flaschenhals wird durch das Heben des Rührstabes samt Stopfen vom Flaschenbauch abgeschlossen, worauf der Inhalt des Flaschenhalses quantitativ auf ein Papierfilter gebracht wird (Glassinternutsche, Wasserstrahlpumpe). Als Spülflüssigkeit muss neben 60 %igem Alkohol bisweilen auch Äther oder Benzin verwendet werden. Das weitere Vorgehen deckt sich mit dem für Emmentalerkäse beschriebenen.

Nach diesem Verfahren wurden von zugesetzten und ausgewählten Unratpartikeln wieder gefunden (je 4 Prüfungen):

		in Rohzieger %	in Glarner Schabzieger %
Menschenhaare	(1—2 mm lang)	63 — 79	62 — 74
Hausmaushaare	(1—2 mm lang)	94 — 97	90 — 96
Wanderrattenhaare	(1—2 mm lang)	95 — 97	90 — 94
Fliegenbeine		98 —100	100
Flügel kleiner Fliegen			100
Kuhkot, gewaschen, filtriert und getrocknet			96 —100
Insektenlarven	(1—4 mm lang)	30 — 70	

Zusammenfassung

1. Es wurden die amerikanischen Vorschriften zur Bestimmung von sichtbaren Fremdbestandteilen im Käse behandelt und unsere bisherigen Erfahrungen mit diesen Methoden beschrieben.
2. Es wurden Methoden zur Bestimmung von sichtbaren Fremdbestandteilen in konsumreifen Emmentaler- und Greyerzerkäsen und besonders in Roh- und Glarner Schabzieger ausgearbeitet, beschrieben und zahlenmässig an Hand ausgewählter Fremdkörper geprüft.
3. Die *Wildman*'sche Fangflasche wurde konstruktiv abgeändert, womit das Herstellen blasenfreier Emulsionen zur Abtrennung sichtbarer Schmutzteilchen erleichtert und beschleunigt werden konnte.

Summary

«Testing cheese for extraneous materials»

1. American technics on testing cheese for visible extraneous materials are discussed and compared with the authers experiences.
2. Methods applied on full-ripened Emmental and Gruyere loaf Cheese and specially on Sap Sago Cheese are described and have been tested with selected filthy materials.
3. A new form of a *Wildman* trap flask facilitates frothfree and accelerated emulsifying to float out visible filth.

Zitierte Literatur

[1]) Association of Official Agricultural Chemists: «Methods of Analysis», 6. Aufl., 766 uf., Washington, D. C., 1945.

[2]) *A. B. Erekson*, wiss. Dir. der Borden Co., briefliche Mitteilung, 1949.

[3]) Federal Security Agency, Food and Drug Administration: Interne Laboratoriumsvorschriften M4A und MAB, 1949, Washington, D. C.

[4]) *Wildman*, Science, **75,** 168 (1932), zit. nach (1).

[5]) National Cheese Institute, Chicago: Standard Cheese, Sediment Test.

[6]) *G. H. Wilster:* «Testing Dairy Products and Dairy Plant Sanitation». Corvallis, Or., 1947.

[7]) Food, Drug and Cosmetic Act, Washington, D. C., 1938.

[8]) Federal Security Agency, Food and Drug Administration: «Microanalysis of Food and Drug Products», Washington, D. C., 1944.

[9]) *A. B. Erekson*, Nat'l. Butter and Cheese J., **37,** No. 8, 1946.

II.
Fremdgeruch und -geschmack in Milch

1. Zur Degustation der Milch

Um versuchsmässig vergleichbare Daten über Degustationsergebnisse zu erhalten, ist die Methodik der Degustation wesentlich.

Der Prüfer versucht stets, Abnormitäten in Geruch und Geschmack treffend zu charakterisieren. Sofern das Anormale eines Geruches oder Geschmackes nicht ausgeprägt hervortritt, wird es in der Regel schwierig sein, die Eindrücke verschiedener unvoreingenommener Degustatoren auf denselben, in Worten ausgedrückten Nenner zu bringen. Beispielsweise wurden für eine geschmacklich eindeutig anormale Milch durch 5 Prüfer folgende Ausdrücke verwendet: Geschmack nach «Kannen», «Abwaschwasser», «Waschlappen» und «Spinatwasser».

In versuchsmässigen Vergleichen ist demzufolge eine *Punktierung* von Geschmack und Geruch wesentlicher als die entsprechende Beschreibung. Die Beschreibung erhält vermehrtes Gewicht mit zunehmender Intensität einer degustativen Abnormität, insofern sie sich eindeutig aus der Beurteilung mehrerer unvoreingenommener und unabhängig voneinander degustierender Prüfer ergibt.

Nach unserer Erfahrung sind gesunde Prüfer, deren Geschmacks- und Geruchssinn als normal anzusprechen sind, verschieden empfindlich gegenüber degustativen Abnormitäten. Die Empfindlichkeit ist dabei spezifisch für eine bestimmte Abnormalität, zudem aber auch wechselnd unter dem Einfluss des Klimas (Föhn, Bise usw.) und dem bei Beginn und während der Degustation bestehenden Ermüdungsgrad des Prüfers. Die Punktierung bringt die Intensität eines abnormalen Eindruckes im Verhältnis zum Normalen in einer Zahl zum Ausdruck. Aus mehreren solchen Zahlen über das gleiche Objekt lässt sich ein Durchschnitt mit einer ihm eigenen Streuung ermitteln. Damit erhält man Ergebnisse, die eine klare und objektive Sprache sprechen, indem subjektive Auffassungen, die oft gross sein können, um so mehr ausgeglichen werden, je mehr Prüfer zur Bildung einer Durchschnittspunktierung beitragen. Wir konnten gewöhnlich mit 5 Prüfern eine Degustation durchführen, was als Minimum zu betrachten ist. Ausnahmsweise mussten wir uns auch mit weniger Degustatoren begnügen und entsprechend grössere Streuungen der Durchschnitte in Kauf nehmen.

Über unsere Degustationsvorschrift soll an anderer Stelle berichtet werden. Wir erwähnen lediglich, dass die Prüfer jeweils gemäss ihrer Auffassung als Konsumenten taxiert haben. Es wurde nicht versucht, Auffassungen über die Interpretation mit der Zeit zur Übereinstimmung zu bringen, wie dies schon gemacht wurde, weil sich zeigte, dass eine solche Übereinstimmung mit der Zeit erreichbar ist unter wesentlicher Verminderung der individuellen Streuung, dass jedoch anderseits in der Regel die Interpretation des leitenden Prüfers durchdringt, was wir als grundsätzlich einseitig und daher als falsch betrachten.

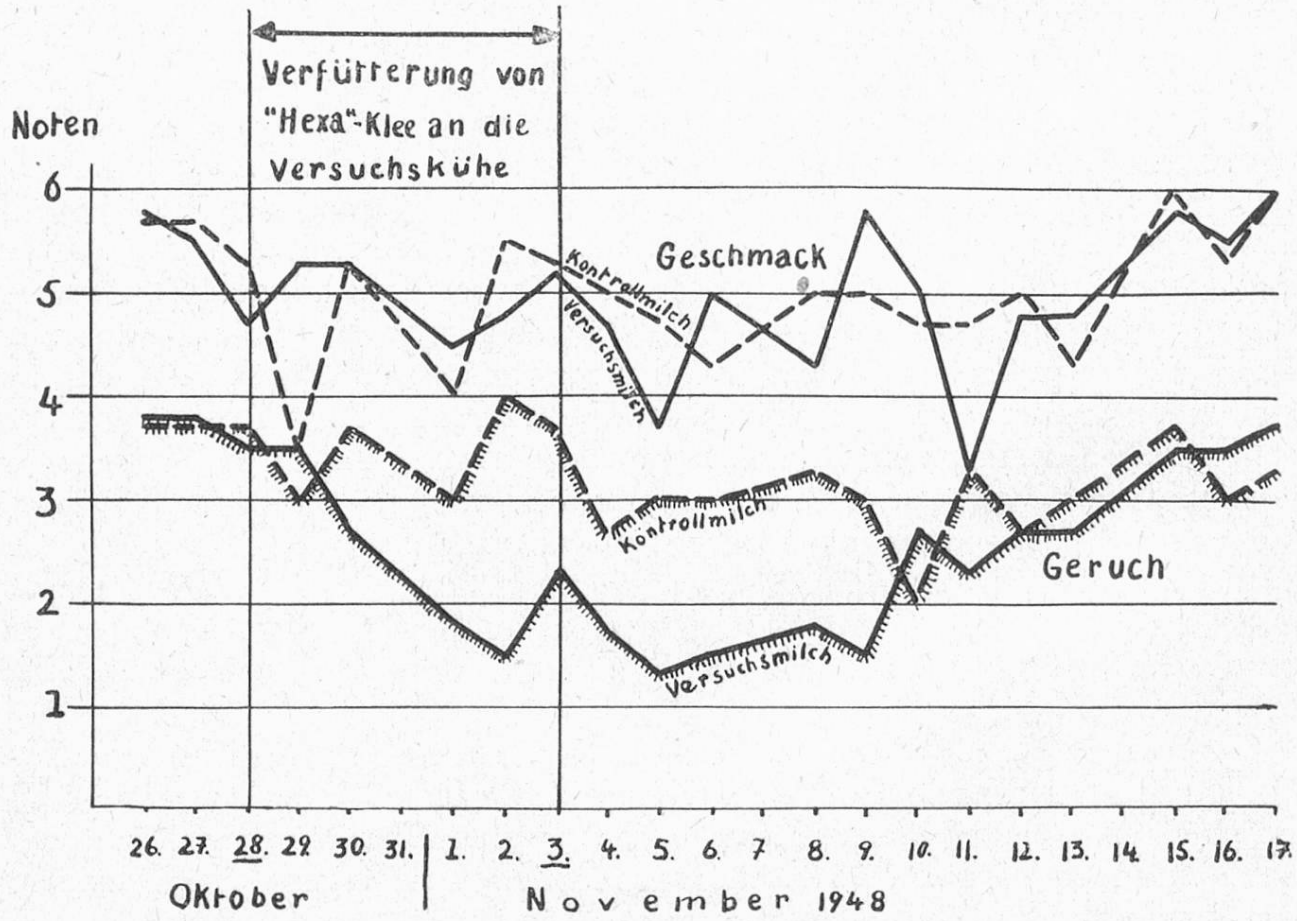
2. *Der Einfluss von Hexachlorcyklohexan auf die Milch*

Im Jahre 1948 wurden in Zusammenarbeit mit der Gutsverwaltung der Versuchsanstalten Liebefeld Versuche durchgeführt, die den Zweck hatten, den Einfluss von Engerlingsbekämpfungsmitteln auf der Basis von Hexachlorcyklohexan, kurz «Hexa» genannt, zu ermitteln.

Es hat sich dabei generell gezeigt, dass bei mehr oder weniger extremen Versuchsbedingungen der Geruch und Geschmack von roher wie aufgekochter Milch beeinflusst wird, wobei die Milch einen muffigen Geruch und Geschmack annimmt, der an modernde Säcke erinnert. Anderseits wurde die Milch nur degustativ beeinflusst, wenn« Hexa» am verfütterten Gras haftete.

Aus den erwähnten Versuchen sei im folgenden ein für «Hexa» typisches Beispiel herausgegriffen, dem praktische Bedeutung darum beizumessen ist, weil unsachgemässe Verwendung von «Hexa»-Engerlingsbekämpfungsmitteln, wie im nachstehenden Versuch beschrieben wird, vorkommen können.

Am 17. September wurde ein Feld Stoppelklee der landwirtschaftlichen Schule Rütti-Zollikofen mit der normalen Menge von 0,5 bis 1 kg «Hexaterr» pro Are bestreut. Nicht vorschriftsgemäss bei dieser Anwendung war die Tat-



Graphik 1

Einfluss von Klee, dem «Hexaterr» anhaftet, auf die degustative Qualität aufgekochter Milch

sache, dass der Stoppelklee schon nachgewachsen hatte bis zu einer Höhe von 8 bis 10 cm. Immerhin wurde der Klee erst 6 Wochen nach der Bestreuung mit «Hexa» geschnitten und vom 28. Oktober bis 3. November an die Kühe der Schule verfüttert. Die Sammelmilch dieser Kühe, die wir als Versuchsmilch bezeichnen, wurde vom 26. Oktober bis 17. November mit der Sammelmilch der Molkereischule Rütti-Zollikofen, die als Kontrollmilch diente, degustativ verglichen.

Wir taxierten den Geschmack einer einwandfreien Milch mit maximal 6 und den Geruch mit maximal 4 Punkten. 3 Punkte für den Geschmack, bzw. 2 Punkte für den Geruch entschieden, ob eine Milch noch als konsumtauglich betrachtet werden konnte oder nicht. (Dieses Punktierschema, das damals versuchsweise angewendet wurde, wird heute nicht mehr gebraucht.)

Ergebnisse:

1. Die *rohe*, bei ca. 35° C degustierte Versuchsmilch zeigte gegenüber der Kontrollmilch keine Veränderungen, die zu differenzierenden Rückschlüssen berechtigen würden.
2. Die nach der Gewohnheit des schweizerischen Haushaltes *aufgekochte*, beim Aufkochen geruchlich und bei ca. 60° C geschmacklich degustierte Versuchsmilch zeigte die in der Graphik 1 dargestellten Abweichungen gegenüber der Kontrollmilch, nämlich:

   a) Der *Geschmack* der aufgekochten Versuchsmilch wurde nicht beeinflusst.

   b) Dagegen wurde der *Geruch* der aufgekochten Versuchsmilch eindeutig beeinträchtigt, zum Teil so stark, dass die Milch aus geruchlichen Gründen als konsumuntauglich taxiert werden musste. Die Unterschiede beim Vergleich der Periode beobachteter Versuchswirkung zu den wirkungsfreien Perioden einerseits wie auch der Vergleich der Versuche mit der freien Perioden einerseits wie auch der Vergleich der Versuchs- mit der Kontrollmilch während der beobachteten Wirkung (3. 10. bis 9. 11. 48) ergab Unterschiede, die als statistisch eindeutig gesichert zu bewerten sind (t-Werte nach *Student* [12]): 14,4 bzw. 63, bei n = 18 bzw. 16).

   c) Die Beeinflussung der Milch durch den mit «Hexaterr» behafteten Klee wurde am zweiten Tage nach Beginn der Versuchsfütterung erstmals festgestellt, währenddem die Wirkung des «Hexa»-Klees noch während sechs Tagen nach beendigter Versuchsfütterung festgestellt werden konnte.

3. Einfluss von Silage und Stallüftung auf Geruch und Geschmack der Milch

Es ist in den letzten Winterhalbjahren nicht selten vorgekommen, dass Konsummilch wegen Silogeruch und -geschmack beanstandet wurde. So ist in den Berichten des «Berner Milchverbandes» durch *Kästli* [1]) und *Baumgartner* [2])

wiederholt auf solche Fälle hingewiesen worden, wobei die degustative Abnormität unsachgemässer Her- und Bereitstellung sowie Verfütterung von Silage zugeschrieben wurde.

Es ist unbestritten, dass Silage, die *vor* oder *während* des Melkens verfüttert wird, die Milch qualitativ beeinträchtigt, weshalb das schweizerische Milchlieferungsregulativ in Art. 31 vorschreibt: «Die Fütterung der Silage soll nach dem Melken geschehen, um zu vermeiden, dasss ich der Futtergeruch auf die Milch überträgt.» *Gamble* und *Kelly* [3]) wie auch *MacCurd* und *Trout* [4]) haben gezeigt, dass Silage besonders ungünstig auf den Geschmack und Geruch der Milch wirken, wenn sie 1/2—1 Stunde vor dem Melken verfüttert wird, wobei die erstgenannten Forscher bewiesen, dass die Silage nicht vor allem durch die Stalluft (via Lunge), sondern durch das aufgenommene Futter zur Wirkung gelangt.

Mehr oder weniger umstritten ist immer noch die Frage, ob unter normalen Umständen Silage, die *kurz nach* dem Melken verfüttert wird, die Milch vom nächsten Melkakt degustativ beeinflusst. *Gamble* und *Kelly* (loc. cit.) sowie *Brouwer* und *Frens* [5]) haben diese Frage unter gewissen Voraussetzungen bejaht, wobei die Vorgenannten feststellten: «Es darf nicht mehr als 6 1/2—11 kg Maissilage oder 6 1/2 kg Luzernesilage täglich zweimal nach dem Melken verfüttert werden, ohne dass die Milch einen feststellbaren Silogeschmack und -geruch annimmt» (durchschnittliche Milchleistung der Versuchskühe: 4 1/2 kg pro Tag).

Crasemann und *Widmer* [6]) haben beim Verfüttern von Grünfuttersilage eine, wenn auch unwesentliche Beeinträchtigung der Milchqualität festgestellt. Dagegen wurde kein Einfluss beim Verfüttern von Säure- oder Maissilage beobachtet durch *Crasemann* [6]), *Engels* [7]), *Lepart* [8]) und deren Mitarbeiter. Einen günstigen Einfluss von Silage auf die degustative Qualität der Milch stellten fest *Bender* [9]), *Garett* und Mitarbeiter [10]) und *Knisely* [11]). Damit ist dargetan, dass die Auffassungen über den Einfluss von Silage auf den Geruch und Geschmack der Milch auseinandergehen.

Diese Divergenz der Auffassungen, besonders aber die in der Praxis festgestellten Fälle von mit Silogeruch und -geschmack behafteter Konsummilch veranlassten uns, Erhebungen im Rahmen einer ganzen Konsummilchgenossenschaft durchzuführen, um unter anderem besonders den Einfluss der Silagefütterung auf die Konsumtauglichkeit der Milch zu erfassen.

Die betreffende Genossenschaft zählt 16 Milchlieferanten, wovon zur Zeit der Erhebungen im Winter 1948 die Hälfte über Säuresilage verfügte. Die Silagen sind nach dem AIV-Verfahren zubereitet worden, mit Ausnahme eines einzelnen Silos, in dem das Amasil-Verfahren zur Konservierung gedient hatte.

Innerhalb von zwei Monaten wurden an drei Morgen sämtliche Ställe durch zwei Personen unerwartet besichtigt, wobei Beobachtungen über Fütterung und Lüftung festgehalten wurden. Die in der Milchsammelstelle gefasste Durchschnittsmilch jedes Lieferanten wurde in unserer Anstalt unter verdeckter Nummer degustiert.

Zugleich wurde aus den angeschroteten Silos je ein Muster erhoben. Es ergab sich dabei, dass 20 % der Silageproben unbefriedigend bis schlecht und 80 % gut bis sehr gut taxiert wurden, so dass die Silage im Genossenschaftsdurchschnitt mit «gut» bezeichnet werden konnte. — Wir danken Herrn Dr. *W. Schoch*, Leiter des Laboratoriums der Gutsverwaltung Liebefeld, bestens für die eingehende Untersuchung und Begutachtung der Silagen.

Ergebnisse:

Wir beschreiben unsere Feststellungen über den Einfluss der Silagen auf die Milch gemeinsam mit demjenigen der Stallüftung, weil die Ergebnisse selbst ein solches Vorgehen aufdrängen.

Beim Prüfen der Milch ist im Rahmen dieser Erhebungen eine degustativ einwandfreie Milch mit 10 Punkten taxiert worden, ohne getrennte Punktierung von Geruch und Geschmack, wie wir dies gegenwärtig tun. Erhielt damals eine Milch in diesem Sinne nur 5 Punkte oder weniger, galt sie als eindeutig konsumuntauglich.

Eine *generelle* Gegenüberstellung des Einflusses der Fütterung mit und ohne Silage ergab nach Tabelle 1, dass ohne Silage eine Milch von durchschnittlich 8,54 Punkten erzeugt wurde. Eine solche Milch ist nicht mehr hochwertig zu beurteilen, dürfte aber von der Grosszahl der Konsumenten noch als normal empfunden werden. Die Silagemilch erhielt demgegenüber nur 7,77 Punkte, was schon im Sinne des aufmerksamen Konsumenten einer ziemlich deutlich anormalen Milch entspricht. Der Taxationsunterschied betrug 0,77 Punkte und ist

Tabelle 1

Generelle Gegenüberstellung des Einflusses von Silagefütterung und Stallüftung auf die Konsumtauglichkeit der Milch innerhalb einer Konsummilchgenossenschaft

	Fütterung		Stallüftung	
	ohne Silage	mit Silage	gut	unbefriedigend
Anzahl Milchproben (total 48)	28	20	18	30
Mittlere Punktierung der Milchproben (10 = Maximum)	**8,54**	**7,77**	**8,44**	**8,09**
Unterschiede	**0,77**		**0,35**	
Sicherheitsverhältnis (gemäss t-Test)	(908 : 1)		(5 : 1)	

gemessen am t-Test nach *Student* und ermittelt nach *Linder* [12]) als wesentlich und gesichert zu betrachten *). Demzufolge ergab sich in der geprüften Versuchsgenossenschaft eine wesentliche Beeinträchtigung der Milchqualität durch das Verfüttern von durchschnittlich guter Säuresilage, unbekümmert um die besondern Verhältnisse und Gewohnheiten im einzelnen Bauernbetrieb.

Ferner zeigt Tabelle 1 den Einfluss der Stallüftung, deren Qualität subjektiv festgestellt wurde. Einerseits ersehen wir, dass relativ häufig unbefriedigend gelüftete Ställe angetroffen wurden; anderseits haben unter den gegebenen Verhältnissen diese unbefriedigend gelüfteten Ställe eine geringere Wirkung auf die Verminderung der Qualität der Milch gezeigt als die Silage, nämlich, in Punkten ausgedrückt, nur 0,35 gegenüber 0,77. Zudem ist das Sicherheitsverhältnis für den Unterschied von 0,35 so klein, nämlich nur 5 : 1, dass man sich frägt, ob die festgestellte Wirkung zufällig zustande gekommen ist, was auf Grund dieses Einzelresultates bejaht werden müsste. Eine eingehendere Analyse drängte sich aus diesem Grunde auf (Tabelle 2).

An Hand der detaillierteren Tabelle 2 erkennen wir, wie sich der Einfluss von Silagefütterung und Stallüftung in gegenseitiger Abhängigkeit geltend machte.

Es bestätigt sich hier doppelt, dass die Silagefütterung die Qualität der Milch beeinflusst hat, wobei sich ergab, dass der Einfluss in den schlechter gelüfteten Ställen grösser war, allerdings wieder unter dem Vorbehalt spätern Berücksichtigens gewisser Fütterungsgewohnheiten.

Zudem zeigte sich nach Tabelle 2, dass die Wirkung der Stallüftung auf die Qualität der Milch geringer war als die der Silage, und zwar einmal im gleichen Sinne durch den Vergleich der Punktierungsunterschiede 0,57 zu 0,28 und 0,99 zu 0,70, zudem aber auch durch das schlecht gesicherte, dafür aber durch seine Sinngleichheit bestätigende Ergebnis, dass sich bei unbefriedigender Stallüftung ohne Silage eine bessere Milch ergab als in gut gelüfteten Ställen mit Silagefütterung.

Darf jedoch das durch Tabelle 1 gezeigte Ergebnis einer Wirkung der Stallüftung auf die Qualität der Milch als wesentlich bezeichnet werden, trotz kleinerer Sicherheitsverhältnisse? Die einzelnen Ergebnisse für diese Frage sind

*) In den Tabellen 1, 2 und 3 ist an Stelle der Masszahlen t mit zugehörigen Freiheitsgraden und Sicherheitsschwellen das auf der Basis des t-Tests ermittelte «Sicherheitsverhältnis» dargestellt. Dies ist vor allem darum geschehen, um direkt vergleichbare Masszahlen zu erhalten. Zudem wollten wir vermeiden, Sicherheitsschwellen anzuführen, weil sie einerseits eine Sache des Ermessens sind und weil ihnen je nach den zur Verfügung stehenden Vergleichserhebungen verschiedenes Gewicht zur Fassung von Schlussfolgerungen zukommt [13]), wie gerade bei den vorliegenden Erhebungen. Nicht zuletzt haben wir eine im allgemeinen leichtfasslichere Darstellung vorgezogen, wie sie gelegentlich im Englischen benützt wird [13]). Aus diesem Grund hielten wir auch eine Verhältniszahl gegenüber einer prozentischen Darstellung für vorteilhafter. Beispielsweise entspricht P = 0,05 einem «Sicherheitsverhältnis» von 19 : 1 und P = 0,01 einem solchen von 99 : 1.

Tabelle 2

Einfluss von Silagefütterung und Stallüftung in gegenseitiger Abhängigkeit auf die Konsumtauglichkeit der Milch

	Gute Stallüftung		Unbefriedigende Stallüftung	
	ohne Silage	mit Silage	ohne Silage	mit Silage
Anzahl Milchproben (total 48)	9	9	19	11
Mittlere Punktierung der Milchproben (10 = Maximum)	**8,73**	**8,16**	**8,45**	**7,46**
Unterschiede mit zugehörigen Sicherheitsverhältnissen (gemäss t = Test)	**0,57** (27 : 1)	**0,29** (3 : 1)	**0,99** (381 : 1)	
	0,28 (3 : 1)	**0,70** (9 : 1)		
	1,27 (184 : 1)			

nur schwach gesichert und gestatten je für sich allein betrachtet keine Schlussfolgerung hinsichtlich eines Einflusses der Stallüftung. Hingegen ergibt die Tabelle 2 in dreifacher Hinsicht Resultate im Sinne einer Wirkung auf die Qualitätsverminderung der Milch durch unbefriedigende Stallüftung:

a) durch die Differenz 0,28;

b) durch die Differenz 0,70;

c) durch die Tatsache, dass die Differenz 1,27 die grösste aller Differenzen von Tabelle 2 war (die gute Sicherung dieser Differenz hat keine besonders belegende Bedeutung für die gestellte Frage).

Wir gestatten uns daher den Schluss, dass unter den gegebenen Verhältnissen die festgestellte qualitätsverschlechternde Wirkung unbefriedigender Stallüftung auf die Milch als wesentlich anzusprechen ist.

Tabelle 2 ist noch in einem weitern Sinne interessant: Der Unterschied 0,57 zeigt uns, dass eine Silagewirkung festgestellt wurde, auch dann, wenn die Kühe gute Luft einatmeten (Ställe, die nach Silage rochen, haben wir unter die unbefriedigend gelüfteten Ställe klassiert). Es ist daher anzunehmen, dass die Wirkung der Silage über den Verdauungstrakt und die Blutbahn in die Milch

erfolgte. Das Sicherheitsverhältnis ist allerdings mässig hoch, nämlich 27 : 1, so dass man dieses Einzelresultat vorläufig nicht als besonders gesichert betrachten kann.

Auffallen muss in Tabelle 2 die grosse Differenz von 0,70, die sich aus der Gegenüberstellung von gut und unbefriedigend gelüfteten Ställen bei Silagefütterung ergab. Wenn die zugehörige, verhältnismässig geringe Gesichertheit nicht auf einen besondern Grund für die grosse Streuung der Einzelbestimmungen hinweisen würde, könnte man versucht sein zu folgern, unsere vorläufige Feststellung, «die Geschmacksübertragung von Silage auf die Milch erfolge via Verdauungstrakt und Blutbahn», sei falsch, indem die Differenz von 0,70 Punkten doch das Gegenteil zu belegen scheint. Dass dem nicht so war, zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3

Einfluss von Stallüftung und während oder nach dem Melken verfütterter Silage in gegenseitiger Abhängigkeit auf die Konsumtauglichkeit der Milch

(Klassierung nach der Ranghöhe der Taxationen)

	Stallüftung	gut	unbefriedigend	gut	unbefriedigend	unbefriedigend
	Silagefütterung	keine	keine	nach dem Melken	nach dem Melken	während des Melkens
	Anzahl Milchproben (total 48)	9	19	9	5	6
Durchschnittliche Punktierung der Milchproben (10 = Maximum)		**8,73**	**8,45**	**8,16**	**8,00**	**7,00**
Unterschiede mit den zugehörigen Sicherheitsverhältnissen (gemäss t-Test)	1. Ordnung	**0,28** (3 : 1)	**0,29** (3 : 1)	**0,16** (1 : 1)	**1,00** (5 : 1)	
	2. Ordnung	**0,57** (27 : 1)	**0,45** (3 : 1)	**1,16** (105 : 1)		
	3. Ordnung	**0,73** (7 : 1)	**1,45** (> 1000 : 1)			
	4. Ordnung	**1,73** (> 1000 : 1)				

Bei weiterem Prüfen unserer Unterlagen zeigte sich nämlich, dass in 6 Fällen von Silagefütterung in unbefriedigend gelüfteten Ställen Silage *während* des Melkens und in 5 Fällen *nach* dem Melken verfüttert wurde. Anderseits zeigte

sich, dass in den gut gelüfteten Ställen die Silage in jedem Fall *nach* dem Melken verfüttert wurde.

In Tabelle 3 sind die durchschnittlichen Taxationen vorerst der Grösse nach geordnet worden. Erst hernach wurden die Durchschnittspunktierungen entsprechend den Milchgewinnungsverhältnissen betitelt. Die zugehörigen Differenzen befinden sich auf den Schnittpunkten der von den Taxationszahlen ausgehenden zwei Diagonalen.

Einerseits zeigt die entstandene Betitelung entsprechend der Rangordnung von Tabelle 3 , dass trotz der weitgehenden Differenzierung der Erhebungen keine Widersprüche gegenüber den Tabellen 1 und 2 entstanden sind. Zudem zeigt sich, dass die Differenzen 1. Ordnung so geringe Sicherheitsverhältnisse aufweisen, dass — je einzelnes Versuchsergebnis betrachtet — jeder Unterschied in den Rahmen des Zufälligen verwiesen werden muss. Für die übergeordneten Differenzen wurde jedoch durchwegs ein höheres Sicherheitsverhältnis ermittelt als für den schlechter gesicherten der beiden Unterschiede nächsttieferer Ordnung, woraus sich ableiten dürfte, dass die Klassierung der Taxationen in der zustande gekommenen Reihenfolge nicht zufällig ist. So müsste der Unterschied zwischen den Taxationen 8,16 und 8,00 — für sich allein betrachtet — als eindeutig zufällig bewertet werden, d.h. diese beiden Taxationen müssten als identisch bezeichnet und in denselben Rang gesetzt werden. Die mit den übergeordneten Differenzen zunehmenden Gesichertheitsverhältnisse weisen jedoch auf die berechtigte Stellung in der Differenzierung der Rangordnung dieser beiden Durchschnittstaxationen hin.

Die Differenz 0,45 unter den Differenzen 2. Ordnung zeigt nun, dass der reine Einfluss Silagefütterung nach dem Melken etwa einem halben Punkt nach unserer Beurteilung entsprach. Dasselbe Ergebnis wird bestätigt durch den Unterschied von 0,57 derselben Ordnung.

Die gute Annäherung der soeben erwähnten Differenzen weist für sich allein darauf hin, dass der Einfluss der unbefriedigenden Stalluft ungefähr gleich gross ist, ob nun im Stalle Silage gefüttert worden ist oder nicht; ganz besonders bestätigt wird diese Feststellung durch die zwei Differenzen 1. Ordnung 0,28 und 0,16, einerseits, weil diese Differenzen klein sind, und anderseits, weil sich auch die Sicherheitsverhältnisse kaum unterscheiden. Es bestand in keiner Weise die Tendenz eines vermehrten qualitätsvermindernden Einflusses durch unbefriedigende Stalluft in Silo- gegenüber Nichtsiloställen. Daher war auch nicht feststellbar, dass die Milch via Luftweg-Blutbahn durch Silage beeinflusst wurde.

Die Differenzen 2. Ordnung 0,57 und 0,45, die den reinen Einfluss der nach dem Melken verfütterten Silage auf die Milch zeigen, sind nicht durch den Einfluss der Stalluft entstanden, sondern nur durch die andere Möglichkeit, durch das Futter direkt via Darmtrakt-Blutbahn, und zwar herrührend von der Silage, die vor ca. 10—11 Stunden am Vorabend verfüttert worden ist. Bestätigt wird diese Auffassung durch die an und für sich schlecht gesicherte Differenz 1. Ordnung von 1,00, die darstellt, wie im unbefriedigend gelüfteten Silostall

das Silagefüttern während des Melkens wirkte im Vergleich zum Füttern von Silage nach dem Melken, besonders weil der Einfluss der Stalluft für diesen Unterschied ebenfalls eliminiert ist.

Damit müssen wir die Feststellungen von *Gamble* und *Kelly* (loc. cit.) aus dem Jahre 1922 bestätigen. Zwischen unsern Befunden und jenen der erwähnten Autoren besteht lediglich ein quantitativer Unterschied. Jene fanden für Luzernesilage, dass nicht mehr als eine Tagesration von 13 kg sofort nach dem Melken unter zwei Malen verabreicht werden dürfe, um bei einer durchschnittlichen Milchleistung von 4½ kg eine von Silogeruch und -geschmack freie Milch zu erhalten. Wir fanden unter den gegebenen Bedingungen, dass eine durchschnittliche Tagesration von 9 bis 10 kg Säuresilage, sofort unter zwei Malen nach dem Melken verfüttert, die Milch bei einer Tagesleistung von ca. 11 kg Milch im Durchschnitt qualitativ verschlechterte.

Dieser quantitative Unterschied dürfte nur scheinbar bestehen und in der Methode begründet sein: *Gamble* und *Kelly* haben nämlich bei der Degustation die Milchen sortiert nach solchen, bei denen Silogeschmack oder -geruch festgestellt wurde oder nicht. Ihre Milchproben wurden nicht punktiert. Dagegen haben wir das Schwergewicht auf eine Durchschnittspunktierung und nicht auf die Charakterisierung von Degustationsanormalitäten verlegt, was offenbar die Bestimmungsempfindlichkeit steigerte, trotzdem unsere Erhebungen aus praktischen Verhältnissen und nicht aus speziellen, zum Teil extremen Versuchen erhoben wurden wie bei den Genannten. Dass die Punktierung empfindlicher als die Umschreibung für das Charakterisieren einer Silomilch ist, geht aus einer Erfahrung von *Buri* [14]) hervor, die wir voll bestätigen. Er schreibt in dieser Beziehung: «Die Sinneseindrücke waren in einigen Fällen schwierig zu definieren, in andern Fällen wiesen sie ohne weiteres auf Silofutter . . .» Der Degustator, der unvoreingenommen Milch degustiert, muss sich hüten, eine Milch voreilig als Silomilch zu bezeichnen, ansonst die nachträgliche Überprüfung nach unserer Erfahrung bisweilen ergeben könnte, dass er sich geirrt hat. Eine Milch, die sich mit grosser Wahrscheinlichkeit für den Unvoreingenommenen als Silomilch kennzeichnen lässt, ist gleichzeitig so abnormal, dass sie in der Regel als konsumuntauglich taxiert wird. Eindeutig konsumtaugliche Milchen, entsprechend der durchschnittlichen Auffassung der Prüfer, sind bei den oben beschriebenen Erhebungen nicht vorgekommen.

Zusammenfassung

1. Der Einfluss des auf der Basis von Cyclochlorhexan bekannten Engerlingsbekämpfungsmittels «Hexaterr» kann bei unsachgemässer Anwendung auf Wiesen, deren Ertrag grün verfüttert wird, die Konsumtauglichkeit der Milch beeinträchtigen. Dabei wird in erster Linie der Geruch der Milch, besonders beim Aufkochen, nachteilig beeinflusst.
2. Mit Bezug auf Erfahrungen innerhalb der Gesamtheit einer einzelnen Konsummilchgenossenschaft hat sich ergeben:

a) Die Verfütterung von Silage wirkte allgemein verschlechternd auf die Konsumtauglichkeit der Milch.

b) Der Einfluss unbefriedigender Stalluft auf die degustative Qualität war geringer als derjenige von Silage.

c) Silage-Einwirkung kam auf dem Wege Verdauungstrakt-Blutbahn zur Geltung, ein Einfluss via Luftwege-Blutbahn auf die Milch konnte nicht festgestellt werden.

d) Der Einfluss der Silage, via Verdauungstrakt-Blutbahn, war besonders beim Füttern von Silage während dem Melken rasch und intensiv.

e) Der ungünstige Einfluss der Silage hat sich auch geltend gemacht beim Verfüttern *nach* dem Melken, und zwar auf die ca. 10—11 Stunden nach dem Füttern gewonnene Milch bei einer durchschnittlichen Tagesration von 9 bis 10 kg Säuresilage und einer Tagesleistung von ca. 11 kg Milch bei zweimaligem Melken und Füttern.

f) Trotzdem die Ergebnisse mit jenen von *Gamble* und *Kelly* (loc. cit.) übereinstimmen, möchten wir vorläufig von Schlussfolgerungen für die Praxis der Silagefütterung absehen, bevor bewiesen ist, dass die Ergebnisse, die innerhalb einer Konsummilchgenossenschaft gefunden wurden, auch für eine massgebende Gesamtheit im statistischen Sinne zutreffen oder nicht bestehen. Zudem sind ergänzende Versuche erwünscht.

Zum Schlusse möchten wir Herrn Prof. Dr. *P. Kästli* für das Zuweisen des Themas und Herrn *M. Binz* für die Mithilfe bei den Kontrollen bestens danken.

Summary

«Undesirable odor and flavor of milk»

1. «Hexaterr», an insecticide against the larva of the cockchafer on the basis of hexachloro-cyclohexane, may have an undesirable effect on the flavor and odor of milk when inconversantly applied on meadows of which the grass is fed to cows. First of all, the odor of the milk is tainted, particularly when milk is cooked.

2. In a co-operation of farmers delivering milk for fluid consumption the following observations have been made:

   a) As a general rule, good A.I.V.-silage had an undesired effect on the flavor and odor of milk.

   b) The pure effect of unsatisfying barn air was smaller on the flavor of milk than the pure effect of silage.

   c) Silage-taint was imparted to the milk through alimentary ducts and blood. No simliar influence was imparted through bronchial ways and blood.

   d) The effect of silage imparted through alimentary ducts was particularly strong and quick when it was fed during milking.

   e) Silage-taint has even been ascertained in the milk of the co-operation drawn between 10 and 11 h. after silage has been fed (daily ration: between 9 and 10 kg of silage; daily average milk-yield: about 11 kg; feeding and milking twice a day).

   f) Allthough these conclusions coincide with the findings of *Gamble* and *Kelly* (loc. cit.), the auther does not wish to induce instructions to the farmer unless these results, basing on *one* of the farmers-co-operatives only, will be ascertained on a significant population in the statistical sence of the terme.

Zitierte Literatur

[1]) *P. Kästli*, Tätigkeitsbericht des Verbandes Bernischer Käserei- und Milchgenossenschaften, 1942/43.
[2]) *A. Baumgartner*, ebenda 1946/47 und 1947/48.
[3]) *J. A. Gamble* and *E. Kelly*, USA Dept. Agr. Bul. No. 1097, 1922.
[4]) *R. D. MacCurd* and *A. M. Trout*, J. Dairy Sci., **67,** 855 (1940).
[5]) *E. Brouwer* und *A. M. Frens*, Milchw. Zbl. **67,** 61 (1938).
[6]) *E. Crasemann* und *A. Widmer*, Schweiz. Milchztg., Nr. 93, 1935.
[7]) *O. Engels*, Südd. lw. Tierz. **22,** 374 (1928).
[8]) *O. L. Lepart*, J. Dairy Sci., **24,** 549 (1941).
[9]) *C. Bender*, ebenda **25,** A. 194 (1942).
[10]) *O. F. Garett*, *R. B. Arnold* und *G. H. Hartmann*, ebenda **24,** 71 (1941).
[11]) *A. I. Knisely*, Oregon Agr. Exp. Sta. Rept., **15,** 44 (1903).
[12]) *A. Linder*, «Statistische Methoden», Basel, 1945.
[13]) *G. W. Snedecor*, «Statistical Methods», 4. Aufl., Ames, Io., 1946.
[14]) *R. Buri*, Schweiz. Milchztg., Nr. 38 und 39, 1918.

Es folgt das Kurzreferat von Dr. *C. Zäch*, Wädenswil:

Übersicht über die neueren organischen Pflanzenschutzmittel unter besonderer Berücksichtigung ihres Verhaltens gegenüber Lebensmitteln

Mit dem Aufkommen der synthetischen organischen Pflanzenschutzmittel ist auch die Frage, ob die verbreitete Anwendung solcher Stoffe in der Landwirtschaft nicht von schädlichem Einfluss auf Lebens- und Futtermittel sein könnte, akut geworden. Derartige Fragen sind grundsätzlich nicht neu, es sei nur an das durch die Verwendung der Arsenspritzmittel entstandene «Arsenproblem» erinnert, das besonders in den 20er Jahren bei uns die Gemüter bewegt hat.

Wir möchten Ihnen im folgenden einen kurzen Überblick über die wichtigeren synthetischen organischen Pflanzenschutzmittel geben und dabei speziell auch ihr Verhalten gegenüber Lebensmitteln berücksichtigen.

Im Gegensatz zur anorganischen Chemie, die nur eine relativ beschränkte Zahl von Mittelgruppen liefert — Spritz- und Stäubemittel auf Basis von Schwefel, Kupfer oder Arsen, ferner Giftköder mit Barium-, Fluor-, Phosphor- und Thalliumverbindungen — bietet die organische Chemie eine fast unerschöpfliche Fundgrube für Wirkstoffe, die für Pflanzenschutzzwecke oder zur Schädlingsbekämpfung in Frage kommen können.

Die Entwicklung der synthetischen organischen Pflanzenschutzmittel hat besonders seit der Entdeckung des DDT einen starken Aufschwung genommen und ist noch in vollem Fluss. Davon können auch die mit der Prüfung und Kontrolle

solcher Mittel beauftragten Eidg. Versuchsanstalten erzählen, werden doch z.B. an der Versuchsanstalt Wädenswil in den letzten Jahren alljährlich zwischen 60—90 Pflanzenschutzmittel zur Prüfung angemeldet, von welchen die Mehrzahl organischer Natur ist.

I. Synthetische organische Insektizide

Unter den synthetischen organischen Insektiziden spielen bei uns zur Zeit die *Kontaktinsektizide aus der Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe* die wichtigste Rolle (siehe Tabelle 1, S. 78).

p,p'-Dichlordiphenyl-trichloräthan

Dieser unter der Bezeichnung DDT (*D*ichlor-*d*iphenyl-*t*richloräthan) bekannte Wirkstoff, dessen insektizide Wirkung hier in Basel vor ziemlich genau 10 Jahren durch *Paul Müller* [1]) von der Firma J. R. Geigy AG. entdeckt worden ist, hat dank seiner wertvollen Eigenschaften in relativ kurzer Zeit Weltbedeutung als Insektizid erlangt [2])[3]). Das erste Handelspräparat (Gesarol) gelangte in der Schweiz 1942 auf den Markt; seither haben DDT-Präparate nicht nur im Pflanzenschutz, sondern auch auf anderen Anwendungsgebieten (Vorratsschutz, Seuchenbekämpfung usw.) grosse Verbreitung gefunden. Über die insektiziden und chemischen Eigenschaften dieses Stoffes ist bereits an einer früheren Jahresversammlung unserer Gesellschaft von *R. Wiesmann* und *R. Meyer* [4]) eingehend berichtet worden.

Neben dem DDT haben noch einige verwandte Verbindungen (z. B. das Dimethoxy- und das Difluor-Analogon) als Insektizide gewisse Bedeutung erhalten; in der Schweiz sind jedoch solche DDT-Analoge bis jetzt nicht in den Handel gelangt.

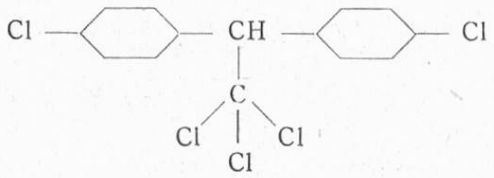
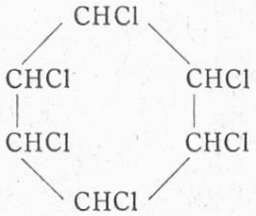
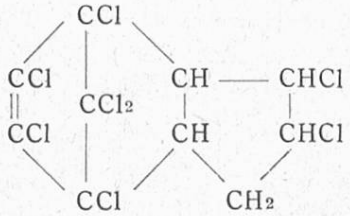
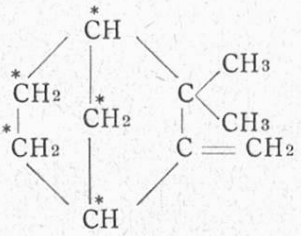
Hexachlor-cyclohexan (Benzolhexachlorid)

Die hervorragenden kontaktinsektiziden Eigenschaften dieses schon lange bekannten Stoffes wurden erst während des letzten Weltkrieges ungefähr gleichzeitig in Frankreich [5]) und in England [6]) erkannt. Bei der Fabrikation aus Chlor und Benzol entsteht kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch verschiedener Isomere. Von den theoretisch möglichen 16 stereoisomeren Formen sind zur Zeit 6 bekannt, nämlich das α, β, γ, δ, ε und ζ-Isomer. Diese Isomere unterscheiden sich in ihren physikalischen (Schmelzpunkt, Löslichkeit usw.) und insbesondere in ihren biologischen Eigenschaften. So zeigt das γ-Isomer *) weitaus die stärkste insektizide Wirkung, während die anderen Isomere als Insektizide nur von geringem Wert sind. Bei der normalen Fabrikation fallen leider nur etwa 10 bis 15 % des wertvollen γ-Isomer an. Durch andere Fabrikationsbedingungen oder

*) Neue Bezeichnung für das reine γ-Isomer in USA: «Lindane».

Tabelle 1

Synthetische Insektizide: Chlorierte Kohlenwasserstoffe

Wirkstoff und Eigenschaften	Formel	Anwendungsgebiet
p,p'-Dichlordiphenyl-trichloräthan (DDT) farblose, feine, prismat. Nädelchen (orthorhombisch) Fp. 107—108⁰		Obst-, Wein-, Garten- und Feldbau
Hexachlor-cyclohexan (Benzolhexachlorid) farblose Kristalle (derbe Tafeln u. Prismen) α-Isomer: Fp. 157—158⁰ β-Isomer: 309⁰ γ-Isomer: 112—113⁰ δ-Isomer: 138⁰ ε-Isomer: 219⁰ ζ-Isomer: 145⁰		Obst-, Garten- und Feldbau (beschränkte Anwendung)
1, 2, 4, 5, 6, 7, 10, 10-*Oktachlor-* 4, 7-*endomethylen-* 4, 7, 8, 9-*tetrahydro-hydrinden* (Chlordan) farblose, visköse Flüssigkeit Kp. 175⁰/2 mm D = 1,61	 $C_{10}H_6Cl_8$	Garten- und Feldbau
Chloriertes Camphen (Toxaphen) wachsartig, fest Fp. zirka 65—90⁰	 $C_{10}H_{10}Cl_8$	(Die Substitution durch Cl findet vermutlich bei * statt)

durch Raffination ist es jedoch in letzter Zeit gelungen, den Anteil an γ-Isomer auf 50 % und höher zu steigern.

Präparate auf Basis von Hexachlorcyclohexan (kurz «Hexa»-Präparate genannt) wurden in der Schweiz erstmals von der Firma Dr. R. Maag AG. 1946 auf den Markt gebracht und haben seither steigende Verbreitung gefunden, so z.B. zur Bekämpfung von Kohl- und Rapsschädlingen sowie besonders auch gegen Engerlinge und andere Bodenschädlinge. Leider weisen diese Hexa-Präparate einen mehr oder weniger starken, sehr anhaftenden Geruch auf, der sich den behandelten Vegetabilien mitteilen kann und deren Konsumfähigkeit beeinträchtigt. Durch diese Eigenschaft wird der Anwendungsbereich dieser Mittel ziemlich stark eingeschränkt; sie können z. B. im Kartoffelbau und auch im Weinbau nicht verwendet werden. Der störende Geruch und Geschmack rührt nicht vom reinen Hexachlorcyclohexan her, sondern von gewissen Verunreinigungen und Zersetzungsprodukten [7]). Die Industrie ist in den letzten Jahren bemüht, durch Raffinierung geruchsschwache Hexapräparate herzustellen.

In den letzten Jahren sind in den Vereinigten Staaten zwei weitere Insektizide auf Basis von chlorierten Kohlenwasserstoffen entwickelt worden, das Chlordan und das Toxaphen.

Bei dem sog. *Chlordan* handelt es sich um ein chloriertes und hydriertes Inden-Derivat von der Bruttoformel $C_{10}H_6Cl_8$ [8]). Die Verbindung ist in Deutschland als M 410-Wirkstoff beschrieben [9]). In der Schweiz sind Präparate auf Chlordan-Basis vorläufig erst in kleinem Umfang im Handel (z. B. Octamul gegen Engerlinge, Octa-Tox gegen Stallfliegen). Die Geschmacksbeeinflussung von behandelten Vegetabilien scheint nach den bisherigen Erfahrungen gegenüber den Hexapräparaten wesentlich geringer zu sein.

Toxaphen, ein chloriertes Camphen von der Bruttoformel $C_{10}H_{10}Cl_8$, dessen Konstitution noch nicht genau bekannt gegeben ist [10])[1]), wird seit einigen Jahren im Ausland (besonders in Amerika) in gewissem Umfang zur Schädlingsbekämpfung verwendet. Toxaphenpräparate sind auch an den Eidg. Versuchsanstalten in Prüfung, jedoch noch nicht für den Handel zugelassen.

Alle erwähnten chlorierten Kohlenwasserstoffe besitzen ein oder mehrere labile Chloratome, die sich durch Behandeln mit Alkali mehr oder weniger leicht abspalten lassen. So lässt sich z. B. das p,p'-Dichlordiphenyl-trichloräthan unter Verlust von 1 Molekül HCl zu Dichlordiphenyl-dichloräthylen dehydrochlorierieren, während das Hexachlorcyclohexan 3 Moleküle HCl verliert unter Bildung von Trichlorbenzol. Diese Eigenschaft ist für die analytische Bestimmung dieser Stoffe herangezogen worden. Die Verbindungen werden unter bestimmten Bedingungen verseift und das entstandene Chlorion bestimmt [11])[12]). Für den Nachweis und die Bestimmung des DDT sind ferner eine ganze Reihe von kolorimetrischen Methoden bekannt geworden, die mehr oder weniger spezifisch sind. Zur Bestimmung von kleinen Mengen von DDT, z. B. in Spritzrückständen, eignet sich neben den Chlorbestimmungsmethoden hauptsächlich die kolorimetrische Methode von *Schechter* und *Haller* [13]). Diese Methode wurde u. a. von

Adam und *Zust* [14]) zur Bestimmung von DDT in Mahlprodukten angewandt. Für Chlordanpräparate ist von *Ard* [15]) eine Bestimmungsmethode angegeben worden, die auf einer Farbreaktion beim Erwärmen mit Äthylenglykol oder ähnlichen Verbindungen bei Gegenwart von Alkali und Pyridin beruht. Für den Nachweis und die Bestimmung von kleinen Mengen von Hexachlorcyclohexan und von Toxaphen sind u.W. bis jetzt keine spezifischen chemischen Methoden bekannt geworden.

Diese synthetischen Kontaktinsektizide auf Basis von chlorierten Kohlenwasserstoffen pflegt man meist als praktisch ungiftig zu bezeichnen. Dies trifft jedoch nur bedingt zu, da diese Verbindungen auch gegenüber Warmblüter eine gewisse Giftigkeit aufweisen. Die Angaben der Literatur über die Toxizität gegenüber Warmblüter schwanken allerdings in ziemlich weiten Grenzen [2])[16])[17])[18]). So werden für DDT, für γ-Hexachlorcyclohexan sowie für Chlordan die letalen Dosen (bei oraler Zufuhr) zu etwa 125—250 mg reiner Wirkstoff pro kg Körpergewicht angegeben, für Toxaphen z.B. zu 60 mg/kg. Im Vergleich zu den bekannten starken Giften (z.B. Nikotin mit einer letalen Dosis von ca. 10 bis 20 mg/kg) können die erwähnten chlorierten Kohlenwasserstoffe (mit Ausnahme vielleicht von Toxaphen) nur als schwach giftig bezeichnet werden. Dabei ist jedoch immer zu berücksichtigen, dass bei fertigen Handelspräparaten die Art der vorhandenen Begleitstoffe (Lösungsmittel, Emulgatoren usw.) die Giftigkeit beeinflussen kann; so wirken die chlorierten Kohlenwasserstoffe als lipophile Stoffe in Öl gelöst wesentlich giftiger als in Wasser supendiert.

Über das Schicksal dieser Verbindungen im Warmblüterorganismus ist man — wenigstens was das DDT betrifft — auf Grund vieler Arbeiten ziemlich genau orientiert [2])[19])[20]). Das DDT wird im Organismus teilweise ziemlich rasch abgebaut und als Dichlordiphenylessigsäure im Urin ausgeschieden; ein gewisser Teil scheint jedoch im Organismus während einiger Zeit unverändert zu verbleiben. Gibt man Haustieren, z.B. Kühen, kleine Mengen von DDT ein, so macht man die merkwürdige Beobachtung, dass das Blut dieser Tiere eine gewisse Zeitlang auf Fliegen oder Mücken giftig wirkt. Man muss daraus schliessen, dass kleine Mengen von DDT unverändert ins Blut gelangen. Auch in die Milch kann DDT übergehen. Es zeigte sich ferner, dass die Speicherung des DDT im Organismus hauptsächlich im Fettgewebe erfolgt; bei stärkerer und fortgesetzter DDT-Zufuhr können schliesslich Leberschädigungen entstehen.

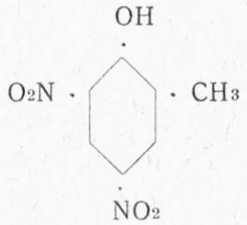
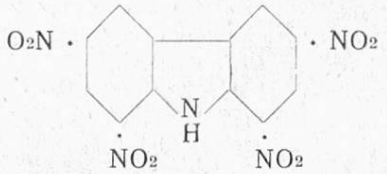
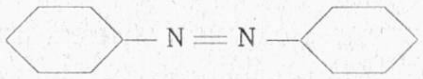
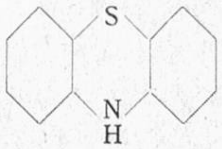
Das Hexachlorcyclohexan und auch das Chlordan scheinen sich ähnlich wie das DDT zu verhalten; es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass diese Verbindungen im Körper in kleinen Mengen im Fettgewebe gespeichert werden können dass Spuren ins Blut und z.B. auch in die Milch gelangen können [19])[21])[22]). Bei Toxaphen ist u.W. noch nichts genaueres über das Schicksal im Warmblüterorganismus bekannt.

In *Tabelle 2* (S. 81) sind einige weitere synthetische organische Insektizide angeführt. Es handelt sich dabei um cyclische Stickstoffverbindungen verschiedenster Art.

Das *Dinitro-o-kresol* ist im Gegensatz zu den chlorierten Kohlenwasserstoffen im Pflanzenschutz (wenigstens im Ausland) schon lange verwendet worden. In der Schweiz wurden Dinitrokresolpräparate für die Landwirtschaft erstmals 1941 von der Firma Sandoz AG. in Basel (Sandolin, Extar) in den Handel gebracht. Dinitrokresolpräparate werden bei uns in ziemlich grossem Umfang einerseits im Obstbau (als Winterspritzmittel), andererseits im Getreidebau zur Unkrautvertilgung verwendet. Für den letzteren Zweck sind diese Mittel allerdings in

Tabelle 2

Synthetische Insektizide: Stickstoffhaltige Verbindungen

Wirkstoff und Eigenschaften	Formel	Anwendungsgebiet
4,6-*Dinitro-o-kresol* gelbe Prismen Fp. 86°		Obstbau (Winter), Getreidebau (Unkrautvertilgung)
Tetranitro-carbazol hellgelbe Nadeln Fp. 285—286°		Weinbau (Heu- und Sauerwurm)
Azobenzol orangerote Blättchen Fp. 68°		Gartenbau (bes. Spinnmilben im Gewächshaus)
Phenothiazin (Thiodiphenylamin) gelbliche Blättchen Fp. 180°		Obstbau

neuester Zeit teilweise durch die «Phytohormon»-Präparate auf Basis von 2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure) verdrängt worden. Wie die meisten aromatischen Nitroverbindungen, weist das Dinitrokresol giftige Eigenschaften auf, was beim Umgang mit solchen Präparaten zu berücksichtigen ist [23]). Die Gefahr, dass Früchte durch Spritzrückstände verunreinigt werden, besteht beim Dinitrokresol kaum, da es im Obstbau, wenigstens bei uns, nur im Winter verwendet wird. Kleine Mengen lassen sich übrigens auf kolorimetrischem Wege [24])[25])[26]) gut bestimmen. Ein gewisser Nachteil für die Praxis besteht darin, dass die Dinitrokresolpräparate die Haut stark färben. Da Dinitrokresol, besonders in Öllösung, auch durch die Haut resorbiert werden kann, erscheinen die in letzter Zeit in vermehrtem Masse zu Winterspritzungen verwendeten kombinierten Präparate mit Teeröl oder Mineralöl nicht ganz unbedenklich.

Das *Tetranitrocarbazol* ist ein selektiv wirkendes Insektizid, das zur Bekämpfung des Traubenwicklers verwendet wird (Handelspräparat: Nirosan-Bayer). Das Mittel hat auch bei uns als relativ ungiftiges Ersatzmittel für das Arsen im Weinbau eine gewisse Verbreitung gefunden.

Das *Azobenzol*, eine in der Farbstoff-Industrie wichtige Azoverbindung, hat als spezifisches Mittel gegen Spinnmilben (besonders in Gewächshäusern) auch bei uns eine beschränkte Anwendung gefunden. Die Verbindung dürfte wohl als relativ ungiftig angesehen werden können.

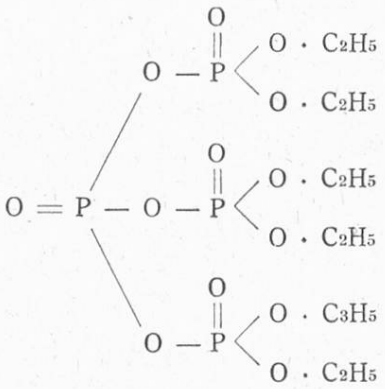
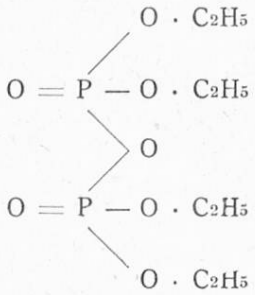
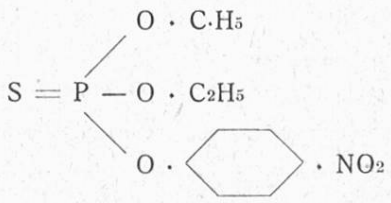
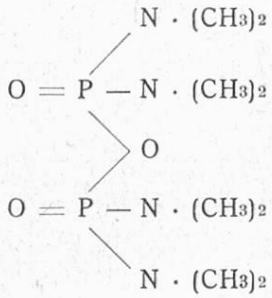
Das *Phenothiazin* (Phenthiazin, Thiodiphenylamin) sei nur der Vollständigkeit halber noch erwähnt. Diese Verbindung, die besonders in den Vereinigten Staaten als relativ ungiftiges Ersatzmittel für Bleiarseniat im Obstbau eine gewisse Rolle spielte, hat in der Schweiz keine Bedeutung erlangt.

In *Tabelle 3* (S. 83) sind einige Vertreter einer Gruppe von neuartigen Pflanzenschutzmitteln auf Basis von organischen Phosphorverbindungen *(Phosphorsäureester)* angeführt. Präparate aus dieser Gruppe sind dieses Jahr erstmals auch in der Schweiz in den Handel gelangt und haben wegen ihrer Giftigkeit bei den Gesundheitsbehörden gewisse Bedenken erregt.

Die Entwicklung dieser neuen Pflanzenschutzmittel ist während des letzten Weltkrieges von Deutschland ausgegangen, wo systematische Untersuchungen in den Laboratorien der I. G. Farben in Elberfeld (*G. Schrader* und Mitarbeiter) zu einer Reihe von Phosphorsäure-Ester mit ausgezeichneten insektiziden Eigenschaften geführt haben. Die ersten Phosphorsäure-Ester, welche praktische Bedeutung als Insektizide erlangt hatten, waren das Hexaäthyl-tetraphosphat (Blattlausmittel «Bladan» in Deutschland) und das Tetraäthyl-pyrophosphat. Diese Verbindungen sind jedoch wegen der relativ raschen Hydrolysierbarkeit und ihrer hohen Toxizität durch stabilere und weniger giftige Vertreter aus der Gruppe der Thiophosphate überholt worden. Unter diesen Verbindungen spielt zur Zeit das *p-Nitrophenyl-diäthyl-thiophosphat* unter der allgemeinen Bezeichnung *Parathion* (in Deutschland E 605) die wichtigste Rolle. Der reine Wirk-

Tabelle 3

Synthetische Insektizide: Phosphorsäure-Ester

 *Hexaäthyl-tetraphosphat* (HETP) flüssig	 *Tetraäthyl-pyrophosphat* (TEPP) flüssig
 *p-Nitrophenyl-diäthyl-thiophosphat* (PARATHION) gelbbraune Flüssigkeit D = 1,26-1,27 Kp. 174°/2 mm	 *Tetradimethylamino-pyrophosphat* (engl: Bis-[bisdimethylamino-phosphonous]-anhydride) flüssig, mischbar mit Wasser D = 1,24 Kp. 154°/2 mm

stoff *) stellt eine hochsiedende, bei Zimmertemperatur nicht unzersetzt destillierbare gelbbraune Flüssigkeit von unangenehmem lauchartigen Geruch dar, welche in Wasser nur zu etwa 0,005 % löslich ist. Die Verbindung weist eine relativ große chemische Stabilität auf. Sie wird durch verdünntes Alkali bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam hydrolysiert. Für den Nachweis und die Bestimmung von kleinen Mengen von Parathion, z.B. in Spritzrückständen auf Früchten und Gemüse, ist von *Averell* und *Norris* [27]) eine kolorimetrische Methode ausgear-

*) In reinster Form soll der Wirkstoff kristallisierbar (Fp. +6°) und geruchlos sein.

beitet worden (Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe mit nachfolgender Diazotierung und Kupplung mit N-(1-Naphtyl)-äthylendiamin, wobei eine Rotfärbung entsteht).

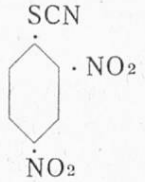
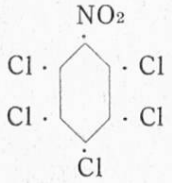
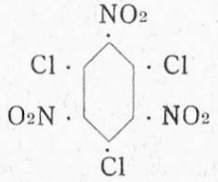
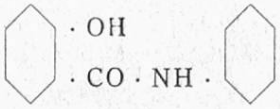
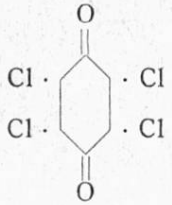
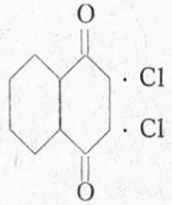
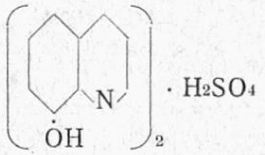
Das Parathion ist als Insektizid ausserordentlich wirksam, indem schon sehr kleine Konzentrationen von 1 : 10 000 (0,01 %) auf viele Insekten tödlich wirken. Parathionpräparate sind im Ausland schon in ziemlich ausgedehntem Masse in Gebrauch. In der Schweiz sind solche Mittel von den Eidg. Versuchsanstalten nach mehrjährigen Prüfungen in begrenztem Umfang zugelassen worden (B 404; Etilon; voraussichtlich werden 1950 weitere Handelspräparate auf dem Markt erscheinen). Dabei wurde der Maximalgehalt an Wirkstoff im Präparat auf 20 % fixiert.

Über die *Toxikologie des Parathions* und das Schicksal dieser Verbindung im pflanzlichen und tierischen Organismus besteht bereits eine ziemlich umfangreiche Literatur [16][18][28][29]. Eine ausführliche Zusammenstellung ist von der Firma J. R. Geigy AG. durchgeführt worden [30]. Die Giftigkeit für Warmblüter ist ziemlich gross. Die letale Dosis des reinen Wirkstoffes beträgt bei oraler Zufuhr etwa 15 mg pro kg Körpergewicht, d.h. sie entspricht ungefähr der Giftigkeit des Nikotins. Die Haut- und Atemgiftigkeit soll relativ gering sein. Über das Schicksal im Warmblüterorganismus ist noch wenig bekannt. Man kann annehmen, dass das Parathion relativ rasch zu ungiftigen Verbindungen abgebaut wird und dass keine Speicherung stattfindet. Die Giftwirkung scheint auf einer Blockierung der Enzymtätigkeit (insbesondere der Cholinesterase) zu beruhen.

Interessant und auch für den Lebensmittelchemiker von Wichtigkeit ist das Verhalten von Parathion auf der Pflanze. Nach den bisherigen Erfahrungen (*Frohberger, Lüdicke* [31][32])) kann das Parathion bis zu einem gewissen Grade durch die Kutikula und die Epidermis in das innere Pflanzengewebe eindringen, wo der Stoff jedoch durch enzymatische Tätigkeit rasch abgebaut wird. Durch diesen Umstand sollen mit Parathion behandelte Pflanzenteile rasch entgiftet werden, nämlich Blätter in etwa 3—5 Tagen, Früchte infolge der dickeren, wachsartigen Kutikularschicht, welche den Wirkstoff eine gewisse Zeit zu speichern vermag, etwas länger. Auf totem Substrat (Holz, Rinde usw.) kann dagegen der Spritzbelag ziemlich lange (mehrere Wochen) aktiv bleiben; ebenso sind die fertigen Spritzbrühen längere Zeit ohne merkliche Zersetzung haltbar.

Dieses Eindringen in die Pflanze, das schon beim Parathion in gewissem Umfang konstatiert wurde, ist noch viel ausgesprochener bei weiteren, von *Schrader* synthetisierten Verbindungen vom Typ des *Tetradimethylamino-pyrophosphat* (vgl. Tabelle 3). Solche Verbindungen können durch die Blätter und auch mit dem Saftstrom durch die Wurzeln in die Pflanze eindringen, wodurch diese während mehrerer Wochen giftige Eigenschaften annimmt. Man spricht direkt von «innertherapeutisch wirkenden Insektiziden» oder «Systemic Insecticides» [33]. Auch andere Verbindungen, wie gewisse Selenverbindungen, ferner das Bis(dimethylamino)fluorphosphinoxyd, haben solche innertherapeutische Eigenschaften. Diese neuartigen innertherapeutischen Insektizide, so interessant

Tabelle 4 *Synthetische organische Fungizide*

Wirkstoff und Eigenschaften	Formel	Anwendungsgebiet und Handelspräparate *)
Tetramethyl-thiuramdisulfid silberweisse Blättchen Fp. 146°	$(CH_3)_2N \cdot C(=S) \cdot S \cdot S \cdot C(=S) \cdot N(CH_3)_2$	Obstbau (Organol, Pomarsol, Tiurax, Fungizid Grisard)
Zink-dimethyl-dithiocarbamat fast farblose prismat. Kristalle Fp. 245—250°	$[(CH_3)_2N \cdot C(=S) \cdot S]_2 Zn$	Obstbau **)
Dinitro-rhodanbenzol (Dinitro-phenylrhodanid) hellgelbe Prismen Fp. 140°		Gartenbau; Feldbau: zur Getreidebeizung (Cladox, Prosat Neu [komb. mit Kupfer])
Pentachlor-nitrobenzol blassgelbe, derbe Prismen Fp. 146°		Gartenbau (Brassicol)
Trichlor-trinitrobenzol fast farblose Prismen Fp. 187°		Gartenbau (Bulbosan)
Salicyl-anilid weisse Blättchen Fp. 134°		Gartenbau **)
Tetrachlor-p-benzochinon (Chloranil) zitronengelbe Blättchen Fp. 290° (im geschlossenen Rohr) leicht sublimierend		Saatbeizmittel (Spergon***)
Dichlor-naphthochinon goldgelbe Nadeln oder Blättchen Fp. 190° leicht sublimierbar		Saatbeizmitttel (Phygon***)
o-Oxychinolin-sulfat (8-Oxychinolin-sulfat) gelbes Pulver eigentümlicher, etwas safranartiger Geruch Fp. 175°		Gartenbau: Bodendesinfektion (Travacid)
Organische Quecksilber-Präparate z. B. Chlormercuriphenol Aethylmercurichlorid Phenylmercuriacetat	 $OH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot Cl$ $C_2H_5 \cdot Hg \cdot Cl$ $C_6H_5 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$	 Saatbeizmittel

*) Handelspräparate 1949 in der Schweiz **) Zurzeit keine Handelspräparate in der Schweiz
***) Voraussichtlich ab 1950 in der Schweiz im Handel

sie auch für den Biologen sind, dürften bei dem Hygieniker wohl gewisse Bedenken erregen. In der Schweiz sind derartige Präparate vorläufig nicht zugelassen, während sie in anderen Ländern bereits Eingang gefunden haben (z.B. Pestox III der Pest Control Ltd. in England).

II. Synthetische organische Fungizide

Die organischen Fungizide können wir in diesem Zusammenhang nur kurz berühren. Sie spielen bei uns bis jetzt lange nicht die bedeutende Rolle wie die organischen Insektizide. In Tabelle 5 (S. 87) sind die wichtigeren der z. Zt. im Pflanzenschutz verwendeten organischen Fungizide zusammengestellt. Eine gewisse Bedeutung haben besonders die Verbindungen aus der Thiocarbamingruppe (insbesondere das Tetramethyl-thiuramdisulfid) als Spritzmittel gegen den Schorf erlangt. Für den Getreidebau wichtig sind ferner die organischen Quecksilberpräparate als Saatbeizmittel. Die anderen angeführten Verbindungen spielen mehr die Rolle von Spezialpräparaten.

Abgesehen von den organischen Quecksilberverbindungen, finden sich unter den erwähnten Fungiziden keine stark toxischen Stoffe. Immerhin dürften auch die aromatischen Nitroverbindungen sowie die chlorierten Chinone in dieser Beziehung nicht als ganz harmlos betrachtet werden. Der Amtschemiker wird sich wahrscheinlich nur wenig mit der Analyse solcher Stoffe in pflanzlichem Material zu befassen haben. Immerhin könnte gelegentlich der Nachweis und die Bestimmung von fungiziden Rückständen auf gebeiztem Saatgut erwünscht sein. Für die Bestimmung von Quecksilber können die bekannten Mikromethoden angewandt werden. Für die Analyse von kleinen Mengen von Tetrachlorchinon und Dichlornaphthochinon, welche Stoffe im Ausland als Beizmittel bereits in einem gewissen Umfang angewendet werden, ist von *Burchfield* und *McNew* [34]) eine kolorimetrische Methode beschrieben worden.

III. Schlussbetrachtung

Es stellt sich nun die Frage: wie verhalten sich diese organischen Insektizide und Fungizide gegenüber Lebensmitteln, d.h. wie gross ist die Gefahr, dass durch die Anwendung solcher Präparate Früchte, Gemüse und andere essbare Pflanzenteile, ferner tierische Produkte wie Fleisch, Milch usw. gesundheitliche Mengen von Fremdstoffen erhalten.

Für die Beurteilung dieser Fragen sind verschiedene Faktoren zu berücksichtigen. Wichtig sind vor allem die *Eigenschaften des Wirkstoffes,* wie chemische Stabilität, Löslichkeit, Dampfdruck, Eindringungsvermögen ins Pflanzengewebe, Verhalten gegenüber Witterungseinflüssen, Sonnenbestrahlung, Regen usw. So kann ein an sich stark giftiger Stoff, wie z.B. das Nikotin, in dieser

Hinsicht als praktisch ungefährlich gelten, weil er auf den bespritzten Pflanzenteilen infolge seiner Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit rasch verschwindet.

Zu beachten ist ferner die *Anwendungskonzentration*. Diese hängt von der insektiziden Wirksamkeit des betreffenden Wirkstoffes ab. Es ist klar, dass durch stark verdünnte Gebrauchslösungen die Gefährlichkeit erheblich vermindert wird. In nachstehender Tabelle 5 sind für einige der wichtigeren Insektizide die durchschnittlichen letalen Dosen, und zwar einerseits der reinen Wirkstoffe, andererseits (durch einfache Umrechnung) der Handelspräparate sowie der Spritzbrühen angegeben.

Tabelle 5

Toxizität einiger Pflanzenschutzmittel für Warmblüter

(in approx. LD_{100}-Werten *))

Reiner Wirkstoff		Handelspräparat		Fertige Spritzbrühe		
	Toxizität in mg/kg	Gehalt an Wirkstoff	Toxizität in mg/kg	gebräuchliche Verdünnung g Wirkst./hl	Toxizität in g/kg*)	Toxizität Verhältnis
DDT	**250**	50 %	**500**	100 g	**250**	1
γ-Hexachlorcyclohexan	**125**	2 %[1])	**6250**	20 g[1])	**625**	0,4
Parathion	**15**	20 %	**75**	20 g	**75**	3,3
Nikotin	**10—20**	20 %	**50—100**	60 g	**25**	10
Bleiarseniat	**30**	50 %[2])	**60**	250 g[2])	**12**	21

*) Ungefähre Durchschnittswerte nach Literaturangaben
[1]) als reines γ-Isomer [2]) als $Pb_3(AsO_4)_2$ [3]) Toxiditätsangabe in g Spritzbrühe pro kg Körpergewicht

Wenn auch solche Vergleiche nur von bedingtem Wert sein können, so geben sie doch ungefähre Anhaltspunkte über die Gefährlichkeit für die Praxis. So ist z.B. die errechnete Toxizität für Bleiarseniat-Spritzbrühen (mit 250 g/hl Wirkstoff) etwa 6 mal grösser als diejenige der Parathionbrühen (mit 20 g/hl Wirkstoff) oder 21mal grösser als diejenige der DDT-Spritzbrühe (mit 100 g/hl Wirkstoff). Danach ist die Gefahr von Vergiftungen durch Spritzrückstände auf essbaren Pflanzenteilen bei Arsen zweifellos am grössten, wenigstens was die Gefahr von akuten Vergiftungen betrifft. Alle bei uns bisher verwendeten organischen Insektizide und Fungizide dürften in dieser Hinsicht wesentlich weniger gefährlich sein.

Viel schwieriger zu beurteilen ist die Frage der Möglichkeit von *chronischen* Schäden, welche durch fortgesetzte Zufuhr von kleinen Dosen von Pflanzenschutzmitteln in den Organismus entstehen könnten. Diese Frage ist bei den

wenigsten Mitteln sicher abgeklärt. Für das Parathion z.B. darf man auf Grund der bisherigen Erfahrungen annehmen, dass die Gefahr von chronischen Schäden nicht gross ist, da dieser Stoff, wie bereits früher erwähnt, im Warmblüterorganismus offenbar rasch zerstört wird. Auch sind die zur Erntezeit auf Früchten und auf Gemüse vorhandenen Spritz- und Stäuberückstände ausserordentlich klein; sie liegen nach den bis jetzt vorliegenden Literaturangaben meist wesentlich unter der in Amerika vorgeschlagenen tolerierten Maximalgrenze von 2 mg Parathion pro kg [30][35]). Auch bei vielen anderen organischen Wirkstoffen dürfte die Gefahr einer chronischen Vergiftung wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit im Warmblüterorganismus gering sein. Bei den chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie z.B. dem DDT, ist die Möglichkeit von chronischen Gesundheitsschäden allerdings nicht ganz von der Hand zu weisen, da diese Stoffe in kleinen Mengen im Organismus gespeichert werden und — wenigstens nach Tierversuchen zu schliessen — unter Umständen Leberschädigungen bewirken könnten. In Amerika, wo besonders ausgedehnte praktische Versuche über insektizide Rückstände durchgeführt worden sind, wurde festgestellt, dass z.B. der DDT-Gehalt auf Früchten und auf Gemüse zur Erntezeit unter Umständen die in USA tolerierte Maximalgrenze von 7 mg/kg DDT wesentlich übersteigen kann [20]). In Milch und Milchprodukten, die von mit DDT-haltigem Futter ernährten Tieren stammten, wurden noch höhere Werte gefunden (z.B. bis 25 mg/kg in Milch und bis 65 mg/kg in Butter [13][36])). Es hat dies dazu geführt, dass in Amerika die Verwendung von DDT in Ställen mit Milchvieh verboten wurde, um zu verhüten, dass Spuren DDT enthaltende Milch auf den Markt gelangt. Ähnliche Probleme stellen sich wahrscheinlich auch für das Hexachlorcyclohexan und die anderen Insektizide auf Basis von chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Es mag sein, dass solche Befürchtungen und Vorsichtsmassregeln etwas übertrieben sind. Auch dürfen wir solche Angaben aus Amerika nicht ohne weiteres auf unsere Verhältnisse übertragen. Gleichwohl wird man aber auch in der Schweiz die Verfolgung dieser Probleme nicht ausser acht lassen dürfen.

Wir möchten damit unseren kurzen Bericht abschliessen. Die organischen Pflanzenschutzmittel sind zu wertvollen Hilfsstoffen für die Landwirtschaft geworden. Wir glauben, dass durch sachgemässe und vernünftige Anwendung dieser Hilfsstoffe die möglichen Gefahren der Verunreinigung von Lebensmitteln auf ein Minimum beschränkt werden können.

Literatur

[1]) *P. Müller*, Helv. **29**. 1560 (1946); Chimia **3**, 159 (1949).

[2]) *T. F. West* und *G. A. Campbell:* DDT, The Synthetic Insecticide, London 1946.

[3]) *R. Truhaut*, Les dérivés organiques halogénés doués d'activité insecticide. Paris 1948.

[4]) *R. Wiesmann* und *R. Meyer*, diese Mitt. **38**, 144 (1947).

[5]) *A. Dupire* und *M. Raucourt*, C. R. Acad. Agric. **29**, 470 (1943); *M. Raucourt* und *G. Viel*, C. R. Acad. Agric. **31**, 558 (1945).

[6]) *R. E. Slade*, Chemistry and Industry **40**, 314 (1945).
[7]) *P. Münchberg*, Anz. Schädl. kde **22**, 116 (1949).
[8]) *C. W. Kearns, L. Ingle* und *R. L. Metcalf*, J. Econ. Entomol. **38**, 661 (1945).
[9]) *R. Riemschneider* und *A. Kühnl*, Die Pharmazie **3**, 115 (1948).
[10]) *W. L. Parker* und *J. H. Beacher*, Bull. Delaware agric. Exp. stat. no. 264 (1947); Ref: R. Appl. Ent. **36**, 395 (1948).
[11]) *F. A. Gunther*, Ind. and Eng. Chemistry, Anal. Ed., **17**, 149 (1945); Hilgardia **18**, 305 (1948).
[12]) *J. B. La Clair*, Analytic Chem. **20**, 241 (1948).
[13]) *M. S. Schechter S. B. Soloway, R. A. Hayes* und *H. L. Haller*, Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed. **17**, 704 (1945);
M. S. Schechter, M. A. Pogorelskin und *H. L. Haller*, Anal. Chem. **19**, 51 (1947).
[14]) *F. Adam* und *A. Zust*, diese Mitt. **38**, 371 (1947).
[15]) *J. S. Ard*, Analytic. Chem. **20**, 858 (1948).
[16]) *H. Uelbinger*, Pharmazie **2**, 268 (1947); **4**, 165 (1949).
[17]) *A. J. Lehman*, Bull. Assoc. of Food and Drug Officials of U.S. **12**, 82 (1948).
[18]) *Riemschneider*, Anz. Schädl. kunde **22**, 1 (1949).
[19]) *G. Woodard, B. Davidow* und *A. J. Lehman*, Ind. and Eng. Chem. **40**, 711 (1948).
[20]) *R. H. Carter*, Ind. and Eng. Chemistry **40**, 716 (1948).
[21]) *D. P. Furmann* und *W. M. Hoskins*, J. Econ. Entomol. **41**. 106 (1948).
[22]) *L. Ingle*, 115th Meeting Americ. Chem. Soc., Abstracts of papers No. 33 (1949).
[23]) *H. W. Schmidt*, Pharm. Zentr. halle 1943, p. 121 (Ref: Z.U.L. **86**, 314 (1943).
[24]) *W. Fischer*, Z. anal. Chem. **112**, 91 (1938).
[25]) *R. L. Wain*, Ann. Appl. Biol. **29**, 301 (1942).
[26]) *A. W. Avens, P. J. Chapmann* und *G. W. Peace*, J. Econ. Entomol. **41**, 432 (1948).
[27]) *P. R. Averell* und *M. V. Norris*, Analytic Chem. **20**, 753 (1948);
J. C. Gage, II. Int. Congr. of Crop Protection, London, Abstracts of Comm. no. 5 (1949).
[28]) *K. P. Du Bois, J. Doull, P. R. Salerno* und *J. M. Coon*, J. Pharm. Exp. Therap. **95**, 79 (1949).
[29]) *F. Schneider*, Schweiz. Z. für Obst- und Weinbau **58**, 33 (1949).
[30]) *J. R. Geigy AG.*, Basel, Information über Parathion, Aug. 1949.
[31]) *P. E. Frohberger*, Höfchen-Briefe (Bayer) **2**, 10—92 (1949).
[32]) *M. Lüdicke*, Z. Pfl. krankh. **56**, 31 (1949).
[33]) *W. E. Ripper, R. M. Greenslade* und *L. A. Lickerish*, Nature **163**, 787 (1949).
[34]) *H. P. Burchfield* und *G. L. McNew*, Phytopathology **38**, 299, 665 (1948).
[35]) 115th Meeting Americ. Chem. Soc. 1949, Abstracts of papers: no. 37 *(A. J. Lehman)*, no. 49 *(Barnes, Carman, Ewart* und *Gunther)*, no. 51 *(K. C. Walker)*.
[36]) *R. F. Smith, W. M. Hoskins* und *O. M. Fullmer*, J. Econ. Entomol. **41**, 759 (1948).

Diskussion

Dr. *Bergner* bemerkt, dass der Nachweis von Chloranil (Tetrachlorbenzochinon), das als Saatbeizmittel Verwendung findet, leicht möglich sei mit Anilin und Alkohol; die Farbreaktion sei so empfindlich, dass sie ohne weiteres auf dem Saatgut gemacht werden könne.

Dr. *Hüni* macht auf eine amerikanische Literaturstelle (Farmerzeitung) aufmerksam: DDT in Milch wird im Fettgewebe gespeichert und ist normalerweise harmlos. Bei Krankheit jedoch werden durch Fettabbau toxische Mengen im Körper umgesetzt.

Prof. *Zaribnicky:* DDT ist für den Menschen nicht indifferent besonders nach länger dauernder Aufnahme. Die Frage der Pflanzenschutzmittel ist interessant wegen der Möglichkeit, dass nicht keimfähiges Getreide als Futtermittel verwendet werden soll.

Dr. *Stettbacher:* o-Dinitrokresol ist explosiv, ähnlich allen organischen Stauben mit Luft. Im Gemisch mit Sauerstoffsalzen in geschlossener Mühle konnte eine Explosion beobachtet werden. Dinitrokresol ist aber nicht detonierbar. Es handelt sich also nicht um einen Sprengstoff. Es ist mit der Bahn ohne Einschränkung transportfähig.

Als weiterer Referent behandelt Herr PD. Dr. *D. Högger,* Zürich, das Thema:

Die hygienische Bedeutung der Einführung des Bleibenzins

Die Herstellung von Bleitetraäthyl zur Verwendung als Antiklopfmittel erfolgt in den Vereinigten Staaten seit den Jahren 1923/24 in grösserem Umfange. Schon in den ersten Monaten nach Aufnahme der Fabrikation wurden unter den Arbeitern zahlreiche, teils schwere Vergiftungen beobachtet. *Eldridge* berichtete bereits im Oktober 1924 über 138 Fälle. Im Juli 1925 gab *Kehoe* eine Anzahl weiterer Beobachtungen bekannt. 4 Obduktionsfunde wurden 1925 von *Norris* und *Gettler* veröffentlicht. Auf Grund dieser bösen Erfahrungen gestaltete die Ethyl Gasoline Corporation die Produktion im Jahre 1926 weitgehend um und führte eine regelmässige ärztliche Überwachung des Personals ein. Seither sind in den Vereinigten Staaten keine schwereren Vergiftungsfälle mehr beobachtet worden. Hingegen kamen in einer während des Krieges in England neu erstellten Fabrik 1944 wiederum 11 Vergiftungsfälle vor. 1945 wurden jedoch auch dort dank der getroffenen Vorsichtsmassnahmen keine Vergiftungen beobachtet.

Die zahlreichen Unfälle, die durch Manipulation des reinen Bleitetraäthyls verursacht worden sind, erweckten auch gegenüber dem Bleibenzin vielerorts ein starkes Misstrauen. Es wurde dabei allerdings oft nicht genügend berücksichtigt, dass im Bleibenzin eine sehr weitgehende Verdünnung der Reinsubstanz vorliegt. Eine Verdunstung des Bleitetraäthyls aus dem Gemisch erfolgt erst, wenn mindestens die Hälfte des Benzins verdunstet ist; eine Resorption durch die Haut ist aus Lösungen, die weniger als 1 ‰ Reinsubstanz enthalten, nicht nachweisbar. In der Schweiz wurde Ende der zwanziger Jahre, insbesondere auf

Grund der Stellungnahme von Prof. *Zangger*, die Verwendung verbleiten Benzins als Autotreibstoff verboten. Es war dabei in erster Linie die Erwägung massgebend, dass bei Verwendung von Bleibenzin im Lauf der Zeit überall auf Strassen und Plätzen erhebliche Mengen von Bleiverbindungen verstreut würden, die unter Umständen durch Verunreinigung der Luft und der am Strassenrand wachsenden Nutzpflanzen Menschen und Tieren schädlich werden könnten. Auch wenn zu vermuten war, dass diese Bleimengen allein nicht ausreichten, um Vergiftungen hervorzurufen, so war doch zu berücksichtigen, dass jeder zusätzliche Bleikontakt unerwünscht ist, da er, auch wenn er an sich gering ist, schliesslich zu einem Überschreiten der Toleranzgrenze führen kann.

Nach dem Kriege machte die Versorgung der Schweiz mit hinreichenden Mengen Reinbenzin Schwierigkeiten. Der Bundesrat sah sich im Jahre 1947 schliesslich genötigt, die Verwendung von Bleibenzin für Autos auf Zusehen hin zuzulassen. Dieser Entschluss konnte damals ohne allzu schwere Bedenken gefasst werden, da trotz ausgedehnter Verwendung des Bleibenzins im Ausland weder bei Garagisten noch bei Autofahrern oder bei sonstigen Strassenbenützern Bleischäden grösseren Umfanges bekannt geworden sind, die auf das verbleite Benzin hätten zurückgeführt werden müssen. Gleichzeitig wurde aber vom Bundesrat eine Kommission eingesetzt mit dem Auftrag, die Auswirkungen der Einführung des Bleibenzins zu studieren, die nötigen Vorschriften auszuarbeiten und nach Ablauf einer mehrjährigen Beobachtungsperiode über die gemachten Erfahrungen zu berichten.

Die Kommission hat vorerst, vor allem gestützt auf die im Ausland gewonnenen Erfahrungen, eine Anzahl Vorschriften erlassen. Für jedermann von Bedeutung ist die Bestimmung, dass Bleibenzin nur als Treibstoff, nicht aber zu anderen Zwecken verwendet werden darf. Im Ausland sind infolge Nichtbeachtung dieses Verbotes verschiedentlich Vergiftungen vorgekommen, insbesondere bei der Verwendung von Bleibenzin als Reinigungsmittel. Weitere Vorschriften betreffen das allgemeine Verhalten bei der Lagerung, beim Transport, beim Reinigen von Tanks, beim Mischen von Ethylfluid mit Benzin und ähnliche Arbeiten, das Beseitigen der Rückstände aus Motoren usw.

Die hygienischen Untersuchungen der Kommission erstreckten sich bis heute in der Hauptsache nach drei Richtungen:

1. Feststellung des Bleigehaltes im Staub auf Strassen, Plätzen und in deren unmittelbarer Umgebung. Wiederholte Untersuchungen haben bis heute kein deutliches allgemeines Ansteigen des Bleigehaltes ergeben. Die Ergebnisse schwanken je nach Ort und Zeit, ohne dass bis jetzt eine bestimmte Gesetzmässigkeit sich hätte feststellen lassen.

Es stimmt dies mit den Ergebnissen überein, die seinerzeit in New York erhoben wurden. Auch hier fanden sich erhebliche Schwankungen des Bleigehaltes im Lauf der Zeit. Ins Gewicht fallende Bleianreicherungen dauernder Art konnten innert eines Zeitraumes von 10 Jahren nicht festgestellt werden.

2. Im weiteren sammelte die Kommission alle Krankmeldungen, die von den Betroffenen auf eine direkte oder indirekte Wirkung des Bleibenzins zurückgeführt wurden, und unterzog die verschiedenen Fälle einer genauen Prüfung.

Auffallend ist, dass die Zahl der gemeldeten Fälle sehr gering war. Da die Erkrankten mit Rücksicht auf die Versicherung im allgemeinen ein Interesse haben, sich zu melden, dürften kaum sehr viele Fälle übersehen worden sein. Unter den Erkrankten befanden sich drei, bei denen eine mit dem Bleibenzin in Zusammenhang stehende Bleivergiftung in Betracht gezogen werden musste. Als einigermassen gesichert kann der Fall eines Mechanikers gelten, der Flugmotoren reinigte und dabei offenbar den Staub aus den bleihaltigen Rückständen in grösseren Mengen einatmete. Hätte der Mann entsprechend der Vorschrift die Rückstände mit Petrol entfernt, statt sie trocken abzubürsten, so hätte sich die Vergiftung wohl vermeiden lassen. Es ist zu betonen, dass es sich in diesem Fall um eine mit dem Bleibenzin in Zusammenhang stehende chronische Vergiftung mit anorganischen Bleiverbindungen, nicht aber um eine Bleitetraäthylvergiftung gehandelt hat.

Zwei weitere Fälle zeigten neben den klinisch nicht ganz eindeutigen Symptomen erhöhte Bleiwerte im Blut, wobei allerdings die Herkunft des Bleis sich nicht sicher abklären liess. Diese beiden Beobachtungen entsprechen durchaus dem, was auch in anderen Staaten immer wieder festgestellt worden ist. Eine gewisse Vorsicht ist beim Kontakt mit Rückständen aus Motoren unumgänglich. Im übrigen handelte es sich bei den gemeldeten Fällen um Schädigungen anderer Art, sei es durch Benzin, durch CO oder betriebsfremde Noxen.

Es wurden im weiteren auch experimentelle Untersuchungen darüber angestellt, ob das im Ethylfluid vorhandene Äthylendibromid, das in konzentrierter Form ein Hautgift ist, in den im Bleibenzin vorliegenden Konzentrationen Hautschädigungen oder eine Verzögerung der Wundheilung hervorzurufen vermöge. Das Ergebnis war negativ. Die beim Garagepersonal hin und wieder beobachteten Hautschäden sind im wesentlichen eine blosse Benzinwirkung und werden durch die Beimischung des Äthylendibromids nicht wesentlich beeinflusst.

3. Schliesslich wurde das Personal einer Anzahl von Garagen systematisch durchuntersucht und das Ergebnis mit den Befunden verglichen, die bei der Belegschaft eines bleiverarbeitenden Betriebes erhoben wurden.

Die Untersuchung bestand in einer eingehenden Anamnese, einer allgemeinen körperlichen Untersuchung und einer Anzahl von Spezialuntersuchungen, mit dem besonderen Zweck, eine beginnende Bleivergiftung aufzudecken. Da das Bleitetraäthyl im Körper sehr rasch abgebaut wird, gibt es keine chronische Vergiftung mit diesem Stoff. Länger dauernde Aufnahme kleinster Mengen führt vielmehr zu einem Bild, das demjenigen der Vergiftung mit anorganischen Bleisalzen entspricht. Insbesondere ist aber zu beachten, dass in den Rückständen aus den Motoren nicht Bleitetraäthyl, sondern anorganische Bleiverbindungen vorliegen. Diesen sind die Arbeiter vor allem ausgesetzt.

Die Ergebnisse waren im wesentlichen folgende: Unter 63 in Garagebetrieben beschäftigten Personen fanden sich 11 Mann, bei denen auf Grund der Anamnese vermutet werden musste, dass sie hin und wieder leichte CO-Vergiftungen durchgemacht haben. Störungen von Seiten des Nervensystems oder Veränderungen des Blutbildes, die auf eine Bleitetraäthyl- oder auf eine chronische Bleivergiftung hätten schliessen lassen, fanden sich hingegen in keinem Fall. Die Bleikonzentration im Blut betrug bei 24 Mann im Durchschnitt 31,8 γ %; der höchste Wert betrug 47 γ %, der niedrigste 18 γ %. Quadratische Abweichung 7,62.

Bei 19 Studenten, die mit Blei weiter nicht in Berührung kommen, fand sich gleichzeitig ein Durchschnitt von 24,7 γ %; der höchste Wert betrug 35 γ %, der niedrigste 17 γ %. Mittlere quadratische Abweichung 5,67.

Der Unterschied zwischen Studenten und Garagepersonal dürfte significant sein; er ist aber gering und hat als solcher hygienisch noch keine Bedeutung. Wichtiger als der Unterschied in den Durchschnittswerten ist wohl die Tatsache, dass vier Garagearbeiter Bleiwerte von über 40 γ % im Blut aufwiesen *). Im allgemeinen gilt die Regel, dass klinische Symptome dann als Indiz für eine Bleivergiftung betrachtet werden dürfen, wenn der Bleispiegel über 40 γ % liegt. Nun zeigen aber drei dieser Leute keine klinischen Symptome. Der vierte weist eine leichte Anämie auf, wie sie allerdings auch sonst häufig vorkommt. Nur weitere Kontrollen können zeigen, was ihr für eine Bedeutung zuzumessen ist. Vorübergehend erhöhte Bleiwerte im Blut können aus verschiedenen Gründen vorkommen; sie bedeuten keineswegs jedesmal das Vorliegen einer Bleivergiftung. Nur wenn sie längere Zeit bestehen, müssen sie als ernstes Symptom gewertet werden. Leider lassen sich wiederholte grössere Blutentnahmen, wie sie für die Bleibestimmung notwendig sind, bei Freiwilligen nicht ohne weiteres durchführen. Wir haben deshalb bis heute darauf verzichtet, insbesondere auch deshalb, weil weitere Symptome einer übermässigen Bleiaufnahme bei den Betreffenden fehlten.

Ein wichtiges Symptom der beginnenden Bleivergiftung ist das Auftreten von basophil punktierten Erythrocyten im Blut. Beim normalen sind nicht mehr als 400 basophil Punktierte pro Million roter Blutkörperchen vorhanden. Unter 40 Arbeitern eines bleiverarbeitenden Betriebes haben wir 14 Mann gefunden, bei denen diese Grenze wesentlich überschritten war. Sie wiesen Werte von 600 bis 7000 pro Million auf. Dementsprechend war lange Zeit die Bleivergiftung in dem betreffenden Betrieb nicht selten. Unter den 63 Garagearbeitern haben wir in keinem Fall eine Vermehrung der basophil Punktierten feststellen

*) Inzwischen ist uns ein weiterer Fall bekannt geworden, der deutlich erhöhte Bleiwerte im Blute aufwies. Es handelt sich um einen Automechaniker in einer Kellergarage, der im Abstand von zwei Monaten Bleiwerte von 56 und 48 γ % aufwies. Keine klinischen Symptome. Auch diese Werte sind ein Indiz für vermehrte Bleiaufnahme, bedeuten aber keine Bleivergiftung.

können. Wir schliessen daraus, dass trotz der gelegentlich erhöhten Bleiwerte im Blut die Bleigefährdung im allgemeinen gering ist.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass, soweit sich aus den bisher allerdings kleinen Zahlen ergeben hat, die Gefährdung des Publikums, der Autofahrer und des Garagepersonals durch das verbleite Benzin gering ist, sofern die notwendigen Vorsichtsmassnahmen beobachtet werden. Gefährlicher sind Spezialarbeiten wie Tankreinigen und Vermischen des Benzins mit Ethylfluid; aber auch hier ist es möglich, durch richtiges Verhalten Vergiftungen zu vermeiden. Zu übermässiger Ängstlichkeit besteht kein Anlass; hingegen muss das Publikum und das Personal der Autofirmen zu hinreichender Vorsicht erzogen werden.

Diskussion

Prof. *Högl* weist auf die bereits durchgeführten Arbeiten der Eidg. Materialprüfungsanstalt hin, die sich mit zahlreichen Staubuntersuchungen befassen und die andernorts ausgedehnt werden sollen auf Untersuchungen über die Möglichkeit der Bleiaufnahme durch Lebensmittel.

Dr. *Iselin,* Basel: Unsere Normalwerte sind ca. 5—10 γ Pb/100 g Blut. Pb-Intoxikation schon bei 40 γ Pb/100 g Blut. Bleiablagerungen erfolgen vor allem in den Oberschenkelknochen und im Unterkiefer. Bestimmung der Pb-chromattrübung nephelometrisch im *Pulfrich*-Photometer. Dithizon erfasst nicht ausschliesslich Pb, sondern noch andere Metallspuren. Alle Gläser usw. müssen mit NH_3-Weinsäure, HNO_3, bleifreiem dest. Wasser gereinigt werden.

Als letzter Kurzvortrag folgt derjenige von Dr. *R. Brown,* Zürich:

Bleibenzin und Bestimmung von Bleitetraäthyl

Bemerkung: Wegen vorgerückter Zeit musste der Vortragende den Inhalt seines Referates (besonders den analytischen Teil) in gekürzter Form darlegen. Es sei an dieser Stelle deshalb nur eine kurze Zusammenfassung wiedergegeben.

Zur Frage, wie und in welcher Form denn eigentlich die derzeitigen Vergasertreibstoffe zu einer Verunreinigung unseres billigsten Lebensmittels, der Luft, gelangen, begann der Referent mit einer kurzen Beleuchtung der wesentlichen technischen Faktoren, die zum besseren Verständnis des ganzen Problems gehören. Zu diesen technischen Faktoren gehören hauptsächlich:

Vorgänge im Zylinder eines Ottomotores,

Bildung ausserordentlicher Zündkerne und Klopferscheinungen,

Abhilfe gegen das Klopfen durch Koordination von Zylinderbau, Wahl geeigneter Destillatfraktionen und Zusatz von Antiklopf- und Antialterungsmitteln,

Oktanzahl und Anforderungen der heutigen Ottomotoren an die Treibstoffe,

Verbesserung der Oktanzahl durch verschiedene Zusätze, besonders Q-Fluid, Alkohol und Benzol,

Sommer und Winterbenzin in der Schweiz,

Zusammensetzung von Q-Fluid und dessen Funktion im Treibstoff.

Aus der Umschreibung all dieser hauptsächlichsten technischen Faktoren geht hervor, dass die heutigen Vergasermotorfahrzeuge überhaupt nur noch mit relativ hochklopffesten Bleibenzinen (OZ 73—78 und mehr) fahren können. Der Anfall an relativ hochklopffesten natürlichen Benzinen aus Erdölfraktionen reicht für den derzeitigen Bedarf bei weitem nicht mehr aus. Auch die niedrigklopffesten Fraktionsanteile und verschiedenste Crackbenzine müssen deshalb herangezogen und durch Zusätze klopffester gemacht werden.

Diese Zusätze (Q-Fluid oder Ethylfluid) bestehen neben 1—2 % Farbstoff und Antialterungsmittel aus rund $^2/_3$ Bleitetraäthyl und rund $^1/_3$ Äthylbromid oder Chlorid. Die Äthylbromide und Chloride sind notwendig, um das bei der thermischen Zersetzung des Bleitetraäthyls frei werdende Blei als relativ leichtflüchtiges Bleihalogenid zu binden und mit den Abgasen zu entfernen:

$$Pb(CH_2CH_3)_4 + (CH_2Br)_2 \xrightarrow{+\ 16\ O_2} PbBr_2 + 10\ CO_2 + 12\ H_2O$$

Ohne diese Äthylhalogenide würde sich das Blei als Oxyd sukzessive im Zylinder absetzen und die Ventile verstopfen.

Im Schweizersommerbenzin (Mittel 0,26 Vol.‰ Btä) haben wir somit 1 Vol.-Teil Btä und $^1/_2$ Vol.-Teil Äthylhalogen auf rund 4000 Vol.-Teile Benzin.

Im Winterbenzin (Mittel 0,15 Vol.‰ Btä) erniedrigt sich der Anteil an Q-Fluid durch die Zugabe (17,5 %) sauerstoffhaltiger Ersatztreibstoffe («Emserwasser»), und zwar 0,6 Vol.-Teile Btä und 0,3 Vol.-Teile Äthylhalogen auf 4000 Vol.-Teile Benzin (oder anders ausgedrückt 1 Vol.-Teil Btä und 0,5 Vol.-Teile Äthylhalogen auf rund 6666 Vol.-Teile Benzin).

Aus dem Jahresbedarf der Schweiz an Autobenzin (1948) von rund 220 000 Tonnen lässt sich, unter Berücksichtigung des abgestuften Konsums an Winter- und Sommerbenzin, eine Menge von rund 76 Tonnen Blei oder entsprechend 135 Tonnen Bleibromid berechnen.

Durch die hohe Verbrennungstemperatur (bis über 2000° C) in den Zylindern kann normalerweise überhaupt kein Btä als solches wieder austreten, denn dasselbe siedet schon bei rund 200° C unter Zersetzung. Auch treten keine elementaren Bleidämpfe, sondern lediglich Bleibromide und Chloride mit den feuchten Abgasen aus. Eine Anreicherung von Bleisalzen auf unseren Strassen konnte bis anhin nicht festgestellt werden. Regenwetter sorgt demnach für ausreichende Wegspülung allfälliger Anreicherungen.

Eine teilweise Zersetzung (Dissoziation) dieser Bleihalogenide im Zylinder ist jedoch zeitweise möglich, insbesondere bei raschen Temperaturschwankungen, verursacht durch Leistungssteigerungen (Schalten, Zwischengas):

$$PbBr_2 \xrightarrow[O_2]{\text{hohe Temp.}} PbO \downarrow + Br_2 \nearrow$$

Bromgerüche sind neben den anderen Abgasgerüchen bisweilen sehr deutlich hinter einem schaltenden Automobil zu spüren.

Da doch der moderne Städter in letzter Zeit über chronische Müdigkeit klagt, wäre es nicht verdienstvoll, abzuklären, ob dieses verdünnte Brom in der Strassenluft nicht gewissermassen als chronisches, wenn auch verdünntes Schlafmittel mitverantwortlich gemacht werden könnte ?

Zum analytischen Teil übergehend, streifte der Referent kurz die verschiedenen Methoden des qualitativen Nachweises und der quantitativen Erfassung von Bleitetraäthyl in Bleibenzin.

Die im städtischen Laboratorium Zürich angewandte Bestimmungsmethode lehnt sich im Prinzip an die speditive und genaue sogenannte Halogeniermethode des Aircraft Engine Research Laboratory, Cleveland Ohio. Das Bleibenzin wird mit bekannter, überschüssiger alkoholischer Kaliumtrijodidlösung bestimmte Zeit geschüttelt. Das Btä reagiert dabei mit Jod auf folgende Weise:

$$Pb(CH_2CH_3)_4 + J_2 \xrightarrow{\text{kalt}} Pb(CH_2CH_3)_3J + CH_3CH_2J$$

Unerwünschter Jodverbrauch (durch Olefine und aromatische Amine hervorgerufen) wird durch vorgängiges Schütteln mit 70 Vol.%iger Schwefelsäure auf ein Minimum beschränkt. Der Jodüberschuss wird dann mit Thiosulfat zurücktitriert.

Diese Methode verlangt 15 Minuten Zeitaufwand pro Doppelbestimmung.

Gegenüber der gravimetrischen Chromat-Standardmethode der American Society Testing Materials weichen die Resultate nur um 0,01 ml Btä pro Liter ab, und zwar für alle Benzinsorten, auch für solche mit Alkohol-, Benzol-, Paraldehyd- und dgl. Zusätzen.

Abschliessend bemerkte der Referent nochmals, dass man in der Schweiz das umstrittene Bleibenzinproblem sicher und ohne jegliche technische Nachteile lösen könnte, indem man bleifreies Benzin mit 15—20 Vol.% Äthanol aufspriten würde.

Diese Massnahme stellt kein technisches Problem mehr dar, sondern harrt lediglich der Erwägung und Realisierung durch die Wirtschaftsfachleute.

Diskussion

Dr. *Forster* stellt die Frage, ob es richtig sei, den Pb-Gehalt des Blutes zu bestimmen, nachedm doch bekannt sei, dass das Pb sehr rasch in den Knochen deponiert werde.

Dr. *Högger* bestätigt, dass einmalige Blutuntersuchungen hinsichtlich Pb-Gehalt nicht zuverlässig seien, dass aber das Blut gleichzeitig auch auf seinen übrigen Zustand geprüft werde und der ganze klinische Befund für die Beurteilung herangezogen würde.

Noch stehen zwei Kurzvorträge auf dem Tagesprogramm, dasjenige von Herrn Dr. *F. Kutter*, Zürich, über «Extraktermittlung in Früchten» und dasjenige von Herrn Dr. *A. Stettbacher* über «Kolorimetrische Jodbestimmung in Meeralgen und Futtermitteln». Die Zeit ist jedoch bereits so weit fortgeschritten, dass auf eine Durchführung der Referate verzichtet werden muss. Herr Dr. *Stettbacher* hat uns sein Referat zur Verfügung gestellt, so dass wir es ebenfalls im Zusammenhang mit der Jahresversammlung wiedergeben können:

Zur Jodbestimmung in Meeralgen und tanghaltigen Futtermitteln

Von alters her wurden die Meertange längs der Küsten bald als Futter-, bald als Düngemittel oder auch zur Jodgewinnung benutzt, doch dachte niemand daran, aus diesen klebrigen, schlüpfrigen Strandalgen einen Exportartikel für die Landwirtschaft zu machen. Den Anstoss zu dieser «Bewegung» gab vermutlich das künstlich (bis zu 5 %) *jodierte Casein*, mit dem zu Anfang des zweiten Weltkrieges die Leistung der amerikanischen Milchkühe erfreulich gesteigert werden konnte. Kein Wunder, wenn das Jod in der harmloseren Gestalt nordischen Tangmehles letztes Jahr auch bei uns seinen Einzug hielt, um als physiologisches Stimulans vielleicht eine ähnliche Metamorphose durchzumachen wie vordem die Vitamine, Hormone und Spurenelemente, die sich der Reihe nach vom neutralen Forschungsobjekt zum wissenschaftlichen Schlager und schliesslich zum einträglichen Handelsartikel gewandelt hatten [1]).

Während aber das Jodcasein als gefährlicher Umsatzbeschleuniger in der Schweiz verboten ist, wurde kürzlich — um einem dringenden Bedürfnis des Handels und der Nutztiere abzuhelfen — für die Futtermittel ein Zusatz bis zu 4 % Meeralgen bewilligt, so dass sich die Kontrollchemiker unversehens vor die Aufgabe gestellt sahen, kleine bis kleinste Mengen Jod in organischer Substanz zu bestimmen.

Träger dieses «Verfütterungsjods» sind vorläufig allein die Meeralgen, worunter die Fucus-Arten («goëmon» in der Bretagne) mit 0,01—0,06 % Jod, die Ascophyllum-Arten mit 0,06 % und die hauptsächlich zu Jodgewinnung benutzten Laminaria-Arten mit 0,3—0,5 % Jod [2]) genannt seien. Die bei uns zur Futterergänzung verwendeten Algen weisen in der Regel einen Gehalt von 0,03 bis 0,06 % Jod auf und gehören wohl zu den Fucus-Arten.

Die *quantitative Bestimmung* des Jods in Tangmehl bildet, angesichts der voneinander abweichenden, mehr improvisierten als analytisch fundierten Vorschläge, für die Praxis durchaus kein leichtes Problem. Als ich letzten Herbst 1948 erstmals ein solches Produkt zu untersuchen hatte, standen mir nur die Angaben von *Treadwell* zur Verfügung; von der amerikanischen und der französischen Methode hörte ich erst diesen Sommer; dasselbe gilt von den grösseren Arbeiten *Th. von Fellenbergs* [3]), der im Zusammenhang mit der Kropf-Jod-Trinkwasser-

Frage die Ermittlung kleinster Jodmengen in Wässern und im jodierten Tafelsalz, also in rein organischem Milieu, ausführlich beschrieb. Aus diesen Arbeiten musste ich dann ersehen, dass die von mir befolgte und gut zum Ziel führende kolorimetrische Methode bereits schon — wenn auch nur andeutungsweise oder in anderer Richtung — empfohlen und angewandt worden war.

Die Grundlage der Jodbestimmung in organiscehr Substanz bildet die *Veraschung*, da die nasse Verbrennung nach *Carius* im Einschmelzrohr und Kanonenofen so wenig wie die spektrophotometrische Bestimmung nach *Shahrokh* und *Chesbro* [4]) für unsere Zwecke in Betracht kommt. Es war von vornherein zu vermuten, dass hier die Verluste grösser als beim Chlor (NaCl) [5]) seien, was sich auch bald bestätigte. Die folgenden Versuchsreihen zeigen die Unmöglichkeit, dieses Halogen im Glührückstand absolut zu erfassen.

Der erste orientierende Versuch wurde mit *Seetangmehl* norwegischer Herkunft (13,0 % Feuchtigkeit, 13,9 % Asche), unter Zusatz steigender Mengen Soda, in der Platinschale ausgeführt.

1. 10 g Algenmehl
   2 g Soda
2. 10 g Algenmehl
   4 g Soda
3. 10 g Algenmehl
   5 g Soda + 2 g NaOH + 10 cm³ Alkohol

Der *Schaleninhalt* wurde jeweilen mit Wasser zu einem Brei verrührt, auf dem Wasserbad unter gelegentlichem Durchmischen zur Trockne gedampft, dann langsam über Pilzbrenner und Tondreieck verkohlt, die schwarze Masse mit einem Porzellanpistill gleichmässig zerrieben und weiter bis zur völligen Zerstörung — Carbonisierung — aller organischen Substanz erhitzt. Der Inhalt wurde dann mit heissem Wasser in einen 200-cm³-Kolben gespült, durch Faltenfilter gegeben und daraus je 20 cm³ (= 1 g Algen) der klaren farblosen Lösung, nach Zusatz von Schwefelsäure und Natriumnitrit, mit 5 cm³ Schwefelkohlenstoff ausgezogen.

Durch Vergleich mit Standardlösungen wurde gefunden:

1. 0,046 % Jod 2. 0,062 % Jod 3. 0,060 % Jod

Darnach könnte man meinen, ein Zusatz von 40 % Soda würde zur Fixierung des Jodes genügen, weil die Zahlen der Proben 2 und 3 innerhalb der Fehlergrenze liegen. Um sich hierüber Gewissheit zu verschaffen, wurden *zu je 10 g gemahlener Gerste 5 mg KJ (= 1 cm³ Lösung von 5 g KJ im Liter) zugesetzt,* die eine Probe ohne, die andere mit 2 g Soda wie beschrieben verascht und gefunden:

	10 g Gerstenmehl + 5 mg KJ	10 g Gerstenmehl + 5 mg KJ + 2 g Soda
Verlust:	schätzungsweise 95 %	etwa 40 % (= 2 mg KJ)

Ein weiterer Versuch mit 10 g gemahlenem *Mais* (15,8 % Wasser) und 5 mg zugesetztem KJ bestätigte die obigen Werte:

	10 g Mais 5 mg KJ	10 g Mais 5 mg KJ 2 g Soda
Verlust:	ungefähr 90 %	gegen 35 % (= 1,7 mg KJ)

Weitere Veraschungen mit Jodkalizusatz und grösseren Sodagaben fixierten wohl etwas mehr Jod, zeigten aber immer noch beträchtliche Verluste. Von den sorgfältig ausgeführten Vergleichsversuchen sei die folgende Serie erwähnt:

Als organisches Substrat für die zugesetzten 5 mg KJ wurde diesmal feingemahlene, frische *Luzerne* mit 7,0 % Wasser und rund 9 % weissem Aschenrückstand angewandt. Als Fixierzusatz diente wiederum Soda, sowie Soda nebst NaOH und Alkohol gemäss amerikanischer, auch bei uns befolgter Vorschrift:

1.	2.	3.
5 g Luzerne 5 mg KJ	5 g Luzerne 5 mg KJ 5 g Soda	5 g Luzerne 5 mg KJ 5 g Soda 5 cm³ NaOH 1 : 1 10 cm³ Alkohol

Alle drei Proben wurden wiederum nur soweit erhitzt, dass alle organische Substanz verkohlt und unlöslich gemacht wurde. Ein Erhitzen auf sichtbare Glut ist unnötig und brächte nur Verluste; der Prozess ist beendet, wenn der schwarze, kohlenhaltige Rückstand eine klare, *farblose Lösung* liefert. (Gelbe oder noch tiefer gefärbte Lösungen mit restlicher (kohlenhydratischer) Substanz geben — auch wenn sie alle Haloide gelöst enthalten — keine saubern Jodlösungen in Schwefelkohlenstoff oder andern Lösemitteln und sind meist mit weissem Schaum durchsetzt oder überdeckt.)

Beim Ausschütteln mit je 5 cm³ Schwefelkohlenstoff wurde gefunden:

1. ca. 90 % KJ-Verlust
2. 23 % Verlust
3. 20 % Verlust
   (statt 5 mg verblieben 4 mg KJ)

Eine Blindbestimmung mit

5 g Luzerne 5 g Soda ergab kein Jod	5 g Luzerne 5 g Soda + 5 cm³ NaOH 1:1 + 10 cm³ Alkohol kein Jod

d.h. in 100 g Veraschungsmasse müssten weniger als 0,2 mg oder 0,0002 % KJ enthalten gewesen sein.

Wie weitere Veraschungsversuche mit 5 g organischer Substanz unter Zusatz von 5 mg KJ und 7,5—8 g wasserfreier Soda gezeigt haben, ist selbst die Menge von 160 % wasserfreiem Alkali ungenügend, die Flüchtigkeit des Jods ganz zu verhindern. Ich schrieb den Jodabgang den im Status nascens entstehenden

Gasen Kohlensäure und Wasserdampf zu, welche Jodwasserstoff frei machten und so einen Teil des Jods mit sich führten. Zur Bestätigung dieser Annahme setzte ich dieselben 5 mg KJ steigenden Mengen reiner Soda zu und ermittelte den KJ-Gehalt nach dem Glühen.

Ein orientierender Versuch in Platinschalen mit 2 und 7 g Soda lieferte statt der zugesetzten 5 mg KJ nur 4 und 3,5 KJ, im zweiten Fall also trotz der mehrfachen Menge Soda weniger, weil etwas länger und stärker geglüht worden war.

Der folgende Tripelversuch wurde möglichst gleichmässig durchgeführt, wobei neben der Soda die besonders von den Amerikanern empfohlene Mischung von Soda, Natronlauge und Äthylalkohol herangezogen wurde. Die Proben bestanden aus:

	5 g Soda	8 g Soda	5 g Soda, wasserfrei 6 cm³ NaOH 1:1 10 cm³ Alkohol 95 %
Zusatz von 1 cm³ KJ-Lösung: (5 g/l)	5 mg KJ	5 mg KJ	5 mg KJ

Der Schaleninhalt wurde mit 20 cm³ Wasser versetzt, auf dem Wasserbade unter Durchrühren zur Trockne verdampft und dann langsam über Pilzbrenner erhitzt. Nach etwa 2 Stunden Glühen ohne sichtbare Rötung der Schalen wurde in Wasser gelöst, auf 200 cm³ gebracht und je 20 cm³ Lösung (= 0,5 mg ursprünglich zugesetztes KJ) nach Abscheidung des Jods mit 3—4 cm³ 5 %iger Na-Nitritlösung und ca. 15 cm³ Schwefelsäure 1:10 mit 5 cm³ Schwefelkohlenstoff ausgezogen.

Um den kolorimetrischen Vergleich unter möglichst ähnlichen Bedingungen zu sichern, wurden aus Lösung III Standardvergleichsmuster von 20 cm³ (= 0,5 mg), 16 cm³ (= 0,4 mg) und 12 cm³ (= 0,3 mg KJ) hergestellt.

Es wurden, auf die Ausgangsmenge umgerechnet, erhalten:

rund	4 mg KJ = 80 %	4,5 mg KJ = 90 %	3 mg KJ = 60 %

Auffälligerweise ergab der empfohlene Carbonat-Hydroxyd-Alkoholzusatz den grössten Verlust, was wohl weniger dem flüchtigen Alkohol, als vielmehr dem längern und stärkeren Glühen zuzuschreiben ist. Alle drei Schalen waren am Boden verfärbt, ein Zeichen, dass trotz der grossen Alkalinität Spuren von Jod aus den 5 mg KJ mit dem Platin in Reaktion getreten sein mussten.

Aus diesem *Sodaversuch* mit Jodverlusten von 10, 20 und 40 % kann nicht gefolgert werden, dass die Jodabgänge beim Veraschen organischer Substanz hauptsächlich durch die entstehenden Gase Kohlendioxyd und Wasserdampf bedingt seien; das Experiment beweist aber, welche Labilität dem Jod selbst in einem grossen Alkaliüberschuss beim Glühen eigen ist.

Zur weitern Ermittlung und Festlegung dieser *Jodverlustgrenzen* wurden mehrere Versuchsserien im genau einstellbaren *Muffelofen bei verschiedenen Temperaturen* karbonisiert. Die Proben bestanden wiederum aus je 5 g Luzerne, Mais und Meertangmehl unter Zusatz von 7,5 g *wasserfreier Soda* oder *Pottasche.*

Nach Vortrocknen des Platinschaleninhalts wurde $^3/_4$ Stunden im Muffelofen geglüht, herausgenommen, nach dem Erkalten zerrieben und nochmals $^1/_4$ Stunde in den Ofen gestellt. Die Glührückstände unterschieden sich nur wenig voneinander; selbst bei der höchstangewandten Temperatur von 600° war die Masse gleichmässig schwarz von unverbranntem Kohlenstoff. Das Ergebnis war folgendes:

1. Bei 400° resultierten in 200 cm³ Wasser schwach gelb bis bräunliche Lösungen, deren Jod weder richtig kolorimetriert noch titriert werden kann. Aus dem schwächst gefärbten Luzerneauszug indessen liessen sich nach der Oxydationsmethode 72 % des zugesetzten Jods ermitteln.
2. Bei 500° wurden durchwegs klare, brauchbare Lösungen erhalten, die merkwürdigerweise jedoch eher weniger Jod als die aus 600°-Rückstand erhaltenen Lösungen lieferten.
3. Die Veraschung bei der üblichen *Normaltemperatur* von 600° ist daher beizubehalten, weil hier in jedem Falle mit der *vollständigen Karbonisierung* gerechnet werden darf und überdies keineswegs weniger Jod als in den 500°-Lösungen gefunden wird.

Natrium- und Kaliumkarbonat binden das Jod gleich gut; wegen der grössern Löslichkeit aber ist die wasserfreie *Pottasche* der billigern, wasserfreien Soda *vorzuziehen*, zumal die Soda (bei den hohen Anteigkonzentrationen) regelmässig Salzkrusten bildet, welche das gleichmässige Durchtränken des Schaleninhalts erst bei Siedetemperatur ermöglichen. Aus demselben Grunde lösen sich die Kaliumkarbonataschen schneller und vollständiger von den Schalen als die mit Soda gewonnenen, was gleichfalls für die Pottasche spricht.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Veraschung in neutralem Medium, z.B. mit 8 g *Magnesiumnitrat*, sowohl bei 500 als auch bei 600°, einen fast weissen Rückstand, aber nur $^1/_4$ des zugesetzten Jods liefert.

Jodverluste bei der Ansäuerung stark sodahaltiger Lösungen

Die Frage liegt nahe, ob der Jodgewinn bei der Veraschung mit viel Soda nicht wieder durch die Verluste aufgehoben werde, die bei der Ansäuerung durch die entweichende Kohlensäure entstehen könnten. Dahin zielende Versuche ergaben glücklicherweise ein fast negatives Ergebnis, indem selbst doppelt so grosse Mengen an Soda, wie sie bei der Veraschung angewandt werden, eine sehr geringfügige, gerade noch merkliche Differenz erkennen liessen. So lieferten 76 γ Jod (2 cm³ Lösung II), das eine Mal direkt aus 150 cm³ Wasser, das andre Mal unter Zusatz von 15 g wasserfreier Soda und leichter Ansäuerung mit Schwefelsäure 1 : 2, in je 5 cm³ Schwefelkohlenstoff Lilafärbungen, die beim Sodaversuch nur ganz wenig schwächer waren und auf einen Jodverlust von vielleicht 5 % schliessen liessen.

Die vor- wie die nachstehenden Vergleichbestimmungen wurden mit den folgenden *Standardlösungen* vorgenommen:

I. Lösung: 5 g KJ zum Liter gelöst (0,5%ige Lösung), wovon *1 cm³ = 5 mg KJ;*

II. Lösung: 10 cm³ Lösung I (= 0,05 g KJ) zum Liter verdünnt, also *1 cm³ = 0,05 mg KJ = 38 γ J;*

III. Lösung: 5 cm³ Lösung I (= 0,025 g KJ) + ca. 40 g Soda, wasserfrei, gelöst zum Liter: 20 cm³ III enthalten demnach 0,5 mg KJ (= 382 γ J) + 0,8 g Soda.

Für den Gebrauch der Standardlösungen, die mit KJ angesetzt, aber in Jod übergeführt und in dieser Form bestimmt werden, ist es wichtig, die genauen *Umrechnungsfaktoren* zu kennen. Nach den neuesten Atomgewichten entfallen auf

100 g KJ → 76,45 g J
130,80 g KJ → 100,00 g J

Ferner liefern 100 g KJ bei der Oxydation 117,45 g $KJO_3 . HJO_3$ (Bijodat) und setzen mit überschüssiger KJ-Lösung 458,73 g Jod in Freiheit, d.h. die *sechsfache Menge* des in 100 g KJ enthaltenen Jods (76,45 g).

Da die Gruppe der jodarmen Meeralgen bis zu 0,1 % KJ, in 5 g also höchstens 5 mg KJ enthält, wurden den 5-g-Proben (Gerste, Mais, Luzerne) 5 mg KJ *(= 1 cm³ Lösung I)* zugesetzt, und da nach dem Veraschen die 5-g-Proben auf 200 cm³ gebracht und davon jeweilen 40 oder 20 cm³ (= 1 oder 0,5 g Substanz) nach Ausscheidung des Jods mit *5 cm³ Schwefelkohlenstoff* ausgeschüttelt wurden, ergab sich aus Lösung III mit derselben Sodakonzentration die Vergleichsreihe:

40 cm³	30 cm³	10 cm³	4 cm³	2 cm³
1 mg KJ	0,75 mg KJ	0,25 mg KJ	0,1 mg KJ	0,05 mg KJ
= 764,5 γ J	= 573,4 γ J	= 191,1 γ J	= 76,5 γ J	= 38,2 γ J
tief rotviolett	stark rotviolett	rotviolett	lila	schwach lila

15 γ Jod aus 0,02 mg KJ in 5 cm³ Schwefelkohlenstoff sind gerade noch erkennbar; 7,6 γ J aus 0,01 mg KJ in 1 cm³ CS_2 färben gleichfalls noch deutlich lila.

Die rotvioletten Jodlösungen halten sich tagelang unverändert, können demnach mit jeder nachträglich zubereiteten Standardprobe verglichen und genau in die Skala eingestuft werden. Die anfänglich trüben Lösungen klären sich auf und lassen am folgenden Tage eine Kontrolle zu, die gewöhnlich mit dem ersten Befund übereinstimmt, da die trüben, gleichmässig diffusen Lösungen den Farbton im hellen Licht nicht schlechter erkennen lassen als die klaren.

Zum *Ausschütteln* des Jods aus den schwach angesäuerten Aschenlösungen sind die unlöslichen Extraktionsmittel *Schwefelkohlenstoff* (D 1,26, S.P. 46°), *Chloroform* (D 1,49, S.P. 61°) und *Tetrachlorkohlenstoff* (D 1,59, S.P. 77°) geeignet. Am vorteilhaftesten erscheint der Tetrachlorkohlenstoff, da er wegen der hohen Dichte sich am schnellsten aus der wässerigen Lösung abscheidet und überdies weniger flüchtig und unbrennbar ist. Gleich dem Chloroform jedoch gibt er blassere, nur etwa halb so intensiv gefärbte Lösungen wie der *Schwefel-*

kohlenstoff (z.B. je 191 γ J aus je 250 γ KJ mit 5 cm³ Lösemittel ausgeschüttelt), so dass dieses Lösemittel, nach einmaliger Destillation des technischen Produktes, den Vorzug vor den andern verdient.

Ausführung der Jodbestimmungen

In dem nun folgenden *praktischen Teil* sollen die *Arbeitsvorschriften* derart umschrieben werden, dass ihre Ausführung ohne längeres Probieren und Wiederholen gleich möglich ist. Gibt es doch für den Analytiker nichts Verfehlteres, als jene bündig sein wollenden «Küchenrezepte», die mit leeren Zahlen ohne Hinweis und Begründung unweigerlich zu Falschresultaten und damit zu nutzloser Arbeit und Zeitvergeudung führen!

Die *drei* nachstehend erläuterten *Verfahren*, nämlich:

1. die kolorimetrische Vergleichsbestimmung in Schwefelkohlenstoff;
2. die titrimetrische Bestimmung mit n/127- oder n/254-Thiosulfatlösung nach Zersetzung des Alkalijodids mit Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Aufnahme des Jods in Chloroform, und
3. die titrimetrische Bestimmung mit n/127- oder besser n/212-Thiosulfatlösung, bezogen auf die *sechsfache Jodmenge*, abgeschieden durch das *Alkalibijodat* der oxydierten Aschenlösung mit überschüssig zugesetztem KJ,

gehen alle von derselben *Aschenlösung* aus, in der das Jod wohl analytisch fassbar enthalten, nicht aber ganz ohne Verluste fixiert ist. Es erscheint deshalb angebracht, nochmals auf die *grundlegende Operation der Veraschung* zurückzukommen.

Wie mehrfache Versuche bestätigt haben, verflüchtigen sich bei der schonenden karbonisierenden Veraschung mit 150—160 % wasserfreier Soda oder Pottasche immer noch 15—20 % des als KJ zugesetzten Jodes. Wendet man nach der offiziellen amerikanischen Vorschrift [6]) — statt der 7,5—8 g Soda auf 5 g Algen — das Gemenge von 5 g Soda, 5 cm³ Natriumhydroxyd 1:1 und 10 cm³ 95 %igen Alkohol an, erhält man eher grössere Jodverluste mit dem weiteren Nachteil, dass die mit dieser Mischung und Wasser zu einem Brei verrührte Algenmasse nicht nur langsamer trocknet, sondern auch mühsamer zu veraschen ist, weil der anfänglich krustige, später körnige Inhalt dem Pistill mehr Widerstand leistet als bei Verwendung reiner Soda. Ob die Jodverluste in den zähen Meeralgen ohne weiteres denen in organischer Substanz (Luzerne, Mais, Gerste) mit bekanntem Jodzusatz parallel laufen, müsste erst durch absolute Bestimmungen im Einschmelzrohr ermittelt werden. Es ist aber anzunehmen, dass die Tange infolge ihres grössern Aschengehalts (13,8 %) gegenüber der Luzerne mit bloss 9 % das Jod bei der Veraschung eher besser zurückhalten, so dass der *Verlust zu etwa 15 % angenommen* werden dürfte, sofern es sich um karbonisierende Veraschung im Muffelofen während ³/₄—1 Stunde bei 600° handelt. Die Veraschung im Muffelofen hat übrigens den Vorteil, dass mehrere Proben gleichzeitig geglüht und mit gleichen Verlusten erhalten werden können.

1. Kolorimetrische Bestimmung durch Abscheidung des Jods mit Natriumnitrit und Schwefelsäure

5 g lufttrockene, gemahlene Meeralgen (von höchstens 0,08 % Jodgehalt) werden mit 8 g wasserfreiem Kaliumcarbonat gemischt und in einer Platinschale (von 150 bis 180 cm³) mit 10 bis 15 cm³ heissen Wassers zu einem Brei verrührt. Dann verdampft man zur Trockne, entweder auf dem Wasserbad oder im Schrank bei 105°, und erhitzt nun langsam über dem Pilzbrenner auf Tondreieck, wobei man den verkohlenden Inhalt mehrmals mit dem Porzellanpistill zerdrückt und zu Pulver zerreibt. Auf keinen Fall darf die Masse entflammt werden oder ins Glühen kommen; auch soll der Schalenboden an keiner Stelle mehr als schwache Rotglut verraten. Es genügt, wenn alles organische Material zersetzt — karbonisiert — ist und der schwarze Rückstand (von Asche kann man wegen des vielen Kohlenstoffs nicht sprechen) beim Digerieren mit heissem Wasser eine klare, farblose Lösung ergibt (gelbe bis braune Auszüge sind — wie bereits früher bemerkt — unbrauchbar). Am zweckmässigsten jedoch verascht man in der oben angegebenen Weise im *Muffelofen* bei 600°. Nach dem Erkalten zerreibt man den Schaleninhalt mit heissem Wasser, spült in ein 200-cm³-Kölbchen und setzt 1/2 Stunde auf das Wasserbad. Dann wird zur Marke aufgefüllt und filtriert.

Von der farblos-klaren Aschenlösung werden nun 40 cm³ (= 1 g Algen + 1,6 g Pottasche mit maximal 0,8 mg Jod) in einem 150—200 cm³ fassenden Schütteltrichter erst mit *10 cm³ Schwefelkohlenstoff*, dann mit 1—2 cm³ 5 %iger Natriumnitritlösung versetzt, durchgeschwenkt und jetzt mit 5—6 cm³ verdünnter Schwefelsäure (1 : 2 Volumen Wasser) schwach angesäuert. Wegen der schäumenden Kohlensäureentwicklung muss die Säure langsam unter Schwenken zugesetzt werden, dann wird vorsichtig geschüttelt unter öfterem Ausgleich des Innendrucks durch Lüften des Glasstopfens. Sollte sich der Inhalt nicht färben, müsste mehr Säure zugegeben werden. Nach gründlichem Ausschütteln und 5—10 Minuten Wartezeit lässt man den rotvioletten Schwefelkohlenstoff unter der farblosen Wasserschicht in ein zylindrisches *Standgläschen* von 19 bis 20 mm Innenweite, 60 mm Höhe und rund 20 cm³ ab. Die im Trichter noch oben aufschwimmenden und am Glase haftenden Jodlösungsreste werden durch Schütteln und Schwenken am Boden gesammelt und mit der Hauptmenge im Kolorimetrierröhrchen vereinigt. Dieses wird 1—2 mal mit Wasser gefüllt, mit Stopfen verschlossen und durchgeschüttelt, wobei durch Abfliessenlassen des überstehenden Wassers die begleitenden Säuren bis auf einen unschädlichen Rest entfernt werden. Die 5 oder mehr cm³ überstehenden Wassers hindern die Kolorimetrierung nicht; die Schwefelkohlenstoffjodlösung ist nunmehr tagelang beständig und kann nach Belieben mit jeder gewünschten Standardstufe verglichen werden.

Die so erhaltene Färbung stimmte überein mit derjenigen, die nach Zersetzung von 32 cm³ Lösung III (= 0,80 mg KJ oder 611 γ J) in 10 cm³ Schwefelkohlenstoff herauskam. Es zeigte sich, dass die Stufe zwischen 30 und 34 cm³

Lösung III, also zwischen 573 γ und 649 γ lag, was einer Differenz von 12 % entspricht, so dass mit einer *kolorimetrischen Bestimmungsgenauigkeit von rund 10 %* gerechnet werden darf, da die Erkennung des halben Unterschiedes von 32 auf 34 cm³, also von bloss 6 %, nicht mehr sicher gelingt.

Demnach stellt sich der eigentliche *Jodgehalt* unter Berücksichtigung von 13,0 % Wasser und 15 % Veraschungsverlust auf

$$\frac{0{,}0611}{0{,}87 \cdot 0{,}85} = \mathit{0{,}082}\ \%.$$

Jod, das aus Jodsalzen durch Zersetzung mit Säure und Natriumnitrit gebildet und mit Schwefelkohlenstoff oder einem andern Lösungsmittel extrahiert worden ist, liefert stets *trübe* Vergleichslösungen, ganz besonders bei Anwesenheit von Alkalicarbonat. Die Jodlösungen klären sich aber — wie bereits gesagt — nach 6—8 Stunden auf und sind am folgenden Tage in voller Durchsicht klassifizierbar.

Bei der kolorimetrischen Bestimmung hat man nicht nötig, das ausgeschiedene Jod durch mehrmalige Ausschüttelung quantitativ herauszuholen wie bei der Titration, da ja der Fehler bei Anwendung von Standardvergleichslösungen derselben Alkalikonzentration aufgehoben wird.

Jodlösungen dürfen eine bestimmte Konzentration nicht überschreiten, wenn sie in günstiger Abstufung kolorimetriert werden sollen. Als obere Grenze sind für 5—10 cm³ Schwefelkohlenstoff etwa 600, als untere Grenze etwa 50 γ Jod zu bezeichnen, welche Zahlen rund 0,8 und 0,065 mg KJ entsprechen. Um in diesen Bereich zu kommen, muss entweder die aliquote Menge der Aschenlösung oder dann das Volumen des Schwefelkohlenstoffes entsprechend gewählt werden.

2. Titration des mit Schwefelsäure und Natriumnitrit ausgeschiedenen, in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelösten Jods mit Thiosulfatlösung (französische Methode)

Diese bereits von *Fresenius* empfohlene und von *Treadwell* [7]) übernommene Methode ist gut anwendbar, namentlich in der *französischen* Abart, welche mir von der *Eidg. agrikulturchemischen Anstalt Montagibert* bei Lausanne in verdankenswerter Weise letzten Sommer (1949) übermittelt worden ist [8]). Die Beschreibung dieser Methode lässt allerdings zu wünschen übrig, indem z.B. von «einem 10-g-Aschenmuster, zerdrückt und gelöst in 250 cm³ Wasser» ausgegangen wird, ohne dass etwas über die Art der Veraschung und die Menge des Ausgangsprodukts als Basis der Analysenberechnung gesagt würde. Ich habe die Methode teilweise abgeändert und beschreibe sie nun mit den nötigen Erklärungen.

Unmittelbares Ausgangsprodukt ist wiederum die *Aschenlösung*, hergestellt aus 5 g Tangmehl und 8 g Kaliumcarbonat in 200 cm³ Wasser. Wir bestimmen das Jod zuerst aus 40, dann aus 120 cm³ der Lösung, entsprechend 1 und 3 g Meeralgen.

Die *Titration* verläuft nach der Gleichung:

$$2\ Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O + J_2 = 2\ NaJ + Na_2S_4O_6$$

$$2 \cdot 248{,}194\ g \qquad 2 \cdot 126{,}93\ g$$

(2 g im Liter $= \frac{1}{124}$ normal $\rightarrow$ 1,023 mg Jod auf 1 cm³ Thiosulfat)

(1,9554 g im l $= \frac{1}{127}$ normal $\rightarrow$ 1,000 mg Jod auf 1 cm³ Thiosulfat)

(0,978 g im l $= \frac{1}{254}$ normal $\rightarrow$ 1,00 mg Jod auf 2 cm³ Thiosulfat)

Als Titrierlösung wird nach französischem Vorschlag eine Lösung von 2 g kristallisiertem Natriumthiosulfat im Liter empfohlen, von der 1 cm³ 1,023 g Jod entspricht. Besser ist jedoch, etwas weniger, nämlich 1,95—1,96 g des grobkristallinen, farblosen (nicht verwitterten, weissfleckigen!) Natriumthiosulfates abzuwägen; 1 cm³ dieser Literlösung entspricht dann 1,00 mg Jod, womit auch die genaue Einstellung auf abgewogene Jodmengen erleichtert wird, indem z.B. 50 cm³ einer Lösung von 0,180 g Jod in 200 cm³ ziemlich genau 45 cm³ Thiosulfat verbrauchen.

Zur Titration von Jod unter 1 mg, besonders wenn es sich um konzentrierte Lösungen in möglichst wenig Chloroform handelt, ist die auf n/254 (hälftig) verdünnte Thiosulfatlösung vorzuziehen. So hat auch *Th. von Fellenberg* seine Untersuchungen meist mit dem Titer n/250 durchgeführt, während in den amerikanischen Vorschriften gewöhnlich 1/200 Normalität gefordert wird.

Zur *Herstellung der Thiosulfatlösung* wird frisch ausgekochtes destilliertes Wasser verwendet, dem der Zutritt von Kohlensäure während des Erkaltens durch einen Natronkalkaufsatz verwehrt wird. Das Auffüllen zur Marke hat gleichfalls durch frisch gekochtes und abgekühltes Wasser zu erfolgen. Derart *kohlendioxyd-* und *keimfreie Thiosulfatlösungen* sind monatelang haltbar, wenn sie unter Natronkalkrohrverschluss stehen.

Auch beim *Indikator* ist es nicht ganz gleichgültig, ob gewöhnliche Weizenstärke oder käufliche, «löslich» gemachte Kartoffelstärke benutzt wird. Die erstere gibt weisslich-trübe Lösungen, die nahe dem Umschlag violette Färbungen geben, die zweite dagegen ist von Anfang an klar und steht mehr auf Blau. Da die lufttrockenen Stärken meist ziemlich viel Wasser enthalten — die im Labor gebrauchte Weizenstärke enthielt 12,4 %, die *lösliche Kartoffelstärke* 16,3 % Wasser — empfiehlt es sich, zur Herstellung der 1 %igen Stärkelösungen etwas mehr zu nehmen und z.B. 2,3—2,4 g lösliche Stärke mit etwa 3—4 cm³ kaltem Wasser anzureiben und in 200 cm³ siedendes Wasser zu schütten. Für Jodtitrationen bis 100 cm³ Flüssigkeit verwendet man 1—2, bei Flüssigkeitsmengen über 100 cm³ zweckmässig 3, 4 und mehr cm³ Stärkelösung.

a) Probetitration bekannter Jodmengen in Chloroform

Statt der stärker gefärbten und umschlagsdeutlicheren Schwefelkohlenstofflösungen wählten wir des weniger aufdringlichen Geruchs und der geringern Flüchtigkeit wegen das *Chloroform* als Jodextraktionsmittel.

Jod in organischem Lösemittel ist nicht ganz so einfach zu titrieren wie in Wasser. Bei kleinen Jodmengen unter 5 mg tritt der Stärkeindikator nicht in Erscheinung; erst bei 15—20 mg J (in etwa 20 cm^3 Chloroform und 40 cm^3 Wasser) kommt es zur Bläuung, die allerdings kurz vor Titrationsende wieder verschwindet, so dass der Umschlag in farblos an der immer blasser werdenden Lilafärbung der Chloroformlösung erkannt werden muss. Sind aber nur die geringsten Säure- und Nitritspuren vorhanden, tritt überhaupt kein Umschlag ein, indem das durch Titration gebildete NaJ vorweg so viel Jod frei macht, dass das Chloroform beim Schütteln immer wieder gefärbt wird.

Um die für uns in Betracht kommenden Jodmengen von 0,2 bis 4 mg quantitativ zu extrahieren, muss wenigstens 3 mal auschloroformiert werden, und um die vereinigte Chloroformlösung ganz zu entsäuern, ist wenigstens zweimalige Waschung mit Wasser erforderlich. Da jedes Waschwasser wenigstens zweimal mit kleinern Chloroformmengen ausgeschüttelt werden muss, resultieren 9 Ausschüttelungen mit jeweilen 4—5 Minuten Absetzzeit, so dass die Extraktion einer titrierfähigen Jodlösung gegen 1 Stunde Zeit erfordert.

Man kann sich nun aber der beiden Waschungen begeben, wenn man die Säure des ersten Chloroformauszugs durch Zusatz von 0,1 oder mehr Zehntelgramm *Natriumbicarbonat* abstumpft. Bei sorgfältigem Absetzen und Ablassen der einzelnen Chlororformausschüttelungen genügen bereits wenige Centigramm Bicarbonat, aber auch 1 g Zusatz schadet nicht, wie Vergleichsbestimmungen mit 0,7 mg Jod in schlecht und in völlig neutral gewaschenem Chloroform gezeigt haben.

Beispiel: 5 mg KJ (= 3,8 mg J) wurden im 150-cm^3-Schütteltrichter mit 1,6 g Soda in rund 50 cm^3 Wasser zusammengelöst und das Jod durch Zugabe von 1 cm^3 5 %iger Natriumnitritlösung und 5 cm^3 Schwefelsäure 1 : 2 abgeschieden. Die Extraktion erfolgte nacheinander mit 5, 3, 2 und 2 cm^3 Chloroform unter Einhaltung von etwa 5 Minuten Wartezeit bis zum Abziehen, wobei die oben auf dem Wasser schwimmenden Chloroformtropfen nach jedem Ablassen durch Schütteln vereinigt und abgetrennt werden müssen. Lässt man die schwimmenden Tropfen nicht jedesmal folgen, sind statt vier etwa sechs Ausschüttelungen erforderlich.

Die vereinigten Chloroformauszüge von zusammen etwa 12 cm^3 werden nun mit 20—30 cm^3 Wasser unter Zusatz von 0,05—0,1 g Natriumbicarbonat in einem ca. 50-cm^3-Titrierkölbchen mit Glasstopfen durcheinandergeschüttelt und gleich anschliessend mit n/127-Thiosulfatlösung titriert. Verbrauch 3,6—3,7 cm^3, entsprechend 3,6—3,7 mg Jod, statt der zugesetzten 3,8 mg. Wie weitere Versuche

mit kleineren und grössern Mengen ergaben, wird in der Tat stets etwas zu wenig Jod titriert, das Manko hält sich jedoch unter 3 %.

b) Titration aliquoter Mengen einer Lösung veraschter Meeralgen

Man extrahiert nach obigem Beispiel erst 40 cm³ Aschenlösung (entsprechend 1 g Algen + 1,6 g Pottasche oder Soda) nacheinander mit 5, 3, 2 und 2 cm³ Chloroform und titriert nach Zusatz von 0,1 g Bicarbonat und 20 cm³ Wasser im 50-cm³-Schüttelkölbchen auf farblos. Verbrauch 0,55—0,60 cm³ n/127-Thiosulfat, entsprechend 0,55—0,60 mg Jod in 1 g Algen. — Wird das Jod mit möglichst wenig Chloroform ausgezogen, ist die Titration mit n/254-Thiosulfat angezeigt: Der Umschlagspunkt lässt sich besser voraussehen und führt mit der doppelten Zahl verbrauchter cm³ zu eher präzisern Werten.

Zur Sicherung der zweiten Dezimale müsste eine Bürette mit Hundertstel-cm³-Einteilung angewandt werden. Da aber der Umschlag in Chloroform wenigstens einen Tropfen erfordert, würde die Genauigkeit nicht ausgenützt. Es ist daher empfehlenswerter, bei der Normalbürette mit Zehntel-cm³-Teilung zu bleiben, dafür aber grössere Mengen, etwa 120 cm³ Aschenlösung, entsprechend 3 g Algen zu titrieren. In diesem Falle wurden 1,75 cm³ n/127-Thiosulfat verbraucht oder 0,58 cm³ auf 1 g Algen. Die Titration ergab somit aus der Aschenlösung 0,058 % gegen 0,061 % Jod kolorimetriert, also eine recht gute Übereinstimmung.

Zur Erreichung einer befriedigenden Genauigkeit verlangt die französische Vorschrift die Verarbeitung von 10 g Asche, was einer Ausgangsmenge von wenigstens 70 g luftgetrockneter Algen entspricht. Rechnet man noch das anderthalbfache Gewicht Pottasche hinzu, so erscheint dieses Verfahren umständlich und wenig einladend.

3. Jodbestimmung durch Oxydation des Alkalijodids zu Alkalibijodat mit nachfolgender Titration

Diese bereits erwähnte, nach den Amerikanern *Elmslie* und *Caldwell* [9]) benannte Methode bietet den Vorteil einer sechsfachen *Genauigkeit* gegenüber der direkten Abscheidung mittelst Nitrit und Säure, gemäss der Gleichung:

2 KJ ⟶	$KJO_3 . HJO_3$ +	10 KJ +	11 HCl =	11 KCl +	6 H_2O +	12 J
2 . 166,02	389,96	1660,2	401,5			12 . 126,93
100 g KJ	117,45	500,03	120,9	⟶		*458,73 g*
100 g Jod aus KJ				⟶		*600,00 g J*

Wie man sieht, wird aus dem mittels Brom oder Permanganat der Aschenlösung durch Zugabe überschüssigen Kaliumjodids die *sechsfache* Menge Jod der ursprünglich vorhandenen, zu bestimmenden in Freiheit gesetzt, so dass sich das Verfahren besonders zur Bestimmung kleiner Mengen — wie etwa in tanghaltigen Futtermitteln — eignet.

Die Oxydation der Aschenlösungen verläuft rasch und eindeutig, desgleichen auch die Titration, die hier unter Anwendung von Stärkezusatz normal bis zum letzten Umschlagstropfen durchgeführt werden kann. Das Verfahren wird am besten mit derselben Standardlösung unter verschiedenen Bedingungen erprobt, etwa gemäss folgendem Beispiel:

Je 50 cm^3 einer Lösung, enthaltend 1 mg KJ und 2 g Soda der Pottasche, wurden gemäss Vorschrift mit 85 %iger Phosphorsäure neutralisiert, mit 1 cm^3 derselben Phosphorsäure und 4 cm^3 gesättigtem Bromwasser versetzt und gekocht:

1	2
160 cm^3 Flüssigkeit 4—5 Minuten gekocht	160 cm^3 Flüssigkeit auf 3/4 eingedampft
3	**4**
260 cm^3 Flüssigkeit 5 Minuten gekocht	260 cm^3 Flüssigkeit auf 3/4 eingedampft

Bei 1 und 2 erfolgte in die noch warme Lösung eine Zugabe von 1 bis 2 Centigramm Salicylsäure (zur Bindung allfällig noch vorhandenen Broms) und weiterhin nach dem Erkalten bei allen vier Proben ein Zusatz von 1 cm^3 Phosphorsäure. Nach Versetzen mit je 10 cm^3 0,1%iger KJ-Lösung und 2 cm^3 Stärke bei 1 und 2 sowie der jeweils doppelten Mengen bei 3 und 4 wurde im offenen Becherglas gleich anschliessend mit n/127-Natriumthiosulfatlösung titriert. Der Verbrauch schwankte bloss zwischen 4,4 und 4,5 cm^3, betrug im Mittel also 4,45 cm^3, was einer gefundenen KJ-Menge von

$$\frac{4{,}45 \,.\, 1{,}308}{6} = 0{,}97 \text{ (statt 1) mg entspricht.}$$

Ungeachtet der verschiedenen Arbeitsbedingungen wurden schön übereinstimmende Werte erhalten, und zwar ohne «Extra-Standardisierung» der Thiosulfatlösung am selben Tage, wie es die amerikanische Vorschrift von *Knopheide-Lamb* (S. 417) verlangt. Weitere Versuche bestätigen, dass sowohl die zusätzlichen Reagenzien als auch die Konzentrationen innerhalb breiter Grenzen wechseln dürfen, was die Prozedur sehr erleichtert. Nach meinen Erfahrungen kommt man mit konzentrierten Lösungen schneller und titrimetrisch genauer zum Ziel als mit den geforderten verdünnten Aschenflüssigkeiten.

Als eigentliche *Arbeitsvorschrift* folge noch die Bestimmung des Jods in 50 cm^3 einer Lösung karbonisierter *Meeralgen* (5 g + 8 g K_2CO_3 in 200 cm^3), entsprechend 1,25 g Algen und 2 g Pottasche:

Die in ein 300- oder 400-cm³-Becherglas abpipettierten 50 cm³ werden mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und mit 85 %iger *Phosphorsäure* (1,7) neutralisiert (Verbrauch 1,9—2 cm³). Nach Zugabe von 1 cm³ derselben Phosphorsäure und 3—4 cm³ gesättigten *Bromwassers* (das etwa 3 % Brom enthält) erhitzt man nach Einwurf einiger Bimssteinchen zum Sieden, wobei die gelbe Bromfarbe nach 1—2 Minuten verschwindet. Nach insgesamt 5—6 Minuten Kochen ist alles Brom verjagt (der Salicylsäurezusatz also überflüssig); man gibt nach dem Erkalten nochmals 1 cm³ 85 %ige Phosphorsäure und anschliessend 10 cm³ 0,1%ige KJ-Lösung mit 2—3 cm³ 1%iger Stärkelösung zu und titriert mit n/127-Thiosulfat. Verbrauch 4,35 cm³, was einem Gehalt an

$\frac{4{,}35 \,.\, 100}{1{,}25 \,.\, 6} = 58$ mg Jod in 100 g veraschter Meeralgen entspricht. Titriert man mit n/211,6-Thiosulfatlösung (1 cm³ = 0,1 mg J), werden 7,3 cm³ verbraucht, woraus sich $\frac{0{,}1 \,.\, 7{,}3 \,.\, 100}{1{,}25} = 58{,}4$ mg Jod in 100 g Algen ergeben — in beiden Fällen also eine sehr gute Übereinstimmung mit den früher gefundenen Werten von 0,058 und 0,061 %! Es mag aber nicht unerwähnt bleiben, dass diese bei alkalihaltigen Aschenlösungen so zuverlässige Oxydationsmethode beim *jodierten Kochsalz*, wo das Jod innerhalb eines 200 000 fachen Natriumchloridüberschusses bestimmt werden muss, nach meinen Versuchen oft unsichere Werte liefert.

Die von den Amerikanern neuerdings erwähnte *Oxydationsmethode* mit *Kaliumpermanganat* [10]) ist weniger elegant und umständlicher in der Ausführung als die mit Bromwasser, zumal der gebildete Braunstein abfiltriert werden muss und die vollständige Reduktion des überschüssigen Permanganats nicht ohne weiteres erkannt wird, was dann einer zweiten Reduktion und Filtration ruft. Des weitern ist zu beachten, dass die Titration ungesäumt bis ans Ende durchgeführt werde, ansonst der Umschlag wegen der beim Schütteln bald wieder auftretenden Bläuung verzögert wird. Noch mehr als das Bromverfahren liefert das Permanganatverfahren etwas zu niedrige Werte. Die Titration erfolgt hier — gegen die Regel — mit n/10-Natriumthiosulfat.

Das über den Oxydationsweg frei gemachte Jod kann selbstverständlich auch mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und *kolorimetrisch* bestimmt werden, welches Verfahren besonders bei jodarmen *Futtermitteln* (mit bloss 2 oder gar 1 % Tangmehlzusatz) empfehlenswert ist. Man würde z.B. 25 g solchen Futters mit 40 g Pottasche veraschen, in 250 cm³ lösen und das Jod in je 50 oder 100 cm³ dieser Lösung bestimmen. Enthielte das Futtermittel 1 % Meeralgen, befänden sich in 100 cm³ 0,1 g Algen mit rund 0,06 mg Jod, welche beim oxydativen Verfahren auf 0,36 mg oder 360 γ Jod anstiegen, eine Menge, die kolorimetrisch noch günstig bestimmbar wäre. — Mit Bijodat abgeschiedenes Jod hat — im Gegensatz zu dem mit Nitrit befreiten — die Eigentümlichkeit, sich in organischen Mitteln gleich klar zu lösen.

Zusammenfassung

1. Das kolorimetrische Verfahren führt am einfachsten und schnellsten zum Ziel, sodann erlaubt es noch Jodmengen zu bestimmen und abzuschätzen, die titrimetrisch nur angenähert oder kaum mehr erfasst werden können.
2. die «französische» Methode mit direkter Abscheidung des Jods und Titration in Chloroform eignet sich nur für Meeralgen und wird unpraktikabel bei jodarmen Futtermischungen.
3. Die «amerikanische» Methode über das Bijodat durch Oxydation mit Brom ist in der Ausführung einfacher als die «französische» und liefert sechsfach genauere Werte bei der Titration. Wird das frei gemachte Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst und kolorimetriert, resultiert eine noch grössere Genauigkeit; die unterste Grenze reicht dann bis etwa 5 γ (entsprechend 30 γ im Auszug).

Zusammenstellung der gebräuchlichen und empfehlenswerten Thiosulfat-Titrierlösungen mit den genauen Äquivalentzahlen für Jod und Kaliumjodid

$\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat (24,8104 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ zum Liter gelöst)		
	Das Jod aus dem Jodid der Aschenlösung durch $NaNO_2$ und Säure frei gemacht (Direkte Bestimmung)	Das Alkalijodid der Aschenlösung wird durch *Bromwasser* oder Permanganat zu *Bijodat* oxydiert und durch Zugabe überschüssigen KJ die sechsfache der in der Asche enthaltenen Jodmenge abgeschieden
1 cm^3 $\frac{n}{10}$ Thiosulfat entspricht	0,012693 g J 0,016602 g KJ	0,002115 g J (in der Asche) 0,002767 g KJ (in der Asche)
$\frac{n}{126,93}$ ($\frac{n}{127}$) Thiosulfat (1,9554 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ / Liter)		Geeignet für die direkte Bestimmung
1 cm^3 entspricht	0,001000 g J (= 1 mg J 0,001308 g KJ	0,0001667 g J (= 1/6 mg J) 0,000218 g KJ
$\frac{n}{21,155}$ Thiosulfat (11,732 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ / Liter)		Geeignet für die Oxydationsmethode über das Bijodat
1 cm^3 entspricht	0,00600 g J (= 6 mg J) 0,00785 g KJ	0,001000 g J (= 1 mg J) 0,001308 g KJ
$\frac{n}{211,55}$ Thiosulfat (1,1732 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ / Liter)		
1 cm^3 entspricht	0,000600 g J 0,000785 g KJ	0,000100 g J (= 100 γ J) 0,000131 g KJ

Literatur

[1]) *A. Stöckli*, Getrocknete Meeralgen als Futter- und Reklamenartikel. «St.Galler Bauer» vom 13. August 1949, Nr. 33, S. 877—881.

[2]) Die Handelsfuttermittel, von *Max Kling*, Stuttgart 1928, S. 22. Ferner: Utilisation des algues marines, par *Camille Sauvageau*, Paris 1920. Ausführliche Monographie von 394 Seiten der «Encyclopédie scientifique» mit Literaturverzeichnis.

[3]) Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene.
Bd. XIV 1923: Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur, S. 161—240;
Bd. XXIV 1933: Kropf und Trinkwasser in der Schweiz, S. 123—142.

[4]) Analytical Chemistry 21, S. 1003—1005 (August 1949), Mikrobestimmung von Jod in organischer Substanz (bis 0,1 γ mit rund 10 % Genauigkeit).

[5]) *Stettbacher*, Landwirtschaftliches Jahrbuch der Schweiz, 1924, S. 97—103.

[6]) *Methods of Analysis* of the Association of official agricultural Chemists, 6. Aufl. 1945, S. 418 (Methode *Elmslie-Caldwell*).

[7]) Lehrbuch der analytischen Chemie, II, S. 505 (1907).

[8]) Méthode adoptée par le Comité du Goémon pour le dosage de l'iode dans les cendres.

[9]) Methods of Analysis, 6. Auflage 1945:
S. 418 (27.57): Veraschung der organischen Substanz und Vorbereitung der Lösung zur Titration;
S. 417 (27.54): Titration mit n/200-Thiosulfat.

[10]) Journal of the Association of official agricultural Chemists, Februar 1949, S. 115, welche Beschreibung diejenige in den Methods of Analysis, 6. Aufl. 1945, S. 728 (39.202) ersetzt.

Damit ist auch der zweite, schwerbefrachtete wissenschaftliche Teil zu Ende. Eine fröhliche Schiffahrt mit willkommener Zwischenverpflegung führt durch die Basler Rheinhafenanlagen und schliesslich hinauf ins Restaurant «Waldhaus» am Rhein oberhalb Basels, wo wir uns beim Mittagessen zum «letzten Akt» zusammenfinden. Unser Präsident, Herr Prof. *Högl*, benützt diese Gelegenheit, allen Teilnehmern, insbesondere auch unsern ausländischen Gästen für ihr Interesse zu danken und allen eine frohe Heimkehr zu wünschen. Den Dank der ausländischen Gäste überbringt mit echt Wiener'schem Humor Prof. *Zaribnicky*.

Um ca. 15.00 Uhr nimmt uns das Schiff wieder auf zur Rückfahrt nach Basel; damit geht die 61. Jahresversammlung zu Ende, eine arbeits-, aber auch freudenreiche Tagung.

Der Aktuar: *Ed. Jaag*