

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 47 (1956)

Heft: 5

Rubrik: Bericht über die 68. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 31. August und 1. September 1956 in Rheinfelden = Compte-rendu de la 68e assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 31 août et 1er septembre 1956 à Rheinfelden

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 Schweizerischen 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. 17.— per Jahrgang (Ausland Fr. 22.—)

Preis einzelner Hefte Fr. 3.— (Ausland Fr. 4.—)

Suisse fr. 17.— par année (étranger fr. 22.—)

Prix des fascicules fr. 3 — (étranger fr. 4.—)

BAND – VOL. 47

1956

HEFT – FASC. 5

Bericht über die 68. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

am 31. August und 1. September 1956 in Rheinfelden

Compte-rendu de la 68^e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

les 31 août et 1^{er} septembre 1956 à Rheinfelden

Teilnehmer – Participants

A. Gäste — Invités

Regierungsrat A. Richner, Aarau

Chef des Departementes des Innern

Dr. med. A. Keller, Rheinfelden

Nationalrat A. Schirmer, Baden

Dr. med. A. Sauter, Bern

Direktor des Eidg. Gesundheitsamtes

Prof. Dr. A. Guyer, Zürich

Präsident der Schweiz. Chemischen Gesellschaft und

Delegierter der Gesellschaft für chemische Industrie

Prof. Dr. E. Cherbuliez, Genf
Präsident des Schweiz. Komitees für Chemie
Dr. Ch. Perriard, Sion
Präsident der Gesellschaft Schweiz. Lebensmittelinspektoren
A. Roniger, Rheinfelden, Brauerei Feldschlösschen
M. Clausen, Rheinfelden, Brauerei Salmenbräu
Prof. Dr. K. G. Bergner, Stuttgart
Prof. et M^{me} R. Casares, Madrid
Dr. K. E. Quentin, München
V. Sirnik, Ljubljana
M. et M^{me} M. Souverain, Paris
M^{lle} L. Paix, Bruxelles

B. Ehrenmitglieder — Membres d'honneur

Prof. Dr. M. Bornand, Lausanne
Prof. Dr. E. Crasemann, Zürich
Dr. Th. von Fellenberg, Bern
R. Jungkunz, Basel

C. 110 Einzel- und Kollektivmitglieder — 110 membres individuels et collectifs

35 Damen haben uns mit ihrer Teilnahme beehrt.

In der Bäderstadt Rheinfelden lag es nahe, der Tagung das Gebiet der Balneologie zugrunde zu legen. Die beiden Hauptreferate zu diesem Thema seien den Referenten, Herrn Dr. med. *A. Keller* und Herrn Prof. Dr. *O. Gübeli*, bestens verdankt. Unser Dank gebührt auch Herrn Prof. Dr. *H. Mohler* für seinen Vortrag über die Behandlung von Lebensmitteln mit ionisierenden Strahlen sowie allen weiteren Referenten. Unserem Kollegen, Herrn Dr. *C. Mosca*, danken wir herzlich für die ausgezeichnete Organisation der Tagung.

Insbesondere gilt unser Dank dem Regierungsrat des Kantons Aargau, der durch eine grosszügige Spende wesentlich zum Gelingen der Tagung beigetragen hat.

Am Freitagvormittag hatten die schon in Rheinfelden anwesenden Tagungsteilnehmer Gelegenheit, die Anlagen der Vitamin-Hefe AG und der Brauereien Feldschlösschen und Salmenbräu zu besichtigen. Für die Führung und den Frühschoppen sei der Direktion dieser Firmen und den Herren *A. Roniger* und *M. Clausen* bestens gedankt.

1. Sitzung – 1^{ère} séance

Freitag, den 31. August 1956, im Restaurant Salmen

14.20 Uhr eröffnet Herr Prof. Högl die Sitzung mit dem geschäftlichen Teil.

Jahresbericht 1955/1956

Das Protokoll der 67. Jahresversammlung wurde den Mitgliedern im Heft Nr. 6 der «Mitteilungen» zur Kenntnis gebracht. Da keine Bemerkungen dazu eingingen, ist dieses genehmigt und wird dem Aktuar, Herrn Dr. F. Achermann, bestens verdankt.

Mitgliederbewegung. Während des vergangenen Jahres wurden folgende Mitglieder neu aufgenommen:

- a) Einzelmitglieder: Dr. Baumgartner, Ernst, Basel
Dr. Baumgartner, Hans, Bern
Berner, Charles, Genève
Dr. Bulliard, Paul, Fribourg
Furrer, Otto, Uster
Geisendorf, André, Basel
Dr. Peter, Max, Vevey
Ruf, Fritz, Ludwigshafen-Oppau
Dr. Schenk, Peter, Thayngen
Schoch, Heinz, Wettingen
Dr. Sulser, Hans, Bern
- b) Kollektivmitglieder: FLUKA AG, Buchs
Institut für Haustierernährung, ETH, Zürich

Die neuen Mitglieder werden herzlich willkommen geheissen.

Seit der letzten Jahresversammlung sind uns 5 Mitglieder durch den Tod entrissen worden:

Am 4. September 1955, d.h. einen Tag nach Abschluss unserer Jahresversammlung in Montreux, verschied Herr Dr. *Guglielmo Ugezzi*, Vizedirektor der Eidg. Alkoholverwaltung, seit 1926 Mitglied unserer Gesellschaft. Wir verlieren mit ihm einen lebhaften, lieben Kollegen, der auch in sehr positiver Weise an unseren Bestrebungen wissenschaftlicher Art mitgewirkt hat.

Wenige Tage später, am 9. September 1955, wurde Herr Dr. *Joseph Hux*, alt Kantonschemiker des Kantons Zug, dahingerafft. Dr. *Hux* war Mitglied der Gesellschaft seit 1914 und damit Freimitglied. In den letzten Jahren war es still um ihn geworden. Die Älteren unter uns erinnern sich aber gerne an seine früher

recht lebhaft, freundliche Art. Stets gegen alle Unbill der Witterung wohl gerüstet, verfehlte er kaum eine unserer Versammlungen.

In den ersten Novembertagen 1955 wurde Herr Dr. *Guido Koestler*, alt Vorstand der Eidg. milchwirtschaftlichen Anstalt Liebefeld-Bern, von dieser Welt abberufen. Er war Mitglied unserer Gesellschaft seit 1918 und Freimitglied seit 1952. Ein stiller, der Forschung voll ergebener Mann, ein Grosser auf dem Gebiete der Milchuntersuchung und Erforschung der Milchprodukte, hat er sich mit über 200 Publikationen internationale Geltung verschafft.

Am 6. März 1956 verschied eine der markantesten Persönlichkeiten aus unserem Kreise, Herr Dr. *J. Pritzker*, ehemals Leiter des Laboratoriums des VSK in Basel. Er war Mitglied unserer Gesellschaft seit 1911 und Ehrenmitglied seit 1944, sowie Träger des Werderpreises, Ehrungen, die er dank seinem nie erlahmenden Arbeitseifer und seiner vielseitigen Kenntnis der Materie voll auf verdiente. Immer schien er der gleiche zu sein, voller Vitalität und Ideen, massgebend an der Gestaltung unseres Lebensmittelbuches beteiligt und fast unerschöpflich in seinen Publikationen. Ganz unerwartet traf uns daher die Nachricht von seinem Tode. An unseren Jahresversammlungen hinterlässt er eine grosse Lücke.

Dr. *A. Bakke*, Handelsrat an der Norwegischen Gesandtschaft in Bern, trat schon 1902, also vor 54 Jahren, unserer Gesellschaft bei und war damit Freimitglied. Bis in die dreissiger Jahre war er ein regelmässiger Besucher unserer Versammlungen, eine auffällige Erscheinung in schwarzem Rock und steifem Kragen, was ihn aber keineswegs hinderte, sehr humorvoll und kameradschaftlich zu sein. In späteren Jahren erschien er seltener, da ihn wohl seine diplomatischen Aufgaben anderweitig in Anspruch nahmen. Er verschied am 7. März dieses Jahres.

Die Anwesenden ehren das Andenken der Verstorbenen durch Erheben von ihren Sitzen. Der Präsident drückt gleichzeitig der Gemeinde Rheinfelden und den Angehörigen der Opfer des Pontonunglückes unsere Teilnahme aus.

Der Mitgliederbestand stellt sich damit auf:

	1956	1955
Ehrenmitglieder	8	8
Einzelmitglieder	258	257
Kollektivmitglieder	112	111
	<hr/> 378	<hr/> 376

Über die Arbeit der Gesellschaft wird unter den folgenden Traktanden berichtet.

Nekrologe

Dr. Guglielmo Vegezzi

(1890 — 1955)

Il 3 settembre 1955 la morte ha colpito il dottor chimico *Guglielmo Vegezzi*, Vice-direttore tecnico della regia federale degli alcool nonché uno dei nostri migliori membri. E' nostro dovere di rievocare in grandi linee questa nobile figura di scienziato e di patriota.

Nato a Lugano da distinta e vecchia famiglia ticinese nel 1890, il dottor *Vegezzi* dopo aver frequentato il ginnasio nella sua città natale, studiò chimica alle Università di Zurigo e di Friburgo, presentando la sua tesi in quest'ultima università. A 26 anni entrò nella regia federale degli alcool dove svolse durante ben 4 decenni una grande attività. Studioso e buon conoscitore dei problemi economici, mantenne costantemente contatto con i dirigenti dell'industria indigena ed estera. Dimostrò sempre un grande amore per la scienza che aveva scelto; lo testimoniano principalmente i trattati elaborati, dopo lunghi e interessanti studi, sul problema della distillazione e delle bevande alcoliche.

Malgrado il grande lavoro che la sua carica gli incombeva, il dottor *Vegezzi* si occupò anche dei problemi della difesa nazionale. Durante il servizio attivo egli fu Colonnello comandante della brigata ticinese di frontiera.

Grazie al suo carattere gioviale e semplice era apprezzato e amato da chiunque avesse la fortuna di avvicinarlo.

Per la prima volta quest'anno ci siamo riuniti senza il dottor *Vegezzi*. La sua assenza fu notata da tutti. Egli resterà perennemente presente nella nostra memoria.

A. Corecco, Berna

Dr. Josef Hux

(1883 — 1955)

Am 9. September 1955 starb in Zug ein Mann, der es wohl verdient, dass seiner gedacht wird. Es ist dies Kantonschemiker Dr. *Josef Hux*. Er stand im 73. Lebensjahr. Dr. *Hux* war in Frauenfeld geboren, besuchte dort die Primarschule und die unteren Klassen der Gymnasialabteilung der thurgauischen Kantonsschule und die oberen Klassen des Gymnasiums an der Klosterschule in Einsiedeln. Nach der Matura im Jahre 1904 wandte sich Dr. *Hux* dem Fachstudium zu. Die Universitätsstudien, hauptsächlich in Chemie, führten ihn nach Freiburg, wo er sich im Jahre 1911 das Doktorat holte, nachdem er bereits seit dem Jahre 1911 als Assistent und Lebensmittelinspektor in Schwyz und Brunnen an der Urschweizerischen Lebensmitteluntersuchungsanstalt tätig gewesen war. Weitere Spezialausbildung erwarb er sich während der Praxis an der ETH in Zürich. Im Mai 1917 legte er die Prüfung als eidg. dipl. Lebensmittelchemiker ab und wurde noch im gleichen Jahre als Kantonschemiker und kantonaler Lebensmittelinspektor, als Nachfolger von Prof. *Bieler*, nach Zug gewählt.

Er übte das oft keineswegs leichte Amt eines Kantonschemikers während 32 Jahren bis Ende 1949 mit grosser Umsicht und Pflichttreue aus. Daneben war er noch Mitglied der Städtischen Gesundheitskommission und Experte der Wirtschaftsprüfung im Kanton Zug. In der Freizeit widmete sich der Verstorbene als geschätzter Sänger und grosser Musikfreund mit Freude dem Cäcilienverein und dem Kirchenchor. Noch am Sonntag vor seinem Tode sang er in der Kirche die Partie im Graduale. Eine Treue bis in den Tod. Gott lohne sie ihm.

Ch. Fässler, Zug

Dr. Jakob Pritzker

(1876 — 1956)

Am 6. März 1956 verstarb in Pully-Lausanne nach kurzer Krankheit im Alter von 80 Jahren Dr. *Jakob Pritzker*. Mit dem Verstorbenen ist nicht nur ein lebenswürdiger und gütiger Mensch, sondern auch ein markanter Vertreter der schweizerischen Lebensmittelchemie dahingegangen.

J. Pritzker studierte an den Universitäten von Zürich und Bern, woselbst er unter Prof. *von Kostanecky* promovierte. Dann sehen wir den jungen Chemiker an der agrikultur-chemischen Abteilung der landwirtschaftlichen Versuchs- und Untersuchungsanstalten Liebefeld-Bern seine ersten praktischen Erfahrungen sammeln. Später übersiedelte er nach Frauenfeld, wo er als Assistent am kantonalen Laboratorium seine eigentliche Laufbahn begann. Schon in Frauenfeld zeigte sich *Pritzkers* grosses Interesse für soziale Belange und seine überragende Fähigkeit, wissenschaftliche Probleme volkstümlich zu gestalten. Aus dieser Zeit stammen seine beiden bekannten Büchlein über das Rauchen und über hygienische Milch. Im Jahre 1918 übernahm er die Leitung des chemischen Laboratoriums des VSK in Basel. Mit grosser Freude und nie erlahmendem Eifer widmete er sich hier den mannigfachen Aufgaben, welche ihm von seiten der Genossenschaft als auch durch seine Stellung als Laborchef gestellt waren. Über diese Arbeitsgebiete hinaus hat sich Dr. *Pritzker* verdient gemacht durch zahlreiche Abhandlungen und wissenschaftliche Arbeiten, welche sowohl lebensmittelchemische als auch chemisch-technische Probleme betrafen. Seine allgemeine Warenkunde, die in kurzer Zeit eine vierte Auflage notwendig machte, und die auch in französischer Sprache erschienen ist, wurde ein allgemein anerkanntes Lehrmittel im In- und Ausland. Als sehr geschätzter, populärer Redner hat Dr. *Pritzker* seine Ansichten über Ernährungsfragen und warenkundliche Aufklärungen in weite Volkskreise getragen. So war es nicht verwunderlich, dass er mehreren Kommissionen angehörte, welche die Neubearbeitung des Schweizerischen Lebensmittelbuches zu besorgen hatten. Zahlreich waren die Ehrungen, welche die Verdienste des Verstorbenen würdigten. Er war Ehrenmitglied der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, und im Jahre 1944 wurde ihm der *Werder*-Preis verliehen. Als Dr. *Pritzker* Ende Juni 1947 von seinem Posten als Vorsteher des chemischen Laboratoriums VSK im

vorgerückten Alter von 72 Jahren zurücktrat und auf ein reiches Lebenswerk zurückblicken konnte, fand er sich nicht damit ab, jetzt auszuruhen. Er überarbeitete seine Warenkunde, veröffentlichte weitere Studien aus dem Gebiete des Kaffees, und auch als geschätzter Experte wurde er von Behörden gerne gezogen. Manche Aufgaben hatte er sich noch vorgenommen, doch hat ihm Gevatter Tod die Feder aus der Hand genommen.

R. Jungkunz, Basel

Dr. Arnold Bakke

(1872 — 1956)

M. *Arnold Bakke* est né à Hamar (Norvège) le 17 février 1872. Il a fait son baccalauréat au Gymnase de Hamar, puis a étudié aux Universités d'Oslo, de Copenhague, de Kiel et à la «Technische Hochschule» de Munich. Il fut assistant du Prof. *Weigmann* à la «Milchwirtschaftliche Versuchsstation» à Kiel (1896 à 1897). Il a obtenu son Doct. phil. à l'Université de Kiel en 1897.

Le Dr. *Bakke* est entré au service de la Société Nestlé le 1^{er} janvier 1898, en tant que chimiste. Il fut le premier chimiste de cette Société, et, comme tel, a contribué très activement à la création des laboratoires de contrôle, chimique, bactériologique et biologique, et des laboratoires de recherches. Il a signé de nombreuses publications scientifiques, notamment se rapportant au problème des vitamines et de la standardisation du lait.

Le 1^{er} août 1932, le Dr. *Bakke* a pris sa retraite et dès lors, fut d'abord Attaché commercial auprès de la Légation de Norvège en Suisse, et jusqu'à son décès, le 7 mars 1956, Attaché culturel auprès de la même Légation.

Chr. Zbinden, Vevey

Dr. Guido Koestler

(1876 — 1955)

Dr. *Koestler* hat sich schon von der Hochschule weg der Milchwissenschaft zugewandt. Nach Erwerbung des Diploms als Landwirtschaftslehrer molkerei-technischer Richtung übernahm er die Stelle eines Hauptlehrers für Chemie und verwandte Fächer und des Leiters des Laboratoriums an der bernischen Molkereischule Rütli. Nicht nur eine grosse Lehrbegabung, die seine Schüler für den Unterricht begeisterte, sondern auch eine damals schon offenkundige Neigung für die Forschung waren Merkmale seiner Persönlichkeit.

Neben seiner Lehrtätigkeit fand er noch Zeit zur wissenschaftlichen Weiterbildung und zur Absolvierung des Doktorexamens an der Universität.

Am 1. April 1918 leistete er einer Berufung als Adjunkt der chemischen Abteilung der Milchwirtschaftlichen Versuchsanstalt gerne Folge.

An dieser Stelle befand er sich in seinem angeborenen Element, indem er ein reiches Gebiet für seine wissenschaftliche Tätigkeit vorfand.

Im Jahre 1937 wurde er in Würdigung seiner fachlichen Leistungen und seiner menschlichen Qualitäten zum Vorstand der Anstalt gewählt, womit sich zu seiner wissenschaftlichen Arbeit noch umfangreiche administrative Aufgaben gesellten.

Die Forschungsarbeiten von Dr. *Koestler* erstrecken sich über das ganze Fachgebiet der Milchwirtschaft. Weit über zweihundert Publikationen legen Zeugnis ab von einer aussergewöhnlichen Arbeitsintensität.

Aus der grossen Zahl seiner Arbeiten wollen wir heute der grundlegenden, sowohl in der Schweiz wie im Auslande stark beachteten Forschungen gedenken, die er auf dem Gebiete der Einwirkungen auf die chemische Zusammensetzung der Milch, des Nachweises von sekretionsgestörter Milch durch die Bestimmung der nach ihm benannten Katalase- und Chlorzuckerzahl, der Milchbildung und der damit verbundenen Sekretionsanomalien, des Auftretens von fütterungsbedingten Geruchstoffen in der Milch, der Labgerinnung, der Eigenschaften der Ziegenmilch, sowie im Rahmen seiner zahlreichen chemischen und physikalischen Studien über den Käse ausgeführt hat.

Ferner haben seine Untersuchungen auf dem Gebiete der Buttereie viel Beachtung gefunden, die auch die Grundlage für seine Mitarbeit am «Leitfaden der Butterfabrikation» bildeten.

Die enge Verbundenheit des Forschers mit der milchwirtschaftlichen Praxis liess ihn stets mit sicherem Gefühl erkennen, wo die besonders aktuellen Probleme lagen und welche Fragen einer sorgfältigen wissenschaftlichen Bearbeitung bedurften.

Durch die Initiative der von ihm geleiteten Spezialkommission für technische Milchverarbeitung der Schweizerischen Milchkommission kam es zur Gründung von Versuchskäsereien, in denen wertvolle Untersuchungen zur Förderung der Käsequalitäten vorgenommen werden konnten.

So bildet zum Beispiel Dr. *Koestlers* Bericht über den während fünf Jahren in der Versuchskäserei Uettiligen unter seiner wissenschaftlichen Leitung durchgeführten Grossversuch noch heute eine Fundgrube interessanter und praktisch wertvoller Erkenntnisse.

Studienreisen nach Deutschland, Norwegen, Schweden, Dänemark, in die Vereinigten Staaten und Kanada boten ihm auch Gelegenheit, seine Fachkenntnisse zu erweitern und zu vertiefen, sowie dauernde Bindungen mit ausländischen Fachkollegen und milchwirtschaftlichen Versuchs- und Forschungsanstalten zu schaffen.

Nach seiner Pensionierung infolge Erreichung der Altersgrenze hat Dr. *Koestler* zunächst noch einige Arbeiten auf dem Gebiete des Eiweissabbaues und der Strukturveränderungen im Käseteig, auch in methodischer Hinsicht, weitergeführt. Ein Spezialauftrag der Holzverzuckerungs-AG in Ems führte ihn anschliessend auf das Gebiet der Mikrobiologie und Biochemie. Diese Arbeiten

beschäftigten ihn bis in die allerletzten Tage, hat er doch noch in den letzten zwei Monaten seinen Arbeitsplatz zeitweise wieder in die Anstalt Liebefeld verlegt.

Die im Auslande viel beachtete Forschungstätigkeit Dr. *Koestlers* brachte ihm auch ehrenvolle Aufgaben von Seiten des Internationalen Milchwirtschaftsverbandes. So wirkte er seinerzeit als technischer Experte in der Internationalen Käsekommission, und in der Nachkriegszeit wurde ihm das Präsidium der Internationalen Kommission für die Vereinheitlichung der Analysenmethoden übertragen, eine sehr anspruchsvolle Aufgabe, der er sich bis zum Jahre 1949 mit ganz besonderer Hingabe gewidmet hat.

Ich hatte als Nachfolger von Dr. *Koestler* an der Eidg. Milchwirtschaftlichen Versuchsanstalt erst nach seiner Pensionierung Gelegenheit, mit ihm in engem persönlichen Kontakt zu treten. Ich weiss aber auch aus den Äusserungen seiner langjährigen Mitarbeiter an der Anstalt, welche Achtung seiner ungewöhnlichen Arbeitsleistung, seiner vollen Hingabe an die ihm übertragenen Aufgaben und seinen umfassenden Fachkenntnissen entgegengebracht wurde.

Die Pflichten des Vorstandes einer Versuchsanstalt und seine exponierte Stellung in der Fachwelt bringen es mit sich, dass gelegentlich auch Kritik und persönliche Divergenzen auftreten. Diese sind auch dem Verstorbenen nicht immer erspart geblieben. Die korrekte und pflichtbewusste Erfüllung seines Amtes hat aber Dr. *Koestler* stets vorbehaltlose Anerkennung verschafft. Er ist unbeirrt den Weg gegangen, den er nach bestem Wissen und Können als richtig erachtete.

Der tief empfundene Dank und die Anerkennung aller derjenigen, die seine so erfolgreiche Lebensarbeit verfolgen und nutzen konnten, werden deshalb unserem lieben Dr. *Koestler* sicher sein.

Auszug aus der Trauerrede des Prof. P. Kästli, Bern, publiziert in der «Schweiz. Milchzeitung» Nr. 88 vom 4. November 1955

Kassabericht und Bericht der Rechnungsrevisoren

Im Jahr 1955 betrugen die Einnahmen Fr. 6495.20, die Ausgaben Fr. 8019.90, so dass die Rechnung mit einem Ausgabenüberschuss von Fr. 1524.70 abschliesst. Dabei ist zu berücksichtigen, dass dieser Passiv-Saldo nur ein scheinbarer ist, indem für Fr. 2000.— Wertpapiere erworben wurden, welche sich auf das Gesellschaftsvermögen vermehrend auswirken. Dieses betrug am 31. Dezember 1955 Fr. 17 524.97.

Nach Anhören des Berichtes der Revisoren Dr. *Hadorn* und Dr. *Müller* wird die Rechnung von der Versammlung genehmigt und dem Kassier, Dr. *L. Gisiger*, unter Verdankung der ausgezeichneten Rechnungsführung, Decharge erteilt.

Kommissionsberichte

Comité Suisse de la Chimie. Rapporteur: Dr. F. F. Achermann.

Depuis notre dernière assemblée, le Comité Suisse de la Chimie a tenu deux séances, soit le 5 novembre 1955 à Berne et le 23 juin 1956 également à Berne.

Le Congrès international de Chimie organique, tenu à Zurich du 21 au 27 juillet 1955, a non seulement été une réussite du point de vue scientifique, mais également du point de vue financier, car un solde actif de frs. 10 000.— environ a pu être mis à la disposition du Comité Suisse de la Chimie.

A l'Union internationale de Chimie pure et appliquée, M. le Dr. R. Morf, de la Sandoz S.A., a été nommé secrétaire général à une majorité écrasante, en remplacement du Prof. Delaby.

Au Conseil international des Unions scientifiques, qui a eu lieu à Oslo, fut admise comme membre, l'Union internationale de Biochimie, dont M. le Prof. Cherbuliez a été désigné comme membre du Comité. A Oslo fut également décidée la création d'une Commission internationale mixte des applications de l'énergie atomique.

Du 7 au 10 mai 1956 a eu lieu à Londres, la «Perkin Centenary Celebration» et notre Comité y a été représenté par M. le Dr. A. Brunner, Directeur-adjoint de la Ciba.

La Commission des tables données numériques, présidée par M. le Prof. Haenny, Lausanne, a toujours bénéficié de subventions importantes de la part de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée, mais faute d'aide financière suffisante, elle a de la peine à poursuivre son activité. Le président de l'Union a par conséquent adressé aux comités nationaux une circulaire posant la question de savoir si cette Commission doit poursuivre son activité avec l'appui de l'UICPA.

Arrivé au terme de son mandat, M. le Prof. Stoll quitte le Comité Suisse de la Chimie et sa présidence pour assumer celle de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée. Que M. le Prof. Stoll veuille bien accepter les remerciements les plus vifs de la Société Suisse de Chimie analytique et appliquée pour le dévouement qu'il n'a cessé d'apporter au Comité Suisse de la Chimie, ainsi que les félicitations les plus chaleureuses pour sa nomination à la présidence de l'Union internationale.

M. le Prof. P. E. Wenger, Genève, délégué de notre Société depuis de nombreuses années au Comité Suisse de la Chimie a donné sa démission en raison de la surcharge de travail qui lui incombe en tant que Recteur de l'Université de Genève. M. Wenger assumera encore les fonctions de délégué du Conseil Fédéral au Congrès international de Chimie analytique à Lisbonne du 9 au 14 septembre 1956.

Afin de sauvegarder une certaine continuité de notre délégation au sein du Comité Suisse de la Chimie, notre Comité a décidé dans sa séance du 4 mai 1956,

de vous proposer, comme membres, M. le Prof. Högl et Dr. Achermann, le président de chaque société participant ex officio aux séances du Comité Suisse de la Chimie.

Les délégués des sociétés sœurs ont été désignés en la personne de MM. les Prof. Cherbuliez et A. Guyer pour la Société Suisse de Chimie et MM. U. Sieber et Dr. R. C. Vetter, pour la Société Suisse des industries chimiques.

Le Comité Suisse de la Chimie s'est constitué comme suit:

Président:	M. le Prof. Cherbuliez, Genève
Vice-Président:	M. le Dr. Vetter, Bâle
Secrétaire:	M. le Dr. Achermann, Neuchâtel
Membres:	M. le Prof. Guyer, Zurich
	M. le Prof. Högl, Berne
	M. le Dr. Sieber, Attisholz

Commission Suisse du Lait. Rapporteur: Dr. P. Balavoine.

Parmi les tâches très diverses que la Commission Suisse du Lait a assumées cette année, mentionnons celles qui intéressent plus particulièrement notre Société:

Notre attention a été attirée sur les nouvelles *boissons lactées*. On fut d'avis que le terme de lait ne devait pas être employé, conformément à l'art. 39 de l'Ordonnance fédérale réglant le commerce des denrées alimentaires, et qu'elles ne pourraient être mises dans le commerce que sous des noms de fantaisie. Leur composition sera encore l'objet de délibérations.

Le problème de l'addition du *fluor* à telle ou telle boisson est encore latent; notre Commission est d'avis qu'en principe le lait ne doit pas être utilisé à cette fin.

Un accord est intervenu sur le problème du *beurre de table* qui dorénavant ne sera fabriqué qu'avec de la crème pasteurisée.

La Commission Suisse du Lait a étudié et approuvé la proposition de la Fédération internationale de laiterie visant à interdire en principe l'adjonction de beurre à la margarine, ou du moins que le texte n'induisse pas en erreur le consommateur.

Un cours a été organisé sur les méthodes de recherche des infections de Bang et des troubles dans le lait. Une feuille volante est prête à être imprimée.

La brochure «*Melkbüchlein*» va être rééditée après avoir été revue selon l'état actuel de la science, d'abord en allemand, puis en français. Il en sera de même d'une brochure sur les produits de nettoyage et de désinfection en industrie laitière.

Au titre des *relations internationales*, signalons le XIVe Congrès international laitier, Rome 1956, où onze rapports de Suisse seront présentés; la mise en application de la Convention internationale du fromage, dite de Stresa; les

séances préparatoires de la Fédération internationale de laiterie (F.I.L.) aux nombreuses sous-commissions qui chacune étudie et résoud des problèmes qui sont les mêmes que sur notre plan national, et où nous comptons des représentants suisses: normes de qualité des laits en poudre, huile de beurre, dosage de la graisse de lait selon *Schmid-Bondzinski*, etc. Un problème difficile, mais posé actuellement devant tous les Comités nationaux de la F.I.L. est une recommandation internationale sur l'usage des dénominations du lait et des produits laitiers pour lutter contre les appellations de nature à tromper l'acheteur.

Schweizerische Tabakkommission. Berichterstatter: Dr. M. Staub.

Die Kommission beklagt den Hinschied ihres Mitgliedes Dr. J. Pritzker. An dessen Stelle wurde Kantonschemiker Dr. C. Mosca in Aarau gewählt. Im Mai 1955 wurden an der Verbandssitzung der Kantons- und Stadtchemiker die künstliche Färbung und Puderung der Zigarren zur Diskussion gestellt. Diese Frage wurde zunächst vom Sprechenden mit dem Verband schweizerischer Zigarrenfabrikanten besprochen. Kurz darauf erfolgte eine Eingabe der schweizerischen Tabak verarbeitenden Industrie an die Eidg. Oberzolldirektion wegen Zulassung von homogenisiertem Tabak als Umblatt. Die Behandlung dieser Eingabe erfolgte in 3 Sitzungen unserer Kommission, z.T. gemeinsam mit dem Eidg. Gesundheitsamt, der Eidg. Oberzolldirektion und Vertretern der Tabakindustrie, wobei auch die Färbung besprochen wurde.

Als Ergebnis dieser Besprechungen wurde gemeinsam mit dem Eidg. Gesundheitsamt ein Kreisschreiben an die Interessenten aufgesetzt, worin in vorläufiger Ergänzung von Art. 420 der eidg. Lebensmittelverordnung die Bedingungen für die Zulassung von homogenisiertem Tabak, sowie der Färbung und Puderung von Tabakwaren aufgestellt wurden.

Kommission für Seifen und Waschmittel

Das Büchlein «Seifen und Waschmittel» hat sehr gute Aufnahme gefunden. Die Frage der Übersetzung ins Französische wird gegenwärtig geprüft.

Kommission für die Untersuchung der Heilwässer

An Stelle des Berichtes tritt der Vortrag von Prof. Dr. O. Gübeli.

Lebensmittelbuchkommission

Herr Prof. Högl gibt bekannt, dass 20 Unterkommissionen an der Arbeit sind. Der erste Band ist soweit fortgeschritten, dass 5 Kapitel im Probedruck vorliegen. Der zweite Band mit den speziellen Methoden kann erst fertiggestellt werden, wenn der allgemeine Teil vorliegt.

Wahlen

Die dreijährige Amtsperiode ist abgelaufen, und Präsident und Vorstand sind neu zu wählen.

Der Präsident, Prof. Högl, hat endgültig seine Demission eingereicht. Der Vorstand hat in Berücksichtigung der beruflichen Überlastung unseres Präsidenten und seiner achtjährigen ausgezeichneten Führung unserer Gesellschaft dem Rücktritt zugestimmt. Er schlägt als Nachfolger Dr. E. Jaag vor, der mit Akklamation gewählt wird. Der neue Präsident erklärt die Annahme der Wahl und verspricht, sein Möglichstes zu tun, um die grosse Aufgabe zur Zufriedenheit der Mitglieder zu erfüllen. Er würdigt die Leistungen von Herrn Prof. Högl als Präsident unserer Gesellschaft und spricht diesem den wohlverdienten Dank hierfür aus.

Die übrigen Vorstandsmitglieder stellen sich im Interesse der Kontinuität für eine Wiederwahl zur Verfügung. Demissionen werden nächstes Jahr erfolgen. Der Vorstand wird von der Versammlung bestätigt.

Festsetzung des nächstjährigen Tagungsortes

Kollege Dr. Adam schlägt als nächsten Tagungsort Luzern vor. Wegen der Festwochen sollte die Tagung erst Mitte September stattfinden. Der Vorschlag wird mit Akklamation angenommen.

Verschiedenes

Der Präsident, Prof. Högl, gibt der Versammlung bekannt, dass der Vorstand beschlossen hat,

zur Ernennung zu Ehrenmitgliedern vorzuschlagen:

Herrn Prof. Dr. E. Crasemann

für seine grundlegenden Arbeiten betreffend die Gewinnung und Verwertung von Futtermitteln und die damit der Land- und Volkswirtschaft in der Schweiz erwiesenen Dienste.

Herrn Prof. Dr. A. Stoll

für seine hervorragenden Arbeiten als Forscher auf dem Gebiete der Mutterkorn-Alkaloide und anderer Naturstoffe sowie für die Förderung der reinen und angewandten Chemie im allgemeinen.

Beide Vorschläge werden von der Versammlung mit grossem Beifall angenommen. Prof. Crasemann dankt mit herzlichen Worten für die Ehrung. Prof. Stoll musste leider wegen Erkrankung der Versammlung fernbleiben.

1. Vortrag: Dr. med. A. Keller, Rheinfelden:

Mineralwasseranalyse und Balneologie

Vor zwanzig Jahren wurde durch den Schweiz. Verein analytischer Chemiker, das Eidg. Gesundheitsamt und die Schweiz. Gesellschaft für Balneologie und Klimatologie das Buch herausgegeben: «Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz». Es enthält die nach den Grundsätzen der International Society of Medical Hydrology umgerechneten und dargestellten Analysen der meisten damals im Gebrauch stehenden Heilwässer der Schweiz, nämlich diejenigen von 123 Quellen an 76 Kurorten, dazu 9 Analysen von nicht verwendeten Mineralwässern, worunter der damals verschütteten, seit 1955 wieder erbohrten Therme von Zurzach. Der Vorgänger dieses Buches, das 1910 und in den folgenden Jahren mehrmals aufgelegte «Schweiz. Bäderbuch», nannte 109 Kurorte mit 188 Quellen. Meyer-Ahrens, «Heilquellen der Schweiz» 2. Auflage 1876, beschrieb 431 Kurorte mit Heilwässern. Dem Verband schweizerischer Badekurorte sind heute 21 Badeorte mit 31 Heilquellen angeschlossen, darunter zwei, die bei Meyer-Ahrens als nur ganz unbedeutende angeführt waren, wogegen mehrere dort als wichtig beschriebene seither ausser Gebrauch gekommen sind.

Durch die Mineralwasseranalyse werden diejenigen Wässer ausgesondert und eingeteilt, die sich vom gewöhnlichen Wasser «nach Art und Menge der darin enthaltenen mineralischen Bestandteile oder Gase oder nach seiner Temperatur oder Radioaktivität» unterscheiden. Durch Konvention zwischen den am Badekurortwesen interessierten Kreisen wurden, zuerst 1911 in Deutschland zu diesem Zwecke Grenzwerte aufgestellt («Nauheimer Beschlüsse»). Einzig in der Schweiz haben Begriffsbestimmung und Grenzwerte auch Gesetzeskraft, und zwar durch die *Verordnung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen* vom 26. 5. 1936 und den Bundesratsbeschluss betreffend die Abänderung dieser Verordnung vom 16. 8. 1950. In diesen Verordnungen lehnt sich die schweizerische Gesetzgebung an die in Deutschland aufgestellten Normen an, hat sie jedoch gemäss den eigenen Gegebenheiten abgeändert, namentlich dahingehend, dass in der Schweiz ein Wasser, das den in der Verordnung genannten Anforderungen genügt, entsprechend bezeichnet werden *muss*, während dort nur das Recht zu entsprechender Bezeichnung gewährt wird.

Ausser diesen derart und etwas willkürlich als *Mineralwässer* definierten Wässern, von denen man a priori annimmt, dass ihnen Heilkräfte innewohnen, gibt es jedoch noch solche, die die Grenzwerte nicht erreichen, sich jedoch teilweise althergebrachter Heilwirkungen rühmen können. Nach der eidgenössischen Gesetzgebung kann darum auch ein Wasser als *Heilwasser* bezeichnet werden, das den in der Verordnung genannten Anforderungen nicht genügt, sofern es

«nach seiner durch ein anerkanntes wissenschaftliches Institut festgestellten physiologischen Wirkung deutlich vom gewöhnlichen Trinkwasser verschieden» ist (Art. 263). oder «wenn der Gehalt an mineralischen Bestandteilen zwar keiner der vorstehenden Anforderungen entspricht, vom Wasser jedoch eine besondere physiologische Wirkung einwandfrei nachgewiesen ist» (Art. 264 lit. r).

Die in den letzten Jahren durchgeführte Neuanalyse schweizerischer Mineralquellen, die einen sehr hohen Grad von Genauigkeit erreicht hat und als wissenschaftliche Leistung grösste Beachtung verdient, hat zwar die Zuverlässigkeit der Analysenzahlen um 1—2 Stellen nach dem Komma weitergetrieben, jedoch keine neuen Tatsachen für die Erklärung der Heilwirkungen der Mineralwässer beigebracht. So kann sie noch keine Auskunft darüber geben, ob juveniles Wasser andere Eigenschaften hat als vadoses, wenngleich es neuestens durch Tritiumbestimmungen möglich sein kann, die beiden Arten zu unterscheiden. Ebenso bleibt die Frage noch offen, ob ein physikalisch-chemisch fassbarer Unterschied besteht zwischen geothermisch und künstlich erwärmtem Wasser, obwohl man annimmt, dass «jungfräuliches» Wasser aus Thermen andere Heilwirkungen ausüben soll als künstlich erwärmtes und es in klinischen Versuchen nachgewiesen oder doch wahrscheinlich gemacht worden ist (Wildbad). Vor einigen Jahren wurde der sog. «Fervoreffekt» beschrieben, gemäss welchem ein Wasser, das über den Siedepunkt erhitzt war, nach Abkühlung besondere biologische Wirkungen aufweisen soll, und eine andere Hypothese schreibt den in den Thermen lebenden Mikroorganismen eine Rolle bei der Wirksamkeit dieser Wässer zu. Es ist hier daran zu erinnern, dass tatsächlich der Schwefelwasserstoff unserer Schwefelwässer das Produkt der reduzierenden Tätigkeit von Schwefelbakterien ist, dass sich die eigentlichen Peloiden von rein mineralischen Schlammern durch die Anwesenheit von Bakterien und Algen unterscheiden, denen sie ihre spezifische Heilwirkung verdanken (Fango, Limane, Barégine, Sapropelle, Gyttya usw.), und dass Moorbäder vorwiegend durch organische Bestandteile, unter anderem auch östrogene Substanzen, besondere Wirkungen entfalten sollen. All dies zeigt, dass die Analyse zwar ein sehr wichtiges Element für die Abgrenzung und Einteilung von Mineralwässern ist, dass sie jedoch heute noch nicht genügt, um die Geheimnisse der Heilwässer ganz zu enträtseln.

Für die *Balneologie* bildet die Mineralwasseranalyse die Grundlage jeder wissenschaftlichen Arbeit, denn sie gestattet, die verschiedenen Wässer zu vergleichen, ihre Heilwirkungen bis zu einem gewissen Grade abzuleiten, Heilanzeigen aufzustellen und sie zu begründen. Die möglichst genaue Kenntnis der Zusammensetzung der Heilwässer ist darum sowohl für Bäderwissenschaft wie Bäderwirtschaft von grösster Bedeutung, und die Neuanalyse sichert der Schweiz einen beachtlichen Vorsprung auf diesem Gebiete.

Das Ergebnis der Analyse ergibt jedoch in den seltensten Fällen für sich allein und direkt die Erklärung für die Heilkraft eines Wassers, gibt es doch altberühmte und bedeutende Heilbäder, deren Wasser nur sehr geringe Mineralisation und unbedeutende Thermalität und Radioaktivität aufweisen (z. B.

Bagnoles de l'Orne 0,07 g, 26°; Buxton 0,1—0,3 g, 17—21°; Aix-en-Provence 0,22 g, 21° usw.). Von fast allen Mineralbestandteilen wie auch für die Radioaktivität in den relativ niedrigen Intensitäten, wie sie in den Mineralwässern vorkommt, ist der Wirkungsmechanismus noch ungeklärt, und so muss man für die Erklärung der seit Jahrtausenden bekannten und unbestrittenen Heilwirkungen von Badekuren komplexe, indirekte Wirkungsweise annehmen. Zahlreiche Untersuchungen haben positive Teilerklärungen und Stützen für verschiedenste Hypothesen erbracht, und doch muss man zugeben, dass auch auf diesem Gebiete noch viele Fragen offen sind. In neuester Zeit wurde darum auch die Methodik der radioaktiven Tracer-Elemente herangezogen, um die immer wieder postulierte, jedoch nie nachgewiesene Aufnahme von Mineralbestandteilen aus dem Badewasser festzustellen. Schon bisher wurde sie für gasförmige und lipidlösliche Substanzen anerkannt (SH_2 , CO_2 , Radon usw.), für wasserlösliche Mineralbestandteile jedoch abgelehnt. In der Tat gelang es nun verschiedenen Autoren, den Durchtritt von in Wasser gelösten, markierten Ionen nachzuweisen (Jod, Jodid, HCO_3 , Phosphat, Ca, Na und insbesondere auch SO_4). Doch sind die mit dieser äusserst empfindlichen Methode nachgewiesenen Mengen so klein, dass sie sich einer einigermaßen verlässlichen quantitativen Bestimmung vorläufig entzogen haben. Die Untersuchungen bestätigen vielmehr die bisherige Lehrmeinung, dass die Haut für Wasser und die meisten darin enthaltenen Ionen undurchlässig ist, wenngleich offenbar geworden ist, dass die Natur auch hier nicht mit hundertprozentigem Wirkungsgrad arbeitet. Für die Erklärung der Bäderwirkungen können wir jedoch kein Argument, sondern, selbst wenn die permeierenden Mengen grösser wären, nur neue Fragestellungen erkennen.

Auch für die *Balneotherapie*, die Mutter der Balneologie, bildet die Mineralwasseranalyse die wissenschaftliche Grundlage. Der Balneotherapeut, der Badearzt, sieht jedoch, dass sie nur einen Faktor unter zahlreichen anderen darstellt, ganz besonders in der Balneotherapie im engeren Sinne, wo das Heilwasser nur in die Haut eindringt, ohne sie zu durchdringen.

Einerseits spielen neben der Zusammensetzung des Wassers sehr viele andere Faktoren eine oft entscheidende Rolle, wie in erster Linie die Methodik der Anwendung des Wassers, aber auch Klima, Witterung, Umweltfaktoren aller Art und ganz besonders die Reaktionslage, -bereitschaft und -art des Patienten und seine Krankheit. Andererseits sieht er, wie gänzlich verschiedene Heilbäder bei den gleichen Leiden gerühmt und empfohlen werden und ihre Indikationenlisten sich weitgehend überschneiden. Das ist balneologisch und allgemeinmedizinisch durchaus begründet: die Balneotherapie will im Organismus unspezifische Heilreaktionen auslösen, wie die physikalische Therapie, zu der sie ja auch gehört, und das kann auf mannigfache Weise und durch ganz verschiedene Heilwässer geschehen.

Es ist die Aufgabe des Kurarztes, die Eigenschaften «seiner» Kurmittel und ihre Anwendungsweise so genau zu kennen und einzusetzen, dass er die Kur mit möglichst grosser Aussicht auf Erfolg durchführen kann. Dabei weiss er aller-

dings, wie zahlreiche die Faktoren sind, die das Gelingen einer Kur beeinflussen und wie oft sie seinem Einfluss entzogen sind. Die Mineralwasseranalyse ist dabei der einzige «ruhende Pol in der Erscheinungen Flucht» — wenigstens beim Austritt der Quelle aus der schützenden Erde . . .

Auch heute noch kann die Balneotherapie nicht ohne den so viel berufenen «Brunnengeist» auskommen. Nur muss er etwas anders aufgefasst werden, als man sich ihn meist vorstellt: Es ist nicht ein geheimnisvoller Geist, der in der Quelle haust, sondern der Geist, mit dem das Heilwasser zur Anwendung gelangt, der Geist, der am Kurort herrscht, bei allen Instanzen vom Verkehrsbüro hinauf über Portier, Conciërge und Hotelier bis zum Kurarzt und nicht zuletzt beim Kurpatienten selber. Dieser Geist erst macht aus einem Mineralwasser ein Heilwasser.

2. Vortrag: Prof. Dr. O. Gübeli, ETH, Zürich:

Moderne Methodik der Mineralwasseruntersuchung

Veranlasst durch Ihre Gesellschaft und Ihren damaligen Präsidenten, Herrn Prof. H. Pallmann, sowie den verstorbenen Präsidenten des Schweizerischen Bäderverbandes, Herrn Dr. B. Diethelm, wurde 1942 zur Förderung der Bädernerneuerung mit einer Neuanalyse Schweizerischer Heilquellen begonnen. Durch seine wohlwollende und tatkräftige Unterstützung hat Herr Prof. Treadwell am analytisch-chemischen Institut der ETH die Entwicklung moderner Untersuchungsmethoden in der Wasseranalyse auf breiter Basis ermöglicht. In laufender Anpassung an die mannigfaltigen Aufgaben wurden nach physikalisch-chemischen Grundsätzen die Untersuchungsverfahren entwickelt.

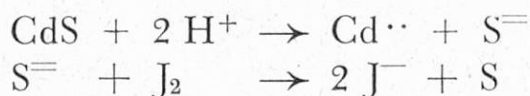
Unter dem Patronat von Herrn Prof. Högl und mit der Unterstützung von Herrn Nationalrat A. Schirmer, Präsident des Internationalen Bäderverbandes, wurde die begonnene Arbeit fortgeführt. Bis heute sind einerseits gemeinsam mit einer grösseren Zahl von Mitarbeitern, insbesondere Frau Dr. J. Dorta-Schaeppi und Dr. R. Ruf und andererseits von mir selbst 103 Mineralquellen untersucht worden. 54 Analysen betreffen Heilquellen, welche im Schweizerischen Bäderverband zusammengeschlossen sind.

Über die wichtigsten Ergebnisse orientiert eine schematische Zusammenstellung der Mineralquellen unserer Heilbäder und der Mineralwasser und Medizinalwasser zu Trinkkuren.

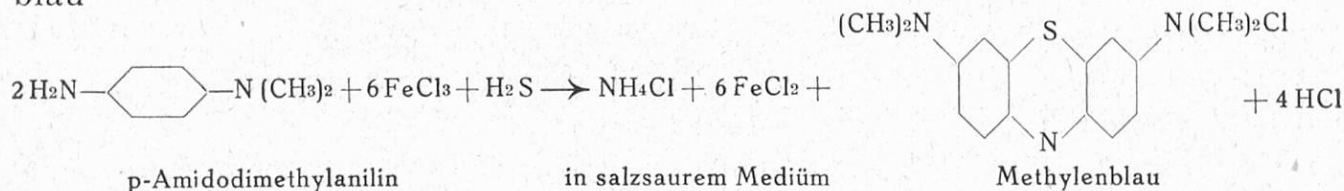
Physikalisch-chemische Studien an Gleichgewichten haben uns seinerzeit veranlasst, der Gasanalyse besondere Beachtung zu schenken. Insbesondere auf diesem Gebiete sind seit einiger Zeit relativ wenige neue chemische Methoden entwickelt worden. Man trifft in der neueren Literatur interessante physikalische Messmethoden wie Gasleitfähigkeit, Gasdichtebestimmungen, magnetische Messungen, spektrographische Analysen usw. Doch fehlen im Allgemeinen Vorschläge für analytische Verfahren von hoher Spezifität.

Die Gasanalyse bedarf einer, im Sinne physikalisch-chemischer Überlegungen, einwandfreien Probenahme, welche den örtlichen Verhältnissen genau angepasst werden muss. Freie Gase werden in Abschmelzampullen aufgehoben; gelöste Gase in speziellen Glasampullen mit Ligaturen, wobei die Eintauchtiefe berücksichtigt werden muss. Die chemische Reaktionsfähigkeit der Gase bedingt eine bestimmte Reihenfolge bzw. gesonderte Bestimmung der einzelnen Gase.

Der *Schwefelwasserstoff* stellt dabei wohl das empfindlichste Gas dar. Sein natürliches Vorkommen hängt oft mit bakterieller Tätigkeit zusammen und wenn es erst einmal gelingt, absolut luftfrei Wasser-Gas-Lösungen aufzufangen, so genügt bereits eine Aufbewahrung von wenigen Tagen, um durch die Tätigkeit der Bakterien Veränderungen im Schwefelwasserstoffgehalte zu bekommen. Werden andererseits die Proben nicht luftfrei entnommen, so wird der Schwefelwasserstoff ziemlich rasch oxydiert und die Bestimmung ist verfälscht. Man kann das Gas im Zirkulationsverfahren austreiben. Die Absorption erfolgt an mit Ammonacetat-Ammoniak gepuffertem CdSO_4 . Nach üblicher jodometrischer Methodik wird titriert,



wobei überschüssige Jodlösung mit eingestelltem Thiosulfat zurückgemessen werden kann. Spuren Schwefelwasserstoff müssen kolorimetrisch gemessen werden. Mit p-Amidodimethylanilin entsteht unter geeigneten Bedingungen Methylenblau



wobei noch von 1 γ $\text{H}_2\text{S}/0,05 \text{ cm}^3$ eine messbare blaue Farbe hervorgerufen wird.

Die *Gesamtkohlensäurebestimmung* ist für die Wasseranalyse von entscheidender Bedeutung. Gestattet doch die Kenntnis ihrer Grösse in Verbindung mit genau gemessenen pH-Werten die Berechnung der Gleichgewichte.

Die Gesamtkohlensäure wird am besten in Zirkulationsapparaten mit inerte Gasfüllung aus wässrigen Lösungen ausgetrieben, in Bariumchlorid + eingestellter Natronlauge absorbiert und alkalimetrisch auf Phenolphthalein titriert. Dass diese Titration richtig ist, folgt aus folgender Berechnung, wobei näherungsweise Konzentrationen statt Aktivitäten gesetzt werden.

Wir legen 0,01-n Ba^{++} vor und erhalten aus dem Löslichkeitsprodukt von BaCO_3 zu $10^{-8,7}$

$$\text{CO}_3^{=}\text{=} = \frac{10^{-8,7}}{10^{-2}} = 10^{-6,7}$$

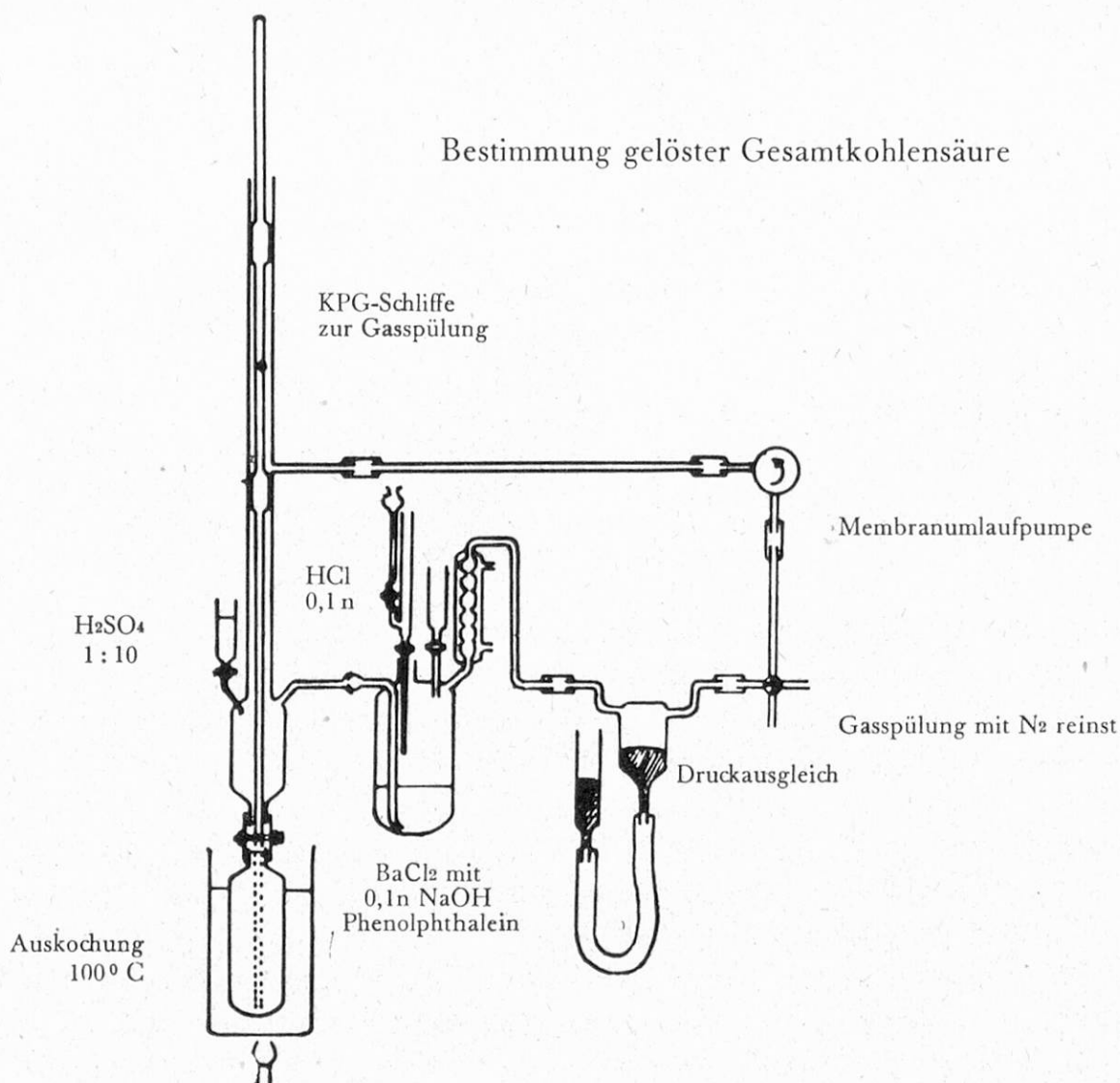


Fig. 1

Da wir auf Phenolphthalein titrieren beträgt $c\text{H}_3\text{O}^+ = 10^{-9}$

$$\text{Es gilt nun } \text{HCO}_3^- = \frac{(\text{H}^+) (\text{CO}_3^{--})}{K_2 \text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{10^{-9} \cdot 10^{-6,7}}{10^{-10,2}} = 10^{-5,5}$$

wobei wir die zweite scheinbare Konstante der Kohlensäure verwenden. Der kleine Wert an HCO_3^- sagt uns, dass die Titration richtig ist.

Heute titriert man gewöhnlich mit konduktometrischer Indizierung. Die eintauchende Leitfähigkeitszelle erlaubt nämlich eine kontinuierliche Verfolgung des Ausspülvorganges. Man vermeidet damit Verluste, denn trotz Auskochen bei 100° C und vorsichtigem Versetzen mit Schwefelsäure 1 : 10 werden die Karbonate nur recht langsam zerlegt.

Die Gesamtkohlensäure stellt eine Summe dar zwischen gebundener Kohlensäure (Karbonat bzw. Hydrogenkarbonat) und freier Kohlensäure (zugehörige und kalkaggressive Kohlensäure).

Nach dem Massenwirkungsgesetz darf man wieder schreiben

$$(\text{CO}_2) = \frac{K \cdot (\text{HCO}_3^-)^2}{(\text{CO}_3^{=})}$$

und es wird $\text{CO}_3^{=}$ aus dem Löslichkeitsprodukt von

$$\text{CaCO}_3 : (\text{CO}_3^{=}) = \frac{L_p}{(\text{Ca}^{++})}.$$

Die Grösse für K beträgt aber $K = \frac{K_2 \text{H}_2\text{CO}_3}{K_1 \text{H}_2\text{CO}_3}$, so dass

$$(\text{CO}_2) = \frac{K_2}{K_1 \cdot L_p \text{CaCO}_3} \cdot (\text{HCO}_3^-)^2 \cdot (\text{Ca}^{++})$$

die zugehörige Kohlensäure leicht in erster Näherung berechnet werden kann.

Zur Berechnung der richtigen Verteilung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs muss der pH-Wert mit Glaselektrode gemessen und eine Probe alkalimetrisch mit Glaselektrode auf den Verbrauch an 0,1n-HCl untersucht werden.

Man kann nun die Gehalte an HS^- , HCO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$ für jedes Wasser leicht berechnen. Die Differenz zwischen Gesamtkohlensäure und gebundener Kohlensäure entspricht der freien Kohlensäure.

Die amerikanischen Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung geben dem Praktiker fertige Formeln zur Berechnung der Gleichgewichte. Es gelten wieder die vereinfachten Beziehungen aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$(\text{HS}^-) = \frac{K_1 \text{H}_2\text{S}}{(\text{H}^+)} \cdot \text{H}_2\text{S}_{\text{gel}} \text{ und } (\text{HS}^-) + (\text{H}_2\text{S}_{\text{gel}}) = \text{S}_2\text{S}_{\text{tot}}$$

Dasselbe Verfahren wird zur richtigen Verteilung der Kohlensäure angewendet.

Die *Luftgase* werden in ähnlicher Weise aus wässrigen Lösungen ausgetrieben wie die Kohlensäure. Nur verwendet man hierzu als Inertgas reines CO_2 , um in der Siedehitze O_2 , N_2 , CH_4 , H_2 und Edelgase frei zu bekommen. Da das Gasgemisch über 30 %iger KOH aufgefangen wird, sind die Luftgase bereits isoliert.

Im einzelnen erfolgte die Gehaltsermittlung früher nach *Hempel* und *Orsat* mit spezifischen Absorbentien. Diese volumetrische Analyse hat grosse Nachteile, so dass wir seit Jahren versucht haben, neue Bestimmungsmethoden einzuführen.

Eine direkte selektive *Sauerstoffbestimmung* ist uns vor kurzem auf elektrochemischem Wege gelungen. Sauerstoffelektroden und Luftelemente haben seit Jahren die physikalische Chemie beschäftigt. Die sog. *Grove-Zelle* war eine der ersten Sauerstoffelektroden. Sie wich später der Kohleelektrode nach *Nyberg* und

Bestimmung gelöster Luftgase N_2 , O_2
von gelösten H_2 , CH_4 und von Edelgasen He, Ar

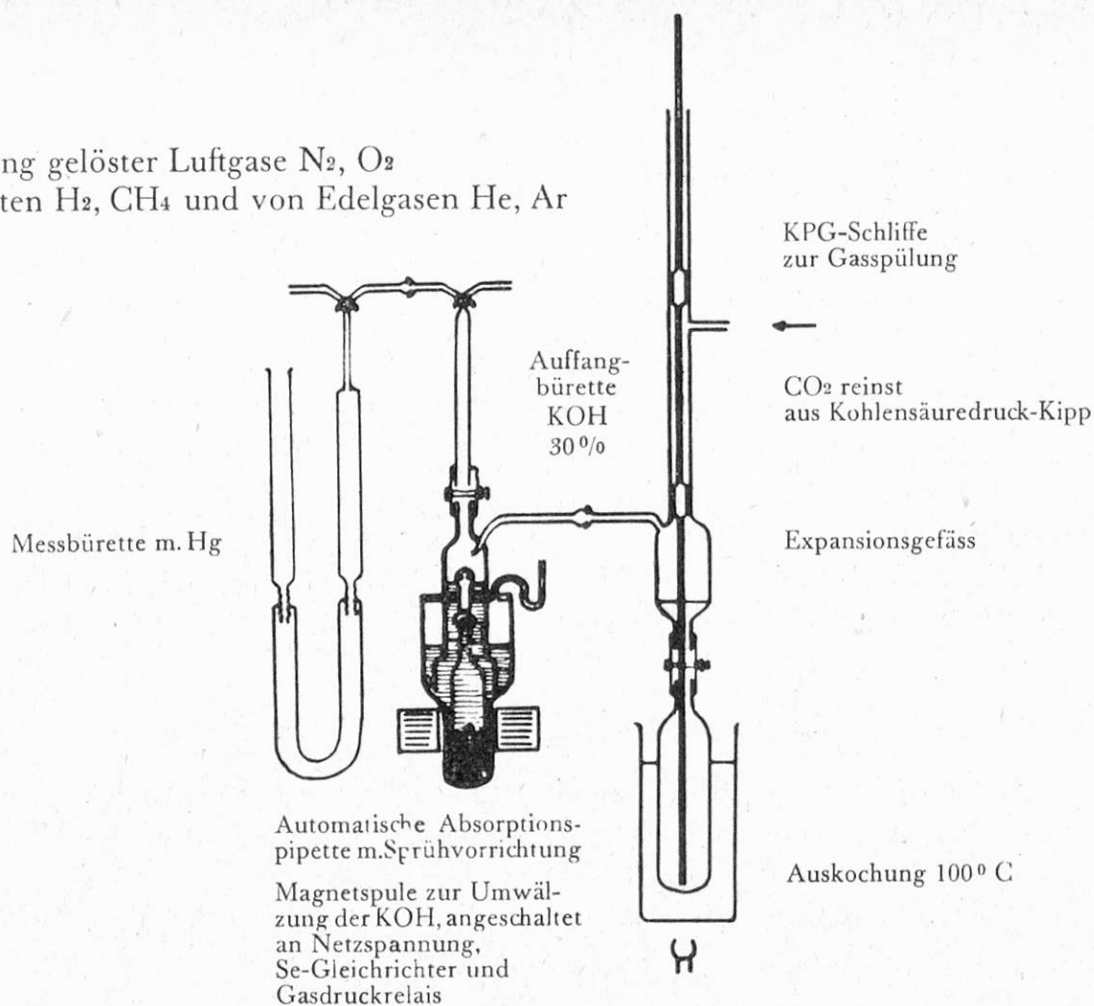
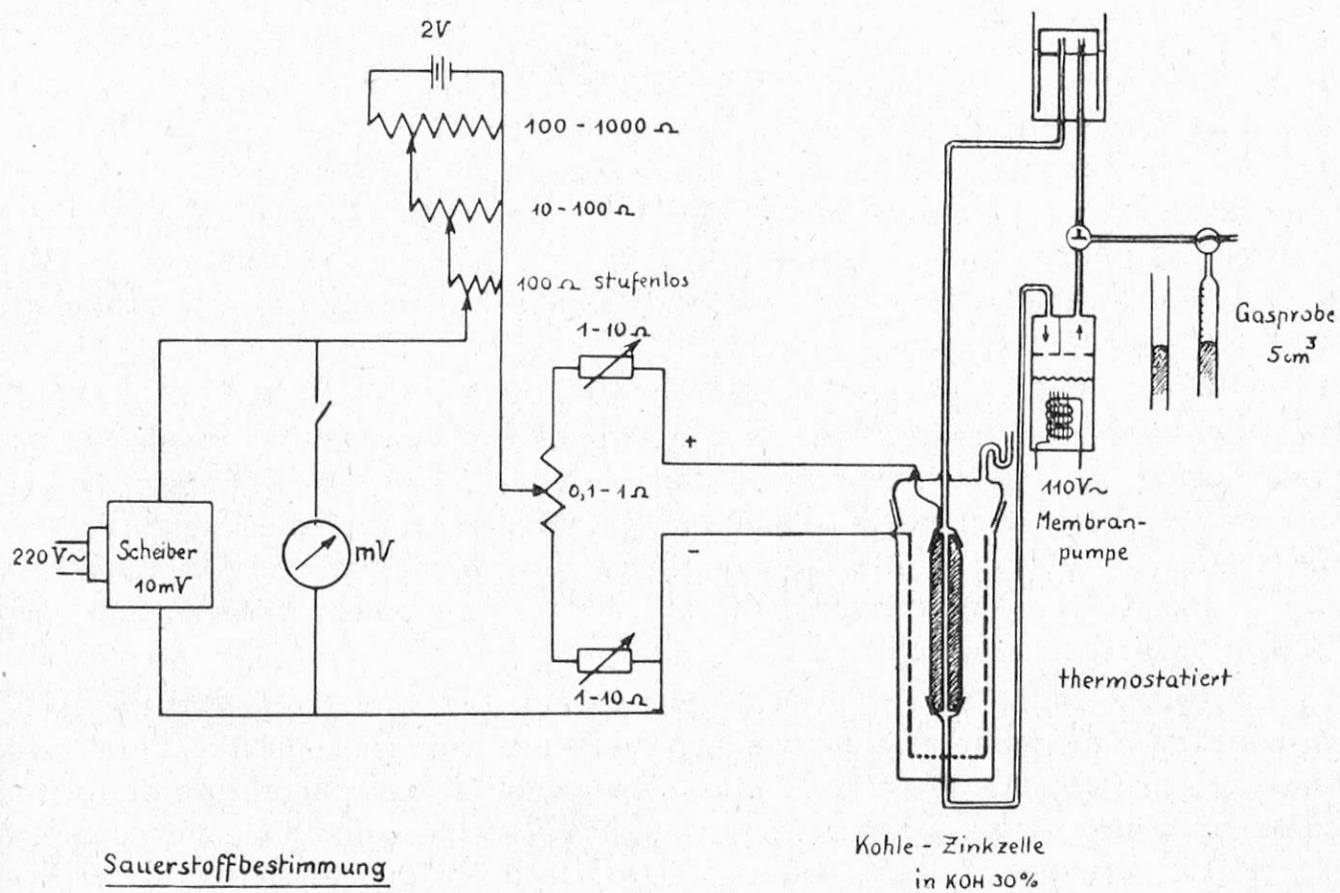


Fig. 2

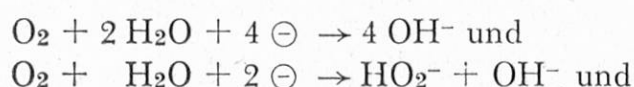


Sauerstoffbestimmung

Fig. 3

Tobler, die von *Kordesch* und *Marko* mit Metallkatalysatoren imprägniert wurde. Das Ziel dieser Untersuchungen lag nicht in analytischer Richtung. Erst *Tödt* befasste sich in neuester Zeit mit der Bestimmung von gelöstem Sauerstoff auf elektrochemischem Wege. Unser Verfahren ist zur Bestimmung gasförmigen Sauerstoffes sehr geeignet.

Es handelt sich um ein Kohle-Zink-Element in 30 %iger KOH. Die Kohlelektrode haben wir zentral durchbohrt, um das Gas aufzunehmen. Sie wird mit Metallsalzen imprägniert, gegläht und vorsichtig mit Paraffin hydrophobiert. Der Sauerstoff diffundiert nun durch die noch vorhandenen Poren an die Elektrodenoberfläche und wird in den Gitterlücken eines Katalysators vom Spinelltypus besonders leicht gelöst und übertragen. An der Kohlelektrode haben *Kordesch* und *Marko* für Sauerstoffentladungen folgende Vorgänge formuliert:



stellen fest, dass oberhalb pH 9 die Sauerstoff-Wasserstoffsupperoxydelektrode den einzigen stromliefernden Vorgang darstellt. Die Zersetzung des Wasserstoffsupperoxydes wird durch die Katalysatoren beschleunigt.

Wir haben die EMK des Elementes bei polarisierter Kohle-Elektrode mit einer gegengeschalteten EMK kompensiert. Zur Messung, d.h. Registrierung auf einem elektronischen Schreiber gelangt nur der Depolarisationsstrom. Zum Zwecke der Erfassung kleiner Sauerstoffgehalte dient ein Umlaufsystem mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit und Thermostatierung des Gases und des Elektrolyten. Die Integrale der Strom-Zeit-Diagramme (durch Wägung entsprechender Papierausschnitte ermittelt) wurden proportional zu den jeweiligen Sauerstoffgehalten der Gasgemische gefunden. Auch ein empirisch festgestelltes Verhältnis von Maximalausschlag dividiert durch die Halbwertszeit (Zeit für Absinken auf hälftigen Maximalstrom) ist proportional zu den Sauerstoffkonzentrationen. Bei einem totalen Umlaufvolumen von 20 cm³ sind 10 γ Sauerstoff im Gasgemisch noch quantitativ erfassbar.

Nicht alle übrigen Gaspartner können wir bereits so elegant bestimmen. Wasserstoff und Methan müssen wir an CuO-Kontakt mit halbautomatischer Wippvorrichtung fraktioniert verbrennen. Auch Stickstoff muss an Lithium-Calcium-Metall zur Reaktion gebracht, d.h. absorbiert werden, worauf die Edelgase spektrographisch bestimmt werden können. Immerhin scheinen mir selektive Wasserstoff- und Kohlenoxydbestimmungen auf elektrochemischem Wege in nächster Zukunft ebenfalls möglich.

Charakteristisch für die meisten analytischen Bestimmungen sind die Aufarbeitungs- und Isolierungsmethoden. Abgesehen von Ionenaustauschern geht man heute noch den Weg der Aufarbeitung über Kieselsäureabscheidung mit konz. Salzsäure, Isolierung des Eisens nach der Hydrolysenmethode mit Ammonacetat in neutralem Medium, wobei Eisen quantitativ hydrolysiert und bei Be-

rücksichtigung gewisser kolloidchemischer Gesetzmässigkeiten elegant abgetrennt werden kann.

Eine gleichzeitige Isolierung von Calcium- und Strontium als Oxalate hat sich sehr bewährt, besonders wenn man nach einer modernen Modifikation des Winkler-Verfahrens durch Wattefilter filtriert und nach Trocknung mit Alkohol-Äther wägt oder titriert.

Die Winkler-Methodik hat sich auch für Magnesium gut bewährt, das in komplizierten Gemischen durch Komplexbildung schlecht erfasst werden kann.

Verschiedene klassische Verfahren haben sich in der modernen Analyse gut behauptet. Dazu gehört die gravimetrische Sulfatbestimmung nach Simultanfällung bei eingestelltem pH-Werte.

In moderneren konduktometrischen Titrationsverfahren finden wir die gravimetrischen Operationen wieder. Calcium-, Magnesium- und Sulfationen können mit Leitfähigkeitstitrationsen erfasst werden. Man benötigt jedoch Korrekturfaktoren für die Endpunkte, da die Abscheidungsbedingungen schwer einzuhalten sind.

Einen Einblick in diese Verhältnisse liefert die radioaktive Markierung der Mitfällung bei den Erdalkalisulfaten. Was die Klassiker der analytischen Chemie in mühevoller Arbeit als Fällungsbedingungen festgestellt haben, wurde bestätigt gefunden.

Zur Isolierung der Alkalien, deren Salze mit grossen und komplexen Anionen oft erst in gemischt organisch-wässrigem Medium genügend schwer löslich sind, bedingt heute noch einen recht grossen Aufwand.

Mit Hilfe von Ionenaustauschern ist die Trennung möglich. Daneben benützen wir eine Bariumbikarbonat-Bariumhydroxyd-Ammonkarbonatmethode. Beim Eindampfvorgang mit Bariumhydrogenkarbonat werden die höherwertigen Anionen und Kationen quantitativ abgeschieden. Mit Bariumhydroxyd in wässrig-alkoholischem Medium kann auch Magnesium ausgefällt werden und nach Entfernung des überschüssigen Bariums liegen die Alkalien in reiner Form vor.

Die flammenphotometrische Bestimmung ist nun leicht möglich und zu Kontrollzwecken stehen eine Reihe von Reaktionen zur Verfügung. Darüber orientiert die Zusammenstellung der Löslichkeiten bzw. Löslichkeitsprodukte:

Löslichkeitsprodukte L_p bei 25° C in Wasser

K_2PtCl_6 K-Chloroplatinat $4,9 \cdot 10^{-5}$	$K N [C_6H_2(NO_2)_3]_2$ K-Dipikrylaminat $1,04 \cdot 10^{-5}$	K_2SiF_6 K-Silicofluorid $5,1 \cdot 10^{-7}$
$K [B (C_6H_5)_4]$ Tetraphenylbor-Kalium $2,25 \cdot 10^{-8}$	$Rb [B (C_6H_5)_4]$ Tetraphenylbor-Rb $2,0 \cdot 10^{-9}$	$Cs [B (C_6H_5)_4]$ Tetraphenylbor-Cs $8,4 \cdot 10^{-10}$

Löslichkeiten g/100 g Lösungsmittel bei 20° C

NaZn (UO ₂) ₃ ac ₉ · 6 aq in H ₂ O 5,879 g	NaZn (UO ₂) ₃ ac ₉ · 6 aq in C ₂ H ₅ OH 96 % 0,042 g	KClO ₄ in C ₂ H ₅ OH 0,012 g
K ₂ PtCl ₆ in C ₂ H ₅ OH 0,0009 g	K ₂ Na [Co(NO ₂) ₆] · 1 aq in 10 % CH ₃ COOH 0,0025 g	

Nur bei genauester Einhaltung der Versuchsbedingungen wird das Doppelsalz NaZn (UO₂)₃ ac₉ · 6aq richtig ausgebildet und ist auch dann relativ leicht löslich. Dies ist bis heute fast die einzige Isolierungsmöglichkeit neben der flammenphotometrischen Bestimmung. Die gravimetrische Abtrennung geschieht am besten nach dem Winkler-Verfahren; anschliessend wird der Urangehalt nach Reduktion durch Cadmium zur Uranostufe mit Permanganat potentiometrisch titriert.

«Kalignost», Tetraphenylbornatrium oder Tetraphenylborlithium nach G. Wittig stellt ein sehr geeignetes Kaliumreagens dar. In Fällen, wo die Genauigkeit der flammenphotometrischen Bestimmung nicht genügt, wird mit dem frisch filtrierten Reagens in 3 %iger wässriger Lösung gefällt. Bei pH 5.0 und 50° C liegen die optimalen Fällungsbedingungen. Gewaschen wird mit einer frisch bereiteten 3 %igen Reagenslösung die 1 % Essigsäure enthält. Dank einer Schwerlöslichkeit des entsprechenden Silbersalzes kann der in Aceton gelöste Niederschlag argentometrisch gegen eine blanke Ag-elektrode titriert werden. Die Zugabe von Wasser darf jedoch den Acetongehalt der Lösung nicht unter 50 % setzen.

Eine aizidimetrische Titration gelingt nach Umsetzung mit HgCl₂, wobei



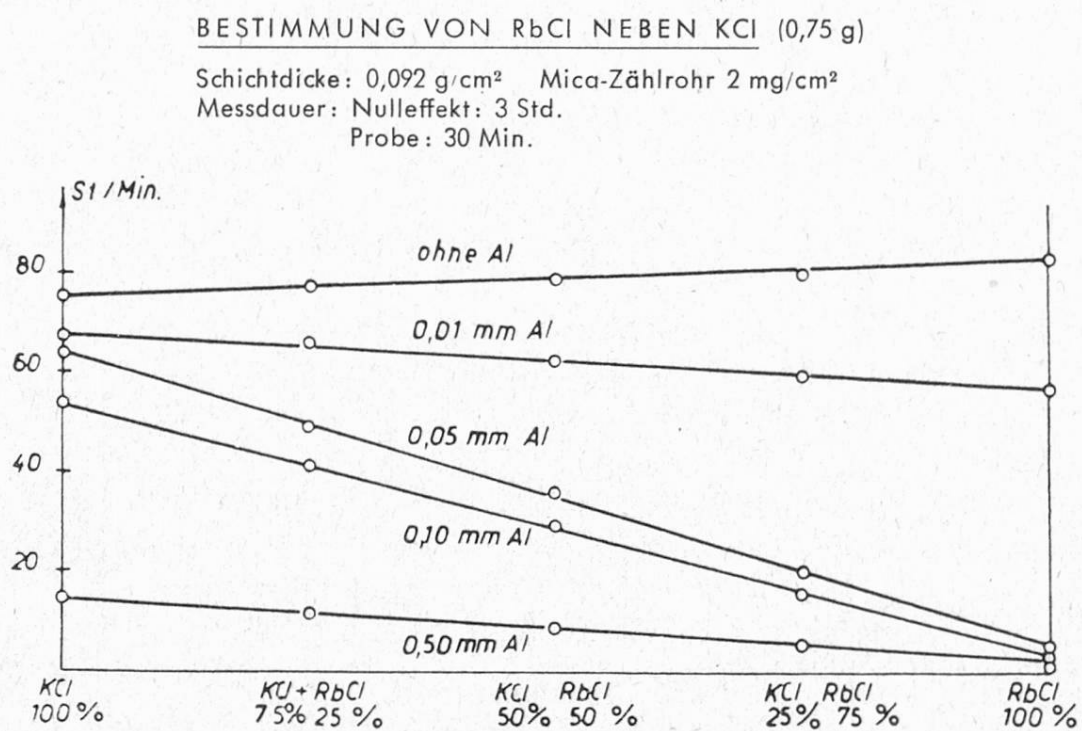
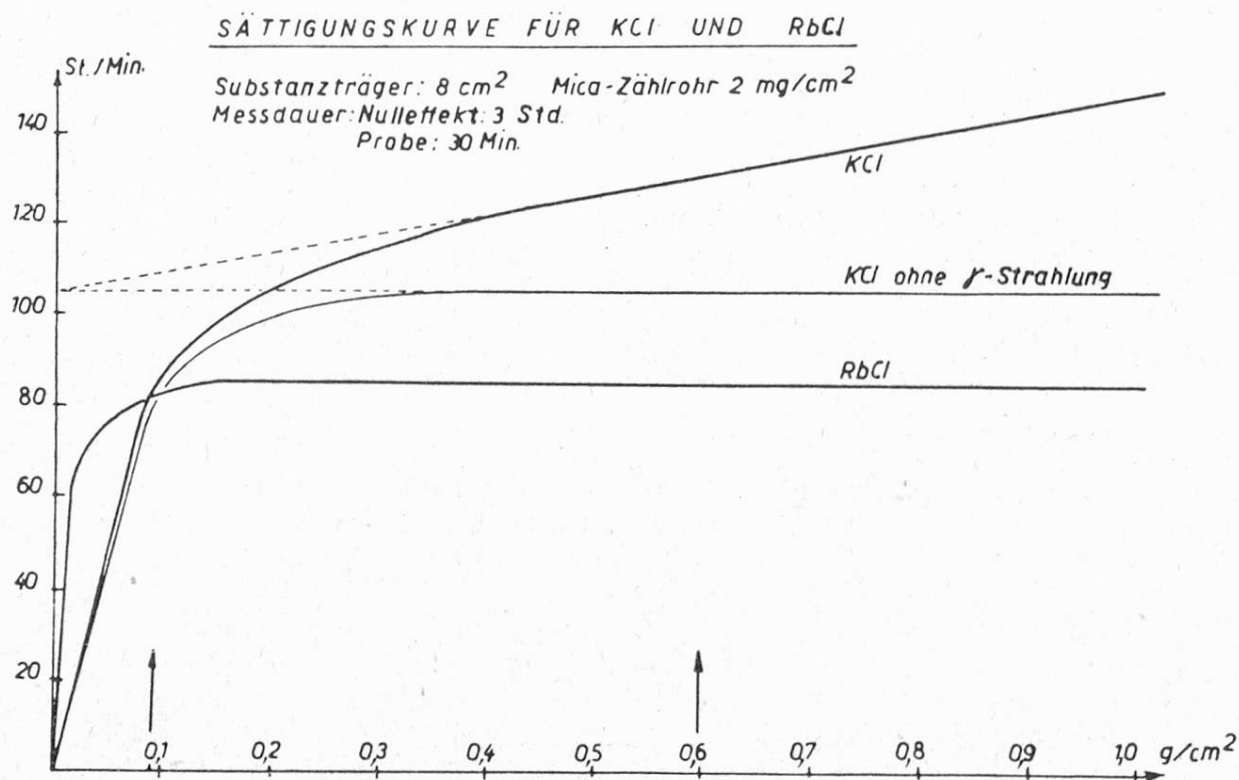
drei Äquivalente HCl als Folge der Zersetzlichkeit des Quecksilberkomplexes entstehen.

In grösseren Mengen können Kalium und Rubidium auf Grund ihrer natürlichen Radioaktivität quantitativ bestimmt werden. K⁴⁰ mit 0,012 % im natürlichen Gemische der K-Isotope hat die Zerfallskonstanten und Energien

$$\begin{array}{l} K^{40} \text{ 0,012 \% } \gamma \text{ 0,21} \cdot 10^{10} \text{ y } 1,46 \text{ MeV} \\ \beta^- \text{ 1,2} \cdot 10^9 \text{ y } 1,32 \text{ MeV} \end{array}$$

und Rb⁸⁷ im natürlichen Gemische mit 27,8 %

$$Rb^{87} \text{ 27,8 \% } \beta^- \text{ 6,2} \cdot 10^{10} \text{ y } 0,275 \text{ MeV}$$



BESTIMMUNG VON RbCl NEBEN KCl (5 g)

Schichtdicke: 0,6 g/cm² Mica-Zählrohr 2 mg/cm²

Messdauer: 3 Std. Nulleffekt

30 Min. Probe

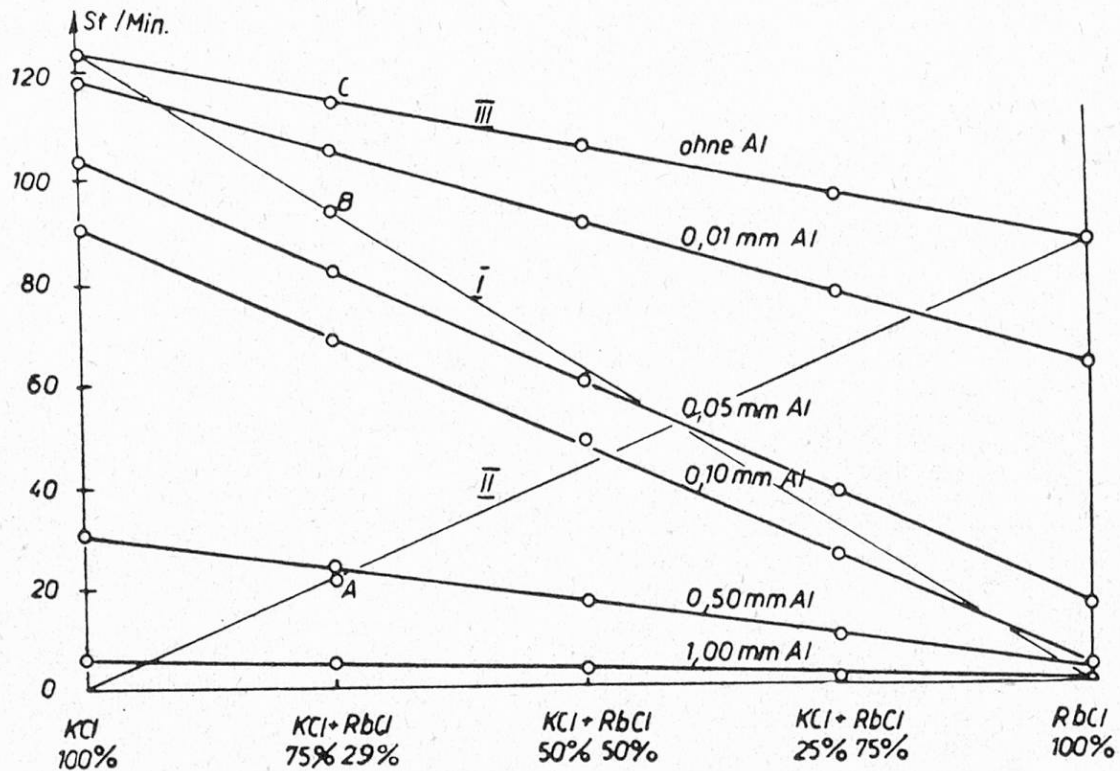
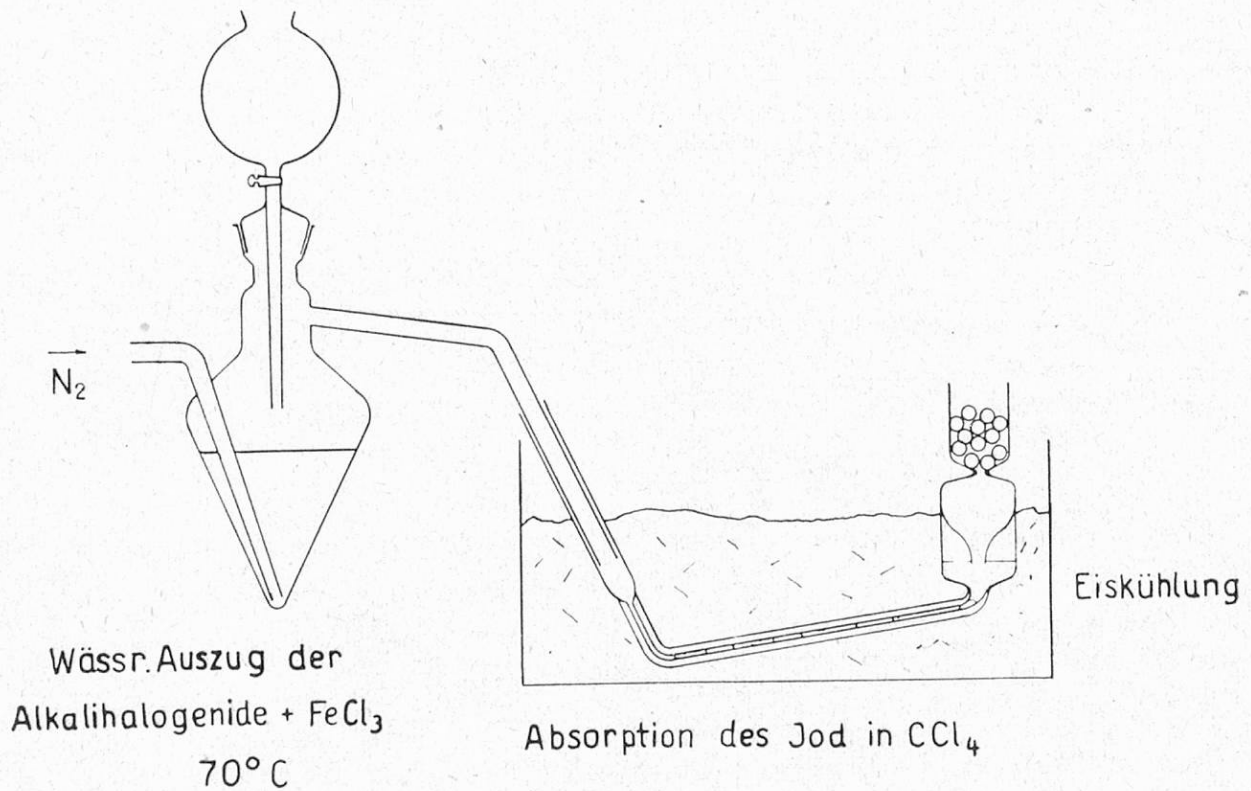


Fig. 6



Isolierung von Jod zur Mikro-Bestimmung.

Fig. 7

Die Aktivitätskurven zeigen, dass in festen Präparaten unter dem Einfluss der Selbstabsorption mit $0,6 \text{ g/cm}^2$ eine 90 % Sättigung für Kalium erreicht wird.

Durch Filtration der Strahlung können dank der verschiedenen Strahlenarten Rubidium und Kalium nebeneinander bestimmt werden. Bei einer Messdauer von 3 Stunden betrug die Genauigkeit der Bestimmung der einzelnen Komponenten noch $\pm 0,5 \%$, wobei 1 % Rb erfassbar war.

Auch in Lösungen werden gute Resultate erhalten. Für Lösungsschichten von 3,3 mm Dicke erwies sich die Dichte von verdünnten bis konzentrierten K-Lösungen genügend konstant.

In extremen Fällen ist eine Dichtekorrektur notwendig.

Begleit- und Spurenelemente sind analytisch am schwierigsten zu erfassen. Die Folgetitration der Halogene, die bei aequimolaren Mengen gute Resultate zeitigt, ist für Spurenbestimmungen von Jodid und Bromid in Chloriden gänzlich ungeeignet.

Hier hilft die selektive Oxydation, wobei mit Ferrichlorid in schwach saurem Medium nur Joddämpfe abdestillieren, die in reinstem CCl_4 aufgefangen werden und nach dem Ausschütteln mit Cadmium und Wasser in der wässrigen Phase durch argentometrische Mikrotitration erfasst werden können.

Eine anschliessende Isolierung von Brom erfolgt durch Oxydation mit Permanganat. Dabei gehen auch Chlordämpfe über. Wird die Operation milde ausgeführt, so kann ebenfalls in CCl_4 aufgefangen und nach vollständiger Reduktion mit Cadmium in wässriger Phase die Bromidtitration argentometrisch ausgeführt werden. Dank der elektrometrischen Endpunktsbestimmung stört ein eventueller Chloridgehalt nicht.

Besonders grosse Bedeutung hat heute die *Fluorbestimmung* erlangt. Man verfährt dabei so, dass ein fluoridhaltiger Rückstand zunächst von Metaborsäure befreit wird. Die *Metaborsäure* wird als Methylester in schwach saurem Medium abdestilliert und nach Umesterung und Säureverstärkung an Mannit konduktometrisch titriert.

Der Rückstand kann anschliessend der Destillation mit SiO_2 in H_2SO_4 oder HClO_4 unterworfen werden, wobei unter geeigneten Bedingungen alles Fluor als SiF_4 verflüchtigt werden kann. In schwach alkalischem Medium des Absorbens erfolgt quantitative Spaltung in NaF und Kieselsäure.

Die meisten bisherigen Fluoridbestimmungen wurden durch Titration mit Zirkon- oder Thorium-Alizarinlack ausgeführt. *Treadwell*, *Köhl* und *Gisiger* hatten bereits früher versucht, auf potentiometrischem Wege Fluoridgehalte zu ermitteln. Ihre grundlegenden Arbeiten wurden wieder aufgenommen und folgendermassen verfahren:

Das fluoridhaltige Destillat wird in reinster N_2 -Atmosphäre bei pH 9 hydrolysiert und auf pH 6,5 angesäuert. Nun setzt man reichlich Kaliumchlorid und Alkohol zu, entfernt Spuren Luftsauerstoff und verwendet zur Potentialeinstel-

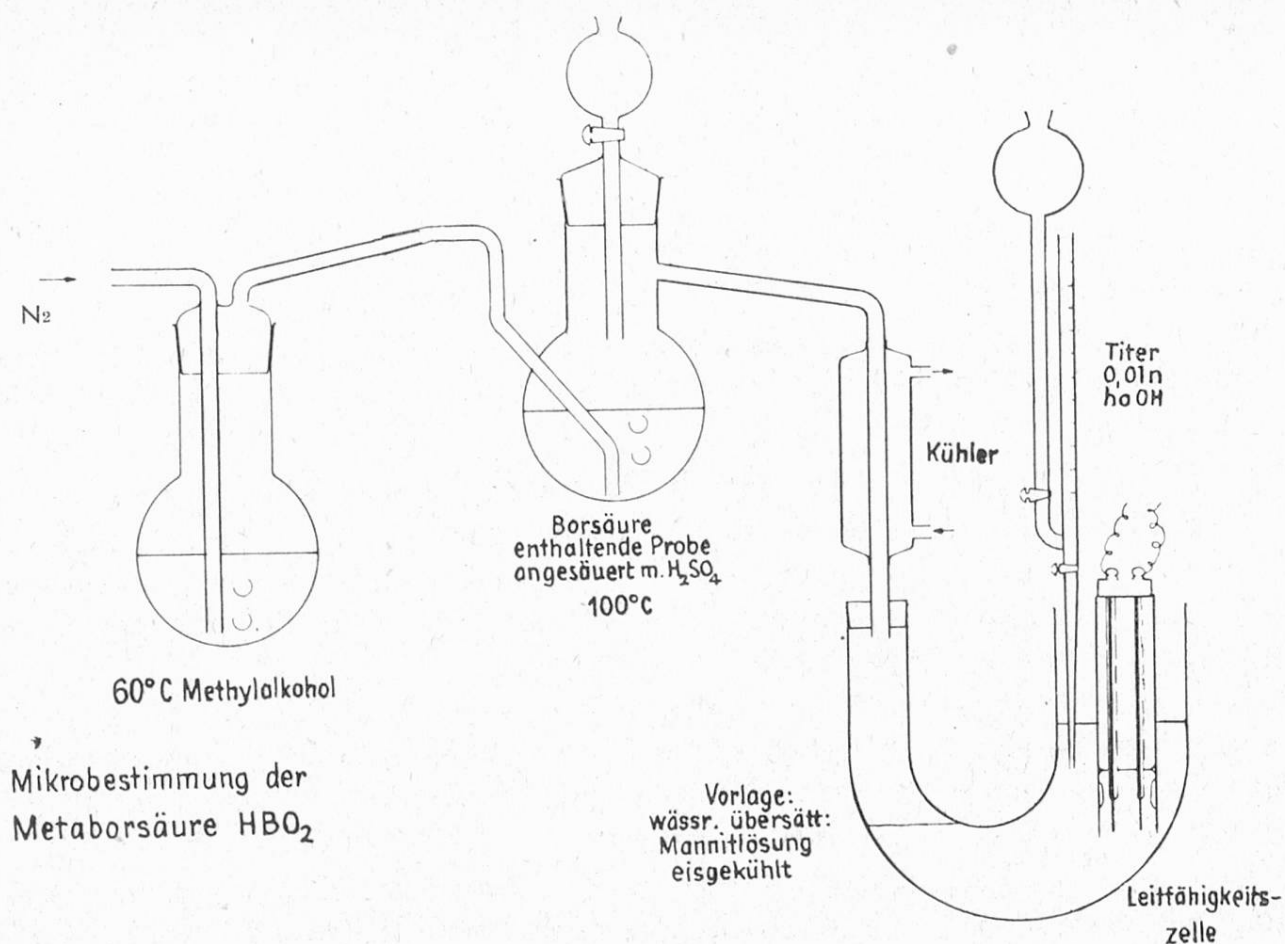


Fig. 8

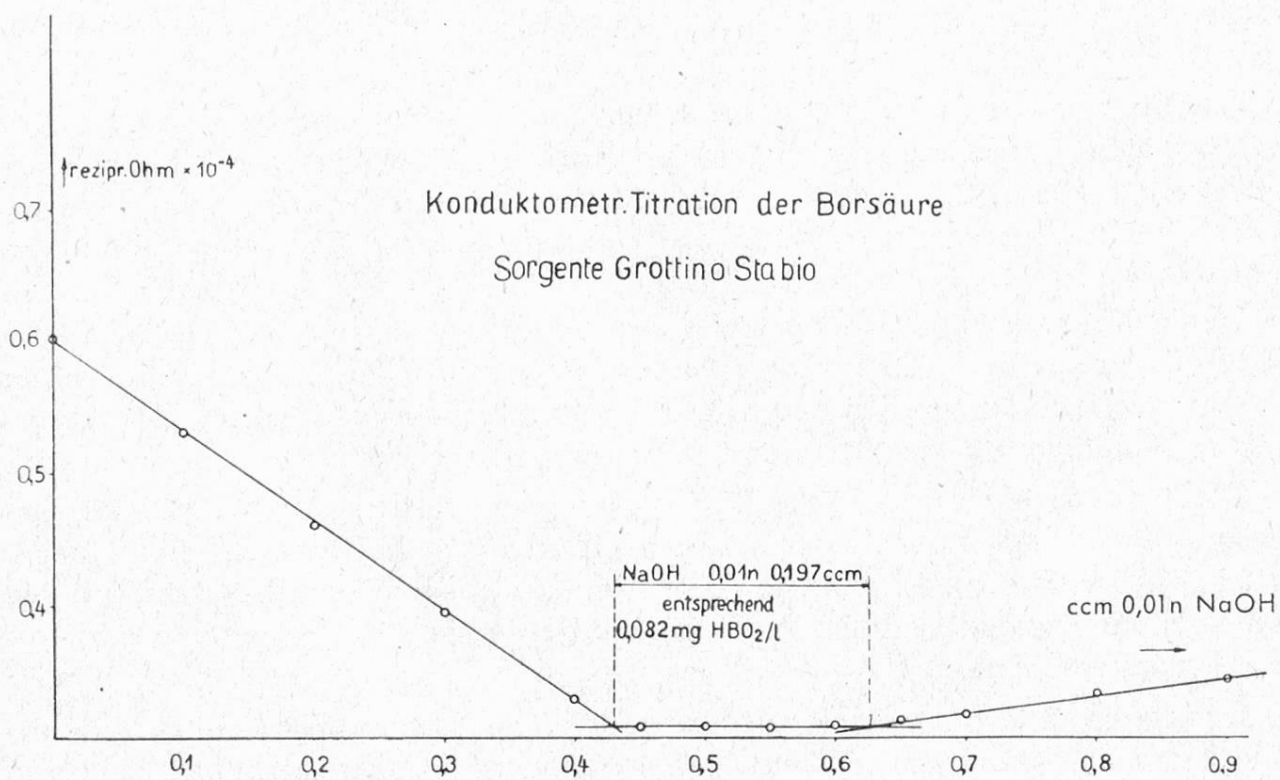


Fig. 9

lung an der blanken Pt-Sonde eine frisch reduzierte Ferrosalzlösung. Die Mikrotitration erfolgt mit Ferrichlorid, wobei ein schwerlösliches Hexafluoferrat (III) gebildet wird. Das Ende der Titration wird durch das auftretende Ferripotential sehr genau angezeigt.

Es ist wichtig, jeden Luftzutritt fernzuhalten, da sonst Ferroionen in Anwesenheit von Fluorid leicht zur Ferristufe oxydiert werden. Dies ist ein Nachteil des Verfahrens.

Ich versuchte deshalb mit Cerilösungen Fluoridtitrationen auszuführen. Es zeigt sich, dass damit sehr gute Resultate erhalten werden. Im Detail ist das Verfahren noch in Ausarbeitung.

Die *Begleitelemente Calcium und Strontium* haben bisher der absoluten Trennung auf chemischem Wege grösste Schwierigkeiten geboten. Die Bestimmung kann lösungsspektrographisch erfolgen, wobei wir die sog. «porous cup»-Methodik (Kohlelektrode mit zentraler Einsenkung und Diffusion der Lösung durch das Kohlen-Ende) verwendeten. Besser eignen sich wegen der Lage der Spektrallinien Silberelektroden, wobei eine Zerstäubung der Lösung im Funken notwendig wird.

Neben vorgenannten Verfahren wurden Dowex 50-Austauschssäulen mit isolierten Calcium-Strontium-Gemischen als Chloride beladen. Eine quantitative Trennung wird durch Eluation mit Ammontartratlösungen von 0,3-0,5 normal

oder mit ammoniakalischer Nitrilotriessigsäure
$$\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{N} - \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$$
 von 0,03-0,05-

normal erreicht. Die Kontrolle der Eluate verfolgen wir mit konduktometrischer Registrierung und spektroflamphotometrisch. Durch Ausschneiden und Wägen der registrierten Leitfähigkeitskurven können 10^{-5} Mole Strontium neben Calcium genau erfasst werden.

Zur *Ultraspurenanalyse* haben wir ein Dünnschichteneindampfverfahren in einer Glasapparatur und einen Schnelleindampfer mit Umlauf aus Glas aufgebaut. Diese Apparaturen gestatten im Vakuum bis 50 Liter Wasser pro Tag aufzuarbeiten. Durch ausgewählte Eluierungsverfahren können die Ultraspurenelemente z.B. Schwermetalle einwandfrei isoliert und der polarographischen, amperometrischen und lösungsspektrographischen Bestimmung zugänglich gemacht werden.

I. Mineralquellen schweizerischer Heilbäder

1. Akratothermen

Bad Ragaz Pfäfers

Chemische Klassifikation	Akratotherme
Temperatur der Quelle	38,85° C
Summe gelöster fester Bestandteile	417,7 mg/l
pH bei 20° C	8,23
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Ba ⁺² 0,184; F ⁻ 1,34; HBO ₂ 0,55 mg/l

Lavey-les-Bains

Chemische Klassifikation	Akratotherme, Radon- und Schwefel- therme, F-haltig
Klassierende Spurenelemente	F ⁻ 3,40 mg/l;
Grenzwerte überschreitend	Gelöste Gase: Rn 11,2 ME H ₂ S 2,55 cm ³ /l
Temperatur der Quelle	42,5° C
Summe gelöster fester Bestandteile	968,4 mg/l
pH bei 20° C	7,48

2. Akratopegen

Disentis

Chemische Klassifikation	Kalte Radonquelle akratischer Mine- ralisation
Klassierende Spurenelemente	Rn 45,2 ME
Grenzwerte überschreitend	
Temperatur der Quelle	7,18° C
Summe gelöster fester Bestandteile	262,8 mg/l
pH bei 20° C	6,60
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Fe ⁺² 2,50 mg/l

Heustrich-Bad

Chemische Klassifikation	Kalte Schwefelquelle akkratischer Mineralisation, zugleich Sauerwasser
Klassierende Spurenelemente	H ₂ S tot. 25,14 cm ³ /l
Grenzwerte überschreitend	CO ₂ gelöst 262,3 cm ³ /l
Temperatur der Quelle	7,70° C
Summe gelöster fester Bestandteile	939,9 mg/l
pH bei 20° C	8,80
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Li ⁺ 0,73 mg/l

Rietbad (Toggenburg)

Chemische Klassifikation	Kalte Schwefelquelle akkratischer Mineralisation
Klassierende Spurenelemente	H ₂ S tot. 2,24 cm ³ /l
Grenzwerte überschreitend	
Temperatur der Quelle	8,20° C
Summe gelöster fester Bestandteile	403,5 mg/l
pH bei 20° C	7,45

3. Gipsthermen

Leukerbad St.Laurentquelle

Chemische Klassifikation	Calcium-Sulfattherme Sr- und F-haltig
Hauptbestandteile mval%	Ca ⁺² 82,6 %; SO ₄ ⁻² 92,8 %
Klassierende Spurenelemente	Sr ⁺² 11,04 mg; F ⁻ 2,44 mg
Grenzwerte überschreitend	
Temperatur der Quelle	48,0° C
Summe gelöster fester Bestandteile	1806,3 mg/l
pH bei 20° C	7,01
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Frei aufsteigende Gase: CO ₂ 1,9 %; N ₂ 98,1 %

Leukerbad Rossquelle

Chemische Klassifikation	Calcium Sulfattherme F-haltig
Hauptbestandteile mval‰	Ca ⁺² 83,5 ‰; SO ₄ ⁻² 91,7 ‰
Klassierende Spurenelemente	F ⁻ 3,13 mg/l
Grenzwerte überschreitend	
Temperatur der Quelle	41,58° C
Summe gelöster fester Bestandteile	1622,9 mg/l
pH bei 20° C	7,27
	Sr ⁺² 8,71 mg/l
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Frei aufsteigende Gase: CO ₂ 1,0 ‰; N ₂ 98,9 ‰

Vals

Chemische Klassifikation	Calcium-Sulfat-Hydrogenkarbonat- Therme
Hauptbestandteile mval‰	Ca ⁺² 80,2 ‰; SO ₄ ⁻² 74,6 ‰;
Klassierende Spurenelemente	HCO ₃ ⁻ 25,0 ‰
Grenzwerte überschreitend	
Temperatur der Quelle	25,3° C
Summe gelöster fester Bestandteile	2017,7 mg/l
pH bei 20° C	7,36
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Sr ⁺² 8,5; Fe ⁺² 2,93; HBO ₂ 1,3 mg/l

Andeer

Chemische Klassifikation	Calcium-Sulfat-Subtherme
Hauptbestandteile mval‰	Ca ⁺² 83,5 ‰; SO ₄ ⁻² 91,2 ‰
Klassierende Spurenelemente	
Grenzwerte überschreitend	
Temperatur der Quelle	19,7° C
Summe gelöster fester Bestandteile	2272,8 mg/l
pH bei 20° C	7,41
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Sr ⁺² 7,64; Fe ⁺² 1,66 Mn ⁺² 0,1 mg/l

Tenigerbad

Chemische Klassifikation	Calcium-Sulfat-Subtherme
Hauptbestandteile mval%	Ca ⁺² 81,7 ‰; SO ₄ ⁻² 90,2 ‰
Klassierende Spurenelemente	
Grenzwerte überschreitend	
Temperatur der Quelle	14,75° C
Summe gelöster fester Bestandteile	2484,4 mg/l
pH bei 20° C	8,45
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Sr ⁺² 6,35 mg/l

4. Schwefelthermen

Baden Schwanenquelle

Chemische Klassifikation	Schwefeltherme, Natrium-Calcium-Sulfat-Chlorid-Sauerwasser Li- und F-haltig
Hauptbestandteile mval%	Na ⁺ 43,3 ‰; Ca ⁺² 40,8 ‰;
Klassierende Spurenelemente	SO ₄ ⁻² 45,5 ‰; Cl ⁻ 42,7 ‰
Grenzwerte überschreitend	Li ⁺ 3,9; F ⁻ 3,34 mg/l Gelöste Gase: CO ₂ 150,9 cm ³ /l H ₂ S 0,45 cm ³ /l
Temperatur der Quelle	46,7° C
Summe gelöster fester Bestandteile	4532,0 mg/l
pH bei 20° C	6,36
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Sr ⁺² 6,49; Br ⁻ 3,70; HBO ₂ 2,60 mg/l Freie Gase: CO ₂ 31,2 ‰ N ₂ 68,8 ‰ H ₂ S 0,03 ‰

Baden Verenaquelle

Chemische Klassifikation	Schwefeltherme, Natrium-Calcium-Sulfat-Sauerwasser Li- und F-haltig
--------------------------	--

Hauptbestandteile mval‰
Klassierende Spurenelemente
Grenzwerte überschreitend

Na⁺ 45,7 ‰; Ca⁺² 38,6 ‰;
Cl⁻ 46,6 ‰; SO₄⁻² 42,0 ‰
Li⁺ 3,86; F⁻ 3,34 mg/l
Gelöste Gase:
CO₂ 165 cm³/l
H₂S 0,48 cm³/l

Temperatur der Quelle
Summe gelöster fester Bestandteile
pH bei 20° C
Nicht klassierende, Grenzwerte
nicht erreichende Spurenelemente
bzw. Gase

46,09° C
4417,0 mg/l
6,37
Sr⁺² 6,37; Br⁻ 4,39;
HBO₂ 3,43 mg/l
Freie Gase:
CO₂ 31,5 ‰
N₂ 68,5 ‰
H₂S 0,03 ‰

Schinznach-Bad

Chemische Klassifikation

Schwefeltherme,
Calcium-Natrium-Sulfat-Chlorid-
wasser
F-haltig

Hauptbestandteile mval‰
Klassierende Spurenelemente
Grenzwerte überschreitend
Temperatur der Quelle
Summe gelöster fester Bestandteile
pH bei 20° C
Nicht klassierende, Grenzwerte
nicht erreichende Spurenelemente
bzw. Gase

Ca⁺² 43,4 ‰; Na⁺ 36,9 ‰;
SO₄⁻² 45,9 ‰; Cl⁻ 38,9 ‰
F⁻ 2,38 mg/l
31,5° C
2246,2 mg/l
7,63
Sr⁺² 8,60; HBO₂ 2,02 mg/l
Gelöste Gase: H₂S tot. 40,6 cm³/l

5. Kalte Schwefelquellen

Alvaneu-Bad

Chemische Klassifikation

Kalte Schwefelquelle,
Calcium-Magnesium-Sulfatwasser
Ca⁺² 69,7 ‰; Mg⁺² 29,17 ‰;
SO₄⁻² 85,7 ‰
Gelöste Gase: H₂S 2,3 cm³/l
9,20° C

Hauptbestandteile mval‰
Klassierende Spurenelemente
Grenzwerte überschreitend
Temperatur der Quelle

Summe gelöster fester Bestandteile	1268,9 mg/l
pH bei 20° C	8,15
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Sr ⁺² 4,20; F ⁻ 1,12 mg/l

Lenk i.S. Balmquelle

Chemische Klassifikation	Kalte Schwefelquelle, Calcium-Sulfatwasser Sr-haltig
Hauptbestandteile mval%	Ca ⁺² 85,2 ‰; SO ₄ ⁻² 83,1 ‰;
Klassierende Spurenelemente	Sr ⁺² 16,02 mg/l
Grenzwerte überschreitend	Gelöste Gase: H ₂ S 27,1 cm ³ /l
Temperatur der Quelle	7,10° C
Summe gelöster fester Bestandteile	2340,7 mg/l
pH bei 20° C	7,41

Lenk i.S. Hohliebquelle

Chemische Klassifikation	Kalte Schwefelquelle, Calcium-Sulfat-Hydrogenkarbonat- wasser Sr-haltig
Hauptbestandteile mval%	Ca ⁺² 87,6 ‰; SO ₄ ⁻² 78,2 ‰;
Klassierende Spurenelemente	HCO ₃ ⁻ 21,6 ‰
Grenzwerte überschreitend	Sr ⁺² 12,7 mg/l Gelöste Gase: H ₂ S 0,82 cm ³ /l
Temperatur der Quelle	7,40° C
Summe gelöster fester Bestandteile	1939,4 mg/l
pH bei 20° C	7,15

Schwefelbergbad

Chemische Klassifikation	Kalte Schwefelquelle, Calcium-Sulfat-Hydrogenkarbonat- wasser
Hauptbestandteile mval%	Ca ⁺² 90,2 ‰; SO ₄ ⁻² 79,8 ‰
Klassierende Spurenelemente	HCO ₃ ⁻ 19,9 ‰
Grenzwerte überschreitend	Gelöste Gase: H ₂ S 3,57 cm ³ /l
Temperatur der Quelle	7,60° C
Summe gelöster fester Bestandteile	2325,3 mg/l
pH bei 20° C	7,10

Stabio Grottinoquelle

Chemische Klassifikation	Schwefelquelle, Natrium-Hydrogenkarbonat- Chloridwasser J- und F-haltig
Hauptbestandteile mval ⁰ / ₀	Na ⁺ 65,5 ‰; HCO ₃ ⁻ 46,2 ‰;
Klassierende Spurenelemente	Cl ⁻ 42,6 ‰
Grenzwerte überschreitend	J ⁻ 1,19 mg; F ⁻ 3,80 mg/l
	Gelöste Gase:
	CH ₄ 21,5 cm ³ /l
	H ₂ S 16,7 cm ³ /l
Temperatur der Quelle	12,7° C
Summe gelöster fester Bestandteile	1183,9 mg/l
pH bei 20° C	7,70
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Freie Gase: CH ₄ 64,7 ‰ H ₂ 1,5 ‰ H ₂ S 0,1 ‰

6. Subthermale Sauerlinge

Rothenbrunnen

Chemische Klassifikation	Calcium-Magnesium-Natrium- Hydrogenkarbonat Sauerling, sub- thermal
Hauptbestandteile mval ⁰ / ₀	Ca ⁺² 52,4 ‰; Mg ⁺² 23,7 ‰;
Klassierende Spurenelemente	Na ⁺ 20,9 ‰; HCO ₃ ⁻ 86,3 ‰;
Grenzwerte überschreitend	Gelöste Gase: CO ₂ 148 cm ³ /l
Temperatur der Quelle	16,50° C
Summe gelöster fester Bestandteile	1292,8 mg/l
pH bei 20° C	7,20
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Fe ⁺² 3,65; Mn ⁺² 0,5 mg/l Freie Gase: N ₂ 80,7 ‰ CO ₂ 19,3 ‰

7. Kalte Säuerlinge

a) Calcium-Hydrokarbonat Säuerlinge

Schuls Viquelle

Chemische Klassifikation	Calcium-Hydrogenkarbonat Säuerling
Hauptbestandteile mval%	Ca^{+2} 90,4 ‰; HCO_3^- 98,1 ‰
Klassierende Spurenelemente	Gelöste Gase: CO_2 1043 cm ³ /l
Grenzwerte überschreitend	
Temperatur der Quelle	7,50° C
Summe gelöster fester Bestandteile	2221,0 mg/l
pH bei 20° C	6,33
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Fe^{+2} 8,83; Mn^{+2} 1,0 mg/l Freie Gase: CO_2

Passugg Belvederaquelle

Chemische Klassifikation	Calcium-Hydrogenkarbonat Säuerling
Hauptbestandteile mval%	Ca^{+2} 71,2 ‰; HCO_3^- 93,0 ‰
Klassierende Spurenelemente	Gelöste Gase: CO_2 773 cm ³ /l
Grenzwerte überschreitend	
Temperatur der Quelle	8,30° C
Summe gelöster fester Bestandteile	1843,4 mg/l
pH bei 20° C	6,23
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Sr^{+2} 6,7; Fe^{+2} 2,6 mg/l

b) Calcium-Natrium-Hydrokarbonat Säuerlinge

St.Moritz Mauritiusquelle

Chemische Klassifikation	Calcium-Natrium-Hydrogenkarbonat Säuerling
Hauptbestandteile mval%	Ca^{+2} 60,4 ‰; Na^{+} 23,5 ‰
Klassierende Spurenelemente	HCO_3^- 79,7 ‰
Grenzwerte überschreitend	Gelöste Gase: CO_2 809 cm ³ /l

Temperatur der Quelle	6,05° C
Summe gelöster fester Bestandteile	1700,4 mg/l
pH bei 20° C	6,00
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Fe ⁺² 8,28; Mn ⁺² 1,4; HBO ₂ 2,2 mg/l

Val Sinestra Thomasquelle

Chemische Klassifikation	Calcium-Natrium-Hydrogenkarbonat Säuerling As- und HBO ₂ -haltig
Hauptbestandteile mval%	Ca ⁺² 54,2 %; Na ⁺ 30,7 %
Klassierende Spurenelemente	HCO ₃ ⁻ 77,1 %;
Grenzwerte überschreitend	HAsO ₄ ⁻ 0,68; HBO ₂ 57,4 mg/l
	Gelöste Gase: CO ₂ 1354 cm ³ /l
Temperatur der Quelle	7,90° C
Summe gelöster fester Bestandteile	2693,6 mg/l
pH bei 20° C	6,14
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Fe ⁺² 7,56 mg; Mn ⁺² 0,43 mg/l. Freie Gase: CO ₂

c) Calcium-Natrium-Hydrogenkarbonat-Sulfat Säuerling

Tarasp Carolaquelle

Chemische Klassifikation	Calcium-Natrium-Hydrogen- karbonat-Sulfat Säuerling
Hauptbestandteile mval%	Ca ⁺² 59,3 %; Na ⁺ 20,9 %;
Klassierende Spurenelemente	HCO ₃ ⁻ 67,5 %; SO ₄ ⁻² 20,5 %
Grenzwerte überschreitend	Gelöste Gase: CO ₂ 1125 cm ³ /l
Temperatur der Quelle	7,70° C
Summe gelöster fester Bestandteile	1305,3 mg/l
pH bei 20° C	6,28
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Freie Gase: CO ₂

8. Natrium-Sulfat-Hydrogenkarbonat-Chloridtherme

Zurzach

Chemische Klassifikation	Natrium-Sulfat-Hydrogenkarbonat-Chloridtherme
Hauptbestandteile mval%	Na ⁺ 90,7 ‰; SO ₄ ⁻² 41,9 ‰; HCO ₃ ⁻ 30,0 ‰; Cl ⁻ 28,1 ‰
Temperatur der Quelle	39,30° C
Summe gelöster fester Bestandteile	1003,4 mg/l
pH bei 20° C	8,00

9. Solen

Schweizerhall Bohrloch Nr. 19

Chemische Klassifikation	Sole
Hauptbestandteile mval%	Na ⁺ 117,76 g/l;
Klassierende Spurenelemente	Cl ⁻ 181,67 g/l
Grenzwerte überschreitend	
pH bei 20° C	6,00
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Br ⁻ 5,89 mg/l; HBO ₂ 48,6 mg/l F ⁻ 84,8 mg/l

Riburg Bohrloch Nr. 7

Chemische Klassifikation	Sole
Hauptbestandteile mval%	Na ⁺ 113,08 g/l;
Klassierende Spurenelemente	Cl ⁻ 174,2 g/l
Grenzwerte überschreitend	
pH bei 20° C	6,00
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Br ⁻ 6,16 mg/l; HBO ₂ 43,6 mg/l F ⁻ 101,6 mg/l

II. Mineralquellen zu Trinkkuren

1. Calcium-Hydrogenkarbonat-Säuerlinge

Schuls Sotsassquelle

Chemische Klassifikation	Calcium-Hydrogenkarbonat Säuerling
Hauptbestandteile mval%	Ca ⁺² 89,7 %; HCO ₃ ⁻ 96,1 %
Klassierende Spurenelemente	Gelöste Gase: CO ₂ 1166 cm ³ /l
Grenzwerte überschreitend	
Temperatur der Quelle	9,00° C
Summe gelöster fester Bestandteile	2309,9 mg/l
pH bei 20° C	6,35
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Sr ⁺² 5,6; Fe ⁺² 2,58; Mn ⁺² 0,7; HBO ₂ 2,2 mg/l Freie Gase: CO ₂

2. Natrium-Calcium-Hydrogenkarbonat-Säuerlinge

Passugg Helenenquelle

Chemische Klassifikation	Natrium-Calcium-Hydrogenkarbonat Säuerling Li-haltig
Hauptbestandteile mval%	Na ⁺ 46,8 %; Ca ⁺² 37,1 %
Klassierende Spurenelemente	HCO ₃ ⁻ 90,7 %
Grenzwerte überschreitend	Li ⁺ 1,11 mg/l Gelöste Gase: CO ₂ 744 cm ³ /l
Temperatur der Quelle	7,15° C
Summe gelöster fester Bestandteile	3810,0 mg/l
pH bei 20° C	6,83
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Sr ⁺² 7,3; Mn ⁺² 0,3; HBO ₂ 3,0 mg/l

3. Calcium-Natrium-Hydrogenkarbonat-Säuerlinge

Tarasp Bonifaziusquelle

Chemische Klassifikation	Calcium-Natrium-Hydrogenkarbonat Säuerling Li- und Sr-haltig
--------------------------	--

Hauptbestandteile mval%	Ca ⁺² 55,8 ‰; Na ⁺ 30,4 ‰;
Klassierende Spurenelemente	HCO ₃ ⁻ 93,0 ‰
Grenzwerte überschreitend	Li ⁺ 0,99; Sr ⁺² 12,2 mg/l
	Gelöse Gase: CO ₂ 1135 cm ³ /l
Temperatur der Quelle	6,00° C
Summe gelöster fester Bestandteile	5814,2 mg/l
pH bei 20° C	6,05
Nicht klassierende, Grenzwerte	Fe ⁺² 8,8 mg/l
nicht erreichende Spurenelemente	Freie Gase: CO ₂ 99,8 ‰
bzw. Gase	

4. Kalte Gipsquelle

Rheinfelden Magdenquelle

Chemische Klassifikation	Calcium-Sulfatwasser Sr-haltig
Hauptbestandteile mval%	Ca ⁺² 76,7 ‰; SO ₄ ⁻² 83,7 ‰
Klassierende Spurenelemente	Sr ⁺² 11,9 mg/l
Grenzwerte überschreitend	
Temperatur der Quelle	11,40° C
Summe gelöster fester Bestandteile	2555,7 mg/l
pH bei 20° C	7,13
Nicht klassierende, Grenzwerte	Al ⁺³ 5,1 mg
nicht erreichende Spurenelemente	
bzw. Gase	

III. Medizinalwasser

Br-, J-, As- und Bitterwasser

1. Natrium-Hydrogenkarbonat-Säuerlinge

Passugg Ulricusquelle

Chemische Klassifikation	Natrium-Hydrogenkarbonat Säuerling
	Li-, Sr-, Br- und J-haltig
Hauptbestandteile mval%	Na ⁺ 80,6 ‰; HCO ₃ ⁻ 84,8 ‰
Klassierende Spurenelemente	Li ⁺ 1,87; Sr ⁺² 11,6;

Grenzwerte überschreitend	Br ⁻ 5,4; J ⁻ 1,11 mg/l
Temperatur der Quelle	Gelöste Gase: CO ₂ 1150 cm ³ /l
Summe gelöster fester Bestandteile	6,00° C
pH bei 20° C	8781,2 mg/l
Nicht klassierende, Grenzwerte	6,60
nicht erreichende Spurenelemente	Fe ⁺² 9,52; HAsO ₄ ⁻² 0,198
bzw. Gase	HBO ₂ 3,07 mg/l
	Freie Gase: CO ₂ 97,5 ‰

Passugg Fortunatusquelle

Chemische Klassifikation	Natrium-Hydrogenkarbonat Säuerling
Hauptbestandteile mval‰	Li-, Sr- und HBO ₂ -haltig
Klassierende Spurenelemente	Na ⁺ 81,5 ‰; HCO ₃ ⁻ 83,9 ‰
Grenzwerte überschreitend	Li ⁺ 5,55; Sr ⁺² 10,0;
Temperatur der Quelle	HBO ₂ 7,1 mg/l
Summe gelöster fester Bestandteile	Gelöste Gase: CO ₂ 752 cm ³ /l
pH bei 20° C	7,20° C
Nicht klassierende, Grenzwerte	8788,3 mg/l
nicht erreichende Spurenelemente	7,07
bzw. Gase	Br ⁻ 4,2; J ⁻ 0,84;
	HAsO ₄ ⁻² 0,13 mg/l

2. Natrium-Hydrogenkarbonat-Chlorid-Säuerlinge

Tarasp Luziusquelle

Chemische Klassifikation	Natrium-Hydrogenkarbonat- Chlorid-Säuerling
Hauptbestandteile mval‰	Li-, Sr-, Br- und HBO ₂ -haltig
Klassierende Spurenelemente	Na ⁺ 75,9 ‰; HCO ₃ ⁻ 52,6 ‰;
Grenzwerte überschreitend	Cl ⁻ 30,7 ‰
Temperatur der Quelle	Li ⁺ 9,24; Sr ⁺² 10,24;
Summe gelöster fester Bestandteile	Br ⁻ 28,0; HBO ₂ 590,9 mg/l
	Gelöste Gase: CO ₂ 1174 cm ³ /l
	4,70° C
	17'229 mg/l

pH bei 20° C	6,43
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Fe ⁺² 6,04; J ⁻ 0,80 mg/l Freie Gase: CO ₂ 99,7 ‰

Tarasp Emeritaquelle

Chemische Klassifikation	Natrium-Hydrogenkarbonat- Chlorid Säuerling Li-, Sr-, Br- und HBO ₂ -haltig
Hauptbestandteile mval‰ Klassierende Spurenelemente Grenzwerte überschreitend	Na ⁺ 73,4 ‰; HCO ₃ ⁻ 54,9 ‰; Cl ⁻ 29,1 ‰ Li ⁺ 9,1; Sr ⁺² 13,7; Br ⁻ 25,9; HBO ₂ 487,6 mg/l Gelöste Gase: CO ₂ 1148 cm ³ /l
Temperatur der Quelle	4,30° C
Summe gelöster fester Bestandteile	15'693 mg/l
pH bei 20° C	6,43
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Fe ⁺² 6,24; J ⁻ 0,7 mg/l Freie Gase: CO ₂ 99,6 ‰

3. Calcium-Natrium-Hydrogenkarbonat-Chlorid-Säuerling

Val Sinestra Conradinquelle

Chemische Klassifikation	Calcium-Natrium-Hydrogen- karbonat-Chlorid Säuerling Li-, Fe-, HAsO ₄ ⁻ und HBO ₂ -haltig
Hauptbestandteile mval‰ Klassierende Spurenelemente Grenzwerte überschreitend	Ca ⁺² 47,8 ‰; Na ⁺ 36,1 ‰; HCO ₃ ⁻ 71,2 ‰; Cl ⁻ 20,8 ‰ Li ⁺ 4,3; Fe ⁺² 9,95; HAsO ₄ ⁻² 1,8; HBO ₂ 98,6 mg/l Gelöste Gase: CO ₂ 1191 cm ³ /l
Temperatur der Quelle	7,20° C
Summe gelöster fester Bestandteile	3249,1 mg/l
pH bei 20° C	6,30
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Mn ⁺² 0,45; Br ⁻ 2,86 mg/l Freie Gase: CO ₂

4. Natrium-Calcium-Hydrogenkarbonat-Chlorid-Säuerlinge

Val Sinestra Ulrichquelle

Chemische Klassifikation	Natrium-Calcium-Hydrogenkarbonat-Chlorid Säuerling Li-, Fe-, HAsO_4 - und HBO_2 -haltig
Hauptbestandteile mval%	Na^+ 51,3 %; Ca^{+2} 35,7 %
Klassierende Spurenelemente	HCO_3^- 61,8 %; Cl^- 28,9 %
Grenzwerte überschreitend	Li^+ 3,67; HAsO_4^{-2} 3,42; HBO_2 99,04; Fe^{+2} 5,05 mg/l Gelöste Gase: CO_2 1157 cm^3/l
Temperatur der Quelle	8,00° C
Summe gelöster fester Bestandteile	5635,3 mg/l
pH bei 20° C	6,45
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Mn^{+2} 0,39; Br^- 2,66 mg/l Freie Gase: CO_2

Val Sinestra Adolfquelle

Chemische Klassifikation	Natrium-Calcium-Hydrogenkarbonat-Chlorid Säuerling Li-, Fe-, HAsO_4 - und HBO_2 -haltig
Hauptbestandteile mval%	Na^+ 50,4 %; Ca^{+2} 35,7 %;
Klassierende Spurenelemente	HCO_3^- 62,7 %; Cl^- 28,3 %
Grenzwerte überschreitend	Li^+ 3,73; Fe^{+2} 9,05; HAsO_4^{-2} 6,59; HBO_2 140,2 mg/l Gelöste Gase: CO_2 1193 cm^3/l
Temperatur der Quelle	8,80° C
Summe gelöster fester Bestandteile	7519,3 mg/l
pH bei 20° C	6,48
Nicht klassierende, Grenzwerte nicht erreichende Spurenelemente bzw. Gase	Mn^{+2} 0,43; Sr^{+2} 6,12; Br^- 3,18 mg/l Freie Gase: CO_2

Von den Fluorschäden im Gebiet von Rheinfelden und Möhlin

1. Die Aluminiumgewinnung

Das Aluminium wird aus gereinigter Tonerde oder Bauxit im elektrolytischen Schmelzflussverfahren gewonnen. Die Weltproduktion kann heute auf über 3 Millionen Tonnen geschätzt werden. In Badisch-Rheinfelden wurde die Aluminiumhütte 1898 erbaut und in Betrieb genommen. Seither wird unter technischer Vervollkommnung immer nach dem gleichen Prinzip gearbeitet. Es beruht darauf, dass in einer Wanne Tonerde unter Zusatz von Kryolith und anderen Fluorsalzen als Flussmittel geschmolzen und elektrolysiert wird. Das reine geschmolzene Aluminium sammelt sich in der Ofenwanne als Kathode, während an der aus Kohle bestehenden Anode Sauerstoff entwickelt wird, der eine starke Abnützung der Anoden durch Verbrennung bedingt, die laufend ersetzt werden müssen. Dem Ofen entweicht massenhaft CO- und CO₂-Gas. Von der Schmelze beteiligt sich nur die Tonerde am Elektrolyseprozess, nicht aber das zur Erniedrigung des Schmelzpunktes zugesetzte Flussmittel, die Fluorsalze. Jedenfalls darf mit Sicherheit angenommen werden, dass kein elementares Fluor freigesetzt wird, beziehungsweise den Ofen verlässt. Trotzdem erweist sich ein ständiger Zusatz von Flussmittel als notwendig; auch ist seit Jahrzehnten bekannt, dass die Abluft der Aluminiumhütten Fluorverbindungen enthält, die je nach Arbeitsintensität der Hütten Pflanzenschädigungen verursachen können. Beim Elektrolyseprozess wird sehr viel Wärme frei, weshalb die Aluminiumhütten — und auch wegen der Gasbildung — gut gelüftet werden müssen. Man kann rechnen, dass ohne besondere Ventilationseinrichtungen, allein infolge des thermischen Auftriebes, stündlich pro offene und gut gelüftete Halle einige 100 000 m³ Luft durchstreichen. Wo geschlossene Öfen verwendet werden, besteht die Möglichkeit, einen Teil der Abluft unter Kontrolle zu halten und sie in Absorptionsanlagen zu reinigen. In Badisch-Rheinfelden wird mit offenen und geschlossenen Öfen gearbeitet. Gelegentlich ist zwischen den Hallen der beiden Ofensysteme kein Unterschied in der Rauchabgabe an die Aussenluft feststellbar.

In der Literatur sind bis heute keine Angaben über die Zusammensetzung der Fluorverbindungen der Abluft zu erhalten. In Staub, der auf einer Glasplatte unter einem Dachvorsprung einer Fischerhütte am schweizerischen Rheinufer gesammelt wurde, konnten die folgenden Bestimmungen gemacht werden: Gesamtfluor 1,8 %, Natrium 0,7 %, Aluminium 4,1 %, Rest in Salzsäure unlöslich. In fünf aufeinanderfolgenden Wasserausschüttelungen wurden die folgenden Werte erhalten:

	Ausschüttelung				
	I	II	III	IV	V
F	0,745	0,371	0,144	0,051	0,037
Na	0,463	0,246	0,07	0,032	0,029
Al	0,193	0,138	0,074	Spur	Spur

	Verhältnis der Elemente zueinander in den Ausschüttelungen					
	I	II	III	IV	V	in Na_3AlF_6 theoretisch
F	1	1	1	1	1	1
Na	0,621	0,663	0,486	0,627	0,792	0,604
Al	0,259	0,372	0,524	—	—	0,255

Nach diesem Befund darf damit gerechnet werden, dass der Hüttenstaub beachtliche Mengen Fluor in Form von Aluminiumkryolith enthält. Staub, der in einer Hütte unmittelbar vor einer Dachluke entnommen wurde, enthielt 11,4 % Fluor. Bilanzrechnungen über den Verbrauch an fluorhaltigem Material können nicht gut benützt werden, um Angaben zu erhalten, wieviel Fluor den Hütten durch die Abluft verloren geht, weil im Schmelzrückstand beachtliche unkontrollierte Mengen Fluorsalze enthalten sind, die nur zum kleinen Teil zurückgewonnen werden.

Die Aluminiumindustrie in Badisch-Rheinfelden hat während der beiden letzten Jahre grossangelegte praktische Versuche durchgeführt, um die Abluft von den Fluorverbindungen zu befreien. Dabei werden riesige Luftschächte der Hallendächer mit Reisig gefüllt. Vor dem Eintritt der Hallenluft in diese Schächte wird diese intensiv mit Wassernebel (feinstem Sprühregen) gemischt. Der Gedanke an sich ist gut, doch haftet dem Prinzip ein grundsätzlicher Mangel an. Durch die Sprühanlage zusammen mit dem Reisigkissen entsteht unseres Erachtens ein Kaltluftvorhang, der nicht mehr die für günstige Arbeitsbedingungen notwendige Luftmenge durch die Hallen streichen lässt, oder aber die Luft sucht einen andern Ausweg.

2. Die Verteilung des Fluors im Gelände

Seit April 1955 stehen im Gelände verteilt 6 «Regenmesser» zum Sammeln des in die Trichter sedimentierenden Fluorstaubes. Seit Beginn dieses Jahres wurde die Zahl der Standorte unter Einbezug weiterer Flurabschnitte der Gemeinden Möhlin und Rheinfelden sowie der Gemeinde Wallbach und seit Ende Mai der Gemeinden Zeiningen, Zuzgen und Obermumpf auf 22 erhöht. Über die Standorte der Auffanggefässe und die pro Hektare z. B. in der Zeit vom

Fluor, sedimentiert vom 18.6. – 27.7.1956 in kg/ha

• • = Standorte der „Regenmesser“

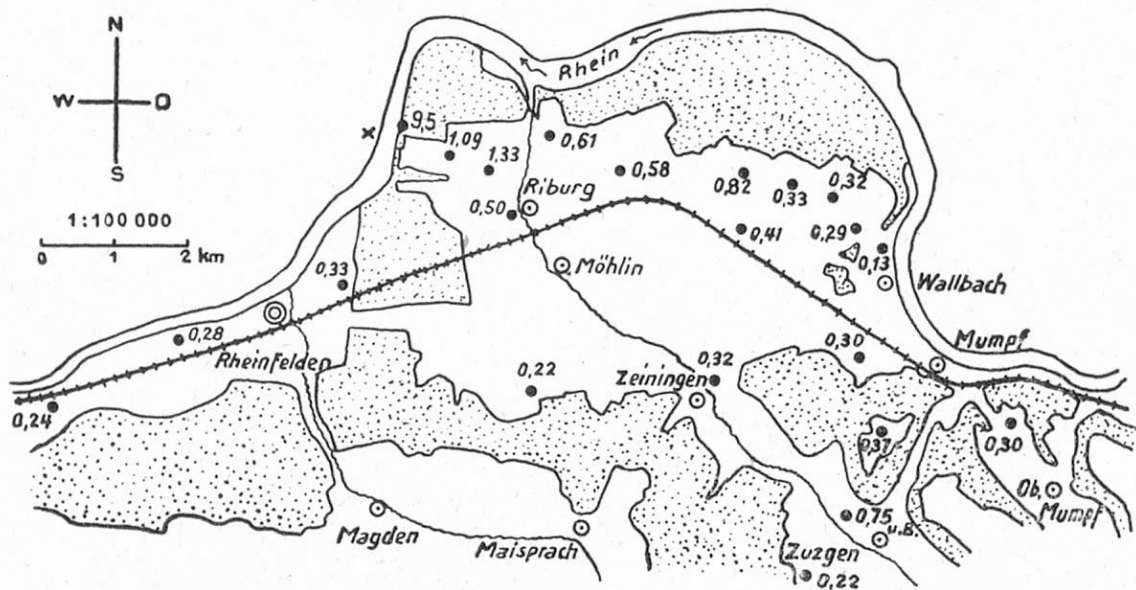


Abb. 1

18. Juni bis 27. Juli sedimentierten Fluormengen gibt die Kartenskizze (Abb. 1) Auskunft. Im Vergleich dazu kann im Regenwasser Liebefeld 0,1–0,03 mg/L Fluor nachgewiesen werden. Aus den Zahlen geht hervor, dass unmittelbar gegenüber den Hütten sehr hohe Fluormengen festgestellt werden, die mit der Entfernung rasch abnehmen. Begreiflicherweise werden in der Hauptwindrichtung hohe Fluormengen auf grössere Distanzen zugeweht als in der Richtung geringerer Windhäufigkeit.

Die Graphik 2 gibt ein anschauliches Bild über die mit der Entfernung von den Aluminiumhütten abnehmende Fluormenge pro Hektare. Sie fällt innerhalb 300–700 m im Durchschnitt der letzten 7 Monate von 7,1 kg auf 0,9 kg und nimmt dann nur noch langsam ab bis auf 3500 m Entfernung, beim Standort 5200 m zeigt sich insofern eine Anomalie, als der Gehalt wieder eindeutig ansteigt, während beim Standort 6700 m wiederum ein kleinerer Durchschnittswert gefunden wird, ganz im Sinne einer Extrapolation der Werte 2500 und 3500 m. Der Standort 2100 liegt etwas abseits der Hauptwindrichtung hinter Obstbäumen, was in doppelter Hinsicht vermindernd auf die Menge des zugewehten Fluors wirken kann. Wieweit für den Standort 5200 dynamisch-thermische Einflüsse für die Bewegung der Fluorstaub führenden Luftschichten oder andere Einflüsse mit im Spiel sind, lässt sich vorläufig nicht erklären. Aufklärung könnten möglicherweise langfristige Beobachtungen über die Bewegungen künstlich erzeugten Nebels im Gelände bringen. Jedenfalls handelt es sich um das in der Windrichtung am höchsten gelegene Gelände. Es muss mit einer an und für sich geringfügigen Abkühlung der langsam streichenden Luft und entsprechender Abnahme des thermischen Auftriebs gerechnet werden, was Anlass zu vermehrter Sedimentation des fluorhaltigen submikroskopischen Staubes sein kann.

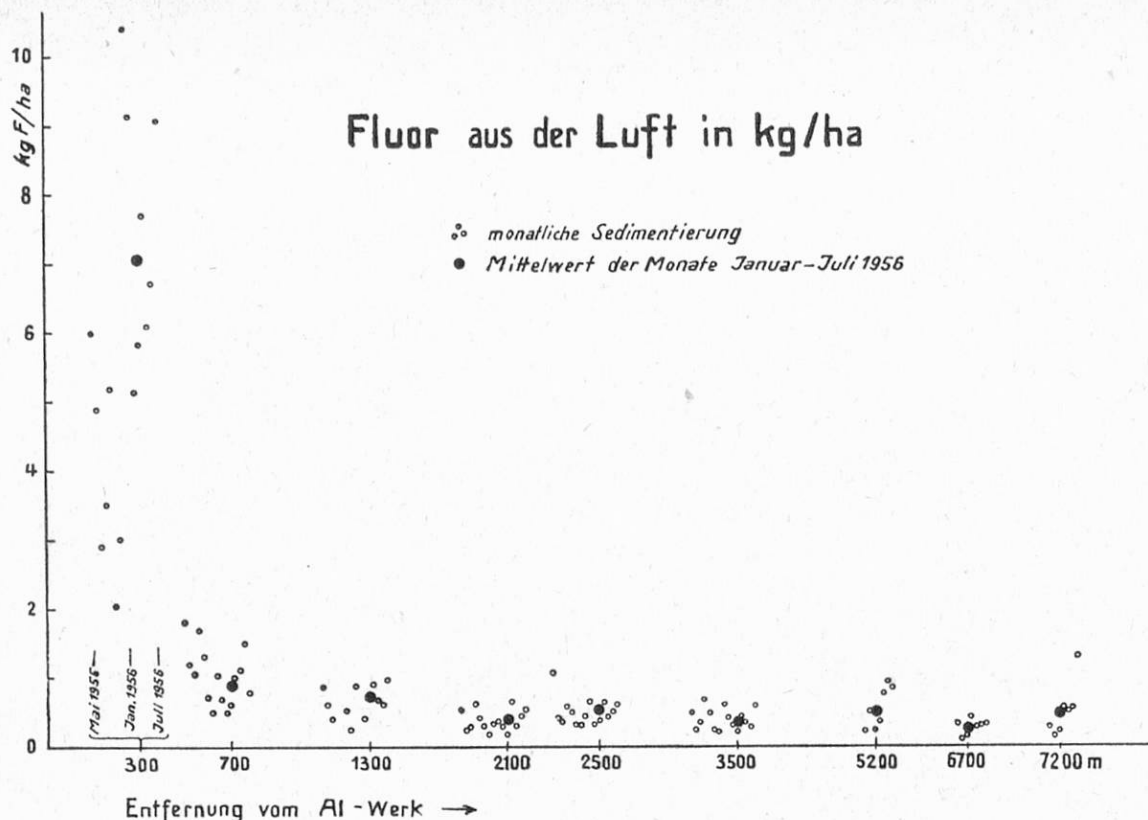


Abb. 2

Als Parallele zum höheren Fluorgehalt ist die Feststellung interessant, dass in diesem Gebiet die Kirschbäume Schäden aufweisen, die auf Fluoreinwirkung zurückgeführt werden müssen, aber im Gelände unmittelbar vor- und nachher nicht in diesem Ausmass feststellbar sind.

3. Fluorschäden und Fluorgehalt der Pflanzen

Mit welchen Überraschungen im Zusammenhang mit dem Auftreten der Fluorschäden auf Pflanzen gerechnet werden muss, mag eine Feststellung zeigen, auf die wir von Vertretern der Aluminiumwerke aufmerksam gemacht wurden, und die den Beweis hätte erbringen sollen, dass im weiteren Gebiet von Möhlin Verbrennungen an Waldbäumen vorkommen können, die mit Fluor nichts zu tun haben. Es handelte sich um Verbrennungen an Buchen auf der Passhöhe Maisprach-Zeiningen, die in der Richtung zum Werk hinter dem Sonnenberg mit einer Höhe von 600 m in 6 km Entfernung liegt. Während auf der dem Werk zugekehrten Seite des Sonnenberges die Waldbäume nur geringe Verbrennungen aufwiesen bei Fluorgehalten der Blätter von 0,7 mg pro 100 g Trockensubstanz, waren die Verbrennungen am Waldsaum auf der Passhöhe auffallend stark, und die Blätter wiesen einen Fluorgehalt von 2,8 mg⁰/₀ auf. Nach Auffassung von Herrn Dr. *Primault* von der MZA ist es ohne weiteres möglich, dass eine Fluorstaubwolke während längerer Zeit mit genügend Auftrieb über den Sonnenberg geweht wird, sich dabei aber so abkühlt, dass sie auf der Leeseite abfällt und sich des Staubes entlädt.

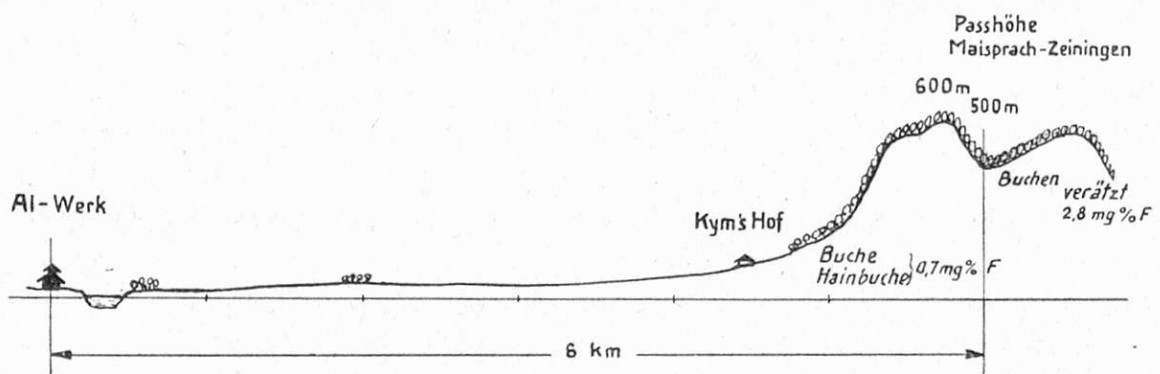


Abb. 3

Wie sich z.B. temporär zugewehrte Fluormengen bei Mais auswirken können, mag das folgende Bild 4 zeigen. Dabei muss angenommen werden, dass während bestimmter Zeit Fluorstaub auf die mehr oder weniger aufrecht stehenden Maisblätter sedimentiert und hernach von einem schwachen Regen in den Blattrichter gespült wurde und hier Verbrennungen verursachte.

Die Pflanzen zeigen ganz ungleiche Empfindlichkeit gegen Verbrennungen durch Fluor, wobei sowohl die Art als auch das Alter der Pflanzen eine Rolle spielen. Als sehr empfindlich lernten wir die Nadelhölzer, besonders Föhren

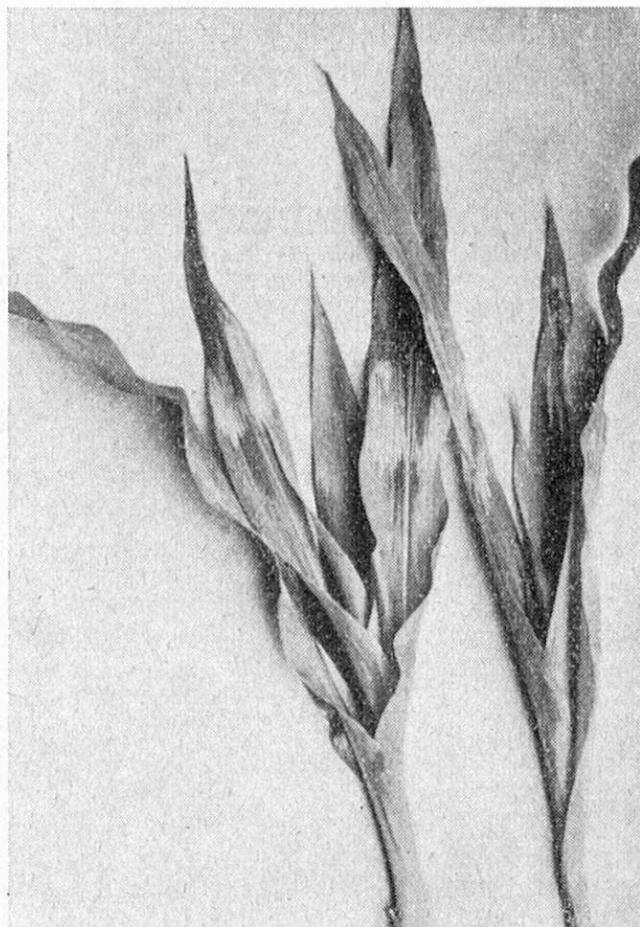


Abb. 4

kennen; von den Laubhölzern erwiesen sich die Hainbuchen wohl am empfindlichsten, während von den Obstbäumen die Pfirsichbäume und um Rheinfelden die Nussbäume als sehr gute Testpflanzen bekannt sind. Auf Gerste sind eher Blattschäden feststellbar als auf Weizen und Roggen; auf Weizen scheint aber die Befruchtung sehr bald zu leiden und namentlich eine Störung des Nährstoffstromes einzutreten, die auf an Fusskrankheit erinnernde Fluorschäden bei den Halmknoten zurückzuführen ist und die Blatt- und Körnerausbildung beeinträchtigt. In den Wiesen gilt der Sauerampfer als empfindlicher als Klee und Gräser. Während die Blätter bestimmter Pflanzen sehr bald mit Nekrosen (Verbrennungen) reagieren, zeigen andere Einrollen der Blätter und Löffelbildung.

Der Fluorgehalt der Blätter bzw. Pflanzen kann nicht vorbehaltlos als Massstab für die Fluorschäden benützt werden. Nach unseren Untersuchungen und in Bestätigung der umfassenden Untersuchungen von *Bovay*¹⁾ ist der Fluorgehalt nach längeren Schönwetterperioden besonders hoch und geringer nach Regenwetter. Bei nur schwacher Luftbewegung ist die Gefahr aus begreiflichen Gründen viel grösser als bei stark bewegter Luft (weitere Verteilung der fluorhaltigen Abluft).

Die auf der folgenden Kartenskizze eingetragenen Zahlen geben die ermittelten Fluorgehalte in mg F je 100 g Trockensubstanz an und sollen zugleich ein Bild über die Fluorgehalte des Futters, bzw. der Nadeln und des Laubes von Waldbäumen verschiedener Standorte geben. Die Fluorgehalte des Futters müssen als relativ niedrig bezeichnet werden, was unbedingt mit den vielen Niederschlägen des Sommers 1956 zusammenhängt. Ein Vergleich der auf dem Futter

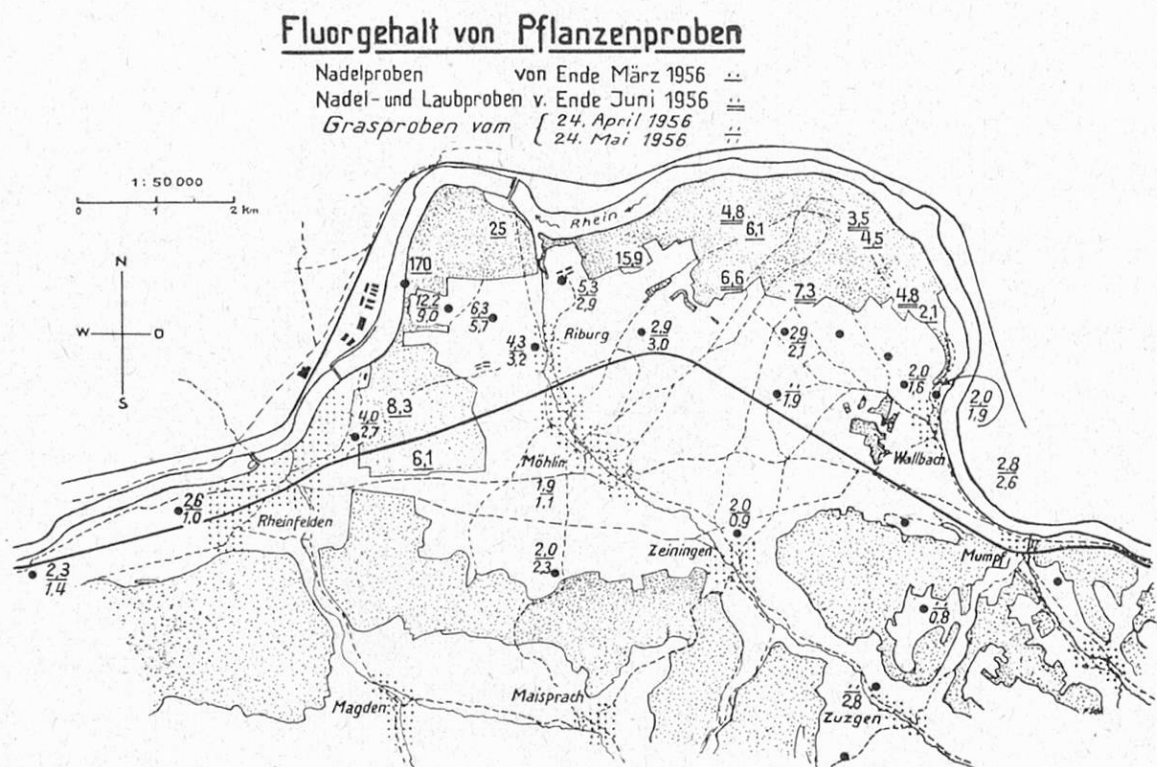


Abb. 5

gefundenen Fluorgehalte mit dem pro Hektare zugewehrten Fluor ergibt, dass davon 15 bis 20 Prozent im Futter gefunden werden. Die folgende Tabelle mag einen Begriff geben von den pro Hektare als erträglich zu bezeichnenden Fluormengen. Unter der Annahme, dass davon im Durchschnitt 20 Prozent im Futter wiedergefunden werden und in diesem ein Gehalt von 2 mg⁰/o für die Tiere auf die Dauer ohne besondere Schäden bleibt, dürften bei einer Futterproduktion von 20 q/ha pro Monat und Hektare nur etwa 0,2 kg Fluor zugewehrt werden.

*Zugewehrtes Fluor in Kilogramm je Hektare und Fluorgehalt des Futters
bei Produktion von 20 q/ha
(Angaben pro Monat)*

Zugewehrtes Fluor kg/ha	Fluorgehalt der Futtertrockensubstanz bei einer Retention von		
	100 %/o	30 %/o	10 %/o
	in Milligramm je 100 g Trockensubstanz		
10	500	150	50
5	250	75	25
3	150	45	15
1	50	15	5
0,8	40	12	4
0,6	30	9	3
0,4	20	6	2
0,3	15	4,5	1,5
0,2	10	3,0	1,0
0,1	5	1,5	0,5
0,01 (normal)	ca. 0,5	0,2	0,2

Dabei darf aber nicht ausser acht gelassen werden, dass bei andauernd schönem Wetter wie im Herbst 1955 das Fluor praktisch zu 100 %/o auf dem Futter wiedergefunden werden kann und dann sehr bald alarmierende Fluorgehalte ermittelt werden. So fanden wir im Herbstfutter 1955 (Probenahme Mitte Oktober) die in der folgenden Kartenskizze eingetragenen Fluorgehalte. Dabei ist zu beachten, dass die in der gleichen Zeit zugewehrten Fluormengen um mehr als die Hälfte geringer waren als z.B. für die Periode vom 18. Juni bis 27. Juli 1956. Leider muss ich es mir versagen, an dieser Stelle näher auf die wirtschaftliche Seite der Fluorschäden an Kulturen einzutreten (vgl. *Gisiger* ²).

4. Von den Fluorschäden bei Tieren

Es sei gleich vorausgeschickt, dass im Hinblick auf die Schädigung durch Aufnahme fluorreicher Nahrung für die pflanzenfressenden Tiere einschliesslich der Bienen im weiteren Gebiete von Rheinfelden und Möhlin wesentlich grössere

Fluorgehalt des Herbstfutters 1955

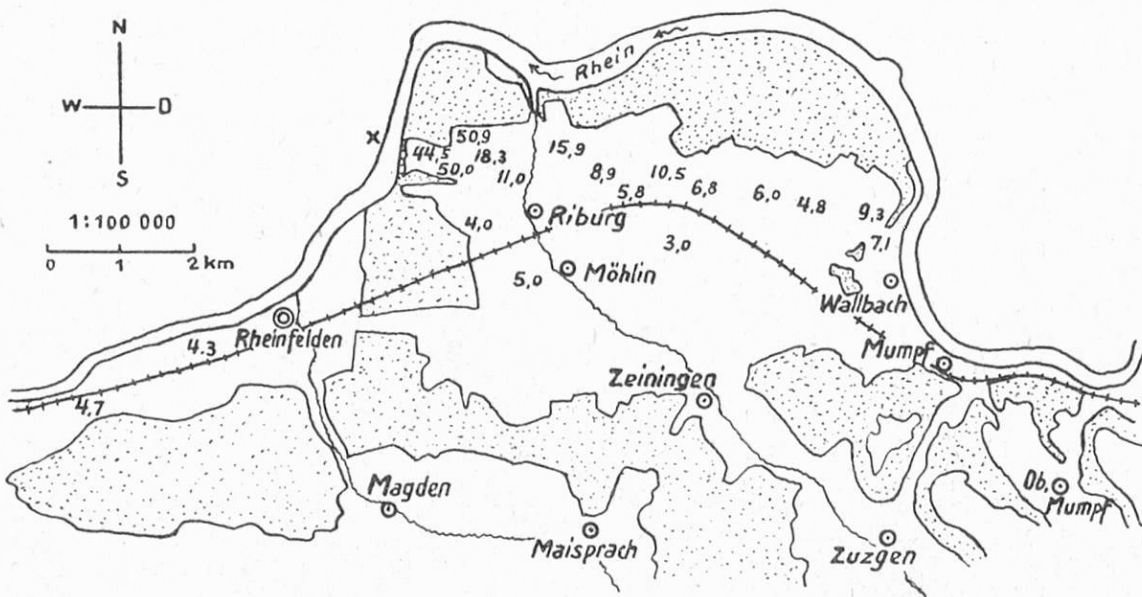


Abb. 6

Gefahren bestehen als für den Menschen. Von den grossen Nutztieren sind Rind und Pferd am meisten gefährdet, ihnen sind Ziege und Schaf gleichzustellen. Von den Vertretern der Aluminiumfabrik wird immer wieder der Einwand erhoben, sie hätte schon in den Jahren 1942/43 und dann wieder 1952 hohe Produktionsziffern aufgewiesen, und es seien in diesen Jahren keine Klagen über Gesundheitsstörungen bei Tieren eingelaufen. Es mag dies ohne weiteres den Tatsachen entsprechen und zugleich dartun, dass die Tiere über eine ansehnliche zeitliche Toleranz verfügen, die bei nur mässig erhöhtem Fluorgehalt des Futters selbstverständlich länger dauert als bei hohem Fluorgehalt. Erste Gesundheitsstörungen, welche Notschlachtungen zur Folge hatten, zeigten sich im Jahr 1953. Sie stellten die Tierärzte vor ein Rätsel, bis dann von badischer Seite die Kunde durchdrang, dass dort zahlreiche Notschlachtungen wegen Fluorvergiftung vorgenommen werden mussten und mittlerweile durch die Bienenabteilung Liebefeld in Zusammenarbeit mit dem kantonalen Laboratorium Zürich (Dr. M. Staub) der eindeutige Nachweis erbracht werden konnte, dass das abnorme Bienensterben des Jahres auf Fluorvergiftung zurückzuführen war (Maurizio⁴). Ohne die früheren Notschlachtungen zu zählen, darf die Zahl der von der Aluminiumindustrie wegen Fluorvergiftung übernommenen Tiere des weiteren Gebietes von Rheinfelden und Möhlin mit 200 angegeben werden (Juli 1956). Für die Übernahme sind sowohl klinische Symptome als auch der Fluorgehalt des Harns und der Knochen massgebend. Als Symptome sind zu nennen schlechte Fresslust, unruhiges Stehen (Schmerzen in den Gliedern verratend), trauriger Blick, trockenes Fell, starker Rückgang in der Milchleistung, Verfärbung und Zerfall der Zähne, Zusammenbrechen hochleistungsfähiger Tiere nach dem Kalben usw.

Bis heute wurden im laufenden Jahre 145 Harnuntersuchungen durchgeführt. Diese verteilen sich nach Gemeinden und Gehalten wie folgt:

Ort	Anzahl Proben	Fluorgehalt pro Liter Harn in Milligramm					
		unter 1	1—2	2—3	3—5	5—7	über 7
Liebefeld	2	2	—	—	—	—	—
Rheinfelden-Möhlin	41	0	6	5	9	9	12
Wallbach	20	0	3	4	7	1	5
Zeiningen	14	0	2	7	2	2	1
Zuzgen	42	4	24	9	3	1	1
Wegenstetten	6	0	4	2	0	0	0
Vet. bakt. Institut/ Universität Bern							
Harn:	8	davon 6 mit 20—30 mg/L; 2 mit 35 bzw. 37,9 mg/L					
Kot:	8	davon 6 mit 2—4 mg ^{0,0} Tz; 2 mit 14,9 bzw. 15,0 mg ^{0,0} Tz					

Wenn auch je nach der Harnmenge mit grossen Gehaltsschwankungen gerechnet werden muss, so lässt sich doch mit der Entfernung der Gemeinden von den Aluminiumhütten eine Verschiebung der Harnprobenzahl von höherem Gehalt nach niedrigem feststellen. Es lassen sich aber keine absoluten Grenzwerte für die akute Gesundheitsgefährdung angeben. Es spielt dabei die Fluorsättigung des Körpers, vor allem der Knochen, eine wesentliche Rolle. So bilden die erhöhten Fluorgehalte des Harnes für den Tierarzt vor allem eine Stütze für seine klinischen Feststellungen.

Nach einer Gemeinschaftsarbeit der landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Knoxville (USA) ³⁾ kann damit gerechnet werden, dass bei gewöhnlicher Fütterung im allgemeinen im Harn eher mehr Fluor ausgeschieden wird als im Kot, nach den gleichen Forschern wird aber durch Beifütterung von Aluminiumsulfat das Verhältnis stark zugunsten des Kotes verschoben, ohne dass eine nennenswerte Verminderung des im Körper zurückgehaltenen Fluors eintritt. Dagegen scheint infolge der Aluminiumbeifütterung wesentlich weniger Phosphor vom Körper zurückgehalten zu werden. Diese Feststellung steht im Widerspruch zur Tatsache, dass mit Aluminiumsalzen zusätzlich zur Fluordiät gefütterte Tiere geringeren Fluorgehalt in den Knochen aufweisen als Tiere ohne Aluminiumbeifütterung. Jedenfalls liegt darin ein Hinweis für eine Möglichkeit der Verlängerung der Toleranz, doch scheint nach den bisherigen Erfahrungen im Gebiete von Rheinfelden und Möhlin die Aluminiumbeifütterung kein wirksames Korrektiv zur fluorreichen Nahrung zu sein.

Die bisher untersuchten Knochenaschen ergaben nach dem Fluorgehalt die folgende zahlenmässige Verteilung:

Jahr der Untersuchung	Anzahl Proben	Fluorgehalt in mg ⁰ /o der Tz							
		unter 60	60—100	100—150	150—200	200—250	250—300	300—400	über 400
1955	22	0	1	2	2	9	0	1	7
1956	53	3	14	10	5	6	5	6	4

Der «Normalgehalt» der Knochenasche darf bei Wiederkäuern mit etwa 50 mg je 100 g angegeben werden, an Proben von Hühnerknochen wurde er mit rund 100 mg⁰/o ermittelt. Es mag dies mit der Aufnahme grösserer Mengen Erde und auch fluorhaltigen phosphorsauren Kalks zusammenhängen. Untersuchungen von Knochen von Kälbern und Fohlen liessen erkennen, dass der mütterliche Organismus das Fluor in nur sehr geringen Mengen in den Fötus übertreten lässt.

	Fluorgehalte in Knochenaschen in mg ⁰ /o F
Unterkieferknochen einer Kuh	487,0
Beckenknochen der gleichen Kuh	595,0
Rippenknochen des Kalbes dieser Kuh	21,5

Zur gleichen Feststellung kommen *Hobbs* und *McIntire* ³⁾ für Saugkälber.

In der Knochenasche im Gebiet der Neumatt tot aufgefundenener Rehe wurden 552 und 1170 mg⁰/o Fluor gefunden; im Vergleich dazu ergab die Untersuchung eines Rehes, das über die Münstermauer in Bern in den Tod sprang, 52 mg⁰/o. Seit 1952 wird im Gebiet von Rheinfelden und Möhlin ein starkes Bienensterben beobachtet; nach den bisherigen Untersuchungen (*Maurizio* ⁴⁾) weisen die Bienen 9,7—112 mg⁰/o Fluor auf, entsprechend 5—33 γ Fluor je Biene gegen 0—0,75 γ der Kontrollproben. Die 1955 untersuchten toten Bienen aus der Gegend wiesen Chlorgehalte auf, die ganz im Rahmen der Werte von Kontrollproben lagen (40—113 γ Chlor pro Biene). Es besteht kein Zweifel darüber, dass das Massensterben der Bienen mit den fluorhaltigen Abgasen in Zusammenhang steht.

Für die Menschen besteht wesentlich geringere Gefahr als für die pflanzenfressenden Tiere. Dennoch sei darauf hingewiesen, dass in Salat- und Spinatproben aus der Gemeinde Möhlin Fluorgehalte bis 10 mg gefunden wurden. Die Blätter der Obstbäume wiesen wesentlich höheren Fluorgehalt auf als die Früchte. Wir fanden die folgenden Werte:

	mg ⁰ /o Fluor in der Trockensubstanz	
	Blätter	Früchte
Apfelzweig I	2,5	0,2
Apfelzweig II	1,3	0,2
Apfelzweig III	9,6	0,23
Kirschen ohne Stein	—	0,09
Johannisbeeren	3,2	1,2

	mg ⁰ /o Fluor in der Trockensubstanz	
	Blätter	Früchte
Gurken	5,7	0,3
Rübli (Karotten)	1,7	0,5
Aprikosen	1,5	0,1
Tomaten	2,6	0,2

Zusammenfassung

Bei der Aluminiumgewinnung nach dem elektrolytischen Schmelzflussverfahren entweichen beachtliche Mengen fluorhaltiger Verbindungen in die Luft. Sie sedimentieren in der Nähe des Werkes in grossen Mengen; diese nehmen mit der Entfernung bis auf 1 Kilometer rasch ab, halten sich dann bis auf grosse Entfernung auf ungefähr gleicher Höhe. Die Sedimentation kann in ein und demselben Gebiet schubweise erfolgen und Verbrennungen an den Pflanzen bedingen. Die dadurch entstehenden Schäden im Wald und an den Kulturen haben in den letzten Jahren zugenommen und werden auf jährlich über 100 000 Franken geschätzt.

Von den Tieren sind die Pflanzenfresser besonders gefährdet, wobei Fluorgehalte des Futters von 2,5 mg ⁰/o schon sehr gefährlich werden können.

Für die Menschen besteht wesentlich geringere Gefahr. Immerhin lässt sich ausrechnen, dass Vegetarier bei stark betonter Kost aus Blattgemüse des Fluorschadengebietes noch bald Fluormengen aufnehmen würden, die bei Dauergenuss die kritische Dosis überschreiten müssten.

Wenn pro Monat und Hektare das zugewehrte Fluor nicht mehr als etwa 0,2 bis maximal 0,3 kg Fluor betragen würde, dürften Fluorschäden bei Tieren nur noch ausnahmsweise auftreten; dennoch könnten, wie die Erfahrung zeigt, wegen ungünstiger (schubweiser) Verteilung Schäden an den Kulturen auftreten.

Literatur

- 1) *Bovay E.*, Détection des dépôts de fluor et de chlore sur la végétation aux alentours des usines de produits chimiques. Ann. agric. de la Suisse **55**, 959-974 (1954).
- 2) *Gisiger L.*, Die Fluorschäden im Gebiete von Rheinfelden und Möhlin 1954. Mitt. f. d. schweiz. Landwirtschaft **3**, 81 (1955).
- 3) *Hobbs C. S.*, *Mac Intire*, Fluorosis in Cattle and Sheep. Bull. 235, University of Tennessee 1954.
- 4) *Maurizio A.*, Gutachten über Bienen-schäden auf Ständen im Gebiete von Rheinfelden in Verbindung mit Abgasen der Aluminium AG, Rheinfelden (Bad.). (1953, 1954, 1955 und 1956. Kopie).

**Beitrag zur Bestimmung des
Trockensubstanz- und Stärkegehaltes von Kartoffeln**
**unter besonderer Berücksichtigung der Beziehung
zwischen spezifischem Gewicht und Stärkegehalt**

1. Grundsätzliches zum Problem spezifisches Gewicht-Stärkegehalt

Bekanntlich enthält die Kartoffel Stärke als Reservestoff. Diese bildet die Hauptnährwertkomponente der Kartoffel. Ausser dem Tierhalter als Verwerter von Futterkartoffeln sind die Spiritus-, Kartoffelflocken- und Stärkefabriken unmittelbar am Stärkegehalt interessiert, hängt doch die Ausbeute wesentlich vom Stärkegehalt der Kartoffeln ab. Daraus erklärt sich die Tatsache, dass diese Industrien die Kartoffeln nach Gewicht und Stärkegehalt bezahlen, während die für den Konsum bestimmten Kartoffeln nach Sorte und Gewicht gehandelt werden.

Der Stärkegehalt der Kartoffel kann je nach Sorte, Anbauort und Düngung stark variieren; weiter hängt er vom Jahrgang und der Lagerung ab, indem trocken gewachsene oder während des Lagerns austrocknende Kartoffeln einen niedrigen Wassergehalt und umgekehrt einen hohen Trockensubstanzgehalt aufweisen. Für die Zusammensetzung der Kartoffel können ungefähr die folgenden Grenzwerte genannt werden:

	Gehalt in Prozenten (Grenzwerte)
Wasser	85 — 70
Trockensubstanz	15 — 30
Stärke	10 — 24
Marks substanz	1,5 — 2,5
Roheiweiss	1,5 — 2,5
Rohasche	ca. 1

Wenn auch die Gehaltszahlen der zuletzt aufgeführten Komponenten ähnliche relative Schwankungen aufweisen wie die übrigen, so fallen sie doch wegen des geringen absoluten Wertes weniger ins Gewicht.

Die genaue Stärkebestimmung der Kartoffeln ist relativ umständlich und erfordert besondere Einrichtungen. Es wurde deshalb schon früh versucht, eine andere Kennzahl an Stelle des Stärkegehaltes zu verwenden.

Da die Stärke mit einem von uns bestimmten spezifischen Gewicht von 1,525 den Hauptbestandteil der Kartoffeltrockensubstanz ausmacht, muss das spezifische Gewicht der Kartoffel mit dem Stärkegehalt zu- und abnehmen. Diese Beziehungen versuchte man schon früher zu ermitteln. Die Ergebnisse der entsprechenden Untersuchungen sind in Tabellen festgehalten. Nach *Remy* erfolgte

eine Korrektur der bekannten Tabellen von *Maercker* und *Foth* durch *De Vries* in dem Sinne, dass insbesondere bei den tieferen spez. Gewichten höhere Stärkegehalte angegeben werden als in den Tabellen der zuerst genannten Autoren.

Diese Unstimmigkeit einerseits und die von uns festgestellten ähnlichen Abweichungen gaben Anlass, der Beziehung zwischen spez. Gewicht der Kartoffeln und ihrem Gehalt an Trockensubstanz und Stärke nachzugehen.

2. Grundsätzliches zur Methode der Stärkebestimmung

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass wir für die Bestimmung des spez. Gewichtes meistens von einer Kartoffelmenge von 5 kg ausgegangen sind, deren Gewicht in der Luft und im Wasser festgestellt wurde. Für die Stärkebestimmung im engeren Sinne bedienten wir uns der Methode *Ewers*, modifiziert von *Hals-Heggenhougen*. Diese Methode ist einfach in der Ausführung und beruht bekanntlich auf der Inversion (Hydrolyse) der Stärke mit verdünnter Salzsäure im kochenden Wasserbad und der polarimetrischen Bestimmung des Invertzuckers. Die ermittelten Resultate entsprechen der Rohstärke, da durch heisse Salzsäure ausser Stärke auch andere Kohlehydrate, wie z.B. Hemizellulose, invertiert werden. Der dadurch bedingte Fehler dürfte aber 0,5 % Stärkewert kaum erreichen.

An zwei Kartoffelproben wurden folgende Versuche gemacht: Einerseits wurde im Brei dieser zwei Proben nach angegebener Methode eine direkte Stärkebestimmung ausgeführt, anderseits je eine bestimmte Menge in einem Becherglas mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt, während 2½ Stunden im Autoklav bei 3,5 Atm. erhitzt und im Filtrat nach Inversion die Stärke polarimetrisch bestimmt. Die Autoklavmethode ergab einen um rund 0,25 % niedrigeren Stärkegehalt als die direkte Methode, während *Maercker* auf frische Kartoffeln berechnet einen Unterschied von etwa 1 % fand.

3. Versuche über die Herstellung von Durchschnittsproben für die Gehaltsbestimmung von Kartoffeln

Für die Analyse können gewöhnlich nur kleine Einwaagen verwendet werden. Es muss deshalb in den Versuchsanstalten immer grosses Gewicht auf eine gute Durchschnittsprobe gelegt werden. Dieser Forderung suchte man früher bei der Kartoffeluntersuchung durch Herstellung einer grösseren Probe lufttrockener Substanz gerecht zu werden, die später gemahlen wurde. Je besser es aber gelingt, frische Substanz unmittelbar in die Analyse zu nehmen, um so geringer ist die Fehlergefahr. Wir glaubten in der Keilraspel, wie sie für die Breibereitung bei der Gehaltsbestimmung der Zuckerrüben verwendet wird, einen besonders geeigneten Apparat zu finden. Überraschenderweise ergaben aber die Stärke-

gehaltsbestimmungen über die lufttrockene Substanz regelmässig höhere Werte. So wurden im Durchschnitt von 49 Bestimmungen folgende Resultate erhalten:

Stärkegehalt polarimetrisch bestimmt:

über lufttrockene Substanz	15,2 ‰
in frischen, geraspelten Kartoffeln	14,7 ‰

Diese Analysendifferenz liess die Vermutung aufkommen, dass die Kartoffeln eine nichthomogene Zusammensetzung aufweisen. Diese Vermutung konnte durch eine besondere Untersuchung an einer grösseren Zahl von Kartoffeln, wie die Figur 1 zeigt, bestätigt werden. Offenbar wurden die Kartoffeln meistens bis über die Mitte angefräst. Die zentralen, d.h. stärkeärmeren Partien waren deshalb im geraspelten Material verhältnismässig stärker vertreten als die äusseren Schichten.

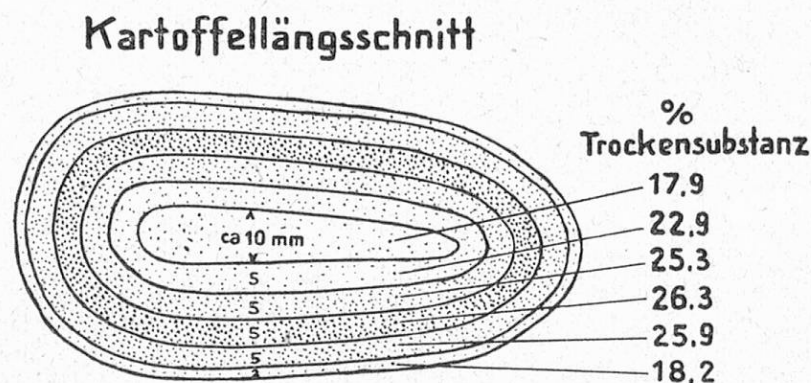


Fig. 1

Bessere Ergebnisse wurden erhalten durch Verarbeiten von 2 bis 4 kg Kartoffeln mit einer Pommesfritesmaschine und Herstellung eines Breies im Schnellmischer aus ca. 500 g Stängelchen.

Die vergleichende Stärkebestimmung in frischer Substanz und lufttrockenem Material zeigte, dass nunmehr über die lufttrockene Substanz etwas tiefere Werte erhalten wurden als mit direkter Bestimmung in der Frischsubstanz. Die Unterschiede können 0,2 bis gegen 1 ‰ betragen und lassen sich so erklären, dass bei der Herstellung der lufttrockenen Substanz ein Teil der Kartoffelstärke abgebaut wird. Diese Annahme ist um so eher begründet, als es relativ lange, d.h. mehr als 12 Stunden dauert, bis die Kartoffelstängelchen von rund 1 cm² Querschnitt genügend trocken sind. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde in der Folge dadurch bestätigt, dass bei direkter Bestimmung der Trockensubstanz im Brei des Schnellmixers ebenfalls höhere Gehalte ermittelt wurden als über die aus dem Brei hergestellte lufttrockene Substanz.

4. Vorschrift für die Trockensubstanz- und Rohstärkebestimmung in Kartoffeln

Gestützt auf die gemachten Erfahrungen, wird für die Bestimmung der Stärke und der Trockensubstanz in Kartoffeln die folgende Vorschrift vorgeschlagen:

2—3 kg Kartoffeln werden mit der Pommesfritesmaschine in kleine Stängelchen geschnitten. Nach guter Durchmischung werden von diesen Stängelchen rund 500 g im Schnellmixer zu Brei zerschnitten. Sobald der Brei gleichmässig zu fließen beginnt, kann die Einwaage zur Analyse vorgenommen werden. Während der Einwaage wird der Schnellmixer nicht ausgeschaltet. Für die *Trockensubstanzbestimmung* wird das Material während 6 Stunden bei ca. 60° C lufttrocken gemacht und, nach weiterem Trocknen während 5 Stunden bei 105° C und Erkaltenlassen im Exsikkator, gewogen. Für die *Stärkebestimmung* werden die 20 g Kartoffelbrei mit 100 cm³ 1,315%iger Salzsäure in einen Kolben von 200 cm³ Inhalt gespült. (Der maximale Wassergehalt der Kartoffel mit 85 % ist in obiger Säurekonzentration berücksichtigt; ferner wird der Forderung von *Schoch* Rechnung getragen, wonach die Inversionslösung einen pH-Wert von 2 bis 1 aufweisen soll; andererseits ist aber auch nicht zu befürchten, dass mit zu hoher Säurekonzentration gearbeitet wird, was zu tiefe Werte zur Folge hätte.) Hernach wird durch Erwärmen in stark siedendem Wasserbad während genau 15 Minuten hydrolysiert bzw. invertiert. Während der ersten 3 Minuten des Erwärmens ist mehrmals umzuschwenken. Der Kolben wird aus dem Wasserbad genommen, mit etwas kaltem destilliertem Wasser versetzt und auf 20° C abgekühlt. Durch Zugabe von ca. 10 cm³ 4%iger Phosphorwolframsäure werden die Eiweisstoffe gefällt, nach Auffüllen mit destilliertem Wasser bis zur Marke und gutem Durchschütteln wird filtriert und im Filtrat in üblicher Weise durch Polarisation der Stärkegehalt ermittelt. Die Berechnung des Rohstärkegehaltes erfolgt nach folgender Formel:

$$g \text{ Stärke} = \frac{\alpha \cdot V}{\alpha D \cdot l}, \text{ wobei } \begin{array}{l} \alpha = \text{beobachtete Drehung} \\ V = \text{Volumen (200 cc)} \\ \alpha D = \text{spez. Drehung (Kartoffelstärke 195,4)} \\ l = \text{Länge des Rohrs in dm (2 dm)} \end{array}$$

$$\% \text{ Stärke (bei Verwendung von 20 g Kartoffelbrei in 200 cm}^3) = \frac{\alpha \cdot 200 \cdot 5}{195,4 \cdot 2} = \alpha \cdot 2,5589$$

5. Die Beziehung des ermittelten spezifischen Gewichtes zum Gehalt an Trockensubstanz und Stärke

Stellt man die von uns ermittelten Gehalte an Trockensubstanz und Rohstärke in Abhängigkeit vom spez. Gewicht dar (Graphik 2), dann ist zu erkennen, dass die beiden Punkteschwärme mit steigendem spez. Gewicht *auseinandergehende*

Tendenz aufweisen. Die Regressionsrechnung für 122 Bestimmungen ergibt für beide Werte, die Trockensubstanz und die Rohstärke, eine *geradlinige Abhängigkeit*.

Die Mittelwerte gehorchen den folgenden Regressionsgleichungen *):

Trockensubstanz (Tz): Spezifisches Gewicht

Trockensubstanz % = $191,33 \cdot \text{spez. Gewicht} - 185,143$

Mittlerer Fehler des Einzelwertes: $\pm 0,69 \% \text{ Tz}$

Rohstärke: Spezifisches Gewicht

Rohstärke % = $175,295 \cdot \text{spez. Gewicht} - 173,286$

Mittlerer Fehler des Einzelwertes: $\pm 0,58 \% \text{ Rohstärke}$

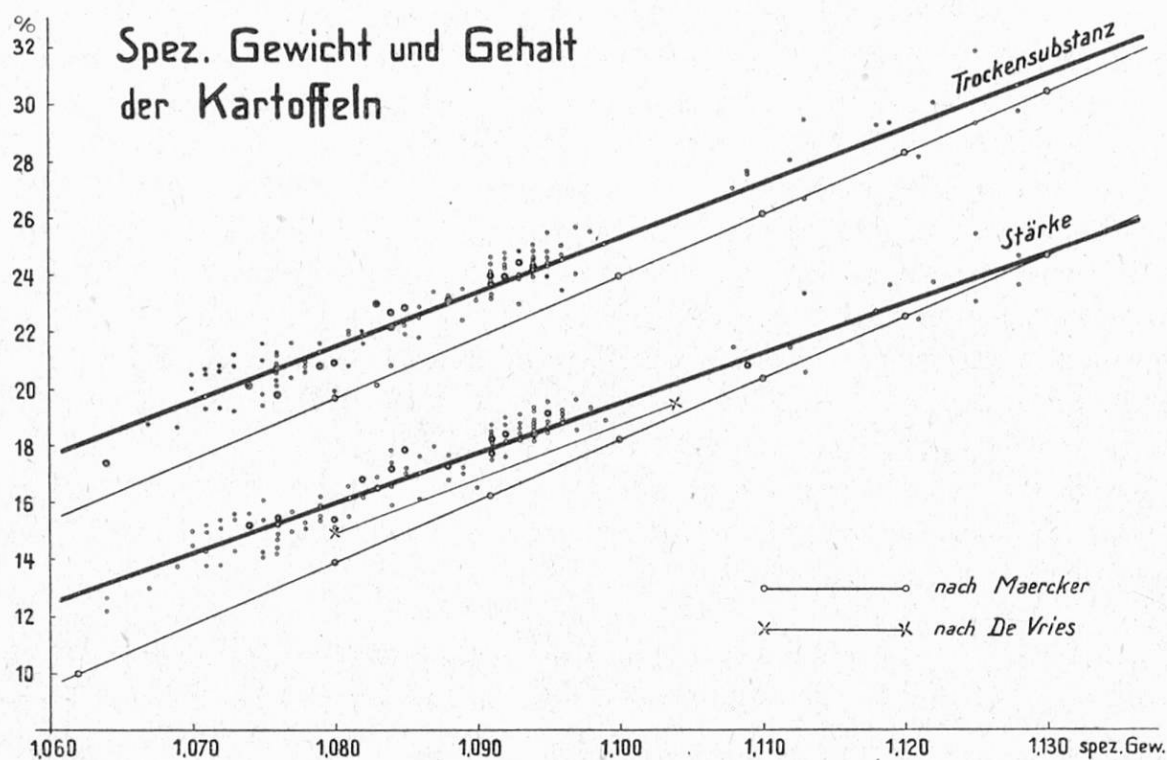


Fig. 2

Die Kritik der Regressionskoeffizienten ergibt einen t-Wert von 2,67, bei t für 0,05 = 1,98 und t für 0,01 = 2,62.

Nach diesen Daten ist die Verschiedenheit der Regressionskoeffizienten für Trockensubstanz und Rohstärke und damit das Auseinandergehen der Kurven gesichert.

*) Die Regressionsberechnungen wurden in verdankenswerter Weise von Herrn Dr. Hüni durchgeführt.

In der Graphik 2 sind die von *Maercker-Foth* sowie die von *De Üries* angegebenen Werte für Stärke- und Trockensubstanz in Abhängigkeit vom spez. Gewicht eingetragen. Die Linien *Maercker-Foth* liegen bis zu Gehalten von rund 20 % Stärke überall unterhalb der von uns bestimmten Gehalte an Trockensubstanz und Stärke. Die Gehaltsskurvenpaare überschneiden sich für Kartoffeln mit dem spez. Gewicht 1,136 für Stärke, bzw. 1,156 für Trockensubstanz. Die von *de Üries* angegebene Stärkegehaltskurve liegt in der Mitte zwischen der Kurve von *Maercker-Foth* und der von uns ermittelten.

Maercker gibt an, dass die Gehaltsschwankungen für Trockensubstanz selten $\pm 1\%$ betragen, während diese Abweichungen ziemlich regelmässig für die Stärke beobachtet werden und in mehreren Fällen $\pm 2\%$ betragen.

Wenn auch bei unseren Untersuchungen der mittlere Fehler der Einzelbestimmungen für Stärke $\pm 0,58\%$ und für Trockensubstanz $\pm 0,69\%$ beträgt, so geht aus der Graphik 2 hervor, dass sowohl in bezug auf den Trockensubstanz- als auch den Stärkegehalt verhältnismässig viele Bestimmungen um mehr als 1 % von der Linie des mittleren Gehaltes abweichen. Mit Rücksicht auf diese Tatsache kann die Methode der Bestimmung des spez. Gewichtes für die Ermittlung des Einflusses von Kultur- und Züchtungsmassnahmen auf den Trockensubstanz- und Stärkegehalt der Kartoffeln nur mit Vorbehalt angewendet werden. Dies trifft vor allem zu, wenn es sich um verschiedene Sorten handelt, während z.B. der Einfluss der Düngungsmassnahmen innerhalb ein und derselben Sorte eher nach dem spez. Gewicht beurteilt werden darf.

Zusammenfassung

Die Bestimmung des Trockensubstanz- und Stärkegehaltes von Kartoffeln wird methodisch überprüft. Um für die Untersuchung gute Durchschnittsproben zu erhalten, wird vorgeschlagen, rund 2 kg Kartoffeln in einer Pommesfritesmaschine zu zerkleinern und von diesem zerkleinerten Material rund 500 g im Schnellmixer zu feinem Brei zu zerschneiden. Von diesem Brei sind je 20 g für die Trockensubstanz- und Rohstärkebestimmung einzuwägen. Für die Rohstärkebestimmung wird eine genaue Vorschrift angegeben. An einem schematischen Schnitt durch die Kartoffel wird gezeigt, wie sich der Trockensubstanzgehalt von aussen nach innen in schalenförmigen Partien verteilt.

Für die Beziehung des spezifischen Gewichtes der Kartoffeln zu ihrem Gehalt an Trockensubstanz und Rohstärke werden die folgenden Regressionsgleichungen angegeben:

$$\begin{aligned} \% \text{ Tz} &= 191,33 \times \text{spez. Gewicht} - 185,143; \\ \text{mittlerer Fehler des Einzelwertes} &= \pm 0,69 \% \text{ Tz.} \\ \% \text{ Rohstärke} &= 175,295 \times \text{spez. Gewicht} - 173,286; \\ \text{mittlerer Fehler des Einzelwertes} &\pm 0,58 \% \text{ Rst.} \end{aligned}$$

Für die Herstellung der Kurve der Beziehung zwischen spez. Gewicht einerseits, Trockensubstanz- und Stärkegehalt anderseits seien nach den Regressionsgleichungen die folgenden Punkte angegeben:

tür spezifisches Gewicht	Trockensubstanz	Stärke
=	%	%
1,070	19,58	14,28
1,120	29,15	23,04

Die damit festgelegten Gehaltskurven in Abhängigkeit vom spez. Gewicht weichen vor allem für die tieferen Gehalte stark von den bekannten Angaben Maercker-Foth ab.

Mit steigendem spez. Gewicht der Kartoffeln nimmt der Stärkegehalt stärker zu als der «Nichtstärkegehalt», was sich in einem sich verengenden Verhältnis Stärke : Trockensubstanz äussert:

0,683 bei spez. Gewicht = 1,046; 0,811 bei spez. Gewicht = 1.150.

Literatur:

Behrend P., Maercker M. und Morgen A., Zusammenhang des spezifischen Gewichtes mit dem Stärkemehl- und Trockensubstanzgehalt der Kartoffeln. Landwirtschaftliche Versuchsstationen **25**, 107 (1880).

Gisiger L., Erhebungen über den Anfall der Stalldünger. Ber. Schw. Bot. Ges. **53 A**, 192 (1943).

Handbook of chemistry and physics 13. Auflage. Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland/Ohio.

Heidepriem F., Spezifisches Gewicht und Stärkegehalt der Kartoffeln. Landwirtschaftliche Versuchsstationen **20**, 1 (1877).

Maercker-Delbrück, Handbuch der Spiritusfabrikation. 9. Auflage. P. Parey, Berlin (1908).

Remy Th., Handbuch des Kartoffelbaues. P. Parey, Berlin (1928).

Schoch W. und Alschwang N., Über den Einfluss der Wasserstoffionenkonzentration auf die Inversion der Saccharose bei der Bestimmung des Zuckergehaltes von Futter- und Zuckerrüben. Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene **42**, 242 (1951).

De Uries nach Remy Th., Handbuch des Kartoffelbaues. P. Parey, Berlin (1928).

Weidmann U., Die Stärkebestimmung in Körnerfrüchten und Mühlenprodukten. Festschrift 10 Jahre Vereinigung Schweizerischer Obermüller. O. Walter AG, Olten (1949) S. 182.

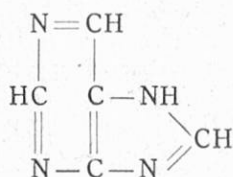
Purinbasen in Fleischextrakten, Hefeextrakten und Eiweisshydrolysaten

1. Einleitung

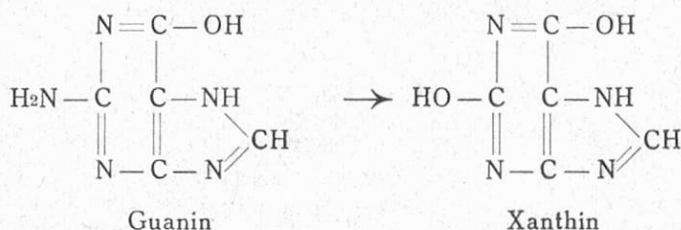
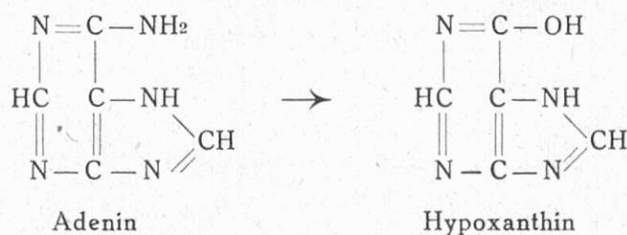
Unter den Zellbestandteilen, die bei der Herstellung von Fleisch- und Hefeextrakten sowie Eiweisshydrolysaten in den wässrigen Auszug gelangen, befinden sich auch Bruchstücke von Nucleinsäuren. Diese stammen vornehmlich aus den Zellkernen, wo sie sehr wichtige physiologische Funktionen erfüllen. Sie setzen sich aus einer grossen Anzahl von Bauelementen zusammen, die ihrerseits aus je einer Purin- oder Pyrimidinbase, einer Pentose und einem oder mehreren Phosphorsäureresten bestehen. In vivo ist die Nucleinsäure mit einem Eiweiss-träger verbunden.

Zu den Purinbasen, die sich am Aufbau der Nucleinsäuren beteiligen können, gehören das Adenin und das Guanin. In den Extrakten hat man noch das Hypoxanthin und das Xanthin isoliert, zwei natürliche Abbauprodukte des Adenins und Guanins.

Die Purine lassen sich auf ein Grundgerüst zurückführen, in dem ein Pyrimidin- und ein Imidazolring ineinander übergehen:



Das Adenin besitzt eine Aminogruppe in 6-Stellung, das Guanin ist ein 2-Amino-6-Oxypurin. Die Desaminierung des ersteren liefert Hypoxanthin, 6-Oxypurin, die des zweiten Xanthin, 2,6-Dioxypurin.



Wie sich aus der Formel ergibt, zeigt Adenin basische Eigenschaften, Xanthin saure. Bei Hypoxanthin und Guanin handelt es sich um amphotere Substanzen. Am besten wasserlöslich ist das Xanthin mit seinen beiden OH-Gruppen (260 mg/100 ml), dann folgen Adenin (90 mg/100 ml) und Hypoxanthin (70 mg/100 ml), während das Guanin sehr schwer löslich ist. Dafür lösen sich alle entweder in Alkali oder Säuren, oder in beiden. In Alkohol und apolaren Lösungsmitteln sind alle praktisch unlöslich. Die Purinbasen sind farblose Substanzen und besitzen hohe Schmelzpunkte, bei denen meist Zersetzung eintritt. Eine wichtige physikalische Eigenschaft ist ihre starke Absorption von ultraviolettem Licht.

Gegen Oxydationsmittel sind sie recht stabil, gegen Reduktionsmittel weniger, Säurebehandlung birgt schon bei schwachen Konzentrationen die Gefahr der Desaminierung von Adenin und Guanin in sich, dagegen scheinen nur starke Alkalien zerstörend zu wirken.

Sollen Purine bestimmt werden, so stellt sich zunächst die Frage der Hydrolyse, da die Purine in biologischem Material meist nicht in freier Form, sondern gebunden an mehr oder weniger grosse Reste — Nucleinsäuren oder deren Bruchstücke — vorliegen. Das Problem ist bei näherem Zusehen recht kompliziert, da die zu lösenden Bindungen stark sind und bei Einsatz kräftiger Säuren oder Basen die Gefahr der Schädigung der Purinbasen besteht. Systematische Untersuchungen liegen nur für die Schulexemplare der Nucleinsäuren, die Ribonucleinsäure (Pentose Nucleid Acid = PNA, Desoxy-Pentose Nucleid Acid = DNA) vor, die meist in hochgereinigtem Zustand untersucht wurden. Es zeigte sich, dass jede von ihnen bei der Hydrolyse unterschiedliches Verhalten zeigt, besonders bei alkalischem pH. Die besten Erfolge scheinen mit 12N-HClO₄ erreicht worden zu sein, sowohl was die Aufspaltung als auch die Schonung des Materials betrifft. Wie sich die Anwesenheit anderer Substanzen eines biologischen Gemisches bei der Hydrolyse auswirkt, ist nicht bekannt.

Zur Isolierung der Purine nach der Hydrolyse hat sich die Fällung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung nach *Strecker* (1858) und diejenige mit Kupfersulfat und Natriumbisulfit nach *Krüger* (1894, 1895, 1905) bis heute erhalten. Bei der Untersuchung reiner PNA und DNA wurde gern mit der ersten Reaktion gearbeitet. Die Pyrimidine, die übrigens viel schwerer freizusetzen sind, werden unter diesen Bedingungen nicht gefällt.

Zur Auftrennung der Purinfraktion bediente man sich bei Fleischextrakten bis in die jüngste Zeit hinein eines Verfahrens von *Micko* (1903). Es trennt die Purine auf Grund schwerlöslicher Derivate. Für quantitative Zwecke ist es nicht brauchbar. In neuerer Zeit sind für PNA und DNA-Untersuchungen Ionenaustauscher, Elektrophorese und Papierchromatographie eingesetzt und so quantitative Messungen ermöglicht worden.

Erschöpfende Auskunft über alle Fragen der Purinchemie gibt das zweibändige Werk «The Nucleic Acids» von *Chargaff* und *Davidson* (1955).

Der Gesamtpurinstickstoff von Fleisch-, Hefeextrakten und Eiweisshydrolysaten (Würzen) wurde erstmals von *Micko* (1902) bestimmt. Ein Jahr später

veröffentlichte er seine Versuche zur Auftrennung der Purinfraktion in Fleischextrakten. Er fand vor allem Hypoxanthin neben Adenin und Xanthin. Guanin konnte er nicht isolieren. *Boediker* (1936) konnte hingegen in Liebig's Fleischextrakt nur Hypoxanthin entdecken.

Nach dem Verfahren von *Micko* wurde von einigen Verfassern der Gesamtpurinstickstoff bestimmt. Die Literaturstellen finden sich alle in *Königs Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel* (1903) und im Nachtrag (1919). Die dort angegebenen Zahlen bewegen sich, bezogen auf die Trockensubstanz, für Fleischextrakte zwischen 0,7—1,1 % (Mittel 0,85 %), für Hefeextrakte zwischen 0,8—2,5 % (Mittel 1,29 %), für Würzen zwischen 0,02—0,2 %.

Extrakte und Hydrolysate sollen in der Folge auch mit dem Sammelnamen «Würzstoffe» bezeichnet werden.

Quantitative Angaben über die einzelnen Purinbasen liegen in der Literatur nicht vor.

2. Bestimmung des Gesamtpurinstickstoffes nach dem modifizierten Micko-Verfahren

Das Verfahren von *Micko* (1902) lässt einige Fragen offen. Zunächst hat *Micko* keinerlei Untersuchungen darüber angestellt, ob durch die angewandten Hydrolysebedingungen ($\sim 1\text{n-H}_2\text{SO}_4$, 100°C , 3 Stunden) ein vollständiger Abbau der Nucleinsäurebruchstücke ohne Desaminierung gewährleistet wird. Das scheint nach *Loring, Fairly, Seagran* (1952) der Fall zu sein. Zweitens fehlen jegliche Beleganalysen. Dies ist verständlich, da damals reine Präparate von Purinbasen nicht ohne weiteres zu beschaffen waren. So hatte er nur indirekte Anhaltspunkte dafür, dass sein Isolierungsgang quantitativ war.

Micko ging wie folgt vor: Er hydrolysierte 5 g Extrakt mit 100 ml $1\text{n-H}_2\text{SO}_4$ während 3 Stunden am Rückfluss. Das Hydrolysat fällte er mit je 30—40 ml einer gesättigten NaHSO_3 - und 10 % CuSO_4 -Lösung bei Siedehitze. Er liess eine Nacht stehen, filtrierte dann und wusch mit Wasser. Den Niederschlag schwemmte er in Wasser auf, setzte verdünnte Salzsäure zu und leitete bei Siedehitze H_2S ein, um unter Fällung des Kupfers den Niederschlag zu zersetzen. Das auf 40—50 ml eingeeengte Filtrat versetzte er mit überschüssigem NH_3 und mit genügend AgNO_3 -Lösung. Den Silberniederschlag zersetzte er am folgenden Tage wie den Kupferniederschlag und wiederholte die Silberfällung im eingeeengten Filtrat. Nach einer weiteren Nacht filtrierte er, wusch mit verdünntem NH_3 und dann zu dessen Beseitigung mit Wasser. Den Niederschlag verbrannte er nach *Kjeldahl*. Es handelt sich also um eine Kombination der *Strecker*'schen und *Krüger*'schen Methode.

Betrachtet man diesen Analysengang, so fragt man sich, ob nicht einerseits durch die vielen Umfällungen Verluste an Purin eintreten müssen, und ob andererseits wirklich alle Fremdsubstanzen beseitigt werden.

Zur Abklärung dieser Fragen wurden mit Purin- und Extraktlösungen Versuche vorgenommen. Zuerst wurde versucht, die Hydrolyse nach *Marshak* und *Vogel* (1951) mit 12n-HClO₄ auszuführen, da diese besonders vollständig und schonend sein soll. Es traten aber dadurch Schwierigkeiten auf, dass beim Abkühlen des Hydrolysates grosse Mengen KClO₄ ausfielen. Fleischextrakte enthalten viel Kalium. Der Niederschlag durfte nicht abfiltriert werden, da sonst mit Verlusten des im sauren Milieu schwerlöslichen Xanthins zu rechnen war. Dann gab die Perchlorsäure in Fleischextrakten Anlass zur Bildung von Huminstoffen, die, von den Niederschlägen mitgerissen, diese wegen ihrer Klebrigkeit schwer filtrierbar machten.

Bei der Hydrolyse mit 1n-Schwefelsäure fielen diese beiden Schwierigkeiten weg. Die Niederschläge waren gut filtrierbar, Desaminierung von Adenin zu Hypoxanthin und von Guanin zu Xanthin nur in geringem Umfange zu befürchten.

Die in der *Krüger'schen* Methode verwendeten Volumina an CuSO₄- und NaHSO₃-Lösung wurden von *Hitching* und *Fiske* (1941) für viel zu gross gehalten. Sie schlugen je 0,03 Volumenanteile vor. Diese Proportionen wurden auch in der vorliegenden Arbeit eingehalten.

Eine grosse Gefahrenquelle für Purinverluste schienen die Schwefelwasserstofffällungen zur Beseitigung des Kupfers bzw. des Silbers zu sein. Zwar reissen sie alle Huminstoffe, die von den Purinniederschlägen adsorbiert wurden, mit, aber diese Fremdstoffe sind meist stickstoffarm. Hingegen konnte festgestellt werden, dass die CuS-Fällung beachtliche Mengen von Purinbasen einschliesst. Deshalb wurde beschlossen, dass Kupfer und Silber jeweils durch genügend Ammoniak komplex zu binden und somit auf die Schwefelwasserstofffällung zu verzichten.

Im übrigen wurde nach *Micko* verfahren, d.h. einmal mit Kupferbisulfit und zweimal mit ammoniakalischem Silbersulfat gefällt. Das Sulfat schien wegen der nachfolgenden *Kjeldahl*-Verbrennung günstiger als das Nitrat. Es wurde beobachtet, dass das Ammoniak durch Waschen auf dem Filter schwer vollständig zu entfernen ist und nachher die *Kjeldahl*-Werte fälscht. Deshalb wurde durch Zentrifugieren gewaschen, der Niederschlag mit den Waschwassern gut aufgerührt, die Waschwasser durch ein Filter gegossen und der Niederschlag erst zuletzt auf das Filter gebracht.

Resultate

Diese modifizierte Technik wurde mit derjenigen von *Micko* verglichen. Erstere zeigte bei Test- und Extraktlösungen bessere Werte, doch erreichte auch sie bei den Testlösungen nur 94 % des Wertes der direkten *Kjeldahl*-Verbrennung.

Nach dem modifizierten Verfahren wurden einige Würzstoffe auf ihren Gehalt an Gesamtpurinstickstoff geprüft. Von jedem Würzstoff wurden 2 Analysen mit getrennten Einwaagen ausgeführt, und die Resultate waren folgende:

Tabelle 1

Extrakt	In % der Trockensubstanz			Mittel in % der urspr. Substanz	Mittel in % des Gesamt-N
	1. Best.	2. Best.	Mittel		
Rind (1)	0,87	0,87	0,87	0,70	3,5
Huhn (8)	0,29	0,30	0,30	0,19	2,3
Wal (12)	0,61	0,48	0,55	0,42	4,1
Hefe (16)	1,35	1,34	1,35	0,99	10,9
Würze (21)	0,01	0,02	0,02	0,01	0,2

Aus Tabelle 1 berechnet sich für die ersten vier Extrakte ein $s\% = \pm 4,3\%$. $N = 8$. Die Zahlen zeigen, dass die Methode reproduzierbare Werte liefert.

Experimentelles

Vorversuche

Die für alle Versuche verwendeten Purinbasen stammten von der Firma Hoffmann-La Roche, Basel. Ihre Reinheit wurde spektrophotometrisch geprüft. Die Absorptionskurven im Bereich von 220—300 m μ entsprachen denen, die von *Hotchkiss* (1948) veröffentlicht wurden. Auch papierchromatographisch erwiesen sich die Präparate stets als rein. Wenn im folgenden von Testlösungen die Rede ist, so handelt es sich dabei um Gemische von Adenin, Guanin, Hypoxanthin und Xanthin.

Die pro Testversuch eingesetzte Menge Purin-N betrug 9—25 mg. Wurde mit Extrakten gearbeitet, so wurden etwa 5 g Extrakt verwendet.

Zuerst wurde die Vollständigkeit der Fällung von Purinbasen als Kupferbisulfitkomplexe an Hand von Testlösungen überprüft. Dabei hielten wir die von *Hitching* und *Fiske* (1941) vorgeschlagenen Bedingungen (siehe unter «Methodik» dieses Kapitels) ein. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach *Kjeldahl* verbrannt. Es wurden 98,9 und 99,3 % des berechneten Wertes gefunden. Daraus konnte unter Berücksichtigung der Fehlerbreite der Einwaage und der Verbrennung auf eine totale Fällung geschlossen werden.

Da die Hydrolyse mit 12N-HClO₄ nach *Marshak* und *Vogel* (1951) besonders schonend sein, d.h. zu keiner Desaminierung Anlass geben soll, wurde mit dieser Säure eine Reihe von Versuchen durchgeführt. Die Resultate waren nicht befriedigend. Bei Testlösungen lagen sie zu tief. Bei Fleischextrakten fielen beim Abkühlen grosse Mengen KClO₄ aus, da diese viel Kalium enthalten, und die nachfolgenden Filtrationen gestalteten sich wegen der Klebrigkeit der vom Niederschlag adsorbierten Huminstoffe schwierig. Deshalb wurde auf die von *Micko* durchgeführte Hydrolyseart mit 1N-H₂SO₄ zurückgegriffen. Diese wird auch sonst viel für die Hydrolyse von Nucleinsäuren verwendet. Sie bildet keine klebrigen Huminstoffe.

Gemäss *Micko* (1902) wurden sodann die Purine nach der Hydrolyse mit $\text{CuSO}_4 + \text{NaHSO}_3$ ausgefällt und zweimal mit ammoniakalischer AgNO_3 -Lösung umgefällt, wobei zwischendurch die Niederschläge mit verdünnter HCl zersetzt und die Schwermetallionen durch Einleiten von H_2S entfernt werden. Unsere Untersuchungen zeigten aber, dass der CuS -Niederschlag Purine mitreisst. Das Sulfid wurde nämlich mit HNO_3 zersetzt, das H_2S weggekocht, neutralisiert und erneut $\text{CuSO}_4 + \text{NaHSO}_3$ zugefügt. Es bildeten sich die grünlichen Flocken des Kupferbisulfit-Purinkomplexes.

Daher wurde beschlossen, auf die Entfernung des Kupfers und Silbers durch H_2S zu verzichten und das Kupfer jeweils durch NH_3 komplex zu binden. Das Silber fiel beim Zersetzen des Komplexes mit HCl als Chlorid aus. AgCl adsorbiert, wie Versuche mit Testlösungen zeigten, kein Purin (wiedergefunden 98,8 und 100,4 %). Es konnte also ohne Bedenken abfiltriert werden. Das von *Micko* verwendete Silbernitrat wurde, um eine Verfälschung der *Kjeldahl*-Werte durch adsorbierte Nitrationen zu verhindern, durch Silbersulfat ersetzt, das wegen der besseren Löslichkeit in konz. NH_3 gelöst wurde.

Ammoniak wird von Purinniederschlägen zäh festgehalten, so dass es durch Waschen auf dem Filter nur schwer zu entfernen ist. Um Fehlergebnisse bei der *Kjeldahl*-Verbrennung zu vermeiden, wurden die Fällungen wie folgt gewaschen: Die überstehende Lösung wurde soweit als möglich durch ein Filter abgegossen, der Niederschlag in ein Zentrifugenglas verbracht und zentrifugiert. Danach wurde abgegossen und die Fällung wiederholt durch gründliches Aufrühren mit Waschflüssigkeit gewaschen, wobei zwischendurch zentrifugiert und die Waschflüssigkeit durch dasselbe Filter wie oben gegossen wurde. Erst zuletzt wurde der Niederschlag auf das Filter gebracht.

Glasfritten eigneten sich nicht für die Purinniederschläge, da sich ihre Poren bei der Vakuumfiltration rasch verstopfen. Am besten konnte man durch Blauband-Papierfilter unter leichtem Vakuum filtrieren.

Diese aufgeführten Abänderungen bewährten sich bis auf einen Punkt gut. Die Huminstoffe, die früher durch die H_2S -Fällungen entfernt wurden, gerieten — wenn auch mit abnehmender Konzentration — immer wieder in die Purinfällungen, so dass auch der zweite Silberniederschlag immer noch bräunlich war. Zwar sollen Huminstoffe praktisch stickstofffrei sein, es wurde aber doch versucht, sie zu entfernen. Ausschütteln mit wassergesättigtem Phenol entfärbte das Hydrolysat zwar weitgehend, führte aber bei Testlösungen zu Stickstoffverlusten von 20 %. An Al_2O_3 wurden Testpurine zwar nicht adsorbiert, aber das Oxyd hielt die Huminstoffe nicht genügend fest. So wurde wegen Zeitmangel darauf verzichtet diese Stoffe zu entfernen, zumal ihre Mengen sehr gering waren und kaum zu befürchten war, dass durch sie Fehlresultate entstünden.

Methode

Reagenzien:

10 % Cu SO₄ · 5 H₂O in Wasser

NaHSO₃ gesättigt in Wasser

AgSO₄ gesättigt in konzentriertem NH₃

H₂SO₄ (1 : 3)

verd. HCl und NH₃.

Ausführung

Von Fleisch- oder Hefeextrakten wurden 5 g, von Würzen 10 g genau abgewogen und mit 70 ml H₂O + 10 ml H₂SO₄ (1:3) während 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach der Hydrolyse wurde die Lösung in ein 250 ml-Becherglas pH = 7 gebracht und bei Siedehitze mit 3,2 ml NaHSO₃- und 4,0 ml CuSO₄-Lösung versetzt. Danach wurde kurz aufgekocht und wenigstens 12 Stunden stehengelassen. Der Kupferniederschlag wurde — wie oben beschrieben — unter Zentrifugieren dreimal mit Wasser gewaschen und schliesslich auf das Filter gebracht.

Das Filter wurde in einem 150 ml-Becherglas verteilt, in etwas Wasser und verdünnter HCl aufgeschwemmt und der Niederschlag durch Aufkochen zersetzt. Zur Entfernung der Filterpapierfasern wurde die fast siedende Lösung durch ein Weissbandfilter gegossen und das Filter dreimal mit wenig heisser verd. HCl nachgewaschen. Das Filtrat wurde bis zur Ausfällung des Kupferhydroxyds mit NH₃ und darauf mit ammoniakalischer AgSO₄-Lösung versetzt, bis die Fällung vollständig war. Dabei ging das Kupfer komplex in Lösung. Der Silberniederschlag wurde nach mindestens fünfstündigem Stehen wie der Kupferniederschlag filtriert und gewaschen, wobei die ersten beiden Male statt Wasser verd. NH₃ verwendet wurde, gefolgt von drei Waschungen mit Wasser.

Der Silberniederschlag wurde mit genügend verd. HCl zersetzt, AgCl und Filterpapier bei Siedehitze abfiltriert, das Filter dreimal mit heisser verd. HCl gewaschen und das Filtrat erneut wie oben mit AgSO₄ gefällt.

Die Aufarbeitung des zweiten Silberniederschlages glich der beim ersten. Am Ende des Waschens wurde geprüft, ob sich kein NH₃ mehr nachweisen liess. Zur Sicherheit wurde das Filter mit dem Niederschlag im Trockenschrank bei 100° C getrocknet und erst dann nach *Kjeldahl* verbrannt.

Berechnung des Purinstickstoffs: $\text{mg N} = \text{ml } n/10 \text{ NaOH} \cdot 1,4008 - \text{Blindwert}$

Beleganalysen

Nach dem modifizierten Verfahren von *Micko* konnten bei Testlösungen 94,6 und 94,3 % des Stickstoffs gefunden werden, den eine direkte Verbrennung der Lösung nach *Kjeldahl* lieferte.

In einem Rindfleischextrakt wurden nach der alten *Micko*-Methode 0,78 % Purinstickstoff, nach der modifizierten 0,87 % gefunden.

Vom Stickstoff einer diesem Rindextrakt zugesetzten Testlösung gingen nur 3,1 % verloren.

Diskussion der Methode

Das eingeschlagene Verfahren befriedigt noch nicht ganz, obwohl es besser zu sein scheint als das von *Micko* ausgearbeitete. Es ist nicht sicher, ob wirklich alle stickstoffhaltigen Fremdsubstanzen entfernt sind. Der letzte Silberniederschlag ist immer noch leicht bräunlich. Die adsorbierten Stoffe liessen sich sicher durch H_2S -Fällungen beseitigen, was aber eben so sicher Purinverluste nach sich zöge. Dies zeigt sich in den niedrigeren Ergebnissen der *Micko*-Methode. Weitere Purinverluste könnten durch die relativ grossen Mengen Waschwasser eintreten, die vor allem zur Entfernung des Ammoniaks nötig sind. Sowohl die Kupfer- als auch die Silbersalze der Purine besitzen eine gewisse Löslichkeit. Die Anzahl der Fällungen kann man nicht einschränken, da sonst Fremdsubstanzen in die *Kjeldahl*-Bestimmung geraten.

Die ermittelten Zahlen fügen sich gut in die bisher veröffentlichten. Zu fast identischen Resultaten führte die quantitative Papierchromatographie, von der im folgenden Abschnitt die Rede sein soll (siehe Tabelle 6).

3. Papierchromatographische Arbeiten

Einleitung

Dass sich Purine papierchromatographisch trennen lassen, zeigten zuerst *Vischer* und *Chargaff* (1947) und *Hotchkiss* (1948). Seitdem ist eine Reihe von Arbeiten über dieses Gebiet erschienen. Gute Zusammenstellungen finden sich bei *Block* (1952), *Lederer* (1953), *Chargaff* und *Davidson* (1955). Zur Sichtbarmachung der Flecken wurden die Chromatogramme in Silber- oder Quecksilbersalzlösungen gebadet, die überschüssigen Metallionen entfernt und die schwerlöslichen Metall-Purinkomplexe auf dem Papier mit Chromat, Sulfid, Eosin oder Bromphenolblau angefärbt. Pyrimidine geben diese Reaktionen nicht. Wird Fluoresceinlösung aufgesprüht, so heben sich Purine und Pyrimidine im kurzwelligen UV-Licht als dunkle Flecken gegen den leuchtenden Untergrund ab.

Besitzt man eine Lampe, die hauptsächlich Licht der Wellenlänge 250 bis 270 m μ aussendet, so bedarf es des Fluoresceins nicht. Die Purine und Pyrimidine, die diese Wellenlängen stark absorbieren, sind bis zu Mengen von 0,5 μ g als dunkle Flecken auf dem violett-fluoreszierenden Filterpapier sichtbar. Diese Erscheinung wurde von *Holiday* und *Johnson* (1949) erstmals benützt.

Die Absorption im kurzwelligen Ultraviolett wurde von *Vischer* und *Chargaff* (1948) für quantitative Zwecke erstmals verwendet. An Hand von mit Hg-Salz angefärbten Leitchromatogrammen wurden unbehandelte Purinflecken ausgeschnitten, eluiert und die Absorption am Maximum mit einem Spektrophotometer gemessen. Aus der Messung der Absorption von Testlösungen liess sich dann die Menge im unbekannten Fleck berechnen.

Die in dieser Arbeit ausgeführten Chromatogramme waren Zirkularchromatogramme nach *Potterat* (1956). Sie haben den Vorteil, dass sie scharfe Linien geben, weniger zur «Schwanzbildung» neigen, und dass sich an den Sektorengrenzen Test und unbekannte Substanz berühren, was die Identifizierung sicherer gestaltet. Bei quantitativen Auswertungen wird jeweils ein Sektor frei gelassen.

Als Laufmittel wurden 2-Butanol und 5 % Essigsäure im Verhältnis 3 : 1 verwendet. Es ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Nach der Auftrennung wurden die Chromatogramme mit Hilfe von gefiltertem UV-Licht photographiert. Hierfür bauten wir uns eine Filtereinrichtung, in der das von *Holiday* und *Johnson* (1949) empfohlene Corning 9863-Glasfilter mit dem von *Markham* und *Smith* (1949) verwendeten $\text{Cl}_2\text{-Br}_2$ -Gasfilter kombiniert war. Die Purine hoben sich als weisse Streifen vom schwarzen Untergrund der Photographie ab (siehe Bild 3).

Zum Einzeichnen der Flecken auf dem Chromatogramm wurde dieses auf die Photographie gelegt und eine starke Lichtquelle darunter angebracht. Danach wurden die Flecken ausgeschnitten und nach *Vischer* und *Chargaff* (1948) eluiert und gemessen. In den letzten Wochen stand eine Niederdruck-Quecksilberdampfampe der Firma Hanovia zur Verfügung, deren Licht stark genug war, um die Flecken direkt einzeichnen zu können.

Die neutralisierten Hydrolysate der Würzstoffe liessen sich nicht direkt chromatographieren. Der hohe Salzgehalt störte. Deshalb wurden die Purine mit Kupferbisulfit ausgefällt und der gewaschene Niederschlag in verdünnter HCl gelöst. Aber jetzt störte das Kupfer die Entwicklung. So blieb nichts anderes übrig, als eine H_2S -Fällung anzuschliessen, obwohl die bereits diskutierten Verluste (Xanthin) zu befürchten waren. Das eingedampfte und in einem bestimmten Volumen 0,1n-HCl aufgenommene Filtrat liess sich gut chromatographieren.

Experimentelles

Vorbereitung der Lösungen

5 g Extrakt oder 10 g Würze werden wie bei der modifizierten *Micko*-Methode hydrolysiert und mit Kupferbisulfit gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird mit verd. HCl aufgeschwemmt, durch Aufkochen zersetzt — eventuell unter Zusatz eines Tropfens konz. HNO_3 — und in die heisse Lösung H_2S eingeleitet, bis das Sulfid grobflockig ausfällt. Es wird filtriert, mit heisser 0,1n-HCl gewaschen und Filtrat und Waschwasser gemeinsam in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad auf ca. 3 ml eingedampft. Dann wird mit 0,1n-HCl quantitativ in einen 10 ml-Messkolben gespült und aufgefüllt. Mittels eines zugefügten Magnetrührers wird gerührt, bis alles Material in Lösung gegangen ist.

Entwicklung der Chromatogramme

Die so hergestellten Lösungen werden am Ausgang der Papierbrücke des Chromatogramms mit einer Sahlipipette aufgetragen (nicht mehr als 4 μl auf einmal). Zur Entwicklung dienten Glasschalen von 26,5 cm Durchmesser und

3 cm Höhe, in deren Mitte eine kleine Petrischale mit 15—20 ml Laufmittel gestellt wurde. Das Chromatogramm, dessen Durchmesser grösser als der Schalen- durchmesser war, wurde auf die Schale gelegt, nachdem durch das kleine Loch in der Mitte des Bogens ein Filterpapierröllchen von 2,5 cm Länge gesteckt worden war. Dieses Röllchen tauchte in das darunter befindliche Laufmittel ein. Durch die Stärke des Röllchens lässt sich die Laufgeschwindigkeit regulieren. Bei uns hatte es aufgerollt eine Breite von 1,5 cm.

Zuletzt wurde entweder eine zweite gleich grosse Schale oder eine Glas- scheibe auf die untere Schale gelegt.

Unter den zahlreichen Laufmitteln, die ausprobiert wurden, bewährte sich das aus 2-Butanol und 5 % Essigsäure im Verhältnis 1:3 am besten. Mit diesem entwickelte man die Chromatogramme während 22 Stunden.

Sichtbarmachung

Die entwickelten Chromatogramme wurden zunächst bei Zimmertemperatur und dann wenige Minuten bei 80° C im Trockenschrank getrocknet. Um die Purine sichtbar zu machen, wurden zwei Wege eingeschlagen.

1. Nach *Michl* (1953) liessen sich Purine (aber nicht Pyrimidine) bis zu 0,5 µg hinunter auf folgende Weise anfärben: Das Papier wurde während 2 Minuten in an Sublimat gesättigtem 96%igem Äthanol, das ausserdem noch 0,2 % Eosin gelöst enthielt, gebadet. Dann wurde mit 50%igem Äthanol gewaschen. Die Waschflüssigkeit musste mehrfach erneuert werden.
2. Purine und Pyrimidine absorbieren ultraviolettes Licht im Bereich von 220 bis 300 mµ stark, wobei die Maxima zwischen 250 bis 280 mµ liegen. Filter- papier ist durchlässig für diese Wellenlängen. Sendet man solches Licht durch ein Chromatogramm, auf dem sich Purinflecken befinden, so wird ein dar- unter liegendes Photopapier unter den Flecken nicht geschwärzt, da die Purine bzw. Pyrimidine das Licht abfangen. Man erhält also weisse Flecken auf schwarzem Untergrund (*Markham und Smith*, 1949).

Solches Licht lässt sich mittels einer Hg-Dampflampe gewinnen. Das Queck- silberspektrum besitzt einige Linien zwischen 250 bis 280 mµ. Als Hg-Lampe stand eine Philipps «Philora»-Lampe zur Verfügung, deren violette Glasbirne entfernt worden war. Um aus ihrem Licht die gewünschten Linien herauszu- filtern, wurde sie in einen Blechkasten gestellt, an dessen einziger Öffnung ein Corning 9863-Glasfilter und eine zylindrische Quarzküvette von 4 cm Durch- messer und 3,5 cm Dicke hintereinander geschaltet waren. Die Küvette war mit Cl₂-Gas und Br₂-Dämpfen gefüllt. Das Cl₂ wurde aus HCl mit KMnO₄ erzeugt, mit konz. H₂SO₄ gewaschen und in die Küvette geleitet, die mit einem Ein- und Auslassrohr ausgestattet war. Nachdem alle Luft verdrängt war, wurde das Ein- leiten unterbrochen, 2 Tropfen Brom mit einer feinen Pipette in die Küvette gebracht und das Rohr rasch zugeschmolzen. Das so gefilterte Licht gab das obere Spektrum des Bildes 1. Während der letzten zwei Wochen stand auch eine

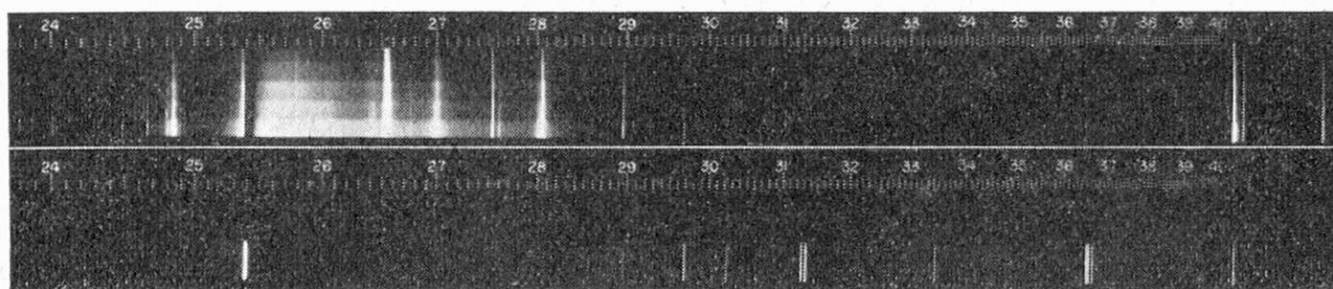


Bild 1:

Oberes Spektrum: Hg-Licht nach Filtrierung durch Corning 9863-Glas und Cl_2Br_2 -Gasfilter

Unteres Spektrum: Licht einer Hg-Niederdruck-Dampfampe (Fa. Hanovia)

Niederdruck-Hg-Dampfampe der Firma Hanovia zur Verfügung, deren Licht das untere Spektrum des Bildes 1 zeigt. Letztere besass ein so intensives Licht, dass man die Purine mit freiem Auge erkennen konnte. Bei der ersten Einrichtung hingegen musste fotografiert werden.

Zum Photographieren wurde ein Blatt Dokumentpapier (DO der Firma Typon, Burgdorf) mit Klebstreifen auf einen Kartonzylinder gespannt. Zu Orientierungszwecken genügte das Format 18×24 cm, sonst wurde eines von 30×30 cm verwendet. Über das Photopapier wurde — ebenfalls mit Klebstreifen — das Chromatogramm so befestigt, dass es möglichst dicht auf dem Photopapier lag. Der Kartonzylinder wurde dann mit Hilfe eines Motors im Lichtstrahl der Hg-Lampe um seine Längsachse gedreht. Die Belichtungszeit betrug 8 Sekunden, was natürlich von der Intensität der Lichtquelle und der Entfernung abhängt. Das Dokumentpapier konnte dann bei Rotlicht mit einem gewöhnlichen Entwickler entwickelt werden. Eine solche Photokopie ist auf Bild 3 wiedergegeben. $0,5 \mu\text{g}$ lassen sich noch gut nachweisen.

Die quantitative Auswertung: Bild 2 zeigt die Absorptionskurven von Adenin, Guanin, Hypoxanthin und Xanthin. Durch Messung der Absorption an ihren Absorptionsmaxima haben *Vischer* und *Chargaff* (1948) erstmals Purine und Pyrimidine nach Auftrennung mit der Papierchromatographie bestimmt. Die Flecken enthielten bis zu $50 \mu\text{g}$ Purin. Die Genauigkeit betrug $\pm 4 \%$. Von den Purinen bestimmten sie jedoch nur Adenin und Guanin.

In dieser Arbeit wurde ganz nach ihren Angaben gearbeitet. Bei den Chromatogrammen für quantitative Zwecke wurden nur vier Sektoren zur Trennung benutzt, zwischen ihnen je einer freigelassen, da sich sonst die Purinstreifen an den Sektorengrenzen überlappt hätten.

Die Chromatogramme wurden genau auf ihre Photokopie gelegt. Bei durchscheinendem Licht war es leicht, die Lagen der Purinstreifen auf dem Filterpapier einzuzeichnen. Jeder Fleck wurde ausgeschnitten, in kleine Streifen zerschnitten, in einem kleinen Zentrifugenglas mit $4,0$ ml $0,1\text{n-HCl}$ versetzt, wenn es sich um Adenin, Guanin und Hypoxanthin handelte, mit $4,0$ ml $0,1\text{n-}$

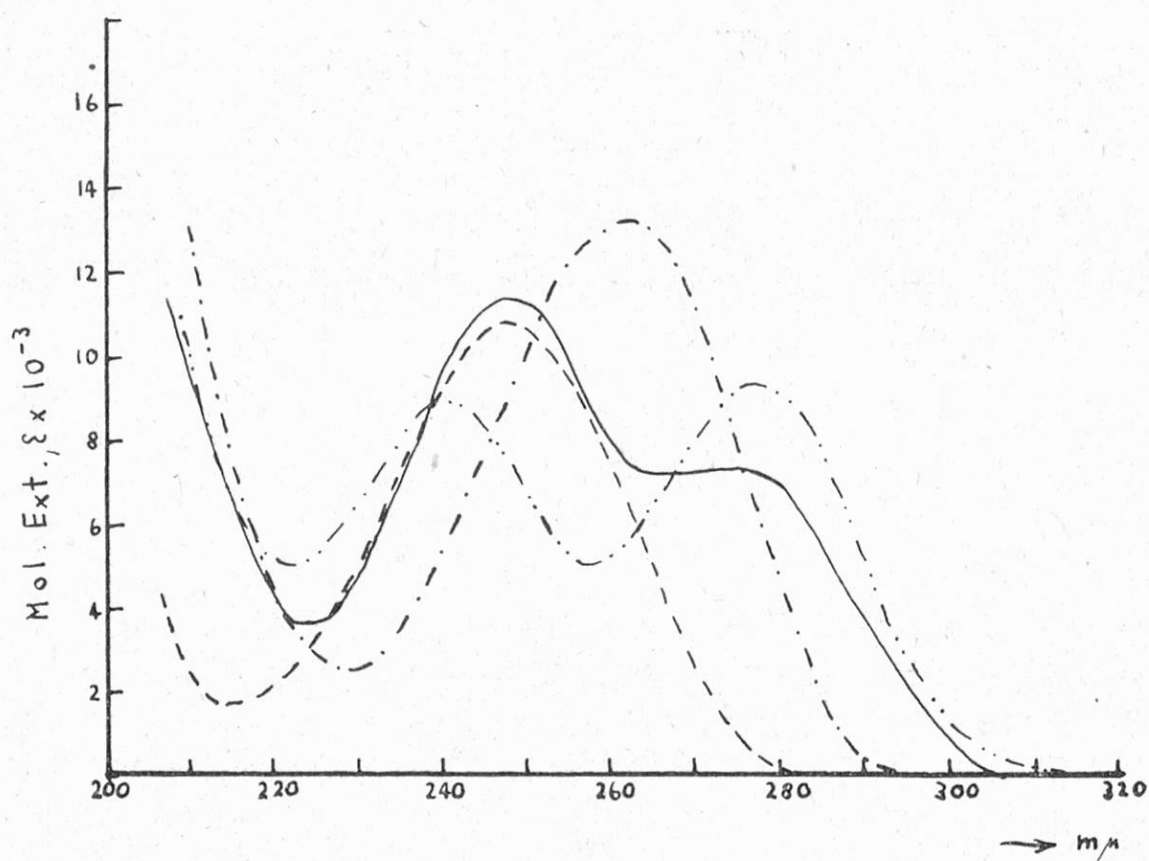


Bild 2

Absorptionskurven der Purinbasen nach *Chargaff* und *Davidson* (1955)

- - - Adenin in 0,025-n HCl - - - Hypoxanthin in 1,2-n HCl
 — Guanin in 0,1-n HCl - · · - Xanthin in NaOH, pH=10

NH₄OH, wenn der Fleck Xanthin enthielt. Als Blindwerte wurden aus einem freien Sektor Stücke gleicher Fläche, die in Höhe der Purinflecken lagen, ausgeschnitten und wie die Purinflecken eluiert. Nach einer Nacht wurde zentrifugiert und die Lösung mit dem Spektrophotometer gemessen.

Als Vergleichslösungen wurden 0,001%ige Lösungen von Adenin, Guanin und Hypoxanthin in 0,1n-HCl und von Xanthin in 0,1-NH₄OH hergestellt. Die Substanzen wurden vorher sorgfältig getrocknet.

Zur Messung stand ein Beckmann-Spektrophotometer Modell DU mit Photomultiplier-Röhre zur Verfügung. Zur Messung wurden immer 1 cm-Quarzküvetten verwendet.

Die Messung geht wie folgt vor sich: Man misst zunächst die Extinktion der Vergleichslösungen bei nachstehenden Wellenlängen:

	Wellenlänge in mμ	
Adenin	262,5	290
Guanin	249	290
Hypoxanthin	248,5	290
Xanthin	278	300

Bei der ersten Wellenlänge liegt das Maximum, das bei jeder Messung durch zwei weitere links und rechts von diesem Punkt kontrolliert wurde. Die Differenzen der beiden Messungen wurden mit Δ bezeichnet. Sie hatten folgende Grösse:

	Adenin	Guanin	Hypox.	Xanthin
Δ	0,938	0,475	0,797	0,481

Vischer und Chargaff geben für Adenin 0,900 und für Guanin 0,475 an.

Die Lösungen der Chromatogrammflecken werden bei den selben Wellenlängen gemessen und die Extinktionen um die Ablesungen für die Blindwerte korrigiert. Bei ihnen werden dann ebenfalls die Differenzen = Δ_x gebildet. Die Menge Purin, die in 4 ml Lösung bzw. im Fleck enthalten ist, berechnet sich dann zu

$$\frac{10 \Delta^x \cdot 4}{\Delta} = \mu\text{g Purin}/4 \text{ ml}$$

Ein Beispiel möge die Berechnung veranschaulichen. Für die Standard- und eine zu bestimmende Lösung von Adenin wurden folgende Extinktionen gemessen:

Wellenlänge	Standard	Unbekannte Lösung
262,5 m μ	0,970	0,311
290,0 m μ	0,032	0,017

$$\bar{\Delta} = 0,970 - 0,032 = 0,938$$

$$\Delta_x = 0,311 - 0,017 = 0,294$$

$$\mu\text{g Adenin}/4 \text{ ml} = \frac{10 \cdot 0,294 \cdot 4}{0,938} = 12,5 \mu\text{g}$$

Resultate

Nach diesem Verfahren wurde zunächst ein Chromatogramm, auf dem Testlösungen — von jedem Purin je 18, 16, 10 und 6 μg — aufgetragen und getrennt worden waren, ausgemessen. Die Resultate fasst folgende Tabelle zusammen:

Tabelle 2

Auf- getragen	18 μg		16 μg		10 μg		6 μg	
	$\mu\text{g gef.}$	%	$\mu\text{g gef.}$	%	$\mu\text{g gef.}$	%	$\mu\text{g gef.}$	%
Adenin	18,48	+2,7	15,52	— 3,0	10,00	± 0	5,52	— 8,0
Guanin	18,44	+2,4	16,68	+ 4,2	9,52	— 4,8	5,58	— 7,0
Hypox.	16,28	—9,5	13,60	—15,0	8,28	—17,2	4,92	—18,0
Xanthin	17,64	—2,0	15,28	— 4,5	10,08	+ 0,1	5,32	—11,3

Die grossen Fehler beim Hypoxanthin wurden, wie nachträglich festgestellt wurde, durch eine schlecht geeichte Pipette verursacht.

Wie Tabelle 2 zeigt, sind die Fehler desto kleiner, je grösser die Purinmenge ist. Man kann diese jedoch nicht beliebig vergrössern, da sonst die Messlösung wegen zu starker Absorption verdünnt werden muss. Auch sind die Mengen, die sich papierchromatographisch trennen lassen, begrenzt, besonders wenn — wie bei Würzstofflösungen — anorganische Ionen zugegen sind. Vor allem neigt das Guanin aus erwähnten Gründen gern zur Schwanzbildung. Die günstigsten Mengen liegen um 20 μg .

Bei Würzstofflösungen wurden pro Purin zwei Flecken ausgewertet. Zur Trennung wurden meist 12 und 16 μl aufgetragen. Die Herstellung dieser Lösungen ist bereits am Anfang dieses Kapitels beschrieben worden. Die für die einzelnen Flecken gefundenen Purinmengen gibt folgende Tabelle wieder:

Tabelle 3
Gefundene Purinmengen in $\mu\text{g}/\mu\text{l}$

Extrakt	Rind (1)	Huhn (8)	Wal (12)	Hefe (6)
Adenin				
1. Fleck	1,16	0,29	0,71	4,95
2. Fleck	1,18	0,30	0,74	4,64
Guanin				
1. Fleck	0,18	0,29	0	2,72
2. Fleck	0,16	0,30	0	3,09
Hypoxanthin				
1. Fleck	5,98	1,15	4,41	1,24
2. Fleck	6,56	1,17	4,63	1,38
Xanthin				
1. Fleck	0,26	0,13	—	0,98
2. Fleck	0,30	0,14	—	1,04

Tabelle 4
Purinstickstoff in % der Trockensubstanz

Extrakt	Rind (1)	Huhn (8)	Wal (12)	Hefe (16)
Adenin-N	0,15	0,05	0,10	0,63
Guanin-N	0,02	0,04	Spuren	0,36
Hypox.-N	0,64	0,15	0,48	0,15
Xanthin-N	0,01	0,02	0	0,10

Tabelle 5
Einzelpurinstickstoff in % des Gesamtpurin-N

Extrakt	Rind (1)	Huhn (8)	Wal (12)	Hefe (16)
Adenin-N	18,29	19,23	17,24	50,81
Guanin-N	2,44	15,39	Spuren	29,03
Hypox.-N	78,05	57,69	82,76	12,10
Xanthin-N	1,22	7,69	0	8,06

Tabelle 6
Gesamtpurin in % des Gesamtstickstoffes

Extrakt	Rind (1)	Huhn (8)	Wal (12)	Hefe (16)
papierchromato- graphisch	3,3	2,0	4,3	10,0
nach modifizierter Micko-Methode	3,5	2,3	4,1	10,9

Diskussion der papierchromatographischen Methode

Die Übereinstimmung der nach der modifizierten *Micko*-Methode und aus der Papierchromatographie gewonnenen Werte für den Gesamtpurinstickstoff ist überraschend gut. Das gibt Gewähr dafür, dass die hier ausgeführte Modifizierung keine schwerwiegenden Fehler in sich birgt. Anders ist es mit den Hydro-

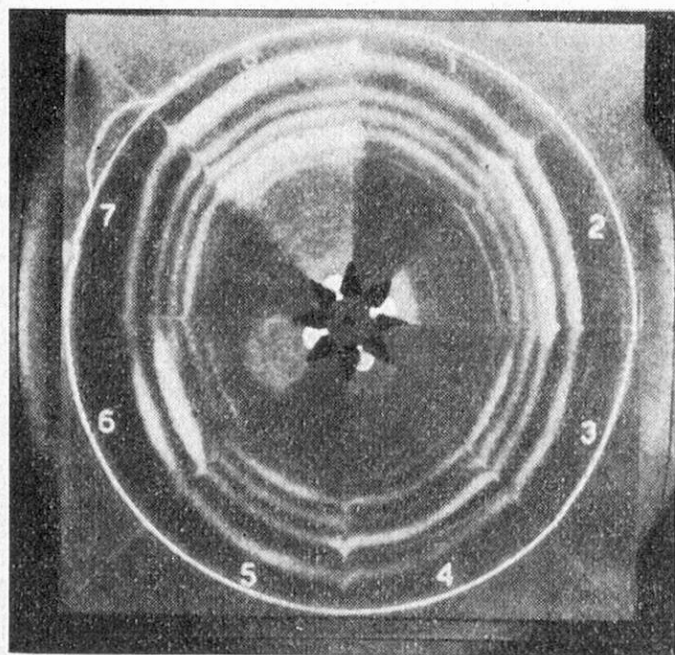


Bild 3
Zirkularchromatographie von Purinen

Sektor 1, 3, 5, 7 = Teste. Von innen nach aussen:
Guanin, Xanthin, Hypoxanthin
Adenin

Sektor 2 = Rindfleischextrakt (1)
Sektor 4 = Hühnerfleischextrakt (8)
Sektor 6 = Walfleischextrakt (12)
Sektor 8 = Hefeextrakt (16)

lysebedingungen. Hier lassen die weissen Flecken des Bildes 3 — es handelt sich um die Photographie einer UV-Aufnahme — an den Startpunkten den Schluss zu, dass noch unhydrolysiertes Material vorliegt. Es kann sich aber auch um andere Verunreinigungen handeln, die kurzwelliges UV-Licht absorbieren. Das Guanin neigt, wie schon von verschiedenen Autoren bemerkt wurde, bei grösseren Konzentrationen stark zu Schwanzbildung. Im Sektor 8 (Hefeextrakt) zeigt sich zwischen Startlinie und erstem Streifen ein weisser Schleier. Es handelt sich wahrscheinlich um den Guaninschwanz.

4. Schlussbemerkungen

Betrachten wir die Anteile der einzelnen Purinbasen am Gesamtpurinstickstoff, so sehen wir, dass bei den Fleischextrakten das Hypoxanthin, das Abbauprodukt des Adenins, weitaus überwiegt, während beim Hefeextrakt das Adenin vorherrscht. Daraus könnte man schliessen, dass die Herstellung letzterer das Ausgangsmaterial weniger angreift als die der Fleischextrakte. Auffallend ist die Tatsache, dass die Adenin-Hypoxanthin-Gruppe stets viel grösser ist als die Guanin-Xanthin-Gruppe, während in den nativen Nucleinsäuren Adenin und Guanin in gleicher Menge vorhanden sind. Innerhalb der Fleischextrakte ähneln sich der aus Rind- und der aus Walfleisch. Beim Hühnerfleischextrakt ist der Adeninstickstoff zwar gleich hoch, der des Hypoxanthins jedoch auf Kosten des Guanin- und Xanthinstickstoffs erniedrigt. Beim Hefeextrakt ist die Verteilung des Purinstickstoffes gänzlich verschieden. Eiweisshydrolysate wurden nicht untersucht, da ihr Gesamtpurinstickstoff zu gering ist.

Micko hatte also recht, als er angab, dass im Rindfleischextrakt viel Hypoxanthin neben Adenin und Xanthin vorhanden sei. Dass er das schwerlösliche und daher leicht isolierbare Guanin nicht fand, ist nur aus der geringen Konzentration dieser Substanz erklärlich.

Die vorliegenden Untersuchungen sind sehr fragmentarisch und mussten es aus Zeitmangel bleiben. Immerhin konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen Würzstoffe bemerkenswerte Unterschiede bereits im Gesamtpurinstickstoff aufweisen, besitzen doch Hefeextrakte zwei- bis dreimal mehr davon als Fleischextrakte, während bei den Eiweisshydrolysaten die Mengen verschwindend sind. So muss eine Verfälschung von Extrakten mit Eiweisshydrolysat ein Absinken dieser Grösse nach sich ziehen. Ein Zusatz von Hefeextrakt zu Fleischextrakten wird eine Verschiebung der Zusammensetzung der Purinfraktion hervorrufen. Bevor man allerdings endgültige Schlüsse ziehen kann, wird es notwendig sein, die hier gewonnenen Erkenntnisse durch weiteres Zahlenmaterial zu stützen.

Die gute Übereinstimmung der Werte für den Gesamtpurinstickstoff, die auf zwei vollkommen verschiedenen Wegen gewonnen wurden, berechtigt zu dem Schluss, dass die beiden Methoden zu Resultaten führen, die der Wahrheit gut entsprechen.

Zusammenfassung

An der Methode zur Bestimmung des Gesamt-Purinstickstoffs nach Micko werden einige Änderungen angebracht. Nach dem modifizierten Verfahren werden je ein Rind-, Hühner- und Walfleischextrakt, sowie ein Hefeextrakt und ein Eiweißhydrolysat untersucht.

Zur Bestimmung von Adenin, Guanin, Hypoxanthin und Xanthin in Fleisch- und Hefeextrakten wird die Papierchromatographie herangezogen. Nach der Trennung werden die Flecken eluiert und die Menge Purin durch Messung der Absorption im kurzwelligen Ultraviolett ermittelt. Untersucht werden dieselben Extrakte wie oben. Die Summe des Stickstoffs der einzelnen Purinverbindungen stimmt gut mit dem im ersten Teil der Arbeit ermittelten Gesamt-Purinstickstoff überein.

Résumé

On a apporté quelques modifications à la méthode de Micko pour le dosage de l'azote total des purines. On a utilisé cette méthode modifiée pour analyser un extrait de viande de boeuf, un extrait de viande de poule et un extrait de viande de baleine, ainsi qu'un extrait de levure et un hydrolysate de protéine.

On a recouru ensuite à la chromatographie sur papier pour le dosage de l'adénine, de la guanine, de l'hypoxanthine et de la xanthine dans des extraits de viande et de levure. Après séparation, les taches sont éluées et la quantité de purine est déterminée par mesure de l'absorption en UV de courte longueur d'onde. On a examiné ainsi les produits susmentionnés. La somme de l'azote de chaque purine concorde bien avec l'azote purique total déterminé dans la première partie du travail.

Summary

Description of a modified Micko's method for the determination of the total nitrogen due to purine bases and application of this modified method to various products such as meat extract, protein hydrolysate, etc.

After separation by paper chromatography adenin, guanin, hypoxanthin and xanthin have been eluted and determined by measuring their absorption in UV light. The calculated sum of the nitrogen content of these 4 purin bases agrees well with that found for the total nitrogen due to purine bases as determined by Micko's modified method.

Literatur

Block R., Paper Chromatography, Academic Press, Inc., Publishers, New York, 1952.

Boediker, Z. physiol. Chem. **243**, 195 (1936).

Chargaff, Davidson, The Nucleic Acids, Academic Press, Inc., Publishers, New York, 1955.

Hitching, Fiske, J. Biol. Chem. **140**, 491 (1941).

Holiday, Johnson, Nature, **163**, 216 (1949).

Hotchkiss, J. Biol. Chem. **175**, 315 (1948).

König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1903-1919. Bd. I, 91-96, 1462; Nachtrag zu Bd. I, Teil A, 132-158.

Krüger, Z. physiol. Chem. **18**, 351 (1894).

Krüger, *ibid.* **20**, 170 (1895).

- Krüger, Schmid*, Z. physiol. Chem. **45**, 1 (1905).
Lederer, Lederer, Chromatography, Elsevier Publishing Comp. New York, 1953.
Loring, Fairly, Seagran, J. Biol. Chem. **197**, 823 (1952).
Markham, Smith, Biol. J. **45**, 294 (1949).
Marshak, Vogel, J. Biol. Chem. **189**, 597 (1951).
Michl, Naturwiss. **40**, 390 (1953).
Micko, ZUNG **5**, 201 (1902).
Micko, *ibid.* **6**, 781 (1903).
Potterat, Mitt. **47**, 66 (1956).
Strecker, Ann. **108**, 129, 141 (1858).
Vischer, Chargaff, J. Biol. Chem. **168**, 781 (1947).
Vischer, Chargaff, *ibid.* **176**, 703 (1948).

E. Matthey et S. Gay, Laboratoire cantonale, Lausanne:

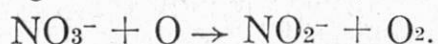
Sur la présence insolite de nitrites dans les eaux de consommation

Notre but essentiel, dans cette note, n'est pas de relater des phénomènes nouveaux ou inconnus, mais d'attirer l'attention sur la présence ou l'apparition insolite, parfois inconstante, de nitrites dans les eaux de consommation, dans certains cas particuliers peu communs.

Cela nous paraît d'autant plus justifié que le Manuel suisse des denrées alimentaires indique, dans les normes usuellement admises pour l'eau potable, une teneur nulle en ion nitrite.

La réserve formulée sitôt après, au sens de laquelle «une eau ne doit cependant pas être déclarée sans autre impropre à la consommation du fait qu'elle dépasserait l'un ou l'autre de ces chiffres» prend sans doute toute sa valeur dans les cas que nous voulons étudier, mais semble à première vue très générale et imprécise.

Il est connu que le rayonnement ultra-violet peut donner naissance à des nitrites dans l'eau à partir des ions nitrates. Il s'agit là d'une double réduction de deux oxydants aux dépens l'un de l'autre, telle que la chimie en connaît de nombreux exemples. L'irradiation ultra-violette produit des traces d'ozone se décomposant facilement dans l'eau; c'est finalement l'oxygène naissant, issu de cette décomposition, qui réagit sur l'ion nitrate, selon l'équation



Lombard donne connaissance de ces faits en 1910. Les traités classiques sur l'eau, Ollmüller-Spita, Klut, Imbeaux et d'autres, font mention de l'apparition des nitrites par irradiation ultra-violette, sans y attacher trop d'importance.

Le traitement aux U.-V., comme stérilisant de l'eau, a fait naître de grands espoirs. Mais le procédé n'a guère été utilisé sur une grande échelle en raison du

coût de l'opération sitôt que le débit devient important, aussi bien que de la longévité limitée des lampes irradiantes.

Toutefois, on a vu apparaître récemment sur le marché suisse des appareils dont les caractéristiques permettent une application rationnelle, à condition de ne pas dépasser des débits de l'ordre de grandeur de 700-800 l/heure, c'est-à-dire 12-14 l/min.

Par ailleurs, les exigences de l'ordonnance fédérale sur les denrées alimentaires excluent l'emploi d'agents chimiques pour le traitement des eaux minérales exploitées comme telles. C'est dire que si un traitement préventif doit être envisagé, seul un procédé physique, notamment l'irradiation U.-V., peut être admis.

Nous citons trois cas de contrôle d'eau dont le traitement préventif aux U.-V. a donné naissance à des nitrites, alors que dans les trois exemples en cause l'eau brute n'en contient pas et n'en a jamais contenu, bien que le temps de contact au passage de l'eau autour des lampes irradiantes ne soit que de l'ordre de grandeur de la seconde.

1. Eau minérale exploitée depuis plus de 50 ans,
Analyse bactériologique satisfaisante,
Indices chimiques de souillure absents dans l'eau à la source (ammoniaque: 0),
L'eau est traitée préventivement aux U.-V. pour éviter une éventuelle prolifération subséquente des germes saprophytes,

	mg/l NO ₂ ⁻
Eau source, arrivée à l'usine	0
Eau source, après irradiation	0,06
Eau source, après irradiation et imprégnation CO ₂	0,06
Eau source, mise en bouteilles, contrôle immédiat	0,06
Eau source, mise en bouteilles, stockée 15 jours	0
Eau de lavage des bouteilles	0
2. Eau minérale exploitée depuis plus de 30 ans,
Captage par puits filtrant,
Analyse bactériologique satisfaisante,
Indices chimiques de souillure absents (ammoniaque: 0),
Eau traitée préventivement aux U.-V. (2 appareils en parallèle)

Eau minérale du puits brute	0
Eau minérale irradiée	0,02
Eau minérale irradiée imprégnée CO ₂	0,02
Eau minérale mise en bouteilles, contrôle immédiat	0,02
Eau minérale mise en bouteilles, stockée env. 15 j.	0
Eau de lavage des bouteilles	0
3. Eau de consommation captée par puits filtrant, traitée préventivement aux U.-V. en raison des conditions locales et de la présence sporadique de coliformes, (ammoniaque: 0)

Eau du puits brute	0
Eau du puits traitée	0,03

Ces exemples ont été confirmés à maintes reprises lors des contrôles périodiques exigés par l'art. 265 ODA, pour les eaux minérales.

Ils démontrent que la présence de nitrites sporadique, puis qu'ils peuvent disparaître par stockage, revêt un caractère insolite. Ces nitrites ne doivent pas être interprétés comme une cause de pollution éventuelle. Par ailleurs, leur oxydation subséquente en bouteilles (pour les cas des eaux minérales cités plus haut) montre combien il faut être prudent dans l'appréciation des nitrites lors de contrôle des eaux.

On fera bien également de ne pas accorder trop d'importance à la présence de nitrites dans l'eau amenée en canalisation de fer galvanisé.

Divers auteurs citent, en effet, la présence de zinc comme étant la cause de l'apparition des nitrites dans l'eau. Nous avons pu nous convaincre de ce phénomène dans le cas d'une eau minérale, captée à grands frais en galerie, selon les meilleures règles de l'art, régulièrement contrôlée pendant des mois, et imprudemment acheminée à l'usine d'exploitation sous conduite de fer galvanisé.

L'eau, exempte de nitrites à la source, en contient 0,02 mg/l NO_2^- après un parcours de 25 min. en conduite galvanisée. La teneur en zinc monte graduellement jusqu'à 3 mg/l Zn, dès la mise en service de cette conduite.

Après un certain temps (environ 1 an), et au fur et à mesure de la passivation de la conduite, la teneur en Zn s'abaisse et atteint maintenant 0,6-0,7 mg/l Zn. Les nitrites ont maintenant disparu.

Enfin, les nitrites peuvent se trouver en permanence dans les eaux de nappe souterraine, exploitées comme eau potable. Le cas d'une commune riveraine du Léman est significatif à ce sujet; celle-ci n'hésite pas à étudier le captage de la nappe souterraine malgré le caractère audacieux d'un tel projet dans les conditions inhérentes à sa situation. En effet, il s'agit de pomper l'eau de consommation dans une nappe sise dans un cône d'alluvions, sur lequel est construite la ville proprement dite (avec toutes les causes de pollution que cela comporte) et traversé par une rivière à caractère torrentueux, recevant elle-même les eaux usées de nombreuses localités en amont.

Des puits de sondage sont forés. L'eau est captée à 25 m environ de profondeur. Pendant 5 ans, des observations mensuelles systématiques sont faites. Les résultats bactériologiques sont très satisfaisants à toutes les époques de l'année, la température est pratiquement constante. L'examen chimique est normal en ce qui concerne l'oxydabilité, les chlorures, les nitrates. Cependant, il y a toujours des traces de nitrites. La concentration naturelle de l'eau en oxygène dissous est basse, 10-12 % en moyenne de la saturation à la température considérée.

La présence constante de nitrites doit être attribuée au fait que la nappe en question, recevant une quantité considérable d'eau en réserve, quasi immobile, constitue un milieu biologiquement pauvre en microorganismes, défavorable à l'oxydation complète de l'azote des matières organiques.

Le cycle de l'oxydation est resté inachevé. Les traces de fer dosées, 0,07-0,08 mg/l en moyenne, de même que l'absence permanente de manganèse, ne permettant guère l'oxydation de l'ion nitrite en nitrate.

Un essai prolongé d'aération de l'eau par cascade n'amène pas de modification quant à la présence de nitrites. Ils subsistent dans l'eau à la teneur moyenne annuelle de 0,04 mg/l.

Là encore, la présence constante de nitrites ne fera pas contester la potabilité de l'eau, puisque tous les autres éléments d'appréciation, au point de vue hygiénique, sont favorables.

Il faut s'attendre à de pareilles observations au fur et à mesure qu'on captera de l'eau de nappe désoxygénée, exempte ou très pauvre en fer et en manganèse.

Conclusions

En résumé, la présence de nitrites dans les eaux doit être appréciée avec circonspection. Les quelques exemples cités, tirés de la pratique du contrôle, prouvent que de plus en plus le chimiste pourra se trouver en face de cas où la cause de la présence de nitrites devra être recherchée dans des phénomènes indépendants d'une pollution, ou inhérents à des conditions particulières de captage ou de traitement de l'eau.

Le Manuel suisse des denrées paraît à la fois trop absolu dans l'énumération des normes usuellement admises pour l'eau potable, et insuffisamment précis dans la réserve relative aux cas de dépassement des chiffres-limites.

Un rappel succinct des cas où la présence de nitrites paraît à première vue insolite, mais normale compte tenu des cas particuliers (U.-V., nappe souterraine, présence de Zn), semble se justifier afin de permettre au chimiste de nuancer son appréciation.

Anschliessend an die Sitzung trafen sich die Mitglieder zu einem Schoppen, offeriert von der Brauerei Salmen. Dann folgte um 20.00 Uhr das allen kulinarischen Ansprüchen Rechnung tragende Bankett im Salmensaal, verschönert durch Vorführungen des Damenturnvereins Rheinfelden.

Prof. Högl entbietet zu Beginn der Tischreden Gästen und Mitgliedern den Willkommensgruss und übergibt darauf das Wort Dr. Jaag, der sich als neuer Präsident vorstellt. Regierungsrat Richner überbringt den Gruss des Kantons Aargau, worauf Prof. Guyer anhand von Anekdoten aus seiner früheren Tätigkeit auf die zunehmende Bedeutung der analytischen Chemie hinweist. Schliesslich gibt Dr. Keller, als Vertreter der Gemeindebehörden von Rheinfelden, einen Überblick über die Geschichte dieses Kurortes.

Durch eine kräftige Akklamation dankt die Tafelrunde Dr. Mosca für die Vorbereitung dieser schönen Tagung.

Bei Tanz, angeregter Unterhaltung und fröhlichem Beisammensein wurde der Rest des Abends verbracht.

2. Sitzung – 2^e séance

Samstag, den 1. September 1956

Am Samstagmorgen um 08.00 Uhr werden die Referate fortgesetzt.

Kurzvortrag: M. Mottier, Berne:

Remarques sur l'extraction et la chromatographie sur alumine de divers colorants

Introduction

Cette note se compose de deux parties principales: dans la première on décrit les observations faites au cours de l'extraction et de la chromatographie de divers colorants sur plaque d'alumine et, dans la deuxième, on indique comment on peut faire de la chromatographie sur plaque d'alumine selon la variante de *Matthias* ⁵⁾ et *Schwertfeger* ⁷⁾.

Rappelons brièvement le principe de la méthode décrite précédemment ⁶⁾:

- a) Un *colorant hydrosoluble*, en solution aqueuse, est extrait avec de la quino-léine, en présence d'un tampon à l'acide acétique + acétate de sodium, de pH égal à environ 3,2; on ajoute à la solution quinoléique colorée une faible quantité d'eau et un excès d'éther; en agitant, le colorant repasse dans l'eau et c'est cette solution aqueuse qui est chromatographiée.
- b) Un *colorant liposoluble*, en solution dans un dissolvant de très faible pouvoir éluant (par exemple le pentane ou l'éther de pétrole), est adsorbé sur un peu d'alumine hautement activée. Cette dernière, après lavage, est utilisée telle quelle pour la chromatographie.

Pour l'*identification*, on a recommandé de comparer, par chromatographie sur plaque d'alumine, le colorant examiné avec des colorants de référence traités de même manière.

Ayant eu à contrôler si une dragée pharmaceutique était bien colorée avec du rouge cochenille A (Schultz No 213; ODA *), Art. 441, No 18), ainsi qu'indiqué par le fabricant, et ayant essayé — par gain de temps — de comparer le colorant *extrait* de la dragée avec une solution aqueuse de rouge cochenille pur, *non extraite*, on a constaté que le comportement chromatographique de ces deux solutions colorées est fondamentalement différent. En effet, le colorant extrait reste quantitativement fixé au point de départ alors que le colorant non extrait se déplace sans difficulté et complètement. Si, par contre, on chromatographie

*) Ordonnance réglant le commerce des denrées alimentaires et de divers objets usuels.

le rouche cochenille A pur après l'avoir extrait, on constate qu'il reste également fixé au point de départ, tout aussi complètement que le colorant isolé de la dragée.

Le dissolvant utilisé était un mélange neutre de butanol normal, d'éthanol et d'eau.

Ces observations ont amené à rechercher la cause de ce phénomène. Quelques essais ont montré que le comportement si différent du colorant extrait est dû uniquement à l'acide acétique utilisé dans le tampon recommandé pour l'extraction. Une partie de cet acide passe, en effet, dans la solution aqueuse finale qui est utilisée pour la chromatographie. En alcalinisant faiblement cette solution on observe que le colorant extrait se comporte alors comme le colorant de référence non extrait.

En soi ce n'est pas l'acide acétique présent qui gêne, d'autres acides ayant le même effet (on l'a constaté avec l'acide formique et avec l'acide chlorhydrique), mais c'est le fait qu'il a transformé le colorant en sa forme acide, c'est-à-dire en une forme beaucoup moins soluble et capable d'être plus fortement adsorbée par l'alumine. Dès qu'on alcalinise la solution, de préférence avec de la soude caustique (Cf. Partie expérimentale), on retransforme le colorant en sel de sodium beaucoup plus soluble et moins aisément adsorbable. Ceci pour les colorants acides. Quant à l'influence de la soude caustique sur les colorants basiques elle n'est favorable que pour ceux qui peuvent former un carbinol (Cf. Partie expérimentale).

Revenant aux colorants acides on n'a constaté aucun effet favorable avec le chlorure et avec l'acétate de sodium (un peu de ce sel est formé dans la neutralisation de l'extrait avec la soude caustique). On a donc affaire à une action favorable sélective de l'alcali. A ce sujet il est intéressant de relever que *Thaler* et *Sommer*⁹⁾ ont également observé l'effet favorable d'un alcali, en 1953, au cours d'un travail sur la chromatographie sur papier des colorants synthétiques hydro-solubles. Ces auteurs n'expliquent pas cet effet qu'ils appellent simplement «Alkali-Effekt». En combinant ce dernier avec l'effet de salage causé par un sel («Aussalz-Adsorption» de *A. Tiselius*¹⁰⁾), ils ont mis au point un excellent mélange-dissolvant constitué par de l'ammoniaque à 5 % contenant 2 % de citrate trisodique. Sur l'alumine, par contre, on a trouvé ici que ce dissolvant ne donne pas de bons résultats.

Les observations faites avec l'acide acétique et la soude caustique présentent, au point de vue pratique, un double intérêt car elles font comprendre pourquoi, dans beaucoup de chromatogrammes sur alumine, il restait du colorant au point de départ et pourquoi il y avait parfois des traînées colorées, et elles montrent que c'est comme sel (de sodium, ici) que le colorant se déplace.

Si l'on admet, comme l'expérience a amené à le faire, que l'action défavorable de l'acide acétique est due à la transformation du colorant en substance à groupes acides libres, moins soluble que son sel de sodium, il semble qu'on peut rapprocher ce phénomène de celui observé dans la décoloration, par le charbon actif par

exemple, de solutions aqueuses colorées par des impuretés; on sait, en effet, que cette opération se fait généralement beaucoup mieux en milieu acide qu'en milieu neutre, ce qui fait supposer que beaucoup de ces impuretés ont un caractère acide et que leur solubilité est plus faible sous la forme acide que sous la forme salifiée, ce qui en facilite l'adsorption. C'est d'ailleurs pour la même raison que la teinture avec les colorants acides se fait en milieu acide. Ceci amène à relever l'importance de la solubilité des substances à chromatographier, une propriété dont on parle assez peu (citons toutefois *Williams*¹¹⁾ et *Thaler et Sommer*⁹⁾ quand on la compare avec tout ce qui a été écrit sur l'affinité, le pouvoir adsorbant, la charge électrique, les effets de partage et les échanges d'ions. Il faut se rappeler, en effet, que dans la chromatographie sur plaque d'alumine, tout comme dans celle sur feuille de papier-filtre, la composition du mélange-dissolvant utilisé varie tout le long du trajet qu'il parcourt¹⁾ (il est lui-même chromatographié), cette variation étant encore plus prononcée lorsqu'on travaille à l'évaporation. Il s'ensuit que des effets de dissolution et d'insolubilisation fractionnées des substances chromatographiées s'ajoutent très certainement aux autres effets déjà décrits.

Partie expérimentale

Première partie: Extraction; Chromatographie

1. Réactifs

Quinoléine: pure, du commerce. Sa couleur légèrement jaune n'est pas gênante; si, toutefois, elle devait être plus forte, il serait recommandable de purifier ce dissolvant par distillation sous pression réduite. Conserver à l'abri de la lumière, en flacon bien bouché.

Tampon de pH 3,2: dissoudre 3,5 g d'acétate de sodium dans un peu d'eau distillée, ajouter 50 ml d'acide acétique glacial et étendre à 1 litre avec de l'eau distillée.

Alumine: qualité standardisée selon *Brockmann*, hautement activée par chauffage de 1 heure à environ 400° C²⁾³⁾⁶⁾⁸⁾. Conserver en flacon hermétiquement bouché.

Dissolvants pour le développement:

a) mélanges de butanol normal, d'alcool absolu et d'eau.

Mélange I	n-butanol	90 ml	éthanol	10 ml	eau	10 ml
Mélange II	n-butanol	80 ml	éthanol	20 ml	eau	10 ml
Mélange III	n-butanol	70 ml	éthanol	30 ml	eau	30 ml
Mélange IV	n-butanol	60 ml	éthanol	40 ml	eau	40 ml
Mélange V	n-butanol	50 ml	éthanol	50 ml	eau	50 ml

b) Mélanges d'alcool et d'eau: alcool à 80 %
 alcool à 60 %

2a. *Colorants hydrosolubles* examinés:

jaunes: auramine O; chrysoïdine; jaune acide R; jaune naphthol S; jaune de quinoléine; tartrazine.

oranges: écarlate palatin GN; orangé GGN; orangé L; ponceau SX; Sunset Yellow FCF; tropéoline 000 No. 1.

rouges: amarante; azorubine; bordeaux BL; crocéine acilane MOO; éosine soluble dans l'eau; éosine soluble dans l'alcool; érythrosine; fuchsine; fuchsine acide; nouvelle coccine; phloxine P; ponceau R; ponceau 3 R; rhodamine B; rocelline; rouge solide E.

bleus: bleu d'alizarine; bleu d'aniline soluble dans l'alcool; bleu brillant acilane FFR; bleu soluble dans l'eau; bleu Victoria B; érioglaurine A; indigocarmin; induline.

violet: violet acide 5 B; violet acide 6 B; violet cristal; violet de méthyle B.

verts: vert acilane solide 10 G; vert brillant; vert lumière SF jaunâtre; vert malachite.

bruns: brun résorcine R; brun thiazine R.

noirs: nigrosine; noir brillant BN; noir naphthol LT; noir profond (noir 5410).

2b. *Colorants liposolubles* examinés

annatto; β -carotène; curcuma; diméthylaminoazobenzène; rouge soudan G; soudan G; soudan I; soudan II; soudan III; soudan IV.

A. *Extraction*

1. *Extraction des colorants hydrosolubles*

Mode opératoire: à 10 ml de solution aqueuse du colorant, pas trop concentrée, (pour le bleu d'aniline et l'éosine solubles dans l'alcool: dissoudre dans peu d'éthanol et diluer avec de l'eau distillée), ajouter 10 ml de tampon et 10 ml de quinoléine, agiter, centrifuger et séparer.

Ajouter à la couche quinoléique, contenant le colorant, de 0,25 à 1 ml d'eau distillée et de 20 à 30 ml d'éther, agiter, centrifuger et séparer.

Dans la plupart des cas le colorant repasse dans l'eau et c'est cette solution aqueuse qui est chromatographiée.

Dans le cas où le colorant reste totalement ou partiellement dans le mélange quinoléine-éther il faut d'abord ajouter un excès d'éther, agiter et centrifuger. Si le colorant ne repasse pas dans l'eau on peut y arriver en ajoutant au mélange quinoléine-éther et eau, suivant les cas, soit quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, soit un peu de soude caustique, en agitant et en centrifugeant; il est toutefois préférable de retirer le colorant de la couche quinoléine-éther, après séparation de la couche aqueuse, en ajoutant un peu d'alumine hautement activée qui l'adsorbe, en agitant, centrifugeant, séparant l'alumine colorée et la lavant à l'éther. Il est recommandable de faire cette adsorption en présence d'un assez grand excès d'éther. Répéter éventuellement. C'est alors l'alumine colorée

qui est utilisée pour la chromatographie ⁶⁾). Il est un troisième cas, assez rare, où le colorant se sépare sous forme solide, par exemple comme flocons, à la limite de séparation des couches aqueuse et quinoléine-éther. On enlève alors cette dernière couche et ajoute à la couche aqueuse juste ce qu'il faut (quelques gouttes) d'éthanol pour dissoudre le colorant. C'est cette solution alcoolique diluée qui est utilisée pour la chromatographie.

2. *Extraction des colorants liposolubles*

Mode opératoire: dissoudre le colorant dans du pentane ou de l'éther de pétrole, ajouter un peu d'alumine hautement activée, agiter, centrifuger, décantier le liquide, laver l'alumine deux ou trois fois avec du pentane ou de l'éther de pétrole et la laisser sécher à l'air. C'est cette alumine colorée qui est utilisée pour la chromatographie ⁶⁾).

3. *Observations faites avec les colorants hydrosolubles*

On a examiné systématiquement le comportement à l'extraction des 50 colorants hydrosolubles cités sous «A. Partie générale» et constaté ce qui suit:

a) *Colorants qui repassent dans l'eau*

Auramine O; jaune acide R; jaune naphthol S; jaune de quinoléine; tartrazine. Ecarlate palatin GN; orangé GGN; orangé L; *ponceau SX*; Sunset Yellow FCF; tropéoline 000 No. 1.

Amaranthe; azorubine; bordeaux BL; *crocéine acilane MOO*; fuchsine; fuchsine acide; nouvelle coccine; ponceau R; ponceau 3 R; *rhodamine B*; rouge solide E.

Bleu d'alizarine; *bleu d'aniline soluble dans l'alcool*; *bleu brillant acilane FFR*; bleu soluble dans l'eau; érioglaucine A; indigocarmin; *induline* *).

Violet acide 5 B; violet acide 6 B; *violet cristal*; *violet de méthyle B*.

Vert acilane solide 10 G; vert brillant; vert lumière SF jaunâtre; vert malachite.

Brun résorcine R; brun thiazine R *).

Nigrosine *); noir brillant BN; noir naphthol LT; noir profond (noir 5410) *).

Remarques: Les colorants en italique sont ceux qui requièrent plus d'éther que la quantité indiquée pour passer complètement dans l'eau.

*) Les colorants marqués d'un astérisque sont ceux qui donnent lieu à la formation de flocons au passage dans l'eau et pour lesquels il faut ajouter un peu d'alcool à l'extrait aqueux.

b) *Colorants qui ne repassent pas dans l'eau*

Chrysoïdine.

Eosine soluble dans l'eau; éosine soluble dans l'alcool; érythrosine; phloxine P; roccelline.

Bleu Victoria B.

Remarques: Il est recommandé d'adsorber ces colorants sur alumine hautement activée en opérant en présence de suffisamment d'éther. Pour la chrysoïdine, toutefois, l'adsorption sur alumine, même acide, ne va pas bien et il est indiqué de faire repasser ce colorant dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique et d'utiliser cette solution aqueuse acide pour la chromatographie.

La chrysoïdine et le bleu Victoria B exceptés, on peut faire passer ces colorants dans l'eau en travaillant en présence de suffisamment de soude caustique et d'éther.

On peut également faire passer ces 7 colorants dans l'eau si on travaille en présence d'acide chlorhydrique.

B. Chromatographie

On a ensuite étudié le comportement chromatographique, sur plaque d'alumine hautement activée, de chacun des 50 colorants hydrosolubles examinés et constaté ce qui suit:

1. *Colorant qui, sous forme d'extrait aqueux acétique, se déplace complètement *)* (technique de la goutte ⁶⁾); développement avec le mélange IV).

Vert malachite.

2. *Colorant qui, sous forme d'extrait aqueux chlorhydrique, se déplace complètement* (technique de la goutte ⁶⁾); développement avec le mélange IV).

Chrysoïdine.

3. *Colorants qui, sous forme d'extrait aqueux acétique, se déplacent partiellement **)* (technique de la goutte ⁶⁾); développement avec le mélange IV).

Auramine O; jaune acide R; jaune de quinoléine; tartrazine.

Ecarlate palatin GN; orangé GGN; orangé L; ponceau SX; Sunset Yellow FCF; tropéoline 000 No. 1.

Amaranthe; azorubine; bordeaux BL; crocéine acilane MOO; fuchsine; fuchsine acide; ponceau R; ponceau 3R; rhodamine B; rouge solide E.

Bleu d'alizarine; bleu brillant acilane FFR; bleu soluble dans l'eau; érioglau-cine A; indigocarmin; induline.

Violet acide 5B; violet acide 6B; violet cristal; violet de méthyle B.

Vert acilane solide 10 G; vert brillant; vert lumière SF jaunâtre.

Brun résorcine R.

Nigrosine.

4. *Colorants qui, sous forme d'extrait aqueux acétique, ne se déplacent pas* (technique de la goutte ⁶⁾); développement avec le mélange IV).

Jaune naphthol S.

Nouvelle coccine (rouge cochenille A).

*) C'est-à-dire sans laisser de résidu au point de départ.

**) C'est-à-dire en laissant du colorant au point de départ.

Bleu d'aniline soluble dans l'alcool.

Brun thiazine R.

Noir brillant BN; noir naphthol LT; noir profond (noir 5410).

5. *Colorants qu'il a fallu adsorber sur alumine* (technique de la poudre ⁶); développement avec le mélange IV).

A l'exception de la chrysoïdine, qui représente un cas particulier (Cf. B. 2), ce sont les colorants qui, à l'extraction, ne passent pas dans l'eau, à savoir:

Eosine soluble dans l'eau; éosine soluble dans l'alcool; érythrosine; phloxine P; roccelline.

Bleu Victoria B.

On constate que tous ces colorants ne se *déplacent* que *partiellement*.

En résumé on voit que sur 50 colorants hydrosolubles examinés, 2 quittent complètement le point de départ, 41 ne le quittent que partiellement et 7 pas du tout. Donc 48 de ces 50 colorants, c'est-à-dire la grande majorité, ont été influencés défavorablement (au point de vue de leur chromatographie sur alumine) par l'acide acétique présent dans le tampon utilisé pour l'extraction.

6. *Répartition de l'acide acétique au cours de l'extraction*

Etant donné le rôle défavorable joué par l'acide acétique du tampon on a cherché à se rendre compte de sa répartition au cours de l'extraction. On a travaillé en l'absence de colorant (les 10 ml de solution colorée ont été remplacés par 10 ml d'eau distillée), en suivant exactement le mode opératoire décrit. Les quantités des divers liquides utilisés ont été pipettées exactement à l'exception de la solution de soude caustique (NaOH 1 N) qui a été mesurée avec une burette. Le titrage a été fait en présence de phénolphthaléine jusqu'à faible coloration rose.

Pour tous les essais on a utilisé 10 ml d'eau distillée, 10 ml de tampon et 10 ml de quinoléine.

On a constaté ainsi qu'environ la moitié de l'acide acétique présent passe dans la quinoléine (on ne retrouve, en effet, qu'environ 51 % de l'acide acétique dans la couche aqueuse). Pour le traitement ultérieur de la couche quinoléique on a utilisé des quantités d'éther et d'eau variables et titré, comme précédemment, l'acide acétique qui repasse dans l'extrait aqueux final.

Chaque essai a été répété quelques fois et les valeurs obtenues concordaient bien. On en trouvera la moyenne dans le tableau ci-après:

Essai No	Ether ml	Eau distillée ml	Soude caustique 1 N ml
1	20	1	0,28
2	20	0,5	0,21
3	30	0,5	0,19
4	30	0,25	0,22

Les essais 1 et 4 ci-dessous ont été répétés sur un deuxième litre de tampon (on en prépare chaque fois un litre) et ont donné les mêmes valeurs.

Ce tableau montre que la quantité d'acide acétique qui passe dans la solution aqueuse finale est pratiquement la même pour 20 et 30 ml d'éther et 0,5 et 0,25 ml d'eau. Pour 1 ml d'eau, par contre, elle est un peu plus élevée.

La quantité maximum d'acide acétique qui passe ainsi dans l'extrait aqueux final est donc relativement faible, correspondant, au maximum, à environ 3,5 % de l'acide acétique total présent dans les 10 ml de tampon utilisés et, au maximum, à environ 7 % de l'acide acétique présent dans le mélange quinoléine-éther.

7. Répartition de la quinoléine au cours de l'extraction

Quant à la quinoléine, on a constaté qu'il en passe environ 7 % dans la couche aqueuse initiale et une très faible quantité, non mesurée, dans l'extrait aqueux final d'où, après alcalinisation, elle peut être éliminée par extraction à l'éther, le cas échéant. On peut éviter cette extraction à l'éther et arriver à une solution homogène par addition d'un peu d'alcool absolu. Si, par contre, on alcalinise l'alumine sur la plaque (voir ci-après), la très faible quantité de quinoléine présente dans le peu d'extrait coloré utilisé ne gêne pas à la chromatographie.

8. Alcalinisation de l'extrait ou de l'alumine

On a généralement neutralisé la solution aqueuse finale avec 0,3 ml de soude caustique normale, ce qui s'est montré suffisant pour 28 colorants et insuffisant pour 8 autres pour lesquels une plus grande quantité de soude caustique a été nécessaire. De ce fait on recommande d'ajouter à l'extrait aqueux final 0,5 ml de soude caustique normale. Une simplification intéressante par sa simplicité et son efficacité consiste à faire, sur la plaque d'alumine, aux endroits où l'on fera les taches de colorant, des taches avec de la soude caustique 1 N, portée avec un capillaire, à sécher la plaque pendant 3 minutes à 104° C environ puis, après refroidissement, à porter les extraits aqueux colorés, non neutralisés, sur les taches d'alcali, également avec un capillaire; on sèche de nouveau pendant 3 minutes à 104° C, laisse refroidir et développe avec un mélange approprié de butanol normal, éthanol et eau. Cette façon de procéder s'applique également bien aux poudres d'alumine colorées (technique de la poudre ⁶), avec cette différence toutefois qu'on porte d'abord l'alumine colorée sur la plaque d'alumine, l'aplatit, porte l'alcali sur l'alumine colorée, sèche comme ci-dessus, laisse refroidir et développe.

On a observé (l'essai n'a été fait jusqu'à présent qu'avec le rouge cochenille A) que le carbonate de sodium, en solution 1 N, donne le même résultat favorable que celui obtenu avec de la soude caustique 1 N (technique de la touche sur la plaque d'alumine).

Dans certains cas (on ne l'a observé ici que pour la chrysoïdine et la rhodamine B), il faut remplacer la soude caustique par l'acide chlorhydrique.

En retransformant ainsi en sels les colorants extraits on a obtenu d'excellents résultats au point de vue chromatographie, les colorants quittant complètement

leur point de départ. Les seules exceptions, apparentes comme on le verra un peu plus loin, sont l'induline, le brun résorcine, la nigrosine et le noir profond (noir 5410) pour lesquels la majeure partie du colorant reste au point de départ, malgré l'alcalinisation. Etant donné qu'il s'agit de colorants sulfonés ces exceptions semblaient curieuses. On a tout d'abord examiné comment ces colorants se comportent après acidulation avec de l'acide chlorhydrique et on a constaté qu'ils sont bloqués au point de départ, ce qui est en accord avec leur caractère acide. On a pensé alors que, vu leur poids moléculaire élevé, ces 4 colorants n'étaient sans doute pas assez solubles, même comme sels de sodium, dans le mélange-dissolvant utilisé (mélange IV) pour leur développement. Après divers essais on a pu confirmer cette hypothèse en trouvant que le mélange pyridine-eau (1 : 1 en vol.) permet à ces colorants de quitter complètement leur point de départ (alcalinisation faite sur l'alumine). Il n'est peut-être pas inutile d'ajouter qu'il s'agit bien ici d'un phénomène de solubilité accrue et non d'une neutralisation due à la pyridine, ce dont on s'aperçoit aisément en développant une plaque portant une tache de l'extrait acide du colorant examiné et une deuxième tache, provenant du même extrait, mais faite sur une tache (séchée) de soude caustique. On voit alors que ce mélange pyridine-eau n'a que peu d'effet sur le colorant sous sa forme acide tandis qu'il le fait démarrer complètement sous sa forme de sel de sodium.

Pour mettre encore mieux en évidence le fait que le colorant se déplace comme sel sur l'alumine, on a fait, avec le rouge cochenille A, une plaque de contrôle en portant sur celle-ci les 4 taches suivantes:

tache No. 1: solution aqueuse originale.

tache No. 2: extrait aqueux acide (CH_3COOH).

taches No. 3 et 4: soude caustique normale, puis séché, puis extrait aqueux acide.

Toutes ces taches ont été séchées pendant 3 minutes à 104°C puis, après refroidissement, on a développé avec le mélange IV et arrêté le développement dès qu'on a constaté que le colorant des taches No. 3 et 4 avait quitté complètement le point de départ et s'était déplacé de quelques millimètres. La plaque a été séchée et on a déposé de l'acide chlorhydrique à 10 % sur la tache No. 3. On a séché à nouveau et on a poursuivi le développement avec le même dissolvant. Le résultat a été très net: le colorant de la tache No. 3 n'a plus progressé, alors que celui de la tache No. 4 continuait son chemin, comme celui de la tache No. 1. Quant au colorant de la tache No. 2, il est resté au point de départ. On voit ainsi que c'est bien comme sel que le colorant se déplace.

Dans le cas de mélanges de plusieurs colorants, on a observé les deux cas suivants (il s'agit toujours de la chromatographie de l'extrait acétique):

- a) le mélange reste complètement fixé au point de départ (exemple: érioglaucine A + tartrazine + nouvelle cochenille + azorubine S);

- b) le mélange reste partiellement fixé au point de départ, certains de ses composants se déplaçant (exemples: nouvelle coccine + jaune acide R; nouvelle coccine + érioglaucline A; nouvelle coccine + jaune acide R + noir naphtol LT; nouvelle coccine + jaune acide R + bleu d'alizarine + noir naphtol LT).

A noter que ce qui reste fixé au point de départ est généralement encore un mélange.

Ces divers cas, pour intéressants qu'ils soient, n'ont pas été examinés plus à fond car on a constaté que l'alcalinisation préalable du «spot» permettait de faire «démarrer» complètement tous les colorants en question.

On a encore cherché à se rendre compte, pour un colorant au moins (en l'occurrence le rouge cochenille A), du pH approximatif auquel la solution doit se trouver pour que le colorant y soit entièrement présent sous forme de sel de sodium. On a préparé pour cela des tampons à l'acide acétique-acétate de sodium (tampon de Walpole, ⁴) de pH 4,0; 4,5 et 5,0. Puis on a extrait des parties aliquotes d'une solution aqueuse de rouge cochenille A avec la quinoléine, en présence de ces divers tampons, en procédant comme d'habitude, c'est-à-dire en faisant repasser le colorant extrait dans un peu d'eau. On a porté ensuite sur une plaque les taches suivantes:

tache No. 1: solution aqueuse originale

tache No. 2: extrait acide (extraction en présence du tampon de pH 3,2)

tache No. 3: extrait acide (extraction en présence du tampon de pH 4,0)

tache No. 4: extrait acide (extraction en présence du tampon de pH 4,5)

tache No. 5: extrait acide (extraction en présence du tampon de pH 5,0).

Après séchage de 3 minutes, à environ 104° C, on a développé avec le mélange III et constaté que le colorant avait complètement quitté le point de départ pour les taches No. 1, 4 et 5, alors que ce n'était pas le cas pour les taches No. 2 et 3. Il s'ensuit donc que ce colorant est déjà sous forme acide au pH 4,0 et que c'est à partir d'un pH situé entre 4,0 et 4,5 qu'il est entièrement présent comme sel de sodium.

9. Divers

On a essayé de remplacer – dans l'alcalinisation de l'extrait aqueux final – la soude caustique par l'ammoniaque, mais les résultats ont été moins bons, une partie du colorant restant au point de départ.

On a également cherché à éviter l'alcalinisation de l'extrait ou le traitement de l'alumine en remplaçant une partie de l'eau des mélanges-dissolvants utilisés par de l'ammoniaque mais, là aussi, les résultats n'ont pas été bons.

Finalement, on a incorporé de la potasse caustique à l'alumine en mélangeant celle-ci avec des quantités variables de potasse caustique méthanolique (allant jusqu'à 5 % de KOH pure, en poids, par rapport à l'alumine), en laissant le méthanol s'évaporer à la température ambiante tout en agitant de temps en

temps, puis en séchant pendant 1 à 2 heures à environ 150° C et, enfin, en chauffant l'alumine à 300-320° C pendant 30 à 40 minutes. Ces alumines n'ont également pas donné de résultats intéressants, leur pouvoir séparateur étant plus faible que celui de l'alumine non traitée.

On a cherché à se rendre compte de l'effet éventuel de sels neutres. Pour cela, on a fait des chromatogrammes comparatifs, avec le même mélange de colorants, en utilisant respectivement:

- a) du chlorure de sodium en solution à 1 et 2 % et en solution 1 N (c.à.d. à 5,85 %);
- b) de l'acétate de sodium (un peu de ce sel se forme au cours de la neutralisation de l'extrait aqueux final avec la soude caustique) en solution à 1 et 2 et 5 % et en solution 1 N (c.à.d. à 8,2 %);
- c) de la soude caustique de normalités 1 à 9.

Dans tous les cas on a porté la solution saline sur la plaque, séché pendant 3 minutes à environ 104° C et porté la solution colorée sur la tache saline, séché de même et développé avec un mélange neutre d'alcool butylique normal, d'alcool absolu et d'eau (mélange III). On n'a constaté aucun effet favorable avec le chlorure et avec l'acétate de sodium alors qu'avec la soude caustique le mélange de colorants utilisé quittait quantitativement son point de départ.

Sous l'influence de l'alcali et de la chaleur (au séchage) il peut arriver que certains colorants se transforment, en partie, et que de nouvelles zones colorées en résultent. C'est, par exemple, le cas de l'érioglaucine A, où l'on peut voir apparaître – en sus des taches bleues habituelles – une tache violacée. Ce phénomène n'est pas gênant, à la condition de *traiter de même manière les colorants de référence et les colorants examinés*.

Avec d'autres colorants la couleur peut disparaître; on la fera revenir en exposant – après développement et séchage – la plaque au gaz chlorhydrique en la plaçant dans un récipient fermé, sur de l'acide chlorhydrique concentré.

10. Colorants liposolubles

L'extraction de ces colorants est faite avec de l'alumine hautement activée ⁶⁾. L'alcalinisation de l'alumine colorée, en déposant la soude caustique sur celle-ci (voir précédemment), n'a donné un résultat favorable que pour l'annatto, le curcuma et le soudan G; pour le soudan I le résultat n'a été que partiellement favorable; pour les autres soudans l'amélioration est si faible qu'elle est sans valeur pratique.

Deuxième partie: Chromatographie sur plaque d'alumine selon *Matthias* et *Schwerdtfeger*

On n'a besoin, pour la chromatographie sur plaque d'alumine, que de quantités relativement faibles de colorants, ce qui est souvent avantageux. Mais il est parfois intéressant de travailler avec des quantités de colorants plus grandes, par exemple lorsqu'on désire rechercher dans ceux-ci des impuretés présentes en faible quantité. Or cela n'est pas toujours possible sur la plaque d'alumine, telle qu'elle a été décrite⁶⁾. La variante de *Matthias*⁵⁾ et *Schwerdtfeger*⁷⁾, mise au point pour le papier, se prêtant bien, par contre, à ce genre de travail, on s'est efforcé de l'appliquer à la plaque d'alumine et y est parvenu en procédant ainsi:

Prendre une plaque de verre (plaque P), par ex. de format 9×12 (d'anciennes plaques photographiques débarrassées de leur émulsion conviennent parfaitement), et y étaler, de manière aussi uniforme que possible, de l'alumine en utilisant pour cela l'égaliseur E qu'on tient à la main verticalement sur la plaque P et qu'on déplace régulièrement sur toute la longueur de celle-ci, en guidant avec les doigts des deux côtés de la plaque (Fig. 1). L'épaisseur de la couche d'alumine choisie est d'environ 0,5 mm.

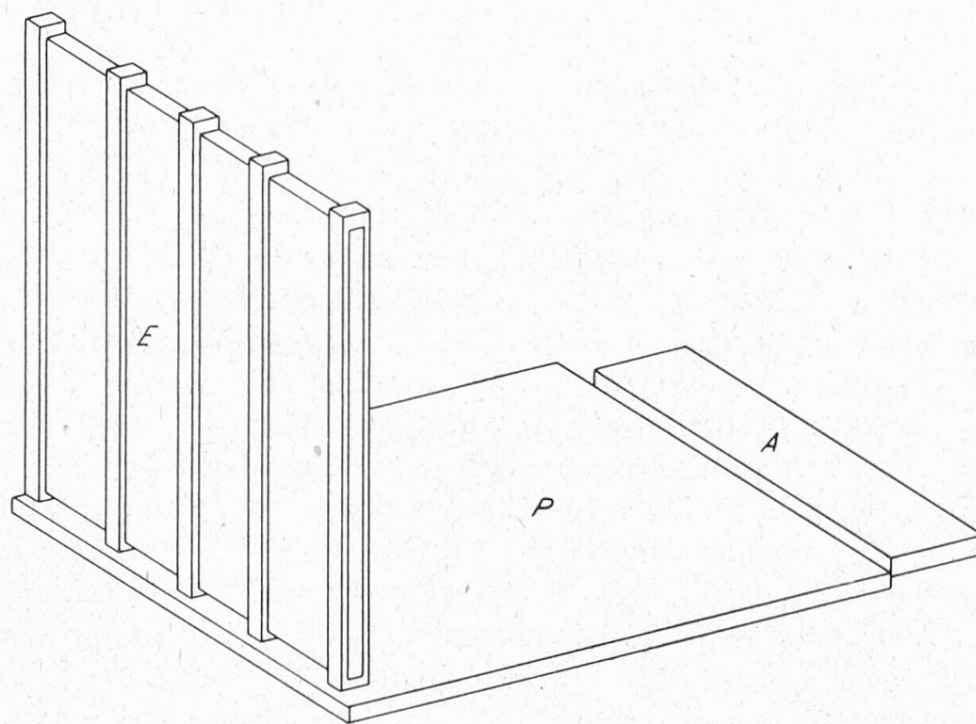


Fig. 1

Préparation de la plaque

A = arrêt

P = plaque

E = égaliseur

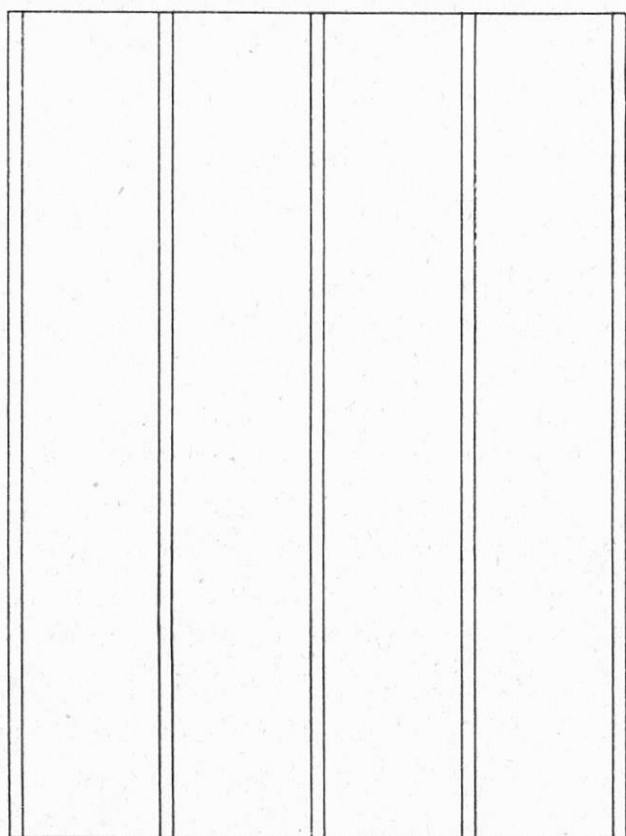


Fig. 2

La plaque avec ses 4 bandes d'alumine

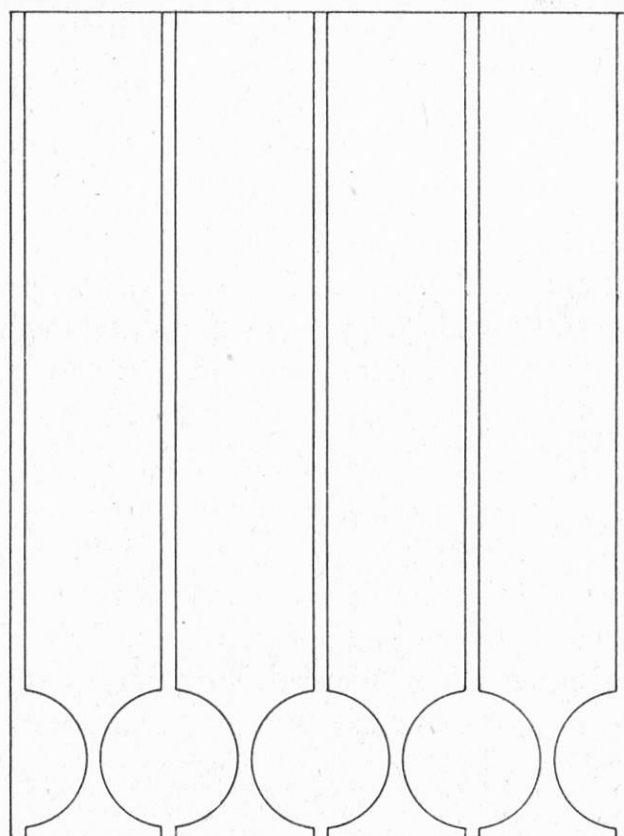


Fig. 3

La plaque terminée, prête à l'emploi

L'égaliseur E est le même que celui décrit précédemment ⁶⁾, à cette différence près qu'il comporte 3 guides intermédiaires de plus, régulièrement espacés et destinés à séparer des bandes d'alumine les unes des autres (Figs. 1 et 2). Ces guides peuvent être constitués par des élastiques d'épaisseur appropriée et d'environ 2 mm de largeur. Quant aux étranglements des bandes, on les obtient très simplement en posant sur la plaque, à la verticale et aux endroits voulus, le bout d'un tuyau de caoutchouc à vide dont l'autre extrémité est reliée à une trompe à eau. En réglant l'aspiration on enlève juste ce qu'il faut d'alumine pour obtenir des étranglements de la largeur désirée (Fig. 3). Il ne reste plus qu'à déposer sur ceux-ci, au moyen d'un capillaire, la soude caustique (Cf. Première partie, B) puis, après séchage, la solution du colorant en ayant soin que la tache colorée recouvre bien *toute* la largeur de l'étranglement (si tel n'était pas le cas le développement ne serait pas aussi régulier) et soit faite sur la tache d'alcali, puis on sèche et développe. Les plaques ainsi préparées se laissent très bien fixer avec de la paraffine ⁶⁾ et peuvent, tout comme les plaques ordinaires, être utilisées comme pièces à conviction.

Conclusion

Etant donné les inconvénients causés par la présence d'un acide dans le tampon recommandé pour l'extraction avec la quinoléine on a le choix entre renoncer à l'emploi d'un tampon ou bien s'efforcer de supprimer les inconvénients constatés. En ce qui concerne la première alternative il est vrai qu'on peut extraire les colorants avec la quinoléine toute seule, mais l'extraction se fait un peu moins bien qu'en présence d'un tampon et les émulsions qui se forment dans certains cas prennent plus de temps pour se briser.

Tout bien considéré et sauf cas exceptionnels c'est la deuxième alternative qui semble indiquée. C'est pourquoi on recommande d'alcaliniser avec de la soude caustique (ou éventuellement avec du carbonate de sodium) soit l'extrait aqueux final soit, de préférence, le point de départ sur la plaque d'alumine, cette dernière pouvant être préparée selon la variante de *Matthias* et *Schwerdtfeger*.

Nous tenons à exprimer ici nos vifs remerciements à Mademoiselle Judith Schmid pour son concours dans l'exécution des nombreux essais effectués, à Monsieur Marc Potterat pour ses suggestions pratiques dans la deuxième partie de ce travail et à l'industrie chimique bâloise pour avoir mis à notre disposition la plupart des colorants examinés.

Résumé

1. On a étudié l'extraction de 50 colorants hydrosolubles avec la quinoléine, en présence d'un tampon, ainsi que celle de 10 colorants liposolubles avec l'alumine et on a examiné le comportement chromatographique de ces divers colorants.
2. On a constaté, pour les colorants hydrosolubles, que l'acide acétique du tampon recommandé joue un rôle défavorable à la chromatographie, les colorants ayant été transformés par lui en acides libres, c.à.d. en substances moins solubles et plus aisément adsorbables. Il en résulte que – dans la plupart des cas – il reste du colorant au point de départ, à la chromatographie, en utilisant des dissolvants neutres. Dans certains cas le colorant reste même complètement fixé au point de départ.
3. On a constaté que les effets défavorables dûs à l'acide acétique (d'autres acides les exerçant aussi) peuvent être supprimés en alcalinisant l'extrait aqueux final ou en portant de l'alcali sur la plaque, à l'endroit où l'on déposera ensuite le colorant. L'alcali qui a donné les meilleurs résultats est la soude caustique. On a montré que c'est comme sel que le colorant se déplace le mieux sur l'alumine.
4. On décrit un mode opératoire simple et pratique pour préparer des plaques d'alumine selon la variante de *Matthias* et *Schwerdtfeger*.

Zusammenfassung

1. Die Extraktion und die Chromatographie (auf Aluminiumoxyd-Platten) von 50 wasser- und 10 fettlöslichen Farbstoffen ist untersucht worden.

2. Es wurde festgestellt, dass bei der Extraktion der wasserlöslichen Farbstoffe die im verwendeten Puffer enthaltene Essigsäure eine störende Rolle spielt, indem sie die Farbstoffe in freie Säuren verwandelt, d.h. in Verbindungen, die weniger löslich und leichter adsorbierbar sind. Die Konsequenz ist, dass bei der Chromatographie unter Verwendung von neutralen Lösungsmittelgemischen ein Teil des Farbstoffes am Startpunkt sitzen bleibt. In gewissen Fällen bleibt der Farbstoff sogar ganz am Startpunkt. Diese Störung kann durch Alkalisieren des Endextraktes oder des Startpunktes auf der Aluminiumoxyd-Platte behoben werden. Es wird gezeigt, dass der Farbstoff als Salz sich auf dem Aluminiumoxyd am besten fortbewegt.
3. Es wird ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxyd-Platten nach der Variante von *Matthias* und *Scherdtfeger* beschrieben.

Summary

1. The extraction with quinoline (in presence of a buffer containing sodium acetate and acetic acid) and the chromatography on aluminium oxide plates (with neutral solvent mixtures) of 50 water-soluble dyes have been examined. It has been found in most cases that it is necessary to make alkaline (preferably with sodium hydroxide) either the final extract or the starting spot on the plate in order to prevent the remaining of a certain amount (in some cases the total amount) of the dye at the starting spot. It is therefore concluded that the acetic acid transforms the dyes in free acids, which are known to be less soluble in water and consequently more easily adsorbed, and that the dyes move best as salts on aluminium oxide.
2. A simple procedure is described for preparing aluminium oxide plates according to the method proposed by *Matthias* and *Schwerdtfeger* for paper chromatography.

Bibliographie

- 1) *J. Dixmier, P. Dupuis, M. Nortz*: Chimie analytique **38** (1956) 129-33.
- 2) *G. Dupont, R. Dulou, M. Vilkas*: Bull. Soc. chim. France (1948) 785-6.
- 3) *B. Gastambide*: Bull. Soc. chim. France (1954) 844, 846.
- 4) *W. Kopaczewski*: «Les ions d'hydrogène». Gauthier-Villars & Cie., Paris, 1926, p. 172.
- 5) *W. Matthias*: Naturwissenschaften **41** (1954) 17-18.
- 6) *M. Mottier, M. Potterat*: Analytica Chimica Acta **13** (1955) 46-56.
- 7) *E. Schwerdtfeger*: Naturwissenschaften **41** (1954) 18.
- 8) *R. J. Taylor*: Analyst **80** (1955) 439.
- 9) *H. Thaler, G. Sommer*: Zeitschrift Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung **97** (1953) 352-6.
- 10) *A. Tiselius*: Naturwissenschaften **37** (1950) 25.
- 11) *T. I. Williams*: «The elements of chromatography», 1953. Blackie and Son, Ltd., Londres, p. 20.

3. Vortrag: Prof. Dr. H. Mohler, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, Zürich:

Behandlung von Lebensmitteln mit ionisierenden Strahlen

Im letzten Jahrzehnt zeichnet sich auf Grund vorwiegend amerikanischer, aber auch englischer und kanadischer Arbeiten immer mehr eine neue Lebensmittelkonservierungsmethode ab, die auf der Einwirkung hochenergetischer Strahlen auf Lebensmittel beruht und die deshalb als «Strahlensterilisation» (radiationsterilization) bezeichnet wird. Da sie auf die durchstrahlte Materie ionisierend wirken, werden sie auch als «ionisierende» Strahlen bezeichnet. Das klassische Beispiel sind Röntgenstrahlen. Ionisierende Strahlen entstehen auch beim Atomzerfall.

Der Gedanke, hochenergetische Strahlen für Konservierungszwecke zu verwenden, ist nicht neu. Schon kurz nach der Entdeckung der X-Strahlen durch *Röntgen* im Jahre 1895 wurde versucht, ihre keimtötenden Eigenschaften nutzbar zu machen. Aber erst in neuerer Zeit nach der Entwicklung der Teilchenbeschleuniger und der Atomreaktoren konnte ernsthaft an das Problem herangetreten werden.

Problemstellung

Wo liegt das Interesse für diese neue Sterilisationsart? Zwei Gesichtspunkte sind hervorzuheben.

1. Von den vier üblichen, im technischen Masstab durchgeführten Methoden der Lebensmittelkonservierung: Kühlung, Erhitzung, Wasserentzug und chemische Behandlung dominieren bekanntlich die beiden ersteren.

Gefrorene, besonders tiefgekühlte Lebensmittel haben sich bereits weitgehend eingeführt. Diese Verfahren, die auf der Erkenntnis beruhen, dass chemische, physikalisch-chemische und biologische Vorgänge an Lebensmitteln durch niedrige Temperaturen zurückgehalten werden, bedingen eine vom Produzenten über den Handel bis zum Verbraucher reichende Kühlkette. Der Hauptvorteil der Methode besteht in der weitgehenden Schonung der natürlichen Lebensmitteleigenschaften, wobei sich die im Lebensmittel abspielenden Vorgänge lediglich verlangsamen, nicht aber völlig unterbunden werden. Der Hauptnachteil der auf der Temperaturerniedrigung beruhenden Verfahren liegt in den hohen Kosten für die Gefrieranlagen und für ihren Unterhalt. Zudem stehen Kühlketten beim normalen Verbrauchsgüterverkehr vielfach nicht oder nur in ungenügender Kapazität zur Verfügung. Das Militär kann beim Transport von Lebensmitteln über weite Strecken nicht damit rechnen.

Die thermische Behandlung von Lebensmitteln hat im Laufe der Jahrzehnte ebenfalls grosse Fortschritte erzielt. Bei diesem Konservierungsverfahren handelt

es sich darum, bei einer durch die Erfahrung festgelegten und genau einzuhalten- den Temperatur Mikroorganismen abzutöten und Enzyme zu inaktivieren, um dadurch ein Lebensmittel unter Schonung und Erhaltung seines natürlichen Zu- standes haltbar zu machen. Besonders verbreitet ist heute die Konservierung in Dosen, also in starren Behältern. Trotzdem gibt es immer noch eine grosse Anzahl von Lebensmitteln, wie bestimmte Fleischsorten und Fleischwaren, die zu ihrer Entkeimung so viel Hitze beanspruchen, dass Struktur und Farbe sowie Geruch und Geschmack der Konserve nachhaltig beeinflusst werden. Andererseits liessen sich erhebliche Mengen an Blech einsparen, wenn die Entkeimung ohne Hitze durchgeführt und dadurch auf die Dosen aus Blech verzichtet werden könnte.

Eine weitere wichtige Warengruppe, die vor dem Inverkehrbringen der Sterilisation bedarf, sind gewisse Pharmazeutika, die in steigendem Masse ver- braucht werden und wie die Antibiotika metabolische Endprodukte von Mikro- organismen darstellen. Ihrer Hitzeempfindlichkeit wegen lassen sie sich nicht auf thermischem Wege sterilisieren. Da ihre Bildung auf Mikroorganismen zu- rückgeht, ist es schwierig, sie keimfrei zu gewinnen.

Wenn man die Hauptaufgabe der Lebensmittelkonservierung in der Aus- schaltung pathogener und lebensmittelverderbender Organismen sowie der In- aktivierung derjenigen Enzyme, welche unerwünschte Veränderungen im Lebens- mittel hervorrufen, sieht, so dürften schon diese wenigen Beispiele, die erweitert werden könnten, erkennen lassen, dass auf dem Gebiet der Sterilisation noch nichts Endgültiges erreicht ist und Entwicklungen wünschbar sind. Daher kann es nicht überraschen, dass sich in den USA die Armee, die im Kriege Lebensmittel über weite Strecken zu verteilen hat, für dieses Gebiet nicht nur stark interessiert, sondern in der Organisation und in der Koordination der Forschung sogar die Führung übernommen hat. Im Jahre 1948 befassten sich in den USA erst 3 Labo- ratorien mit Studien über die Anwendung ionisierender Strahlen zur Lebens- mittelkonservierung. Im Jahre 1955 waren es bereits 40 Institute und Organisa- tionen, die mit einem Forschungskredit von 6 Millionen Dollars, der vom US Quartermaster Corps verwaltet wird, das Problem der Strahlenkonservierung bearbeiten.

Heute schon bezeichnet man diese neue Konservierungsart als den ersten Schritt auf dem Gebiet der Lebensmittelkonservierung, seitdem *Appert* im Jahre 1804 die Konservierung von Lebensmitteln in Blechbüchsen eingeführt hat. Die amerikanische Armee hofft, durch die Behandlung von Lebensmitteln mit ioni- sierenden Strahlen Lagerung und Transport von Lebensmitteln einfacher und billiger als bisher zu gestalten.

2. Der andere zu berücksichtigende Gesichtspunkt liegt in der Tatsache, dass in den Atomreaktoren Abfallprodukte entstehen, die wegen ihrer schwierigen Be- seitigung den Betrieb von Reaktoren wirtschaftlich stark belasten. Diese Abfall- stoffe sind Strahler von hoher Intensität. So sollen in den USA an gewissen Stellen Mengen radioaktiver Abfallstoffe gespeichert sein, die der Aktivität von

mehreren Tonnen Radium entsprechen. Um solche Menge, etwa durch Versenken im Meer oder durch Eingraben in der Wüste, unschädlich zu machen, sind grosse Mittel erforderlich. Durch das Brachliegen dieser Stoffe gehen ganz enorme Energien verloren. Liesse sich ein Weg finden, auch die Energie der Abfallprodukte zu nutzen, so würden verschiedenen Industriezweigen neue Energiequellen erschlossen. In der Betriebsrechnung eines Reaktors erschienen die radioaktiven Abfälle statt auf der Verlust- inskünftig auf der Gewinnseite. Diese Perspektiven sind mit ein Grund für die intensive und weitschichtige Bearbeitung des Problems in verschiedenen Staaten.

Ionisierende Strahlen

Gemäss den vom Eidgenössischen Gesundheitsamt im Jahre 1955 herausgegebenen Richtlinien für den Schutz gegen Atomstrahlen versteht man unter ionisierenden Strahlungen solche Strahlen, die auf Grund ihrer Natur und Energie befähigt sind, die von ihnen durchstrahlten Stoffe zu ionisieren. Sie umfassen energiereiche Photonenstrahlungen (Röntgenstrahlen aller Qualitäten, Gammastrahlen radioaktiver Stoffe) und energiereiche Korpuskularstrahlen (Alphastrahlen, Protonenstrahlen, Neutronenstrahlen, energiereiche Atomtrümmer sowie negative und positive Elektronen, Betastrahlen). *)

Als mikrophysikalisches Energiemass dient das Elektronvolt, das durch das Produkt aus Elektronenladung e und der im (luftleeren) Raum durchlaufenen elektrischen Spannung V , also eV , charakterisiert ist. Es besitzt die Dimensionen einer Arbeit, wie folgende Bezeichnung zeigt:

$$1 \text{ eV} \triangleq 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ erg.}$$

Vielfache dieser Einheit sind das Kiloelektronvolt, $1 \text{ keV} = 1000 \text{ eV}$; das Megaelektronvolt, $1 \text{ MeV} = 1 \text{ Million eV}$; das Gigaelektronvolt, $1 \text{ GeV} = 10^9 \text{ eV}$.

Eine Strahlung ist umso energiereicher, desto mehr Elektronvolt sie aufweist, d.h. desto höher ihr Energieniveau liegt. Eine zweite Möglichkeit zur Charakterisierung des Energieniveaus einer Strahlung ist ihre Wellenlänge. Atomare Energien kann man auch statt auf einzelne Atome auf $1 \text{ Mol} = 6,024 \cdot 10^{23}$ Atome beziehen und die Energie, wie dies in der Chemie üblich ist, in Kilocalorien messen. In Tabelle 1 sind verschiedene elektromagnetische Strahlungen durch MeV , Nh_ν (N = Anzahl Moleküle in einem Mol) und durch die Wellenlänge in Ångströmeinheiten dargestellt. Für Korpuskularstrahlen wurde nur die MeV -Einheit gewählt. Wir nennen Korpuskularstrahlen hochenergetisch, wenn die

*) Als Gammastrahlen bezeichnet man die beim radioaktiven Zerfall ausgesandte Strahlung, die ihrem Wesen nach der Röntgenstrahlung identisch, also elektromagnetischer Natur ist. Betastrahlen sind beim Atomzerfall auftretende (negative und positive) Elektronen.

Energie der Korpuskeln um 10er-Potenzen höher ist als die Bindungsenergie der äusseren Atomelektronen, die, wie wir gleich sehen werden, in der Grössenordnung von 10eV liegt.

Tabelle 1

Strahlenart	MeV	Nh μ (cal/mol)	Å
Elektromagnetische Strahlen			
Gamma	0,01—2,5	10^8 — 10^{11}	1,4—0,005
Röntgen	10^{-4} — 10^{-3}	10^6 — 10^7	200—10
UV	10^{-6} — 10^{-5}	10^5 — 10^6	4000—500
Sichtbar	10^{-6}	40 000—70 000	7500—4000
UR	10^{-7} — 10^{-6}	3 000—40 000	10^5 —7500
Korpuskulare Strahlen			
Alpha	2—400		
Beta	10^{-5} —250		
Protonen, Deuteronen	0,07—3000		
Neutronen	0,02—10		

Energieverhältnisse im Atom

Ein Atom ist durch Energiezufuhr anregbar, wobei ein Elektron auf «eine höhere Bahn gehoben wird.» Die Energiezufuhr ist in Form eines Lichtquants (Photon) möglich, das vom Atom absorbiert wird. Der angeregte Zustand bleibt meist nur sehr kurze Zeit erhalten. Beim Zurückfallen des Elektrons wird wieder Energie frei, die als Strahlung abgegeben wird. Zur Atomanregung sind Energien in der Grössenordnung von 5 bis 10 eV erforderlich (Fig. 1).

STRAHLUNG UND MATERIE

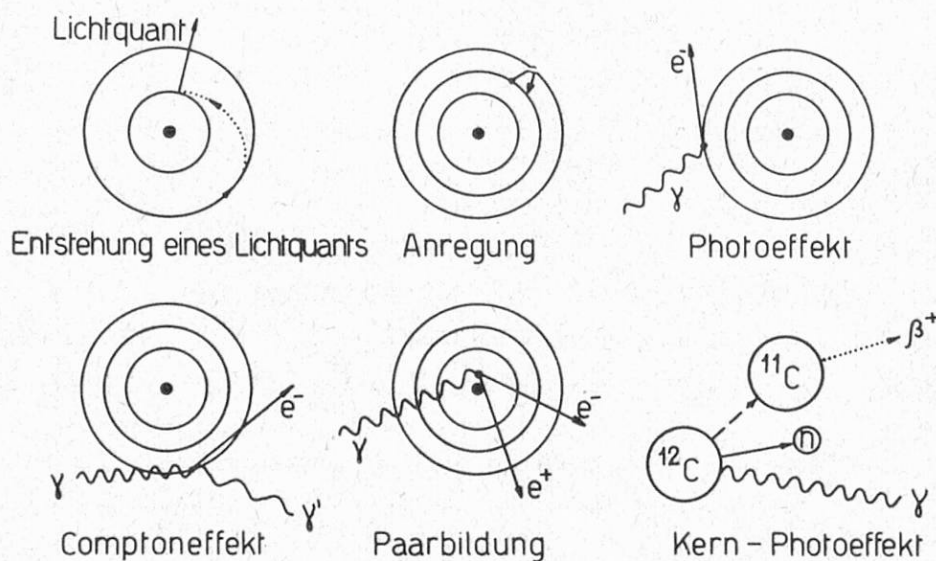


Fig. 1

Durch ein genügend energiereiches Quant kann ein (negatives) Elektron ganz vom Atomverband abgelöst werden. Das Atom bleibt als positives Ion zurück. In diesem Fall spricht man von «Ionisation». Man unterscheidet Photo- und *Compton*-effekt. Beim ersteren gibt das Photon seine gesamte Energie an das Elektron ab, wobei das Photon verschwindet und das Elektron aus der Atomhülle austritt. Ist das Elektron nur sehr lose gebunden, so kann nicht die gesamte Energie auf das Elektron übertragen werden. In diesem Fall wird das Quant am Elektron reflektiert und weist nachher eine grössere Wellenlänge (geringere Energie) auf (Fig. 1).

In biologischen Geweben sind zur Bildung eines Ionenpaares (positives Ion und negatives Elektron) rund 32,5 eV erforderlich. In einem Molekül kann Energiezufuhr zur Sprengung einer chemischen Bindung führen, und das Molekül wird dissoziiert.

Der Zusammenstoss von schnellen Korpuskeln und Atomen ist elastisch und unelastisch möglich. Elastische Stösse führen lediglich zur Übertragung von Bindungsenergie an das getroffene Teilchen (analog den Stössen von Billardkugeln). Unelastische Stösse führen zu den drei erwähnten Vorgängen: Anregung, Ionisation und Dissoziation. Protonen, Neutronen und Kernspaltprodukte stossen meist nur elastisch. Die getroffenen Kerne oder Ionen erfahren ihrerseits elastische und unelastische Stösse. Elektronen wirken meist nur unelastisch. Die durch den Primärvorgang ausgelösten Sekundärelektronen können ihrerseits neue Stösse verursachen. Diese Beispiele zeigen, dass durch elektromagnetische und korpuskulare Strahlen gleiche Effekte in der Materie auslösbar sind.

Wesentlich höhere Energien als in der Atomhülle treten bei Kernreaktionen auf. Der Energiegewinn beruht auf der Umwandlung von Energie in Masse gemäss dem Äquivalenzgesetz von *Einstein*:

$$E = mc^2,$$

das die Energie E mit der Masse m durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit c verbindet. Deshalb kann eine Masse auch in einem Energiemass, z.B. in Elektronvolt, angegeben werden. Umgekehrt lässt sich Masse als Energie ausdrücken. So ist der bei Kernreaktionen auftretende Massendefekt identisch mit der Bindungsenergie der Nukleonen (Protonen und Neutronen). Zufällig ist ein Tausendstel Masseneinheit nicht sehr verschieden von 1 MeV. Die Masseneinheit selbst ist genau gleich $1/16$ der Masse des Sauerstoffisotops $^{16}_8\text{O}$ *). Im Mittel ist die Bindungsenergie pro Nukleon rund 8 MeV. Dieser Wert ist für uns sehr wichtig. Er gibt die Grenze an, bis zu der wir gehen dürfen, wenn wir durch hochenergetische Strahlen nicht den Kern, sondern nur die Elektronenhülle beeinflussen wollen. Würden wir bis zum Kern vordringen, dann bestände die Gefahr der Hervorrufung künstlicher Radioaktivität, die zu vermeiden ist (Fig. 1).

Nach dem Äquivalenzgesetz von *Einstein* lässt sich Masse in Energie verwandeln und umgekehrt. Auf Grund dieses Gesetzes ist auch der eigenartige

*) Näheres vgl. *Finkelburg*, l. c.

Prozess der «Paarbildung» zu verstehen. Er besteht darin, dass die in einem Gammastrahl, der an sich keine Masse aufweist, innewohnende Energie beim Zusammenprall mit Materie in ein Elektronenpaar (nicht Ionenpaar!), d.h. in ein negatives und in ein positives Elektron verwandelt werden kann (Fig. 1). Das Elektronenpaar wiegt 0,0018 Masseneinheiten. Die Ruhemasse eines einzelnen Elektrons, ausgedrückt in einem Energiemass, ist 0,51 MeV. Damit der Paarbildungsvorschlag möglich ist, muss der Gammastrahl mindestens das Zweifache dieser Energie, also 1,02 MeV enthalten *). Umgekehrt kann aus einem Elektronenpaar ein Gammastrahl entstehen. Diese, dem Chemiker etwas fremden Vorgänge beherrschen die moderne Atomphysik.

Strahlungseinheiten

Um hochenergetische Strahlen anzuwenden, muss man sie messen können; das erfordert Einheiten.

Das Elektronvolt und seine Vielfache lernten wir bereits kennen. Die Strahlendosis wird in Röntgen (r) gemessen. Die Einheit der Strahlendosis wird dargestellt durch diejenige Menge von Röntgen- oder Gammastrahlen, welche pro cm^3 oder 0,001293 g trockener Luft (NTP), so viele Ionen erzeugen, dass deren Ladung, unabhängig vom Vorzeichen, 1 e. s. E beträgt. Hiefür werden $2,083 \cdot 10^9$ Ionenpaare benötigt; bezogen auf 1 g Luft entspricht dies $1,611 \cdot 10^{12}$ Ionenpaare. Der mittlere Energiebetrag, der zur Bildung von einem Ionenpaar in Luft der Strahlung entzogen wird, ist $32,5 \pm 0,5$ eV. Multipliziert man diesen Wert mit der Anzahl Ionenpaare pro Gramm Luft, so erhält man folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} 1 \text{ r} &\cong 52,36 \cdot 10^{12} \text{ eV/g Luft oder } 83,8 \text{ erg/g Luft} \\ &\cong 2,00 \cdot 10^{-6} \text{ cal/g Luft} \\ 1\,000\,000 \text{ r} &\cong 2 \text{ cal/g Luft.} \end{aligned}$$

Das Röntgen findet allgemein Verwendung für Photonenstrahlen bis 3 MeV. Daneben verwendet man die rep-Einheit (röntgen-equivalent-physical) und versteht darunter die Strahlendosis, die in der betrachteten Substanz eine ebenso grosse Energieabsorption erzeugt wie 1 r Photonenstrahlung in Luft (NTP). Folglich besteht die Beziehung:

$$1 \text{ rep} = 83,8 \text{ erg/g}$$

oder auf Wasser bezogen 93 erg/g. Vom VII. Internationalen Radiologenkongress (1953) ist das rad als Einheit der in irgendeinem Stoff absorbierten Dosis vorgeschlagen worden. 1 rad entspricht 100 erg/g.

In wissenschaftlichen Arbeiten wird bisweilen unterlassen, die rep-Einheit zu definieren. Dies ist bei radiobiologischen Messungen insofern nicht schwer-

*) Das Elektronenpaar wird also nicht aus dem Kern herausgelöst, sondern entsteht aus dem Gammastrahl.

wiegend, als sie meist nicht genauer als 10 % sind. Sofern nur praktische Werte, wie Sterilisations- und Pasteurisationsdosen in Frage stehen, dürfen rep und rad als ungefähr gleichwertig betrachtet werden.

Sterilisationsdosen liegen, wie wir sehen werden, in der Grössenordnung von Millionen rep (= Mega-rep). Diese Dosen sind ausserordentlich hoch, wenn man berücksichtigt, dass die für einen Menschen tödliche Dosis (bei Bestrahlung des gesamten Körpers in einem kurzen Intervall) auf 500 r geschätzt wird und wenn man ferner berücksichtigt, dass die wöchentlich maximal zulässige Dosis 0,3 r (oder 0,3 rad) beträgt. Die lethale Dosis ist im allgemeinen desto grösser, je kleiner der bestrahlte Organismus ist. So ist die Strahlenresistenz der Insekten etwa 200 mal, die der Bakteriensporen etwa 4000 mal so hoch als die des Menschen.

Auch für die Kernumwandlung benötigt man ein Mass. Ihre Einheit ist das Curie. Es ist definiert als die Menge einer radioaktiven Substanz, von der pro Sekunde $3,700 \cdot 10^{10}$ Kerne zerfallen; bei Radium ist es fast genau ein Gramm. Eine weitere Grösse ist das MeV-Curie; sie ist definiert als das Produkt aus der Anzahl Curie und der Energie der emittierten Strahlung. Sie ist ein Mass für die totale Energie, die ein Strahler in der Sekunde aussendet, vorausgesetzt, dass ein Photon oder ein Betateilchen pro Zerfall entsteht. England hofft, bis zum Jahre 1970 aus Abfällen der Atomreaktoren jährlich etwa $2 \cdot 10^{10}$ MeV-Curie zur Verfügung zu stellen.

Treffertheorie

Um das Wesen der ionisierenden Strahlen etwas besser zu verstehen, führen wir in Gedanken ein biologisches Experiment durch. Wir lassen auf unsere Haut verschiedene Strahlungen einwirken. Zunächst verwenden wir eine medizinische Infrarotlampe, die Wärmestrahlen von etwa 0,01 bis 1 eV aussendet. Unsere Haut wird durch die in ihr absorbierte Energie um 5 bis 10^0 C erwärmt. Es kann auch zur vorübergehenden Rötung der Haut infolge verstärkter Durchblutung kommen. Dagegen entsteht kein Sonnenbrand (Erythem), wenn auch noch so lange bestrahlt würde. Sonnenbrand kann erst auftreten, wenn wir uns von der Sonne oder einer Quarzlampe (künstliche Höhensonne) bestrahlen lassen, die ultraviolette Strahlen mit einer Quantenenergie von 3 bis 12 eV aufweisen. Die dabei auftretende Energieerhöhung beträgt nur etwa 1^0 C. Setzen wir uns aber der Einwirkung von Röntgenstrahlen von 10 000 bis 200 000 eV, wie sie in der Medizin Anwendung finden, aus, so genügt zur Erythemerzeugung bereits eine Temperaturerhöhung von $2/1000^0$ C. Die Quantenenergie lässt sich auf 1, 10 und mehr MeV steigern. Die zur Erythemerzeugung nötige Temperatur würde aber nicht nochmals herabgesetzt.

Wie lässt sich die unterschiedliche Wirkung von infraroter, optischer (sichtbarer und ultravioletter) und Röntgen-Strahlen erklären? Summarisch ist die Antwort folgende: Die infrarote Strahlung erzeugt bei der Wechselwirkung mit

Materie vor allem Wärme, d.h. die Bewegungsenergie der Moleküle wird gesteigert. Sichtbares und ultraviolettes Licht regen aber die Elektronen der Atome und Moleküle an. Ultraviolettes Licht vermag ausnahmsweise so stark anregend zu wirken, dass Elektronen abgespalten werden und ein positives Ion entsteht. Bei der Röntgenstrahlung ist dagegen die der Strahlung innewohnende Quantenenergie zur Ionisation immer gross genug. Offenbar ist also zur Auslösung strahlenbiologischer Vorgänge der Ionisationsvorgang massgebend.

Die strahlenbiologische Reaktion steigt im allgemeinen mit zunehmender Strahlendosis. Die Strahlenwirkung gegen die Strahlendosis aufgetragen ergibt die «Dosis-Wirkungskurve» (Fig. 2). Beruht die Wirkung auf der Abtötung von

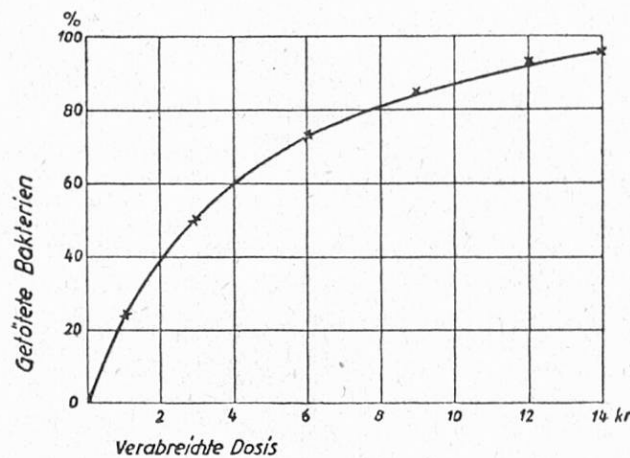


Fig. 2

Dosiswirkungskurve bei der Abtötung von *Bacterium coli* (nach Lea, Haines und Bretscher, vgl. F. Wachsmann, 1. c.)

Bakterien, so wird der Prozentsatz der getöteten Bakterien gegen die Strahlendosis aufgetragen. Sie zeigt z.B. für das *Bacterium coli* einen exponentiellen Verlauf. Aus dem Verlauf der Kurve erkennt man, dass eine bestimmte Dosis, die «Halbwertsdosis», erforderlich ist, um 50 % der Bakterien abzutöten. Durch Verdoppelung der Dosis werden von den überlebenden Bakterien wiederum 50 % getötet, so dass noch 25 % der ursprünglichen Bakterien verbleiben usw. Somit werden von der Halbwertsdosis immer 50 % der noch verbleibenden Bakterien abgetötet, während die restlichen von der Strahlung unbeeinflusst bleiben. Danach ist die Wirkung sprunghaft, denn entweder werden die Bakterien von der Strahlung getroffen oder sie werden davon nicht beeinflusst. Man spricht von einem «Alles- oder Nichts-Gesetz». Es ist naheliegend, den in der Bakterienzelle vor sich gehende Strahlenmechanismus auf eine einzelne Ionisation zurückzuführen. Im vorliegenden Beispiel beträgt die Halbwertsdosis 3000 r. 1 r erzeugt $1,6 \cdot 10^{12}$ Ionenpaare pro Gramm Luft. 3000 r erzeugen rund $5 \cdot 10^{15}$ Ionenpaare. Die Länge des *Bacterium coli* beträgt etwa $2,5 \mu$, der Durchmesser etwa 1μ , so dass pro Halbwertsdosis etwa 2500 Ionisationen in jeder Bakterienzelle erfolgen

dürften *). Soll eine einzige Ionisation in der Lage sein, eine Bakterienzelle zu vernichten, während die anderen unwirksam sind, so kann nicht der ganze Bakterienleib, sondern nur ein kleines Volumen in ihm für die Abtötung massgebend sein. Dieses kleine Volumen bezeichnet man als «formales Treffervolumen». Eine einzige Ionisation (oder ein anderer Quanteneffekt) innerhalb dieses Volumens wird «Treffer» genannt. Die darauf fussende Theorie ist die «Treffertheorie». Es sind auch Zwei- oder allgemein Mehrtreffervorgänge anzunehmen. Die Treffervolumen lassen sich berechnen. Sie sind verhältnismässig klein und liegen in der Grössenordnung von 100 bis 1 000 000 Atomen, d.h. ihre lineare Ausdehnung beträgt 10 bis 300 Å. Bei starker Vergrösserung zeigt *Bacterium coli* eine innere Struktur von etwa 0,3 μ (3000 Å) Durchmesser und einer Fläche von 0,07 μ^2 . Um das Bacterium abzutöten, muss der hochenergetische Strahl diese Fläche passieren. Der strahlenempfindliche Teil dürfte im Zellkern liegen. Am Rande sei vermerkt, dass die allgemeine Gültigkeit der Treffertheorie umstritten ist (vgl. etwa *A. Liechti* und *U. Minder*, l. c.).

Strahlensterilisation und Strahlenpasteurisation

Das letzte Ziel jeder Lebensmittelkonservierungsmethode ist die völlige Entkeimung, die eine langfristige Lagerung der Ware bei Zimmertemperatur gestattet. Die Forderung ist sehr hoch. Unter «handelsüblicher» Sterilität (commercial sterility) versteht man nicht mehr als 10^{-8} Organismen/g, d.h. eine Reduktion der Organismenzahl von 10^8 auf 10^0 . Grundsätzlich ist dies mit hochenergetischen Strahlen möglich. In diesem Fall spricht man von Strahlensterilisation (radiationsterilization). Die erforderliche Strahlendosis liegt in der Grössenordnung von 2 und mehr Mega-rep. Bestrahlt man mit Dosen, die zur Sterilisation, d.h. zur 100 %igen Entkeimung nicht ausreichen, so spricht man von Strahlenpasteurisation. Analog der Pasteurisierung durch Hitze werden auch mit Strahlen etwa 90 bis 99 % der vorhandenen Keime abgetötet. Die Dosen betragen 100 000 rep und weniger. Sie können auf 10 000 bis 25 000 rep herabgesetzt werden, dann bezeichnet man das Verfahren als Nieder-Strahlenpasteurisation (low radiopasteurization). Diese Strahlendosis beeinflusst die Bakterien nur ungenügend. Sie genügt jedoch zur Verhinderung der Sprossung von Kartoffeln und Zwiebeln. Zur Vernichtung von Insekten in Getreide und seinen Produkten, zur Schädigung von Trichinenlarven in Schweinefleisch, dass eine Vermehrung unterbleibt, und anderer gesundheitsschädigender Parasiten. Durch Steigerung der Dosis auf 1 Mega-rep werden die meisten vegetativen Bakterienzellen getötet. Dieses Verfahren nennt man Hoch-Strahlenpasteurisierung (high radiopasteurization).

Da alle diese Verfahren bei Raumtemperatur durchgeführt werden, fasst man sie unter dem Begriff «Kaltsterilisation» zusammen, wobei die Betonung auf «Kalt» und weniger auf «Sterilisation» im Sinne völliger Keimbefreiung liegt.

*) Zur Berechnung gibt man dem Bacterium die Form eines kleinen Zylinders.

Je stärker bestrahlt wird, desto kostspieliger ist das Verfahren. Aus wirtschaftlichen Gründen ist man an einer geringen Strahlendosis interessiert. Die zulässige Grenze hängt von den Gefahren, die der Genuss des bestrahlten Lebensmittels einschliesst, ab. Andererseits sind Nebenreaktionen zu berücksichtigen, die optimal nur so stark sein dürfen, dass sie nicht störend in Erscheinung treten.

Die grösste Gefahr bei ungenügender Bestrahlung bildet der Botulismus, die Wurstvergiftung. Das durch das anaerobe *Clostridium botulinum* gebildete Toxin wirkt bereits in Mengen von 0,0084 mg für einen Erwachsenen tödlich. Der Botulismus entsteht durch die Einführung des bereits in Würsten und anderen Lebensmitteln enthaltenen Toxins in den Organismus. Es handelt sich also nicht um eine Infektionskrankheit. Das Toxin ist gegen Enzyme des Verdauungstrakts widerstandsfähig. Durch 30 Minuten langes Erhitzen auf 80° C wird es zerstört. Gegen ionisierende Strahlen ist es äusserst widerstandsfähig. Für den Typ A wurden zur Reduktion der «lethalen Minimaldosis» von 1000 auf 20 7,8 Mega-rep benötigt. Das Bakterium entwickelt sich optimal bei 25° C, während bei 35° C die Entwicklung stark gehemmt ist. Es bevorzugt neutrales oder schwach alkalisches Medium, ist aber empfindlich gegen Säure. Die Sporen sind hitzeresistent. Um Sporen der Typen A und B zu zerstören, sind bei 120° C 4 Minuten, bei 100° C aber 300 Minuten erforderlich. Sporen der Typen C, D und E sind weniger hitzeresistent. Sporen des Typs A werden durch Dosen von $8 \cdot 10^5$ bis $11 \cdot 10^5$ rep zerstört, während Typ B $5 \cdot 10^5$ rep benötigt. Nach *Morgan* und *Reed* (zitiert nach *Hannan*) sind etwas mehr als $2 \cdot 10^6$ rep erforderlich, um die Zahl der überlebenden Sporen um einen Faktor von 10^6 zu schwächen. Die Toxinproduktion geht weiter, wenn die Bestrahlungsdosis zwar hoch ist, aber zur Tötung der Sporen nicht ausreicht. Zur sicheren Abtötung der Sporen sollte mit Dosen in der Grössenordnung von 4 (*Brownell*) bzw. 5 Mega-rep (*Hannan*) bestrahlt werden.

Ein anderes Lebensmittelgift wird durch Staphylokokken verursacht. Auch diese Bakterien erzeugen ein Toxin, dessen Einnahme im Gegensatz zum Botulismus selten zum Tode führt. Erkrankungen treten vielfach nach Anlässen auf, bei welchen zahlreiche Personen verpflegt wurden. Das Toxin ist weniger hitzebeständig als das Toxin des *Clostridium botulinum*. Durch etwa 3,5 Mega-rep wird es inaktiviert.

Eine dritte Vergiftung durch Lebensmittel geht auf Salmonellen (Paratyphus-Enteritisgruppe) zurück. Die Erkrankung wird eher durch Infektion als durch ein vorgebildetes Toxin hervorgerufen. Während des letzten Weltkrieges traten besonders Eikonserven als Infektionsquellen in Erscheinung.

Auch bestimmte Streptokokken (Alphatyp) verursachen Lebensmittelvergiftungen, die relativ selten sind und weniger schlimm verlaufen als die drei erwähnten. Wie bei den Salmonellen handelt es sich um eine Infektion.

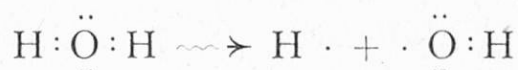
Nachdem vegetative Organismen (mit Einschluss von Hefe und Schimmel) durch 1 Mega-rep zerstört werden, genügt diese Dosis zur Inaktivierung von

Staphylokokken, Streptokokken und Salmonellen. Ebenso werden die vegetativen Zellen von *Clostridium botulinum* durch 1 Mega-rep zerstört, nicht aber die Sporen.

Durch Dosen in der Grössenordnung von 1 Mega-rep besteht die Hauptgefahr im Auftreten von Botulismus. Nachdem sich die Sporen bei Kühlschranktemperaturen nicht entwickeln, gewähren Lagertemperaturen von 4 bis 7° C hinreichend Schutz. Ausserdem sind aerobe Bedingungen für die Entwicklung der Sporen ungünstig. *Brownell* schlägt daher vor, bestrahlte Lebensmittel in Behälter von Polyäthylen, die etwas luftdurchlässig sind, abzufüllen. Als weitere Vorsichtsmassnahme wird empfohlen, das Gut vor der Bestrahlung kurze Zeit zu erhitzen (Kochen oder Blanchieren).

Auffallend widerstandsfähig gegen Strahlen sind auch Enzyme, die zur erfolgreichen Lebensmittelkonservierung ebenfalls inaktiviert werden müssten. Selbst 2 Mega-rep führen vielfach nur zu einer teilweisen Inaktivierung der Enzyme. Diese Strahlenresistenz führt man auf Schutzstoffe zurück.

Alle diese Vorgänge sind primär chemischer, und zwar sehr komplexer Natur. Sie sind selbst für das Wasser, das bei den meisten biologischen Vorgängen in Erscheinung tritt, noch nicht völlig aufgeklärt. Immerhin ist anzunehmen, dass bei der durch die Bestrahlung erfolgten Radiolyse Wasser primär gemäss folgender Gleichung:



gespalten wird. Der entstehende atomare Wasserstoff wirkt reduzierend, das Hydroxylradikal dagegen oxydierend *). Nach der Radiolyse wird ein gelöster Stoff, je nach seiner chemischen Natur, oxydiert oder reduziert. Dadurch werden indirekte und meist unerwünschte Nebenreaktionen ausgelöst.

Auch komplizierte Moleküle werden durch ionisierende Strahlen gespalten. Als Beispiel betrachten wir einen hochpolymeren Stoff vom Typus $(\text{CH}_2)_n$, wobei nachfolgende Reaktionsmöglichkeiten in Rechnung zu stellen sind (* = angeregte Zustände). Man erkennt, dass sich die Umsetzungen in der Atomhülle abspielen und elektronentheoretisch deutbar sind.

*) Sauerstoff ist sehr elektronenhungrig. Bei der Oxydation nimmt es anderen Elementen Valenzelektronen ganz weg oder in gemeinsamen Besitz mit einem anderen Element. Nach der Radiolyse finden rückläufige Reaktionen statt. Ferner können auftreten H_2 , H_2O_2 , H_2O^+ , H^+ , H_2^+ , O^+ , H_3O^+ , H^- , O^- .

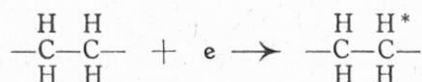
1. Bildung von ionisierten Molekülen:



2. Bildung von angeregten Molekülen:



oder



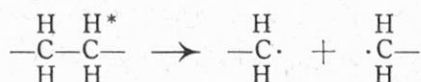
3. Direkter Abbau von angeregten Molekülen:



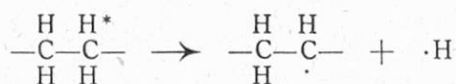
4. Molekulare Umlagerungen von angeregten Molekülen:



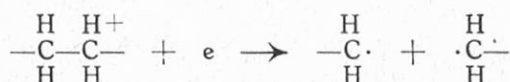
5. Spaltung von angeregten Molekülen in Radikale:



oder



oder

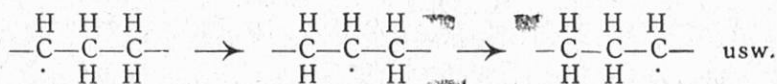


oder



6. Reaktionen von freien Radikalen:

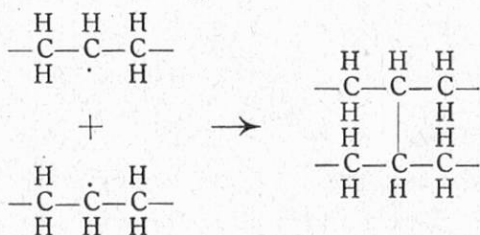
a) Wanderung von freien Radikalen:



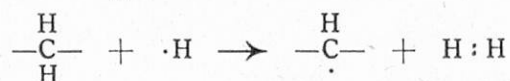
b) Austausch von freien Radikalen:



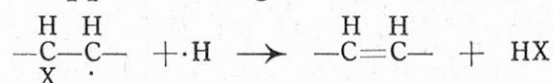
c) Wiedervereinigung von Radikalen unter Polymerisation oder Querverbindungen (crosslinking) von CH-Radikalen:



d) Wasserstoffbildung:



e) Bildung von Doppelbindungen:



X = H, F, Cl usw.

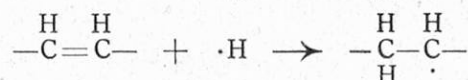
Eine Doppelbindung kann auch direkt aus ionisierten oder angeregten Molekülen entstehen:



oder



7. Hydrierung und Eliminierung der Doppelbindung, z.B.:



Nebenreaktionen

Nachdem Lebensmittel nicht nur aus Bakterien und Enzymen, die wir bis jetzt mehrheitlich berücksichtigten, bestehen, sondern vorwiegend aus Eiweiss, Fett, Kohlenhydraten, Salzen, Säuren, verschiedenen Wirkstoffen und anderem sowie Wasser zusammengesetzt sind, darf das Auftreten von meist unerwünschten Nebenreaktionen bei der Bestrahlung mit hochenergetischen Strahlen nicht überraschen.

Solche Nebenreaktionen treten besonders mit eiweiss- und fetthaltigen Lebensmitteln auf. So wurde die Bildung von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen sowie von Isovaleraldehyd beobachtet. Auch Peroxyde können entstehen. Dabei sind zwei Typen oxydativer strahlenchemischer Vorgänge zu berücksichtigen: 1. Veränderungen, die nur in Gegenwart von Sauerstoff stattfinden und vorwiegend zur Peroxydbildung führen (Umsatz freier Radikale mit Sauerstoff). 2. Veränderungen, die selbst bei Abwesenheit von Sauerstoff stattfinden und auf die Wirkung des erwähnten Hydroxylradikals zurückgehen. Die sich bildenden fremden Geruchs- und Geschmacksstoffe sind zum Teil flüchtig und verschwinden dann beim Kochprozess. *Hannan* lässt die Frage, ob nicht auch carcinogene Stoffe (Fettsäuren mit verzweigten Ketten, oxydierte Sterine) entstehen könnten, offen.

Nach dem Bestrahlen von frischem Fleisch sind Farbveränderungen beobachtet worden, die auf der Umwandlung von Myoglobin in Metmyoglobin durch Oxydation von Fe (II) zu Fe (III) beruht. Der Effekt lässt sich durch Bestrahlen in sauerstoffarmer Atmosphäre weitgehend unterbinden.

Vitamine werden je nach ihrer Natur verschieden stark angegriffen. In komplexen Medien treten analog den Enzymen Schutzeffekte auf.

Die bisherige Erfahrung mit tierischen Produkten zeigt, dass die in bezug auf die Entkeimung wünschbare Dosis von 2 Mega-rep im allgemeinen einen typischen Bestrahlungsgeruch und -geschmack erzeugt, verbunden mit dem Geruch oxydierter Fette.

In verschiedenen Instituten wird an Versuchen zur Ausschaltung unerwünschter Nebenreaktionen gearbeitet. Es werden Schutzstoffe (Inhibitoren) zum Abfangen freier Radikale zugesetzt. Vorgeschlagen wurden: Ascorbinsäure, Nitrite, Sulfite, Benzoat und die üblichen Antioxydantien. Die ersten drei Verbindungen sind leicht oxydierbar, während Benzoat die Rolle des Akzeptors für das Hydroxylradikal spielt. Sehr wirksam ist Nitrat, doch schlägt die Fleischfarbe leicht um.

Unerwünschte Nebenreaktionen nehmen mit sinkender Temperatur ab. Bestrahlung des Gutes in gefrorenem Zustand ist daher günstig.

Durch mässige Bestrahlung wird die Lagerfähigkeit tierischer Lebensmittel erheblich gesteigert. Jedoch ist für die Sterilisation solcher Produkte im Sinne völliger Entkeimung bis jetzt kein Projekt bekannt geworden.

Gemüse werden durch die Bestrahlung weniger beeinflusst als tierische Produkte. Bestrahlungsgeruch kann auch hier auftreten und das charakteristische Aroma des Gemüses leidet bisweilen. Besonders wird die Struktur des Gemüses beeinflusst. Früchte verhalten sich ähnlich wie Gemüse. Zusätzlich wurden Bleicheffekte beobachtet.

Die Forschungen mit tierischen und pflanzlichen Produkten sind voll im Gange. Eine umfassende Studie über den gesamten Fragenkomplex, belegt mit 441 Literaturhinweisen, erschien kürzlich von *Hannan*, England, es sei darauf verwiesen. Die Zeittafel, nach welcher die einzelnen Lebensmittelgruppen in den USA der Kaltsterilisation zugeführt werden sollen, ist aus Abbildung 3 zu sehen.

Gesamthaft ergibt sich, dass es möglich ist, die für das Verderben von Lebensmitteln und für die Auslösung von Lebensmittelvergiftungen verantwortlichen Mikroorganismus durch hochenergetische Strahlen in Dosen von 100 000 bis 3 000 000 rep abzutöten. Der Effekt muss aber durch unerwünschte Nebenreaktionen (Farb-, Geruchs-, Geschmacks- und Strukturveränderungen) erkauft werden. Die Weiterbearbeitung des Problems liegt also in der Richtung, diejenige Dosis zu finden, bei der Mikroorganismen abgetötet werden, aber Nebenreaktionen nicht merkbar in Erscheinung treten. Durch letztere werden selbst bei hohen Dosen nur Bruchteile eines Prozents (0,003 %) erfasst, so dass sie in bezug auf den kalorischen Wert der Nahrung zu vernachlässigen sind.

Zu lösende Grundprobleme

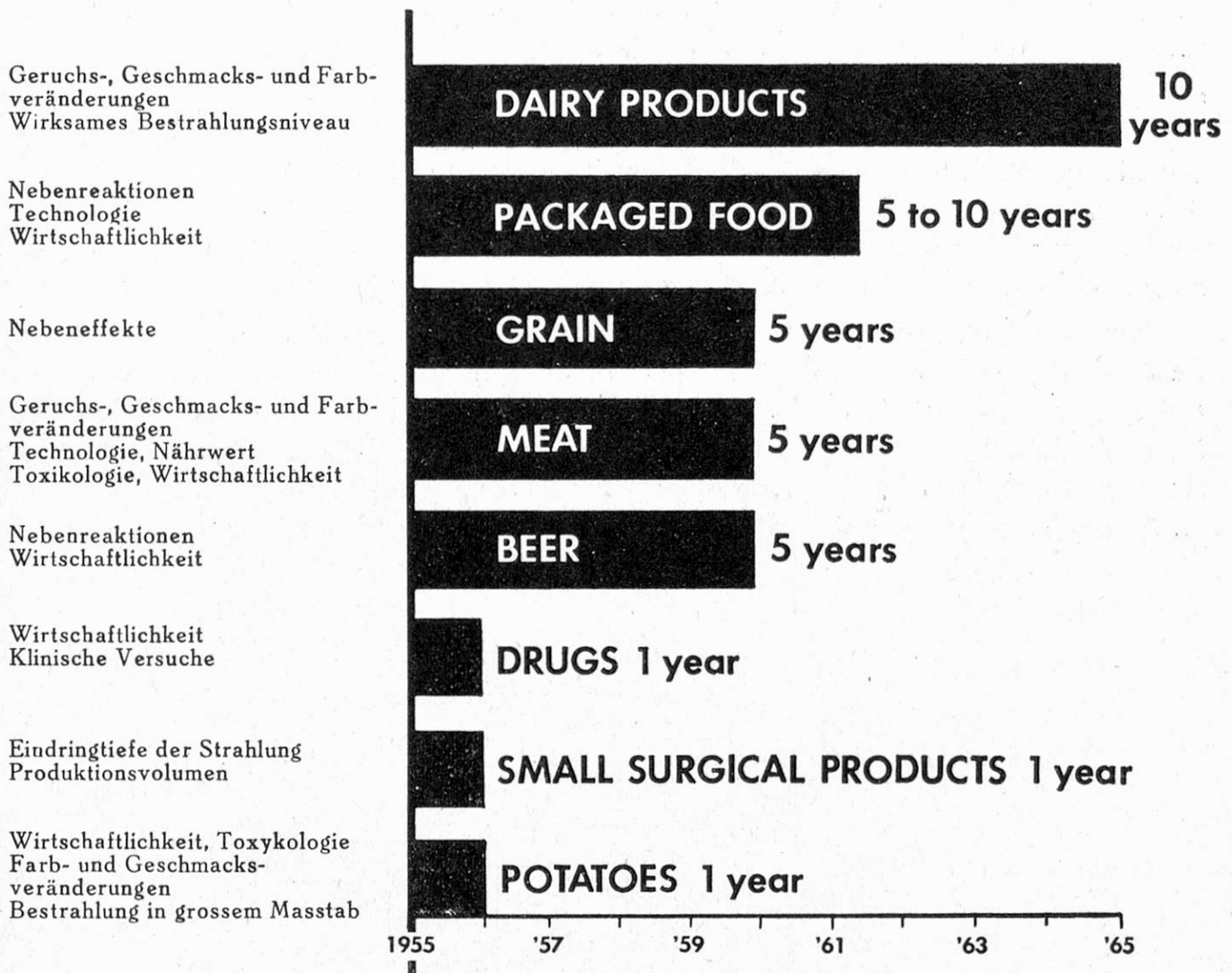


Fig. 3

Zeittafel für die Einführung der Kaltsterilisation in den USA
Nucleonics 13 (1955), Nr. 1, S. 36

Bestrahlungsprojekte

Nachdem Dosen von 100 000 rep und weniger unerwünschte Nebenreaktionen im allgemeinen nicht auslösen, andererseits solche Dosen einen praktischen Wert besitzen, weil auf diese Weise z.B. bestrahltes Fleisch viel länger lagerfähig bei Kühlschranktemperatur ist als unbestrahltes, hat *Brownell* ein Projekt für die «Pasteurisierung» von Fleisch angegeben, womit also keine völlige Keimfreiheit, wohl aber eine derartige Reduktion der Keimzahl angestrebt wird, dass die Kühlschranklagerfähigkeit verdoppelt oder verdreifacht werden kann *). Die

*) Der Schwächungsfaktor beträgt für vegetative Bakterien 10^4 oder mehr, für Schimmel und Hefe 10^2 bis 10^4 und für Sporen 10^2 und weniger.

Strahlenquelle besteht aus 1,5 Mega-Curie Cäsium-137. Bestrahlt wird mit 80 000 rep. Die Kapazität beträgt 13 Tonnen pro Stunde. Die Bestrahlungskosten sind auf $\frac{1}{14}$ cent/Pfund (lb) veranschlagt. Das Fleisch wird zerschnitten, verpackt und dann bestrahlt.

Ein anderes, ebenfalls von *Brownell* ausgearbeitetes Projekt, das eine gleiche Strahlenquelle vorsieht, ermöglicht die Bestrahlung von 2000 geschlachteten Schweinen pro Tag. Bestrahlt wird mit 25 000 rep, nachdem 20 000 rep zur Verhinderung der Entwicklung von Trichinenlarven als genügend befunden werden. Die Bestrahlungskosten sind auf $\frac{1}{4}$ cent/Pfund (lb) veranschlagt.

Neuerdings empfiehlt *Brownell* die «High radiopasteurization» mit einer Bestrahlungsdosis von etwa 1 Mega-rep, um die Lagerfähigkeit verschiedener Lebensmittel auf mehrere Wochen zu steigern. In Frage kommen gekochtes Fleisch, blanchiertes Gemüse und andere verderbliche Lebensmittel, in welchen Enzyme durch Hitzebehandlung inaktiviert werden. Die Ware wird in flexiblen – und nicht in starres – Material verpackt und in diesem Zustande bestrahlt (Fig. 4).

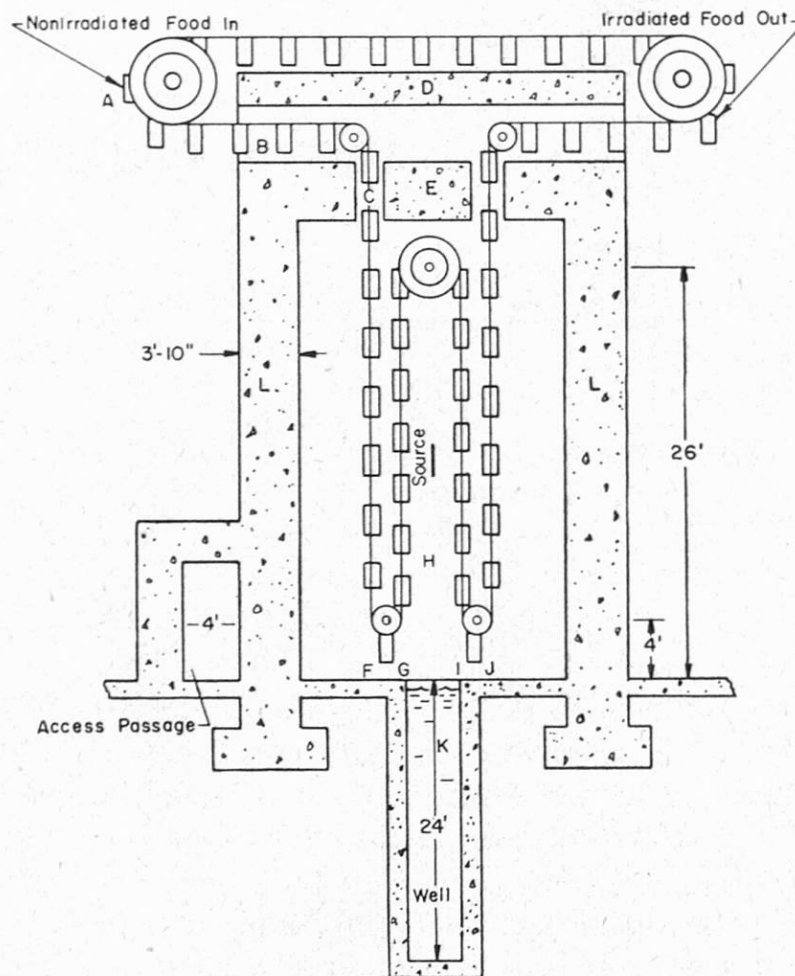


Fig. 4

Aufriss einer Kammer für Hoch-Strahlenpasteurisierung (nach *Brownell* l.c.)

Am sichersten abgeklärt ist heute die Bestrahlung von Kartoffeln zur Verhinderung der Sprossung, unter gleichzeitiger Verminderung der Neigung zum Süßerwerden und zur Wasserabgabe. Die erwähnten Anlagen sind im Prinzip auch dafür geeignet. Es müsste einfach die Stärke der Bestrahlungsapparate oder die Geschwindigkeit, mit der das Bestrahlungsgut an der Bestrahlungsquelle vorbeigeführt wird, geändert werden.

Eine transportable Versuchsanlage zur Bestrahlung von 15 Tonnen Kartoffeln pro Tag wurde von *Kuhl, Sparrow* und *Manowitz*, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, empfohlen (Fig. 5). Bestrahlt wird mit Kobalt-60 und der relativ kleinen Dosis von 12 000 rep. Die Gesamtkosten der Anlage sind auf 50 000 Dollars und die Nettobestrahlungskosten auf 0,5 cent/lb veranschlagt. Die gleiche Anlage dient der Bestrahlung von Zwiebeln. Bestrahlung von Kartoffeln verhindert die Sprossung während eineinhalb Jahren.

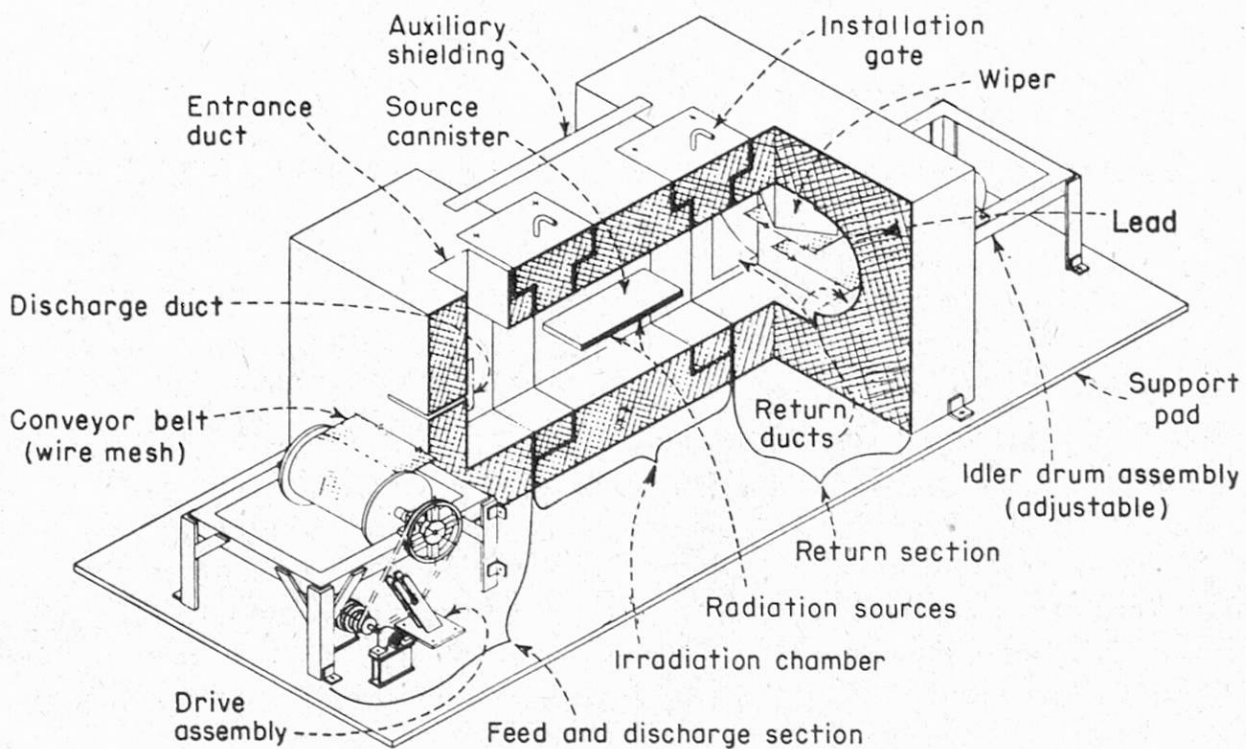


Fig. 5a

Versuchsanlage zur Bestrahlung von Kartoffeln, Schema
(nach *Kuhl, Sparrow* und *Manowitz*, l.c.)

Für die Lebensmittelbehandlung kommen auf Grund des heutigen Standes der Technik hochenergetische Strahlen in erster Linie Gamma- und Beta (Elektronen-) Strahlen in Frage. Auf Grund einer Energiebilanz ist bei der Hitze-sterilisation etwa 50 mal mehr Energie erforderlich als zur Strahlensterilisation. Die Wärme wird im Sterilisationsgut gleichmässig verteilt, und die von einem einzelnen Molekül aufgenommene Energie ist zur Spaltung einer chemischen Bindung nicht ausreichend. Im Gegensatz dazu gibt die ionisierende Strahlung

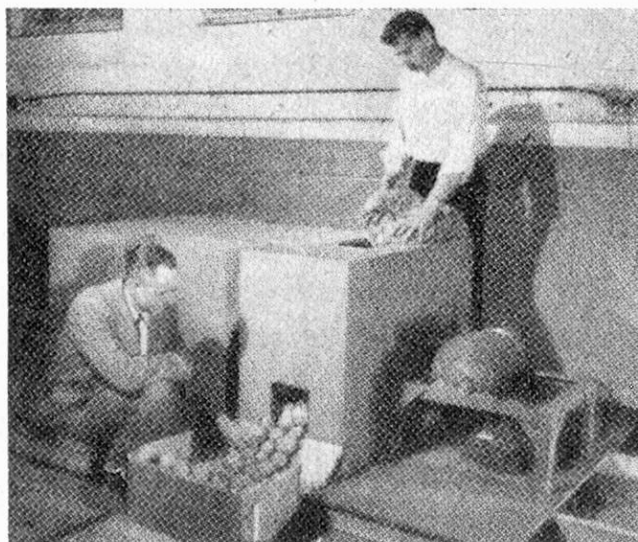


Fig. 5b

Versuchsanlage zur Bestrahlung von Kartoffeln, Vollansicht
(nach Kuhl, Sparrow und Manowitz, l.c.)

ihre Energie nicht gleichmässig an das Reaktionsgut ab, sondern in Quanten und nur an einige wenige Moleküle, die dadurch erheblich mehr Energie aufnehmen, als zur Sprengung einer chemischen Bindung erforderlich ist. Die betroffenen Moleküle erfahren dadurch eine tiefgreifende Veränderung. Findet der Zusammenprall in der empfindlichen Stelle eines Bakterienleibes statt, so wird die ganze Zelle abgetötet.

Bei jeder Art der Lebensmittelkonservierung sind gewisse Konzessionen zu machen und dies wird auch bei der Behandlung von Lebensmitteln mit ionisierenden Strahlen nicht zu umgehen sein. Es lässt sich voraussehen, dass wenn sich diese neue Methode durchgesetzt hat, ein Wechsel von starren zu nicht-starren Behältern erfolgen wird, besonders Behälter aus Kunststoff dürften sich durchsetzen, die zudem eine Bestrahlung der Lebensmittel nach dem Verpacken ermöglichen würden. Das Verpackungsmaterial wird bei diesem Verfahren nicht beansprucht.

In umfangreichen Versuchen wurden bestrahlte Futtermittel an Tiere ohne nachteilige Folgen verabreicht. Teste an Menschen wurden anfangs 1955 in den USA eingeleitet. Die Frage der beim Arbeiten mit hochenergetischen Strahlen erforderlichen Schutzmassnahmen ist gelöst.

Induzierte Radioaktivität durch die Bestrahlung ist nicht zu erwarten, wie Bestrahlung mit Energien von 1 bis 2 MeV von 24 in den Lebensmitteln auftretenden Spurenelemente (von Aluminium bis Zink) ergaben. Dieser Befund war theoretisch vorauszusehen, weil künstliche Radioaktivität, wie erwähnt wurde, erst von etwa 8 MeV zu erwarten ist, wobei erst noch die Strahlenart (Beta- oder Gammastrahlen) berücksichtigt werden muss. Nachdem die Bestrahlungsdosis für Lebensmittel weit unter diesem Wert liegt, ist das Auftreten

künstlicher Radioaktivität bei der Strahlenkonservierung nicht zu befürchten. Wie bemerkt, stehen nur Beta- und Gammastrahlen und nicht auch der Beschluss mit Alpha- und Neutronenpartikel in Frage.

Strahlenquellen

Als Strahlenquelle diene bei den bisherigen, vorwiegend in den USA durchgeführten Versuchen mehrheitlich radioaktives Kobalt (Co-60), das in Atomreaktoren durch Neutronenbestrahlung von gewöhnlichem Kobalt (Co-59) gewonnen wird. Kobalt-60 liefert Gammastrahlen von 1,1 und 1,3 MeV und besitzt eine Halbwertszeit von 5,3 Jahren. Es dürfte aber immer mehr durch radioaktives Caesium (Cs-137) verdrängt werden, das aus dem in Atomreaktoren anfallenden Spaltprodukten gewonnen wird und nicht wie Kobalt-60 durch Neutronenbestrahlung erst besonders erzeugt werden muss. Cs-137 emittiert eine weichere Gammastrahlung als Co-60 von 0,66 MeV, weshalb eine entsprechend höhere Curie-Menge als beim Kobalt benötigt wird. Cs-137 besitzt eine Halbwertszeit von rund 33 Jahren, d.h. die Strahlenquelle müsste nach etwa 10 Jahren erneuert werden, im Gegensatz zu Co-60, das schon nach 2 bis 3 Jahren der Erneuerung bedarf. Beim Cs-137 sind zudem geringere Strahlenschutzwände erforderlich, die 5 bis 6 mal billiger sind als beim Co-60. Cs-137-Anlagen werden somit billiger sein als solche mit Co-60. In den USA, in Kanada und neuerdings auch in England sind grosse Trennanlagen zur Gewinnung von Cs-137 aus radioaktiven Abfällen von Atomreaktoren im Bau und es ist im Laufe der nächsten Jahre mit der Bereitstellung von grossen Cs-137-Mengen zu wirtschaftlichen Preisen zu rechnen.

Weitere Strahlenquellen finden sich in «bebrüteten» Brennmaterien aus Atomreaktoren, die Beta- und Gammastrahlen emittieren. Die Zerfallskurve solcher Materialien nimmt innerhalb der ersten 20 Tage steil ab. Diese Strahlenquellen sollten daher nur über einen begrenzten Zeitraum von höchstens zwei Monaten verwendet werden. Auf diesen Strahlenquellen beruhende Sterilisationsanlagen sind an die Nähe eines leistungsfähigen Reaktors gebunden. Der Transport solcher Strahler über weite Strecken ist noch nicht gelöst, und man wird in den nächsten 5 bis 10 Jahren mit diesen Strahlern in der Schweiz kaum rechnen können.

Andere Strahlenquellen sind elektrische Maschinen vom Typus des Bandengenerators von *van de Graaff* und des linearen Akzelerators. Die von solchen Maschinen beschleunigten Elektronen liefern eine grössere Strahlendosis als Radioisotope, doch ist ihre Eindringtiefe geringer als die der Gammastrahlen (Tabelle 2).

Gegenwärtig zeigen die Elektronen der verschiedenen Quellen noch zu geringes Eindringungsvermögen und auch die Entwicklung starker radioaktiver Strahler sollte noch weiter vorangebracht werden. Auf beiden Gebieten wird

Tabelle 2

Strahler	Energie MeV	Eindringtiefe cm ca.
Co-60	1,1 und 1,3	10
Cs-137	0,66	7,5
Elektronen	1	0,5
Elektronen	2	1,0

intensiv gearbeitet und es sind in absehbarer Zeit grosse Fortschritte zu erwarten. Die Anschaffungskosten für elektrische Anlagen liegen in der Grössenordnung von 1 Million Franken und sie bedürfen zudem der ständigen Wartung durch einen Physiker. Anlagen mit Radioisotopen sind wesentlich billiger und bedürfen nicht unbedingt oder höchstens zeitweise der Wartung durch einen Physiker. Sie strahlen kontinuierlich, während elektrische Strahler je nach Bedarf eingeschaltet werden und sonst nicht strahlen. Ein als «Capacitron» bezeichnetes Gerät wird in den USA hergestellt, das die Anwendung sehr kurzer Bestrahlungszeiten durch spontane Entladung sehr energiereicher (bis 5MeV) Elektronenblitze ermöglicht.

Schlussfolgerungen für die Schweiz

Der schweizerische Versuchsreaktor in Würenlingen und der Swimming-Pool Reaktor, der an der Genfer Ausstellung erworben wurde, dürften keine Strahlenquellen liefern für die Behandlung von Lebensmitteln. Doch ist damit zu rechnen, dass in nicht allzu ferner Zeit aus dem Ausland Bestrahlungsanlagen, sowohl auf der Basis elektrischer Maschinen als auch auf der Basis von Radioisotope, bezogen werden können. Es dürfte auch damit zu rechnen sein, dass vor allem die USA bald zur Bestrahlung von bestimmten Lebensmitteln mit hochenergetischen Strahlen übergehen und solche Lebensmittel in den Verkehr gelangen werden. Es erscheint daher unerlässlich, dass sich auch die Schweiz mit den mit der Kaltsterilisation zusammenhängenden strahlenbiologischen und radiochemischen sowie technologischen und wirtschaftlichen Fragen befasst, zunächst im Hinblick auf die Kartoffeln. Beim Sichten der umfangreichen Literatur erhält man den bestimmten Eindruck, dass noch kein neues Sterilisationsverfahren so kritisch und so umfassend studiert wurde, wie die Strahlensterilisation, allerdings standen in anderen Fällen nicht diese enormen Forschungsbeträge zur Verfügung wie im Fall der Einwirkung hochenergetischer Strahlen auf Lebensmittel.

Zusammenfassung

Es werden die theoretischen und technischen Grundlagen der Strahlensterilisation besprochen und es wird empfohlen, dass sich auch die Schweiz mit den damit zusammenhängenden strahlenbiologischen und radiochemischen sowie technologischen und wirtschaftlichen Fragen befasse, zunächst im Hinblick auf die Kartoffeln.

Literatur

- D. Duffey*, Fission-Product Potential of Commercial Reactors and their Processes, *Nucleonics* 11 (1953) Nr. 10, S. 9.
- F. L. Foster et al.*, Van de Graaff Accelerators for Sterilization Use, *Nucleonics* 11 (1953) Nr. 10, S. 14.
- J. A. Knowlton et al.*, The Resonant Transformer, *Nucleonics* 11 (1953) Nr. 11, S. 64.
- L. E. Crean et al.*, Application of Isotopic Sources to Food and Drug Sterilization, *Nucleonics* 11 (1953) Nr. 12, S. 32.
- A. J. Lehman et al.*, Evaluating the Safety of Radiation-Sterilized Foods, *Nucleonics* 12 (1954) Nr. 1, S. 52.
- S. A. Goldblith et al.*, Relative Merits of Cathode Rays and Gamma Radiations, *Nucleonics* 12 (1954) Nr. 2, S. 32.
- W. D. Bellamy et al.*, Problems in Using High-Voltage Electrons for Sterilization, *Nucleonics* 12 (1954) Nr. 4, S. 54.
- J. W. Loeding et al.*, Fission Product Kilocurie Source, *Nucleonics* 12 (1954) Nr. 5, S. 14.
- S. Levin*, Radiological Safety in Cathode-Ray Sterilization, *Nucleonics* 12 (1954) Nr. 6, S. 54.
- D. R. Dewey et al.*, Electron Linear Accelerators for Radiation Processing, *Nucleonics* 12 (1954) Nr. 12, S. 40.
- Where does Food and Drug Processing Stand? *Nucleonics* 13 (1955) Nr. 1, S. 36.
- L. E. Brownell et al.*, Techniques Used in Experimental Studies with a High Intensity Gamma Radiation Source, *Radioisotope Conference 1954*, Vol. II, S. 213.
- Symposium on Applications of Radioactivity in the Food and Food Processing Industries, Boston, 19.-21. Oktober 1955.
- M. Michaelis et al.*, Technology and Economics of High-Intensity Ionizing Radiations, *International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Genf, 20. Juni 1955, Paper 167.
- O. A. Kuhl et al.*, Portable Pilot Plant for Irradiating Potatoes, *Nucleonics* 13 (1955) Nr. 11, S. 128.
- B. S. Evans*, An Evaluation of Radiation Sources as a Means for Processing Foods, *Food Techn.* 9 (1955) 615.
- B. Manowitz et al.*, Economic Future of Fission Products for Radiation Power, *Nucleonics* 14 (1956) Nr. 6, S. 98.
- Food Irradiation, *Agr. Food Chem.* 4 (1956) 107.
- E. H. Graul*, Grundlagen, Praxis und Probleme der Sterilisation und Konservierung durch Gammastrahlen, *Atompraxis* 1 (1955) 20 und 48.
- J. R. Stratton et al.*, Cathode Radiation as a Means of Sterilizing Distiller's Barley Malt, *Agr. Food Chem.* 4 (1956) 260.
- L. E. Brownell et al.*, High Radiopasteurization as a «New» Food Process, U. S. Atomic Energy Commission Contract No. AT (11-1) -162.

- J. Kuprianoff*, Moderne Methoden der Lebensmittelkonservierung in «Die Bedeutung der Ernährung für die Gesundheit des Menschen», Frankfurt 1955.
- J. Kuprianoff*, Zur Frage der gesundheitlichen Unbedenklichkeit der durch ionisierende Strahlen behandelte Lebensmittel, Deutsche Lebensmittel-Rundschau 1956, S. 1.
- J. J. Martin*, Use of Radiation to Promote Chemical Reactions, Chem. Eng. News 33 (1955) 1424.
- K. H. Sun*, Effects of Atomic Radiation on High Polymers, Modern Plastics, Sept. 1954.
- H. Mohler*, Hervorrufung chemischer Reaktionen mit hochenergetischen Strahlen, Vortrag gehalten am 5. Juli 1956 in Basel.
- A. Zuppinger*, Die ultraharten Strahlungen zur Krebsbehandlung, Radiol. clin. 24 (1955) 65.
- B. E. Proctor et al.*, Electromagnetic Radiation Fundamentals and Their Applications in Food Technology, Advances in Food Research, Vol. III, S. 119, 1951.
- Richtlinien für den Schutz gegen ionisierende Strahlen, herausgegeben vom Eidg. Gesundheitsamt Bern, 1955.
- W. Finkelburg*, Einführung in die Atomphysik, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956.
- R. S. Hannan*, Scientific and Technological Problems Involved in Using Ionizing Radiations for the Preservation of Food, London 1955.
- W. Heisenberg*, Die Physik der Atomkerne, Braunschweig 1949.
- J. Hiller und A. Jakob*, Die Radio-Isotope, München-Berlin, 1952.
- R. Kollath*, Teilchenbeschleuniger, Braunschweig, 1955.
- D. E. Lea*, Actions of Radiations on Living Cells, Cambridge, 1955.
- A. Liechti und W. Minder*, Röntgenphysik, Wien 1955.
- St. Livingston*, High-Energy Accelerators, New York und London 1954.
- H. Mohler*, Elektronentheorie der Chemie, Aarau 1946.
- H. Mohler*, Chemische Optik, Aarau 1951.
- J. J. Nickson*, Symposium on Radiobiology, New York und London 1952.
- Peaceful Use of Atomic Energy, Proceedings of the International Conference in Geneva, August 1955, Vol. 1-16.
- Radiation Chemistry, Discussions of the Faraday Society, No. 12, Aberdeen 1952.
- F. M. Uber*, Biophysical Research Methods, New York und London 1950.
- F. Wachsmann*, Die radioaktiven Isotope, Bern 1954.
- K. E. Zimen*, Angewandte Radioaktivität, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952.

Kurzvorträge:

R. Burkard, Kantonales Laboratorium, Solothurn:

Zur Ermittlung der relativen Sauerstoffsättigung von Wasser

In der modernen Wasserchemie gewinnt die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes eine immer grössere Bedeutung. Nicht nur für die Beurteilung von Kessel-
speisewasser, sondern auch zur Berechnung der Aggressivität von Grundwasser ⁷⁾ sowie zur Feststellung chemisch-biologischer Verhältnisse in Gewässern ist die Ermittlung der relativen Sauerstoffsättigung (R) unerlässlich. Unter dieser verstehen wir das in Prozenten ausgedrückte Verhältnis der aktuellen Sauerstoffkonzentration (C) zur Sauerstoff-Sättigungskonzentration (Cs):

$$R = \frac{C}{C_s} \cdot 100$$

Während die aktuelle Sauerstoffkonzentration, oder kurz: der Sauerstoffgehalt, genau bestimmt werden kann, meist nach der Methode von Winkler ¹³⁾, gibt die Ermittlung der Sauerstoff-Sättigungskonzentration immer wieder zu Diskussionen Anlass. Unter dieser versteht man diejenige Sauerstoffkonzentration, die sich bei der dem Wasser eigenen Temperatur unter den an der Oberfläche des Gewässers herrschenden natürlichen Druckbedingungen im Gleichgewicht mit der Atmosphäre befindet. Sie ist abhängig von der Temperatur des Wassers, vom Luftdruck, vom prozentualen Sauerstoffgehalt der Luft, vom Wasserdampfgehalt der Luft und vom Salzgehalt des Wassers. Der letztere kann bei Binnengewässern vernachlässigt werden, da er sehr klein ist. Die Werte für die Sauerstoff-Sättigungskonzentration sind von Autor zu Autor verschieden, je nachdem welche Grundlagen zur Berechnung verwendet wurden. So wurde mit trockener oder wasserdampfgesättigter Atmosphäre, mit einem Sauerstoffgehalt von 20,90 %, 20,93 % oder 20,97 % gerechnet ^{5), 6), 8), 12)}, indem allgemein auf die durch Fox mit reinem Sauerstoff bestimmten Absorptionswerte basiert wurde.

Es ist das Verdienst von *Truesdale*, *Downing* und *Lowden* ^{10) 11)}, die Frage der Sauerstoff-Sättigungskonzentration neu bearbeitet zu haben. Diese haben durch langandauernde praktische Versuche die effektive Sättigungskonzentration bestimmt und darauf eine neue Tabelle basiert, die durch *Gameson* und *Robertson* ³⁾ für einen Gesamtdruck der wasserdampfgesättigten Atmosphäre von 760 Torr. auf folgende Formel gebracht wurde:

$$C_s' = \frac{475}{33,5 + t}$$

wobei t die Wassertemperatur in Grad Celsius bedeutet. Die so gefundenen Werte sind um 2 bis 3 Prozent niedriger als die in den U. S. Standard Methods ¹⁾ enthaltenen, welche auf den Werten von Fox basieren.

In letzter Zeit setzt sich immer mehr die Auffassung durch, dass die von *Truesdale*, *Downing* und *Lowden* gefundenen Werte besser der Wirklichkeit entsprechen, und dass somit diese, unter Annahme einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre, der Berechnung der Sättigungskonzentration zu Grunde gelegt werden sollten. So treten u.a. *Mortimer* ⁴⁾ und *Schmassmann* ⁹⁾ für die Verwendung der neuen Werte ein, und auch durch das britische Water Pollution Research Laboratory, sowie bei der koordinierten Rheinuntersuchung Schweiz-Deutschland werden sie verwendet.

Die Bestimmung der relativen Sauerstoffsättigung gestaltet sich wie folgt:

a) Zunächst sind der Sauerstoffgehalt (C) und der Luftdruck (B) zu bestimmen.

b) Aus diesen Werten berechnet sich die relative Sauerstoffsättigung wie folgt:

$$R = \frac{C}{C_s} \cdot 100 = 100 \cdot \frac{C \cdot 760}{C_s \cdot B} = \frac{76\,000 \cdot C \cdot (33,5 + t)}{475 \cdot B}$$

c) Statt des effektiven Druckes (B) wird zur Berechnung meist der mittlere Ortsdruck (P) verwendet, der sich genügend genau nach folgender von *Schmassmann* ⁸⁾ angegebener Formel berechnen lässt:

$$\log P = \log 760 - \frac{h}{18400}, \text{ wobei } h \text{ die Höhe in Meter über Meer bedeutet.}$$

d) Durch Einsetzen von P in die unter b) angegebene Gleichung, ergibt sich zur Berechnung von R folgende Formel:

$$\log R = \log C + \log (33,5 + t) + \frac{h}{18400} - 0,6767$$

Diese enthält bereits gewisse Vereinfachungen. So ist z.B. bei der Berücksichtigung des Gesamtdruckes die Wasserdampfspannung nicht separat in Rechnung gesetzt. Der dadurch entstehende Fehler ist jedoch so klein, dass er vernachlässigt werden kann.

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, gestaltet sich die genaue Berechnung der relativen Sauerstoffsättigung reichlich zeitraubend. Um diese Arbeit zu vereinfachen, habe ich schon vor mehreren Jahren einen Rechenschieber konstruiert. Auf Vorschlag von *Mortimer* ⁴⁾ habe ich diesen nun auf den Werten von *Truesdale*, *Downing* und *Lowden* basiert und zu einer Rechenscheibe umgestaltet. Dieser «O₂-Calculator» ^{*)} besteht aus einer Rechenscheibe Modell E der Firma Loga-Calculator AG, Uster, und kann somit für jede beliebige Multiplikation und Division verwendet werden. Die Genauigkeit ist dabei bei einem Durchmesser von 12 cm und einer Skalenlänge von 30 cm grösser als beim normalen Rechenschieber. Der O₂-Calculator ist mit zusätzlichen blauen

^{*)} Der O₂-Calculator kann zum Preise von Fr. 25.— beim Verfasser bezogen werden.

Teilungen versehen, die die Berechnung der Sauerstoff-Sättigungskonzentration und vor allem der relativen Sauerstoffsättigung, abhängig von der Ortshöhe und Temperatur gestatten. Die Ablesungen werden durch einen durchsichtigen Läufer mit rotem Strich erleichtert (Abb. 1).

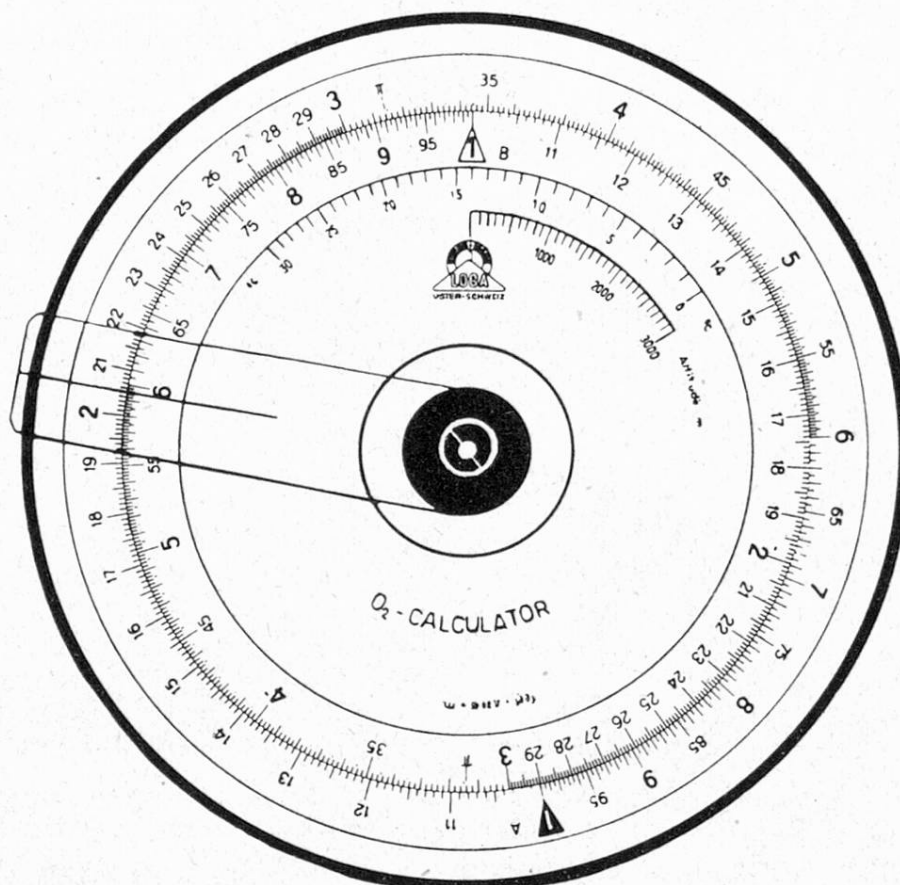


Abb. 1

Die Handhabung gestaltet sich wie folgt:

a) *Berechnung der aktuellen Sauerstoffkonzentration (C):*

Der Gehalt einer Wasserprobe an gelöstem Sauerstoff, bestimmt nach Winkler, ist durch folgende Werte gegeben: Das Volumen v der titrierten Probe, die Normalität n und das Volumen a der für die Titration verbrauchten Thiosulfatlösung. Die Sauerstoffkonzentration berechnet sich dann wie folgt:

$$C = \frac{8000 \cdot n \cdot a}{v}$$

Die Berechnung mit Hilfe des O₂-Calculators sei an einem Beispiel illustriert.

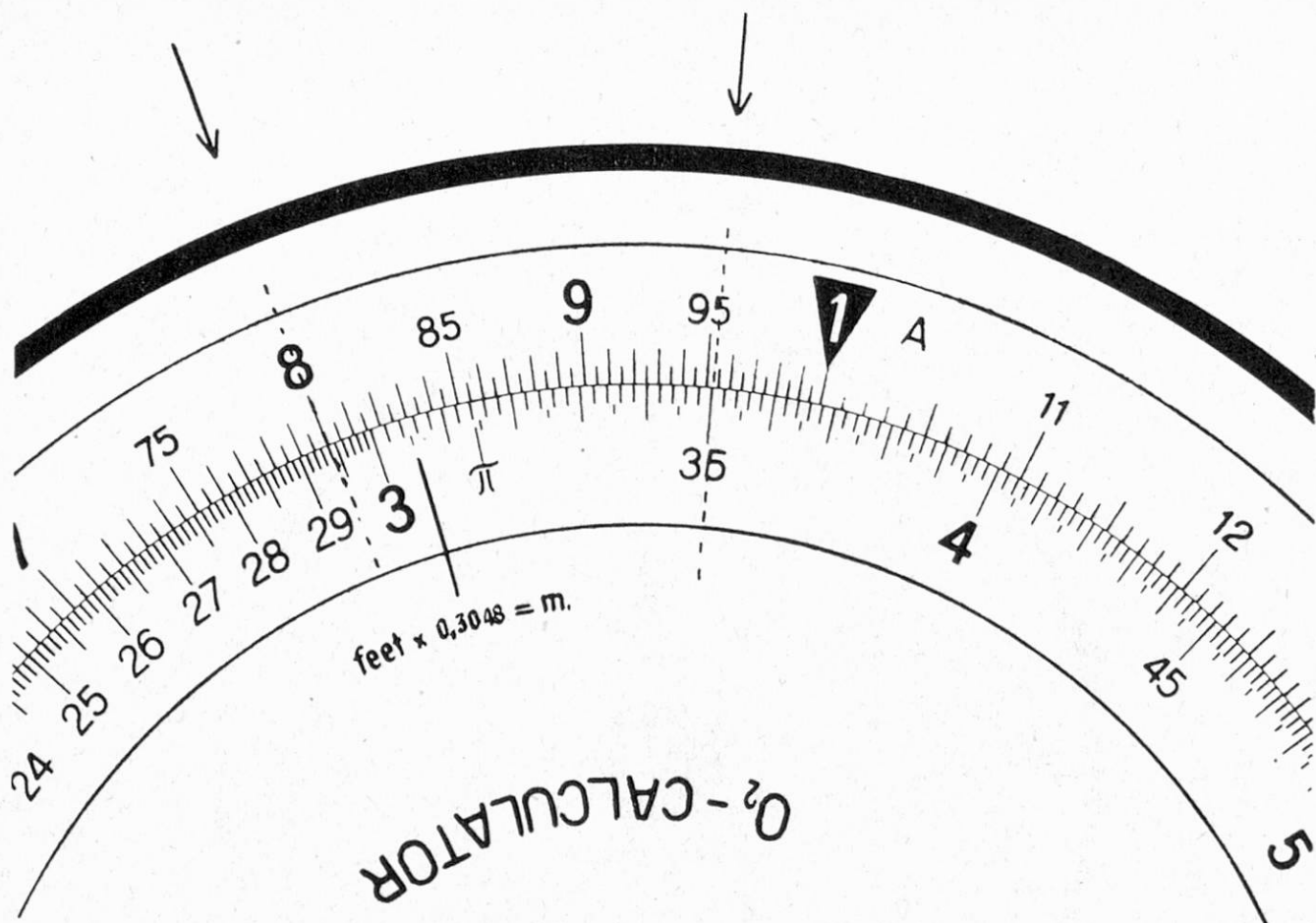


Abb. 2

Es seien folgende Werte angenommen: $v = 294$ ml, Thiosulfatverbrauch; $a = 35,0$ ml 0,01-normale Lösung. Der Wert von v ($=294$) auf der inneren Skala B wird gegenüber $8000 \cdot n$ ($= 80$) auf der äusseren Skala A eingestellt. (Angedeutet durch die punktierte Linie links in Abb. 2). Nun liegt gegenüber dem Wert a ($= 35,0$) auf der inneren Skala der Wert von C ($= 9,53$) auf der äusseren Skala (angedeutet durch die punktierte Linie rechts in Abb. 2).

b) Berechnung der prozentualen Sauerstoffsättigung (R):

Für diese ist die Kenntnis von C, der Temperatur des Wassers bei der Probenahme (t) und der Höhe über Meer der Probenahmestelle (h) notwendig. Die Höhenskala des O_2 -Calculators ist in Meter eingeteilt. Höhenangaben in englischen Fuss lassen sich mit einer Spezialmarke auf der inneren Skala ($\text{feet} \times 0,3048 = \text{m}$; Abb. 2) in Meter umrechnen. Die Berechnung von R gestaltet sich wie folgt:

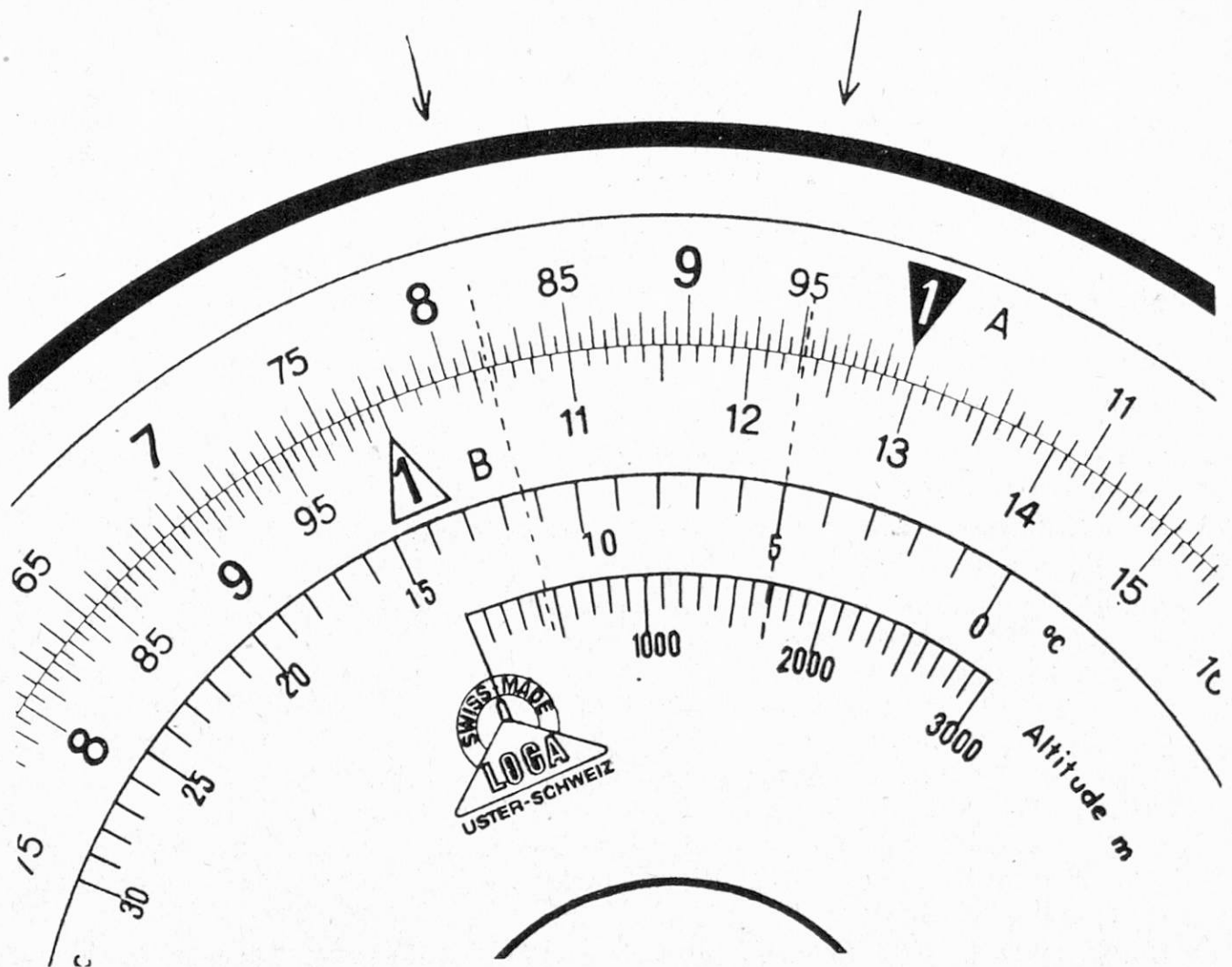


Abb. 3

Es sei $C = 9,53 \text{ mg/l}$ (gleich wie unter a), $t = 5,0^\circ \text{C}$ und $h = 450 \text{ m}$. Zunächst wird der Läuferstrich auf $C (= 9,53)$ auf der äussern Skala eingestellt, dann wird die innere Scheibe gedreht bis $t (= 5,0)$ auf der blauen «Grad Celsius»-Skala mit diesem zusammenfällt (angedeutet durch die punktierte Linie rechts in Abb. 3). Der Läufer wird dann auf den Wert $h (= 450)$ auf der blauen «Altitude m»-Skala eingestellt und auf der äussern Skala der Wert $R (= 81,7 \text{ ‰})$ abgelesen (angedeutet durch die punktierte Linie links in Abb. 3).

Wie man bemerkt haben wird, lässt sich die ganze unter a) und b) beschriebene Berechnung mit nur zwei verschiedenen Einstellungen der innern Scheibe zur äussern Scheibe durchführen (dargestellt durch die Abbildungen 2 und 3).

Nach Mitteilung von *Mortimer* lässt sich der O_2 -Calculator auch für salzhaltiges Wasser (z.B. Meerwasser) verwenden, da der Wert für 40 ‰ Salinität mit der Marke 2000 m auf der Höhenskala zusammenfällt. Andere Salinitätswerte lassen sich leicht interpolieren.

Zusammenfassung

1. Es wird vorgeschlagen, der Ermittlung der relativen Sauerstoffsättigung von Wasser die Sättigungskonzentrationen, wie sie durch Truesdale, Downing und Lowden ermittelt wurden, zu Grunde zu legen. Dabei sind alle Werte auf wasserdampfgesättigte Atmosphäre zu beziehen.
2. Eine vom Verfasser konstruierte Rechenscheibe, O₂-Calculator, gestattet mit nur zwei verschiedenen Einstellungen aus der bei der Titration des Sauerstoffgehaltes verbrauchten Menge Thiosulfatlösung die relative Sauerstoffsättigung zu berechnen.

Literatur

- ¹⁾ *American public health association*, Standard Methods for the Examination of Water and Sewage (New York 1955).
- ²⁾ *Burkard R.*, Zur Ermittlung der relativen Sauerstoffsättigung von Wasser (Jahrbuch vom Wasser, **22**, 272 (1955)).
- ³⁾ *Gameson A. L. H.* und *Robertson K. G.*, The Solubility of Oxygen in Pure Water and Sea Water (J. app. Chem. **5**, 502 (1955)).
- ⁴⁾ *Mortimer C. H.*, The Oxygen Content of Air-Saturated Fresh Waters and Aids in Calculating Percentage Saturation (Mitt. Int. Ver. Limnol. 1956, im Druck).
- ⁵⁾ *Ohle W.*, Die chemische und die elektrochemische Bestimmung des molekular gelösten Sauerstoffs der Binnengewässer (Mitt. Int. Ver. Limnol. **3** (1953)).
- ⁶⁾ *Olszewski W.*, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. Berlin 1945.
- ⁷⁾ *Schmassmann H.*, Die chemisch-technologische Beurteilung natürlicher Wässer hinsichtlich ihrer Aggressivität auf Eisen und Mangan. (Schweiz. Arch. angew. Wissenschaft und Technik **14**, Heft 6 (1948)).
- ⁸⁾ *Schmassmann H.*, Die Sauerstoffsättigung natürlicher Wässer, ihre Ermittlung und ihre Bedeutung in der Hydrologie (Schweiz. Z. Hydrol. **11** (1949)).
- ⁹⁾ *Schmassmann H.*, Die Ermittlung der Sauerstoff-Sättigungskonzentration (Schweiz. Z. Hydrol. **18**, 144 (1956)).
- ¹⁰⁾ *Truesdale G. A.* und *Downing A. L.*, Solubility of Oxygen in Water (Nature **173**, 1236 (1954)).
- ¹¹⁾ *Truesdale G. A.*, *Downing A. L.* und *Lowden G. F.*, The Solubility of Oxygen in Pure Water and Sea-Water (J. appl. chem. **5**, 53 (1955)).
- ¹²⁾ *Werescagin G. J.*, Methoden der hydrochemischen Analyse in der limnologischen Praxis. (Stuttgart 1931).
- ¹³⁾ *Winkler L. W.*, Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs (Z. anal. Chemie **53**, 665 (1914)).

Spezialapparatur zur Serienbestimmung des Vitamins B₁ mittelst Kolonnenchromatographie

Bei der Überblickung der Literatur über die Methodenforschung in der Vitaminchemie fällt uns deren grosse Mannigfaltigkeit auf. Diese Tatsache hat ihren Grund darin, dass man immer wieder vor dem Problem steht, kleine Vitamin-gehalte neben grossen Mengen von Verunreinigungen zu bestimmen. Die Schwierigkeiten sind dieselben, ob es sich nun darum handelt, in komplizierten Lebensmitteln, Geweben, Organen, Blut oder Harn Vitamine zu bestimmen. Im Vordergrund steht immer die Extraktreinigung, wobei diese für jede Vitaminbestimmung notwendig ist. Wir wollen uns jedoch speziell der Vitamin B₁-Bestimmung zuwenden. Der Grundgedanke dieses Referates soll sein, dass eigentlich die Extraktreinigung das Dominierende an jeder Vitaminbestimmung ist. Wenn ein Extrakt genügend von Verunreinigungen befreit ist, spielt die Bestimmungsmethode keine Rolle mehr. Es ist dann gleichgültig, ob die Bakterienzelle, das Tier oder eine rein physikalisch-chemische Methode zur Vitaminbestimmung angewendet wird.

Wir wissen, dass eine Vitamin B₁-Bestimmung in die folgenden Teile zerfällt:

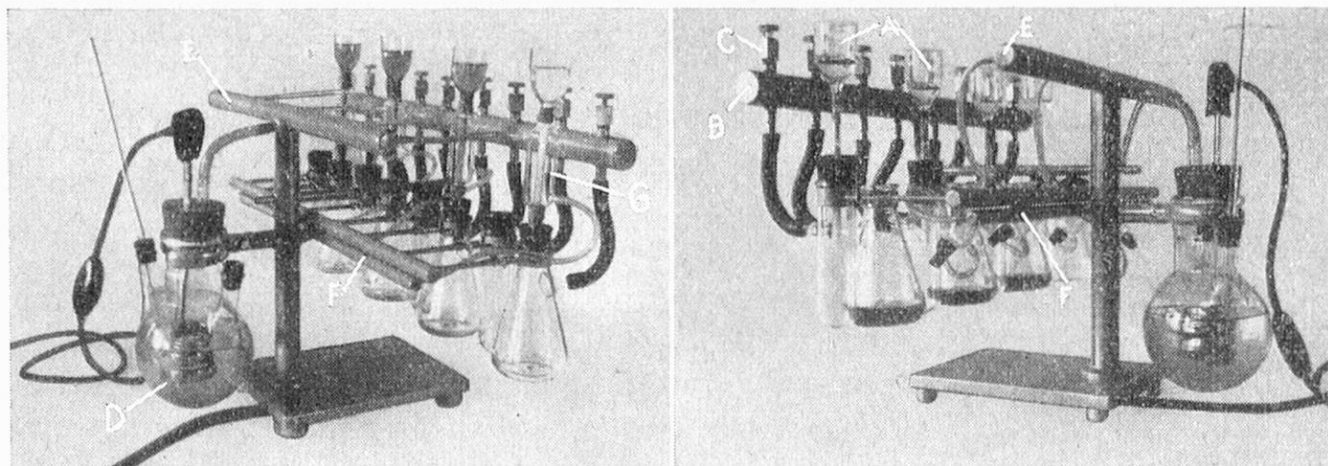
1. Extraktion
2. Extraktreinigung
3. Bestimmung

Zu Punkt 1 wollen wir nur kurz bemerken, dass wir neben dem freien Aneurin, noch Cocarboxylase, Aneurin als Disulfid und Aneurin an Protein gebunden haben können. Treffen diese Bedingungen zu, so ist das Vitamin mit einer kombinierten Ferment-Säurehydrolyse zu extrahieren.

Ebenfalls sind die Spaltstücke des Aneurins, welche zum Beispiel beim Fabrikationsprozess eines Lebensmittels entstehen können, in Betracht zu ziehen.

2. Extraktreinigung

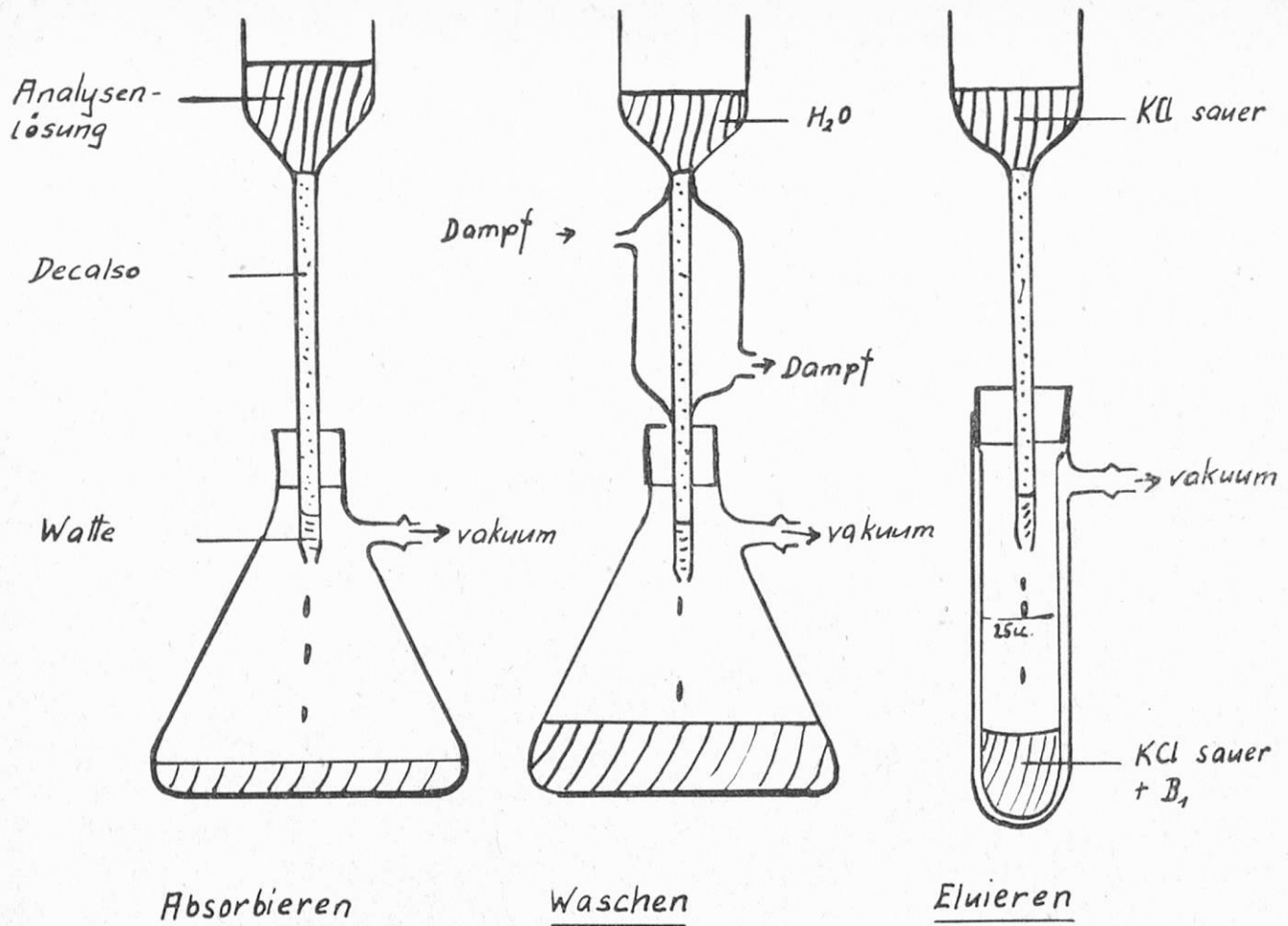
Die Entwicklung der modernen Methoden in der Chemie hat es mit sich gebracht, dass wir in der Papier- und Kolonnenchromatographie nun ein Mittel gefunden haben, welches eine vollständige Extraktreinigung ermöglicht. Nach zahlreichen praktischen Versuchen schien uns die in der amerikanischen Literatur ¹⁾ beschriebene Adsorption an einem Ionenaustauscher und nachfolgende Elution für unsere Zwecke die besten Resultate zu geben. Wir haben nun in unserem Laboratorium eine Apparatur entwickelt, welche die Ausführung von vier resp. acht Bestimmungen nebeneinander erlaubt.



Der Apparat besteht aus vier, resp. acht Adsorptionskolonnen aus Glas (a), welche durch ein Sammelrohr (b) mit dem Vakuum verbunden sind. Jede Kolonne besitzt am Sammelrohr ihr eigenes Nadelventil (c) zur genauen Druckregulierung, was zur Folge hat, dass die Geschwindigkeit des Flüssigkeitsdurchflusses in jeder Kolonne dieselbe ist.

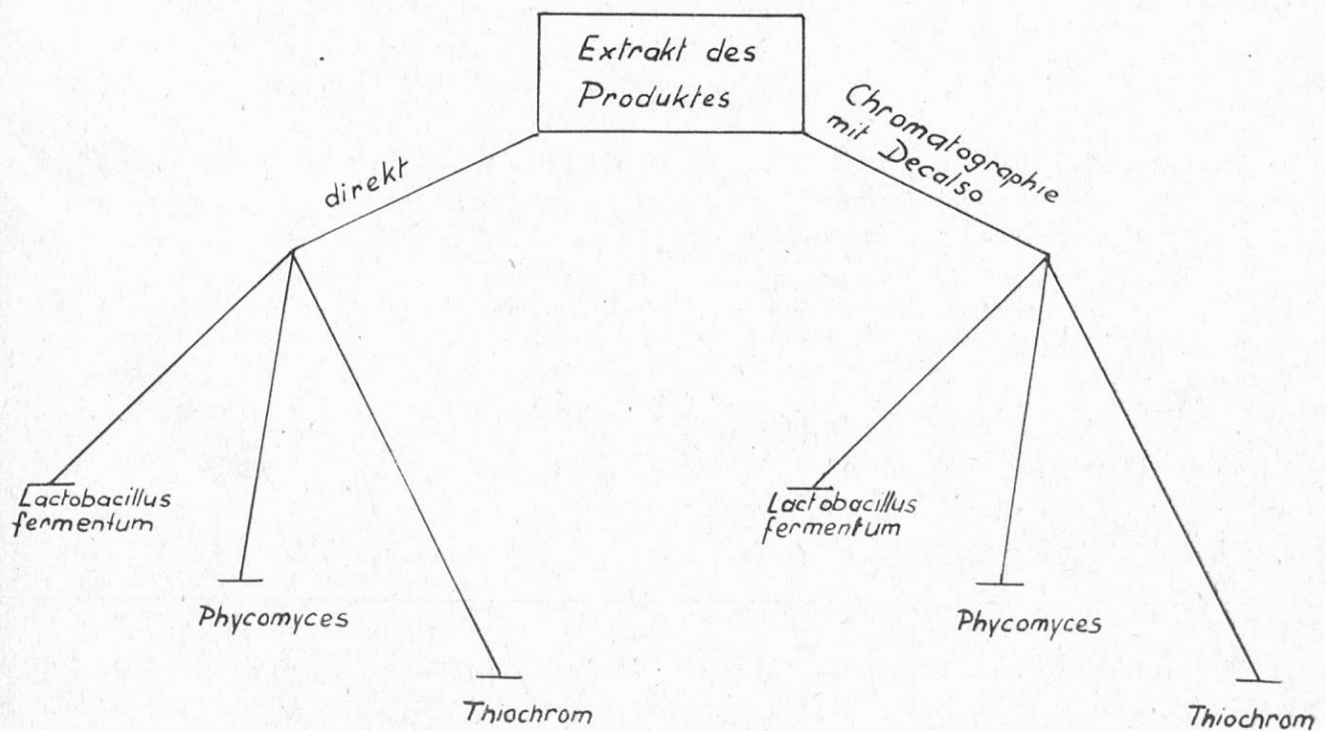
Weil nach der Adsorption in der Kälte die Kolonne bei 100° gewaschen werden muss, ist der Apparat mit einem Dampfentwicklungsgefäß (d) Dampfverteilungsrohr (e) und Kondenswassersammelrohr (f) versehen. Jede Adsorptionskolonne trägt einen Heizmantel (g) und kann so mit Dampf auf die gewünschte Temperatur gebracht werden.

Der Apparat besteht aus Stahl, die Nadelventile aus Bronze, der Anstrich aus einem Einbrennlack. Da das Eluat auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt werden muss, haben wir in ein Saugröhrchen ein bei 25 cm³ graduiertes Reagensglas gestellt. Auf diese Weise kann der Apparat leicht von der Adsorption zur Eluierung umgewandelt werden. Die drei Phasen, Adsorption, Waschen und Eluieren sind im folgenden Bild schematisch zusammengestellt.



Wir haben nun nach folgendem Arbeitsschema gearbeitet:

Arbeits-Schema



Mit drei verschiedenen Methoden haben wir in verschiedenen Produkten den Aneuringehalt direkt ohne Extraktreinigung und nach Extraktreinigung mit einer Decalso-Kolonne bestimmt. Als Bestimmungsmethoden wählten wir zwei mikrobiologische und die physikalisch-chemische mit dem Thiochromtest. Beim letzteren wird das Aneurin in gewöhnlicher Weise in alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid zu Thiochrom oxydiert, wobei das letztere mit Isobutylalkohol ausgeschüttelt wird. Die Fluoreszenzintensität eines bekannten Standards und des Produktes haben wir in einem Fluorimeter Typ Hilger-Spekker mit Photomultiplier gegen eine bekannte Chininsulfatlösung gemessen. Die angewendete Aneurinkonzentration ist ca. 0,2 γ pro cm^3 resp. ca. 0,07 γ Thiochrom pro cm^3 Isobutylalkohol. Speziell muss darauf geachtet werden, dass die im Fluorimeter angewendeten Filter spezifisch sind.

Die mikrobiologischen Versuche haben wir mit *Lactobacillus fermentum* und *Phycomyces blakesleeanus* ausgeführt.

Der Versuch mit *Lactobacillus fermentum* wurde mit kleinen Abänderungen nach der Methode von *H. P. Sarett* und *U. H. Cheldelin* durchgeführt²⁾. Die angewendeten Vitamin B₁-Konzentrationen sind von 0,005 γ bis 0,05 γ pro Teströhrchen (10 cm^3). Die Messung des Wachstums erfolgte nach 18 Stunden Bebrütung im Kolorimeter Lumetron Modell 402-E mit dem Trübungsmessungszusatz für Reagensgläser. Es muss speziell darauf geachtet werden, dass das Wachstum nach 18 Stunden gemessen wird, weil nach dieser Zeit auch die Spaltstücke des Aneurins reagieren können. Die Aneurinbestimmung mit *Phycomyces blakesleeanus* erfolgte nach der Methode von Schopfer³⁾. Nach 5 Tagen bebrüten bei Zimmertemperatur wird das entstandene Mycelium abgenutscht, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Für die Standardkurve werden Konzentrationen von 0,01 γ bis 0,4 γ pro Erlenmeyer angewendet.

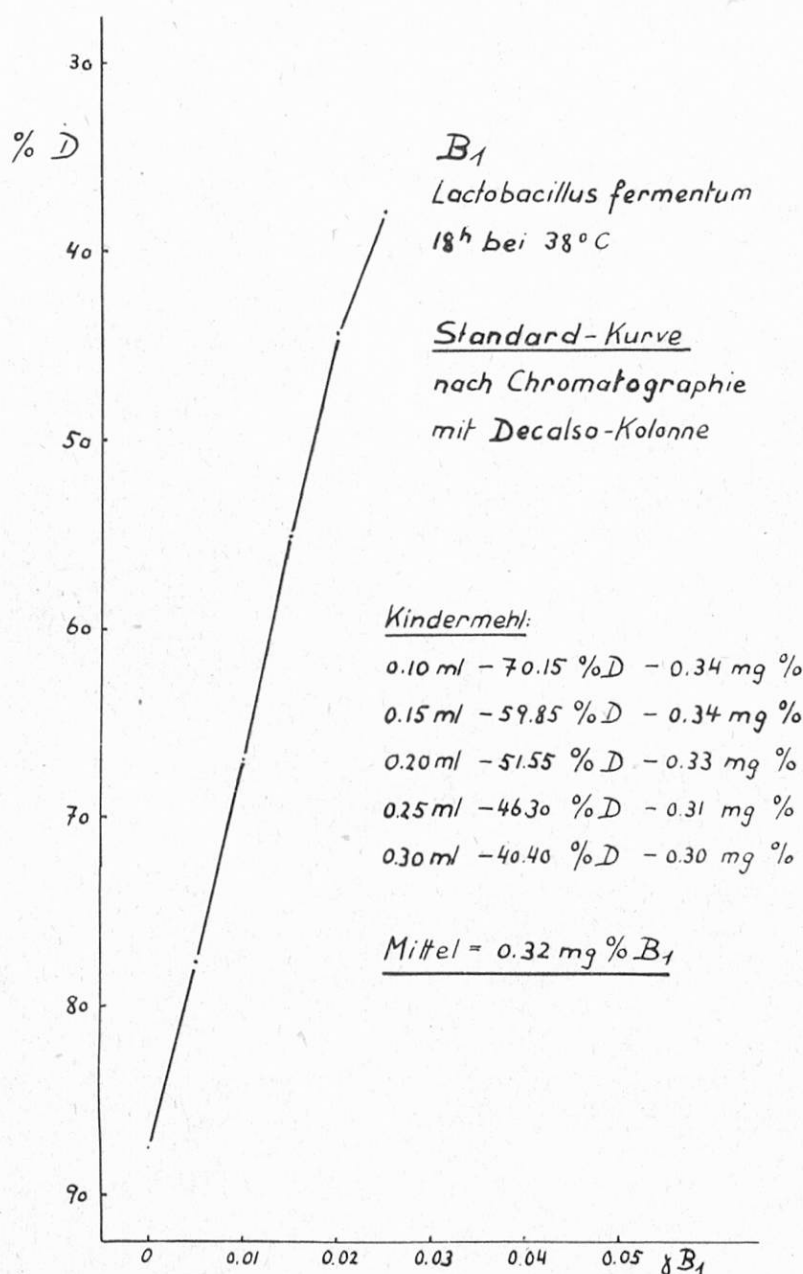
Resultate

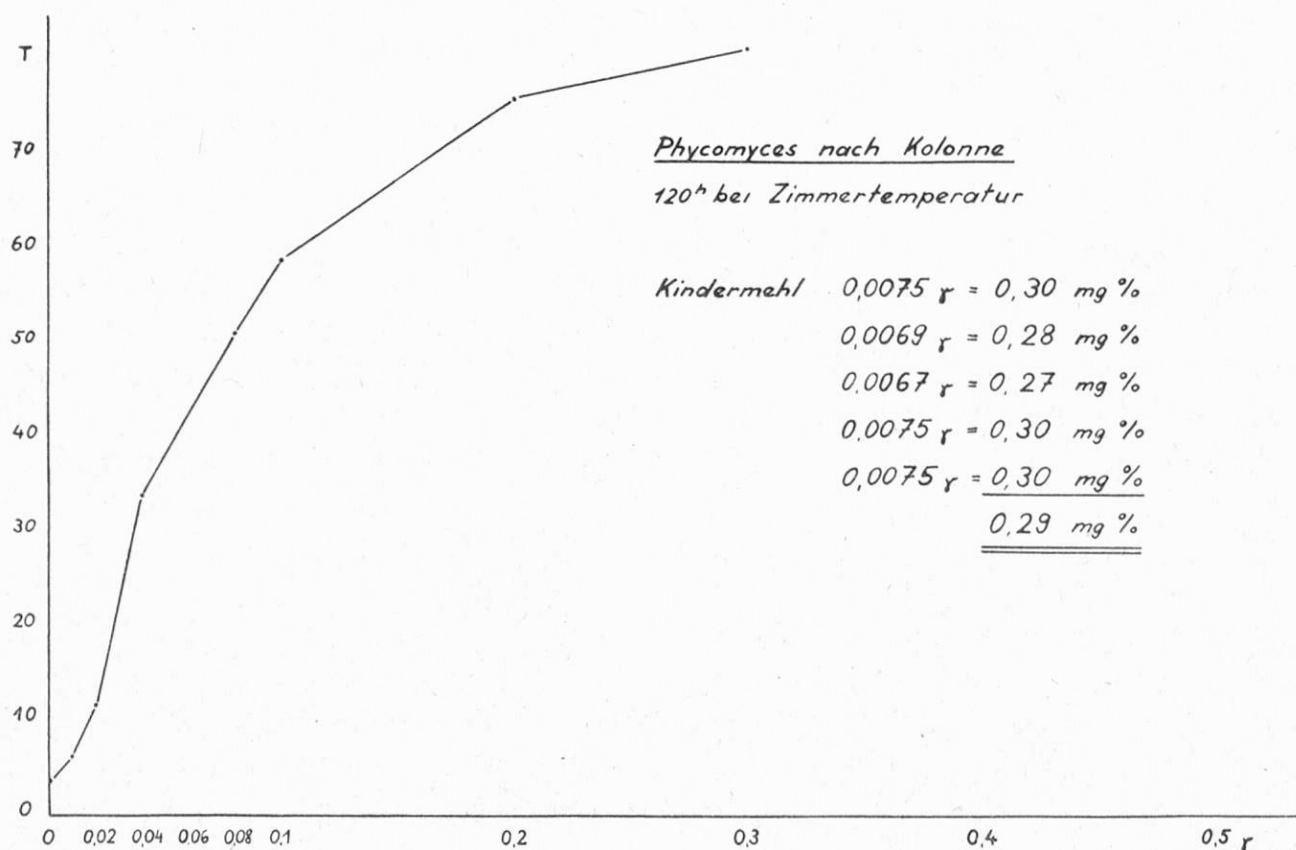
Unsere Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Produkt	Direkt			Kolonne		
	Fermentum	Phycomyces	Thiochrom	Fermentum	Phycomyces	Thiochrom
Polyvitamin-Präparat	1,1 mg/T	1,15 mg/T	1,1 mg/T	1,2 mg/T	1,14 mg/T	1,16 mg/T
Kindermehl	0,38 mg %	0,46 mg %	0,17 mg %	0,32 mg %	0,31 mg %	0,36 mg %
Kraftnahrung mit Kakao	1,77 mg %	3,10 mg %	1,35 mg %	2,28 mg %	2,15 mg %	2,16 mg %

Wir sehen, dass beim relativ einfach zusammengesetzten Polyvitaminpräparat eine Extraktreinigung mittels der Decalsokolonne nicht nötig ist.

Die Werte direkt und nach der Kolonne bestimmt, decken sich. Schon beim relativ kompliziert zusammengesetzten Kindermehl sehen wir, dass eine Reinigung unbedingt nötig ist. Die Bestimmung mit *Phycomyces* ohne Reinigung ist zu hoch, weil ebenfalls die Spaltstücke reagieren. Der Mittelwert mit *Lactobacillus fermentum* im direkten Extrakt bestimmt, ist in der richtigen Grössenordnung, jedoch ist zu sagen, dass die einzelnen Werte streuen, was uns schon anzeigt, dass eine Reinigung unbedingt nötig ist. Der Thiochromtest im Extrakt ohne Reinigung fällt in unserem Fluorimeter mit spezifischen Filtern zu niedrig aus. Es handelt sich um ein Phänomen der Fluoreszenzauslöschung. In dem noch komplizierter zusammengesetzten Kakao-Produkt schwanken die Werte, welche ohne Extraktreinigung direkt bestimmt wurden, mit den drei von uns angewen-





deten Methoden noch mehr, so dass ganz eindeutig festgestellt wird, dass eine Extraktreinigung unerlässlich ist. Wie die Bestimmung mit den drei Methoden nach der Reinigung auf der Decalsokolonne zeigt, schwanken die Resultate in der Fehlergrenze der Methoden. Die beiden Wachstumskurven zeigen die Regelmässigkeit der Resultate nach der Reinigung über die Decalsokolonne (siehe Beilage).

Zusammenfassung

Es wird ein Apparat zur Kolonnenchromatographie von Vitamin B₁ mit dem Ionenaustauscher Decalso beschrieben. Der Apparat erlaubt die Ausführung von vier resp. acht Bestimmungen nebeneinander.

Mit drei verschiedenen Bestimmungsmethoden; (Thiochromtest, und den mikrobiologischen Methoden, *Laktobacillus fermentum* und *Phycomyces blakesleeanus*) wurden B₁-Bestimmungen in Lebensmitteln mit Extraktreinigung über Decalsokolonne und direkt ohne Reinigung ausgeführt. Es konnte einwandfrei gezeigt werden, dass eine Extraktreinigung nicht nur bei der Thiochrommethode, sondern auch bei einem mikrobiologischen Test nötig ist. Die Reinigung über die Decalsokolonne erlaubt die physikalisch-chemische- (Thiochrom) oder mikrobiologische Bestimmung.

Résumé

Description d'un appareil pour la détermination de la vitamine B₁ avec chromatographie sur colonne. L'appareil décrit permet de faire en parallèle quatre ou huit déterminations.

Avec trois méthodes différentes (test de thiochrome, méthodes microbiologiques avec *Lactobacillus fermentum* et *Phycomyces blakesleeanus*), nous avons déterminé la vitamine B₁ dans les denrées alimentaires avec et sans purification sur la colonne de «decalso». Nos résultats ont permis de conclure nettement que la purification de l'extrait est non seulement nécessaire pour le test avec thiochrome, mais aussi pour la microbiologie. La purification avec la colonne de «decalso» permet de choisir entre les méthodes physico-chimique ou microbiologique.

Summary

Description of an apparatus for the vitamin B₁ determination with chromatography on decalso column. The apparatus described allows the determination of four or eight samples together.

With three different methods (thiochrom-test, microbiological methods with *Lactobacillus fermentum* and *Phycomyces blakesleeanus*), we have determined the vitamin B₁ in foods with and without purification on the decalso column. Our results permit the conclusion that the purification of the extracts is not only necessary to the test of thiochrom but also to microbiological methods. The purification with the decalso-column allows the choice of physico-chemical or microbiological methods.

Literatur

- ¹⁾ Ind. Eng. Chem., **13**, 380-384 (1941); siehe auch *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 179-183 (1939), *Analyst* **76**, 127 (1951).
- ²⁾ *J. Biol. Chem.*, **155**, 153 (1944), siehe auch *Analyst*, **74**, 340 (1949) und *J. Biol. Chem.*, **166**, 779 (1946).
- ³⁾ *Z. Vitaminforschung*, **7**, 143 (1938).

Anwendung und Analyse von synthetischen Carotinoiden in Lebens- und Futtermitteln

Wir haben früher *) über die Synthese von Carotinoiden, die als Lebensmittelfarbstoffe Verwendung finden sollen, berichtet und dabei besonders auf die Möglichkeit der Färbung mit β -Carotin, das schon in technischem Masstab synthetisch hergestellt wird, hingewiesen. Von Vertretern der Futtermittelindustrie wurde die Frage aufgeworfen, ob nicht auch sauerstoffhaltige Carotinoide, wie die Xantophylle, welche als Zusatz zu Geflügelfutter erwünscht sind, synthetisch zugänglich seien. Denn es ist schon lange bekannt, dass die Färbung des Eidotters, der Schnäbel und Beine sowie des Fettgewebes und der Haut des Geflügels durch sauerstoffhaltige Carotinoide bewirkt wird. Eine intensive Pigmentierung z.B. des Eidotters ist für gewisse Zwecke (z.B. Teigwarenindustrie) erwünscht, wird aber, besonders im Winter oder bei Verabreichung carotinoidarmer Futter nicht erreicht.

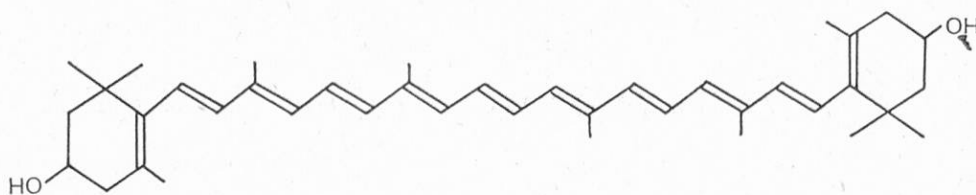
In der folgenden Tabelle sind die von uns synthetisierten Carotinoide mit sauerstoffhaltigen Gruppen im Molekül aufgeführt.

Zeaxanthin kommt in der Natur weit verbreitet vor, besonders reichlich im Mais; von diesem Vorkommen leitet sich auch sein Name ab. Der Dipalmitinsäureester des Zeaxanthins, das Physalien, ist besonders in Beeren und Früchten enthalten. Kryptoxanthin, die einzige der aufgeführten Verbindungen, die auch als Provitamin A wirkt, ist in der Natur ebenfalls weit verbreitet, meist aber nur in sehr geringer Menge vorhanden. Isozeaxanthin wurde bisher in natürlichem Material nicht nachgewiesen, dagegen ist die entsprechende Diketoverbindung – das Canthaxanthin – kürzlich als Hauptfarbstoff eines kleinen, essbaren Eierschwamms, *Cantharellus cinnabarinus*, erkannt worden. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte im allgemeinen nach den früher (loc. cit.) schon dargelegten Aufbaumethoden, wobei die Herstellung geeigneter Ausgangsprodukte oft erhebliche Schwierigkeiten bereitet hat.

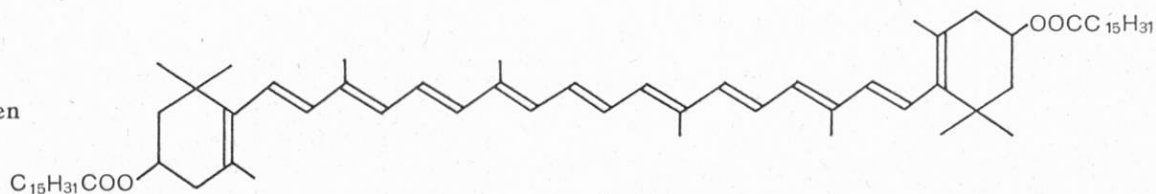
Die analytische Bestimmung dieser Verbindungen erfolgt wie allgemein für Carotinoide mit Hilfe der Absorptionsspektren, wobei die Lage der Maxima und Minima und die jeweilige Extinktion charakteristisch sind. Nun besitzen aber alle Carotinoide, welche dasselbe System von Doppelbindungen aufweisen, dasselbe Absorptionsspektrum, unabhängig davon, ob in dem Molekül noch Hydroxylgruppen vorhanden sind. Zum Beispiel zeigen β -Carotin, Zeaxanthin und Kryptoxanthin denselben Kurvenverlauf. Um zwischen diesen Präparaten unterscheiden zu können, wird vorgängig der Absorptionsmessung eine chromatographische Trennung eingeschaltet. Das Gemisch der Carotinoide wird in Pe-

*) Diese Mitt. 47, 183–190 (1956).

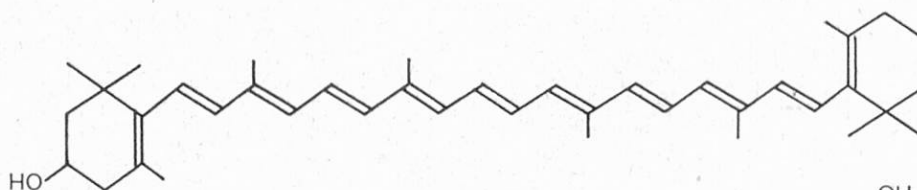
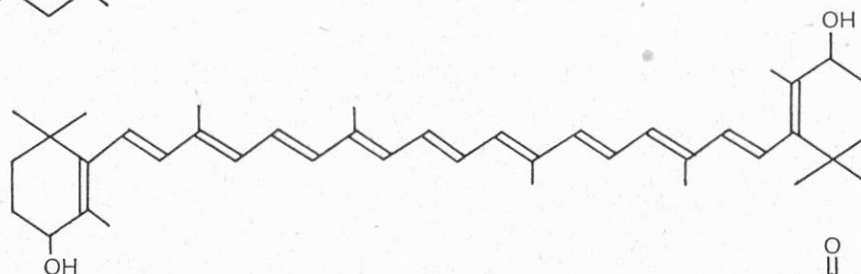
Zeaxanthin



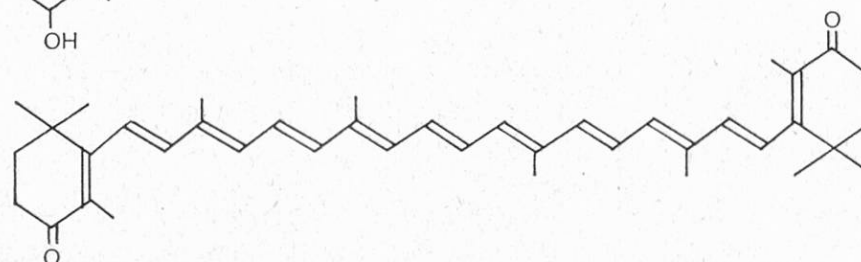
Physalien



Kryptoxanthin

Isozeaxanthin
(4,4'-Dihydroxy- β -carotin)

Canthaxanthin



trolätherlösung an Aluminiumoxyd chromatographiert, wobei die Kohlenwasserstoffe durchlaufen, während die hydroxylhaltigen Verbindungen an der Säule haften bleiben. Durch Zusatz von Äther zum Eluiermittel können die letzteren ebenfalls eluiert und dann auf Grund der Absorptionsmessung bestimmt werden.

Mehrere der von uns synthetisch hergestellten Carotinoide werden gegenwärtig in der Schweizerischen Geflügelzuchtschule in Zollikofen geprüft. Die bisherigen Versuche haben ergeben, dass alle untersuchten Carotinoide, wenn sie den Legehennen verfüttert werden, einen positiven Einfluss auf die Färbung des Eidotters ausüben.

Nach Abschluss der Versuche wird eine ausführliche Publikation der Resultate erfolgen.

Untersuchungen an Sauerkraut und Sauerkrautsaft

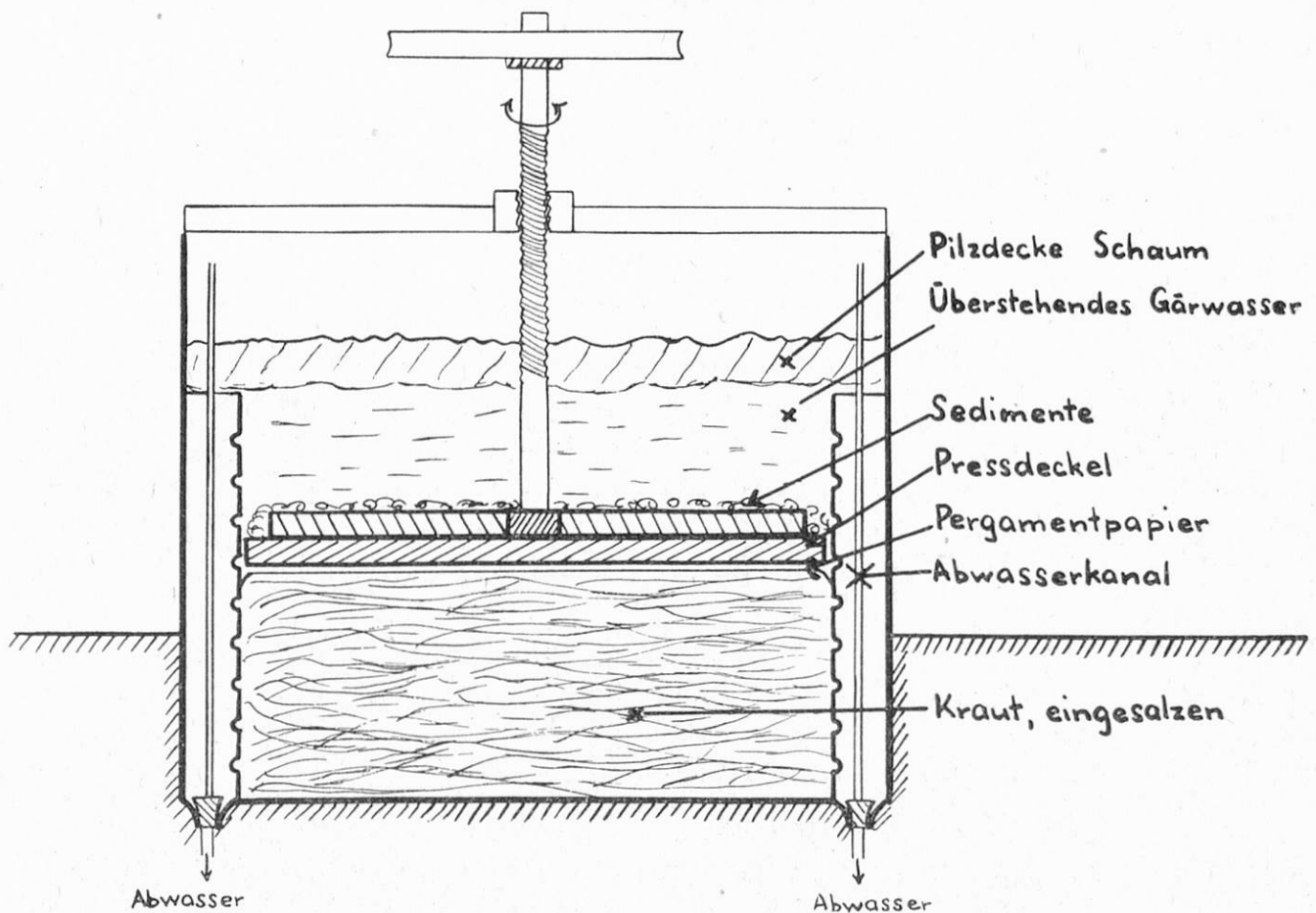
In der kalten Jahreszeit, wenn es nicht mehr möglich ist, frisches Gemüse auf den Tisch zu bringen, greift die Hausfrau mit Vorteil zu den *Konserven*. Darunter nimmt auf dem westlichen Kontinent das *Sauerkraut* schon seit Jahrhunderten eine gewisse Vorrangstellung ein, da es billig, schmackhaft und, zufolge seiner günstigen Wasserstoffionenkonzentration, dem Körper auch recht zuträglich ist. Der niedrige pH begünstigt aber ausserdem noch den Schutz der in bemerkenswerter Menge darin vorhandenen Ascorbinsäure, welche bei günstiger Lagerung während mehreren Monaten erhalten bleibt.

Ascorbinsäure ist bekanntlich in Wasser gut löslich; deshalb geht sie teilweise auch in die wässrige Phase des Sauerkrautes, d.h. in den Pressaft und in die übrigen Gärungssäfte über. Es ist daher verständlich, wenn die Sauerkrautindustrie aus dieser Feststellung Nutzen ziehen und nicht nur das Sauerkraut selbst, sondern auch das wässrige Medium, d.h. den Pressaft einerseits, aber auch das überstehende Wasser dem menschlichen Konsum zuführen möchte. Dass dies mit der entsprechenden Vitamin-Reklametrommel erfolgt, ist eine zeitgemässe Begleiterscheinung.

Bevor auf das eigentliche Thema eingegangen wird, sei kurz, unter Hinweis auf nachstehende schematische Darstellung das prinzipielle über die Herstellung des Sauerkrautes erwähnt (vgl. Abb. S. 425):

Das gereinigte und maschinell geschnittene Rohkraut gelangt in grosse Behälter von 1 bis 4 m³ und mehr Inhalt. Dort wird es schichtenweise eingestampft und gesalzen, wobei eventuell auch noch aromatische Kräuter und Beeren, wie Wacholderbeeren zugefügt werden und schliesslich mit einem Pergamentpapier und dem Pressdeckel abgedeckt.

Je nach Aussentemperatur beginnt nach 1 bis 3 Tagen die Gärung, nachdem bereits vorher zufolge der Osmosewirkung des Salzes Salzwasser ausgeschieden wurde. Durch leichten stetigen Druck des Deckels gelangt das Salzwasser über denselben und schliesst so das Kraut vom direkten Einfluss des Luftsauerstoffs ab. Mit fortschreitender Gärung (vorwiegend Milchsäurebildung) nimmt die Höhe der wässrigen überstehenden Schicht zu und es bildet sich darauf eine reichhaltige Flora an Schimmelpilzen und Bakterienkulturen, vermischt mit einem grüngrauen Schaum. Ausserdem sammeln sich auf dem Pressdeckel selbst feste Sedimente an. Ist die Gärung praktisch beendet, was je nach Jahreszeit nach 25 bis 60 Tagen der Fall ist, und kann das Sauerkraut unmittelbar zum Konsum verwendet werden, so lässt man das überstehende Wasser durch öffnen der Seitenkanäle abfliessen, spritzt sowohl den Deckel, als auch nach dessen Entfernung das aufliegende Pergamentpapier mit einem kräftigen Wasserstrahl ab, damit das Sauerkraut selbst nicht durch die im Gärwasser enthaltenen unhygienischen



Sauerkrautfabrikation, Schema der Behälter

Mikroorganismen verunreinigt wird. Dann entleert man das Sauerkraut in die bekannten Holzzuber oder füllt es nach kochen in Büchsen ab, bzw. sterilisiert es darin.

Einige geschäftstüchtige Unternehmen haben dann gefunden, dass auch das überstehende Wasser in filtrierter Form dem menschlichen Konsum zugeführt werden sollte. Damit könnten einerseits unter Umständen gewisse Abwasserprobleme beseitigt, und andererseits auf den gedrückten Sauerkrautpreisen ein zusätzliches Einkommen erzielt werden. Sie wollten dieses Wasser als diätetisches Nahrungsmittel verkaufen, in der Meinung, dass es ohne Zweifel die vorzüglichen Eigenschaften des frischen Sauerkrautes und des daraus gewonnenen Pressaftes besitze. Nachdem sie allerdings festgestellt hatten, dass meistens der Ascorbinsäuregehalt für eine Vitamin-C-Anpreisung nicht mehr genügte, wollten sie dieses Wundermittel für eine zügige Reklame in Form von synthetischer Ascorbinsäure beifügen. – Wenn man aber jemals eine solche Brühe gesehen hat, in welcher sich alle Gärungsabfallprodukte, der Schmutz aus dem Rohmaterial, Oxydationsprodukte und dergleichen ansammeln und auf welcher eine undefinierbare graugrüne Schicht von Schimmel- und Bakterienkulturen herum schwimmt, wird man verstehen, dass seitens der Lebensmittelkontrolle etwelche Bedenken gegenüber der Verwendbarkeit dieses Abfallproduktes für die mensch-

liche Ernährung gehegt wurden. Zur Abklärung über die Gehalte und Eigenschaften waren zunächst aber grundlegende Untersuchungen an 3 Produkten der Sauerkrautfabrikation notwendig, nämlich:

1. am Sauerkraut selbst,
2. am Pressaft, wie er durch Auspressen des fertigvergorenen handelsmässigen Sauerkrautes gewonnen werden kann,
3. am überstehenden Gärwasser.

Die Rohmaterialien dazu konnten dank des Entgegenkommens der Firma *Fazan* in Bern, welcher hier der verbindlichste Dank ausgesprochen sei, in den verschiedensten Stadien der Gärung entnommen werden. Fräulein *Liselotte Müller* sei ebenfalls an dieser Stelle ihre sorgfältige chemische Mitarbeit bestens verdankt. – Die Untersuchungen erstreckten sich auf Gehalte an Ascorbinsäure, Extrakt bzw. Trockensubstanz, Kochsalz, Asche und kochsalzfreie Asche, Phosphate und Säure.

Die Verhältnisse im überstehenden abfiltrierten Gärwasser in Beziehung zum Pressaft aus Sauerkraut selbst sind aus *Tabelle 1* ersichtlich.

Tabelle 1 (Sauerkrautuntersuchungen)
Überstehendes Wasser verschiedenen Alters

Behälter	Alter Tage	Extrakt g/l	Asche g/l	NaCl g/l	Kochsalz- freie Asche g/l	P ₂ O ₅ aus Asche mg/l	Säure als Milch- säure g/l	Gesamt- Ascorbin- säure mg/o
a	10	39,3	25,1	14,9	10,2	190	7,8	8,1
b	17	46,1	25,2	15,7	9,5	280	8,4	6,8
c	23	39,9	28,9	14,9	14,0	380	8,9	2,2
d	30	41,8	30,5	15,1	15,4	390	8,4	2,5
e	38	45,0	43,0	17,6	25,4	460	10,1	1,9
Vergleich: Pressaft aus fertig vergorenem Sauerkraut								
f	67	69,9	26,9	22,8	4,1	688	18,8	24,2

Darin kann u.a. festgestellt werden, dass der Extraktgehalt, die Gehalte an Phosphaten, an kochsalzfreier Asche und an Säure, als Milchsäure gerechnet, ganz wesentlich vom frischen Pressaft aus Sauerkraut abweichen. Betrachtet man die Gesamt-Ascorbinsäure, so ergibt sich, dass zwar kurz nach Beginn der Gärung noch merkliche Mengen vorhanden sind; sie gehen aber ständig zurück, wahrscheinlich unter Einwirkung der zahlreichen vorhandenen Mikroorganismen und des Luftsauerstoffs, so dass, wie in unserem Beispiel, nach 38-tägiger Gärung praktisch überhaupt keine Ascorbinsäure mehr vorhanden ist. Schon diese Feststellungen, neben weiteren, die beim Pressaft folgen werden, lassen die Schlussfolgerung zu, dass ein derartiges Erzeugnis kaum als «diätetisches Nahrungsmittel» angesehen werden kann; darunter wird nämlich ein aus besonders auser-

wählten und gehaltreichen Rohstoffen hergestelltes Produkt verstanden. Wir müssen deshalb aus diesen und hygienischen Erwägungen die Verwendung des überstehenden Wassers für den menschlichen Konsum ablehnen. – Ob es möglich ist, aus dem Schaum oder aus den Sedimenten pharmakologisch interessante Produkte zu gewinnen, bleibe dahingestellt; dies sei nur am Rande erwähnt.

Betrachten wir nun die *verwertbaren Bestandteile* der Sauerkrautgärung, so finden wir in *Tabelle 2* einige Zahlen der Untersuchung von Sauerkraut des Handels, wobei vorerst noch nicht auf die Ascorbinsäureverhältnisse eingetreten

Tabelle 2
Sauerkraut des Handels

Art Herkunft	Trocken- substanz g/kg	Asche g/kg	NaCl g/kg	Kochsalz- freie Asche g/kg	P ₂ O ₅ aus Asche ca. mg/kg	Säure als Milchsäure g/kg
Handel (normal)	107,0	13,3	8,9	4,4	490	13,2
Handel (Reformkraut)	109,8	—	3,6	—	—	11,8
Fabrik (normal)	132,0	29,9	20,7	9,2	680	19,2

werden soll. Schon auf den ersten Blick kann festgestellt werden, dass sich, rein analytisch gesehen, verschiedene Varianten dieses Produktes im Handel unterscheiden lassen; auffallend ist vor allem der verschiedene Salzungsgrad. Normalerweise beträgt bei uns der Kochsalzgehalt 1,2 bis 2 %; bleibt er darunter, wie dies beim Reformsauerkraut und auch beim ungarischen Kraut der Fall ist, so riskiert man leicht Fehlgärungen und das unangenehme Weichwerden des Sauerkrautes¹⁾. In den Vereinigten Staaten wird im Gegensatz dazu eine stärkere Salzung von 2 bis 4 % vorgezogen, was aber wiederum zu gewissen Fehlern führen kann, wie z.B. das Rotanlaufen des Krautes, welches gewissen Hefesorten zugeschrieben wird. Über den Gehalt an natürlichen Mineralbestandteilen gibt der analytische Begriff der «*kochsalzfreien Asche*» Aufschluss, den wir in *Tabelle 3* (S. 428) beim Pressaft aus Sauerkraut näher betrachten wollen. Sie bewegt sich dort zwischen 3 bis 6 g/l, während im überstehenden Wasser Werte von 10 bis 25 g/l festgestellt wurden. Besonders aufschlussreich ist beim Pressaft der *Phosphatgehalt*. Sowohl beim Pressaft als auch beim Sauerkraut selbst haben wir selten Werte unter 500 mg/l angetroffen, während sie beim überstehenden Wasser stets unter 460 mg/l lagen.

Die *Säure*, als Milchsäure gerechnet, liegt naturgemäss im Sauerkraut und im Pressaft bedeutend höher als im überstehenden Wasser; bei letzterem werden 10 g/l nie überschritten. Reformkraut hat mit 12 g/l wohl den niedrigsten Wert unter den verschiedenen Sauerkrautsorten und ist deshalb auch krankheitsanfälliger.

Tabelle 3
Pressaft aus Sauerkraut des Handels

Rohmaterial Herkunft	Trocken- substanz g/l	Asche g/l	NaCl g/l	NaCl-freie Asche g/l	P ₂ O ₅ a) aus Asche b) direkt mg/l	Säure als Milchsäure g/l
Handel (normal)	52,6	13,7	10,5	3,2	a) 645 b) 641	13,5
Handel (Reformkraut)	43,6	7,2	3,5	3,7	b) 566	12,9
Fabrik (normal)	69,9	26,9	22,8	4,1	a) 602 b) 688	18,8

Die *Trockensubstanzen* von Pressäften liegen in der Regel zwischen 4,5 bis 10 %; im überstehenden Wasser fanden wir keine Werte über 5 %. Das Verhältnis von *Extrakt* : *Kochsalz* ist im Pressaft meist höher als 3 : 1, währenddem es im überstehenden Wasser stets unter 3 : 1 liegt.

Betrachten wir nun die *Ascorbinsäure* im Sauerkraut und im Pressaft! Auf die Verhältnisse im überstehenden Wasser wurde bereits hingewiesen. Ganz anders liegen sie bei den verwertbaren Produkten. Es wurden die obengenannten 3 Sauerkrautsorten des Handels auf die Vitamin-C-Gehalte untersucht (vgl. *Tabelle 4*), nach der Methode von *P. B. Müller* (1949)²⁾, wie sie für das Lebensmittelbuch vorgeschlagen wurde. Es sei vorausgeschickt, dass der Ascorbinsäuregehalt je nach Herkunft und Jahrgang des Weiskohls stark schwankt. So erhielt-

Tabelle 4
Sauerkraut und Pressaft (Ascorbinsäure-Verhältnisse)

Art Herkunft	mg ⁰ /o Ascorbinsäure		
	Gesamt-	Deshydro-	Freie
<i>a) Kraut</i>			
Handel (normal)	23,1	23,1	0
Handel (Reform)	14,3	11,4	2,9
Fabrik: frisch	17,3	13,1	4,2
5 Tage offen	20,1	18,4	1,7
14 Tage (verdorben)	25,0	19,5	5,5 (!)
<i>b) Saft aus Kraut</i>			
Handel (normal)	15,8	8,0	7,8
Handel (Reform)	16,5	6,9	9,6
Fabrik: frisch	24,2	10,4	13,8
5 Tage offen	20,3	16,4	3,9
14 Tage (verdorben)	16,7	7,2	9,5 (!)

ten wir kürzlich die Meldung, dass Sauerkraut aus einem dänischen Weisskohl der diesjährigen Ernte bis zu 60 mg % Ascorbinsäure enthielt. So hohe Werte fanden wir bei den vorliegenden Untersuchungen nicht – sie liegen zwischen 20 bis 30 mg %, teils sogar in Form der nächsten Oxydationsstufe, der Deshydroascorbinsäure, die bekanntlich beim Menschen immer noch Vitamin C-Wirkung hervorzurufen vermag.

Recht aufschlussreich waren Lagerungsversuche, wobei bestätigt wurde, dass die freie Ascorbinsäure langsam zu Gunsten der Deshydroascorbinsäure zurückgeht; aber auch die Gesamtascorbinsäure geht langsam, ohne Zweifel teils durch «Veratmen», zurück. Die in der letzten Kolonne mit (!) versehenen Zahlen für verdorbenes Sauerkraut dürften nicht wirklich Ascorbinsäure darstellen; vermutlich täuschen gewisse Verderbnisprodukte einen Gehalt an Ascorbinsäure vor – dies wäre aber noch zu überprüfen.

Schliesslich sei in *Tabelle 5* auf den Einfluss der *küchenmässigen Zubereitung* von Sauerkraut hingewiesen. Zu unserem nicht geringen Erstaunen zeigte sich nämlich, dass derartige Zubereitungsoperationen in dem vorhandenen schwach sauren Milieu gar nicht so schädigend auf den Ascorbinsäuregehalt einwirken, wie eigentlich zu erwarten wäre:

Tabelle 5
Sauerkraut, Küchenmässige Zubereitung
Verhalten der Ascorbinsäure (im Pressaft)

	mg % Ascorbinsäure		
	Gesamt-	Deshydro-	Freie
Vor Behandlung, frisch (abgepresst)	29,9	4,0	25,9
Im Dampfkochtopf 30 Minuten	31,7	9,0	22,7
Offen gekocht (2½ Stunden) (Wasser ergänzt)	22,6	7,5	15,1
Im Turmix zerkleinert (mit schwacher Ansäuerung)	29,3	7,2	22,1
Unbehandelt, während 24 Std. im Kühlschrank (Nutsche)	35,3	12,2	23,1

Bei der schonendsten Art der Zubereitung im Dampfkochtopf wurden praktisch keine Verluste festgestellt. – Offen während 2½ Stunden unter ständigem Ersatz des verdampften Wassers erhitzt, was dem Falle des mehrmaligen Aufwärmens etwa entsprechen soll, fanden wir immer noch mehr als die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Ascorbinsäure. – Selbst im Turmix, allerdings nach zusätzlicher Säurezugabe, wo doch riesige Mengen von Luftsauerstoff miteinge-

wirbelt werden, blieb auch noch ein bedeutender Anteil an Ascorbinsäure enthalten – und im Kühlschrank, in welchem Sauerkraut auf der Nutsche während 24 Stunden aufbewahrt wurde, wobei das Wasser langsam abtropfte, konnte im Presswasser praktisch überhaupt kein Ascorbinsäuredefizit festgestellt werden. Die eingangs gemachte Feststellung, wonach diese Resistenz dem deutlich sauren Milieu zuzuschreiben wäre, dürfte damit bestätigt sein.

Dass übrigens die Ascorbinsäure beim Sauerkraut als Antioxydans wirkt, ergibt sich aus der Tatsache, dass ascorbinsäurefreies Kraut braun und unansehnlich wird. Wenn bräunliches Kraut auf den Tisch kommt, kann mit Sicherheit angenommen werden, dass es keine Ascorbinsäure mehr enthält, sei es zufolge schlechter oder zu langer Lagerung, oder dass es allzu oft aufgewärmt wurde und dadurch diesen wertvollen Bestandteil verloren hat.

Abschliessend und *zusammenfassend* sei festgehalten, dass ein gut und sorgfältig gelagertes, d.h. ein möglichst gepresstes oder unter Salzwasser aufbewahrtes, nicht überlagertes Sauerkraut ein wertvolles, anregendes Nahrungsmittel darstellt. Das gleiche kann auch von einem frisch daraus gewonnenen Presssaft gesagt werden. Strikte abzulehnen ist der Versuch zur Verwertung von überstehendem Gärwasser für die menschliche Ernährung, sowohl aus ernährungsphysiologischen, als auch aus hygienischen Gründen.

Résumé

La composition de la choucroûte, du jus provenant de la choucroûte pressée et de l'eau surnageant résultant du processus de fabrication a été étudiée à divers stades de la fabrication. Les teneurs en acide ascorbique, en extrait, en matière sèche, en chlorure de sodium, en cendres, en cendres exemptes de sel de cuisine, en phosphates et en acide ont été déterminées. L'influence du stockage et de la préparation culinaire de la choucroûte sur l'acide ascorbique a également été examinée. Il en résulte que l'eau surnageant est impropre à l'alimentation humaine; par contre la choucroûte, gardée dans de bonnes conditions, ainsi que le jus fraîchement pressé, sont des aliments de valeur.

Literatur:

- ¹⁾ Handbuch der Lebensmittelchemie V, 795 (1938); IX, 759 (1942); Revue de la Conserve **11**, 59 (1956)
und Locker C. D. Food Packer, (März 1954), sowie Pederson C. S. (l.c.).
- ²⁾ Müller P. B., Mitt. **40**, 408 (1949).

Diskussion

Professor Bergner: Da Polyäthylen- und Polyvinylchloridbeutel O₂-durchlässig sind, ist Sauerkraut in diesen Packungen nur etwa 30 Tage haltbar und die Vitamin C-Konservierung nicht vollkommen. Es werden deshalb oft Konservierungsmittel verwendet. Zudem wird oft viel Flüssigkeit zugegeben.

In Deutschland wird deshalb verlangt, dass nach 5minütigem Abtropfen von 500 g Sauerkraut noch 450 g zurückbleiben.

Ein niedrigerer pH-Wert ist anzustreben, da die Grenze für Coli bei pH 4 liegt.

Antwort Dr. Wyler: Die Kunststoffpackungen müssen in der nächsten Zeit auch bei uns untersucht werden. Die gefundenen pH-Werte lagen zwischen 3 und 4.

E. Capt, Etablissements fédéraux d'essais et d'analyses agricoles, Lausanne:

Sur la déferrisation des vins par les sels de l'acide phytique

La présence de fer en excès dans les produits destinés à la bouteille pose aux œnologues un problème particulièrement délicat. On sait que ce métal peut compromettre la tenue du vin par formation d'un trouble plus ou moins prononcé, qu'on désigne sous le nom de *casse blanche* — en allemand *weisser Bruch*. Le trouble est dû à l'insolubilisation de combinaisons phosphato-ferriques assez mal définies, mais susceptibles de se produire aussitôt que la teneur en fer dépasse 8 mg par litre.

La prévention et le traitement curatif de cet accident consiste le plus souvent à ajouter au vin une quantité suffisante d'*acide citrique*. On forme ainsi un complexe ferro-citrique soluble, dans lequel le fer échappe à la chaîne de réactions qui aboutissent à la casse. Cette addition, pratiquée jusqu'à concurrence de 50 g par hectolitre — autrement dit 0,5 g par litre — est tolérée en Suisse aussi bien que dans la plupart des pays viticoles.

Appliquée dans des conditions de vinification parfaitement rationnelles, la technique du citricage a permis de réduire d'une manière considérable les accidents de limpidité dus au fer. Ceux-ci ne revêtent plus aujourd'hui qu'un caractère assez exceptionnel, en ce qui concerne les vins de la Suisse romande tout au moins. C'est ainsi qu'au cours des 5 années qui viennent de s'écouler, la proportion des vins atteints de casse blanche identifiés par le Service permanent de renseignements des Stations de Lausanne atteint à peine 1½ % de l'ensemble des vins *unormaux* nécessitant intervention.

De divers côtés, on a néanmoins fait état de certains inconvénients de l'acide citrique. L'apport de cette substance n'est pas toujours désirable, en particulier dans les vins dont l'acidité naturelle se montre relativement élevée. En second lieu, le pouvoir protecteur de l'acide citrique ne s'exerce qu'imparfaitement en présence de forts excès de fer ou d'acide phosphorique. Enfin, la littérature signale la possibilité de transformation graduelle de l'acide citrique en acide acétique, par l'effet de bactéries normalement contenues dans les vins.

Ces constatations expliquent la faveur croissante accordée au *collage bleu*, pratique qui consiste à éliminer le fer au moyen de ferrocyanure de potassium.

Autrefois limité à l'Allemagne et à l'Autriche, le collage bleu — ou *Blauschönung* — s'est propagé dans plusieurs autres pays producteurs. Si en particulier la France vient de l'adopter, le traitement reste toutefois interdit en Suisse. Pour d'évidentes raisons d'ordre à la fois technique, hygiénique et psychologique, on peut prévoir que cette interdiction sera maintenue en dépit des tolérances de plus en plus larges accordées outre-frontières.

On voit l'intérêt que peut revêtir toute suggestion tendant à freiner le mouvement d'opinion qui se dessine dans de nombreux milieux hier encore opposés au collage bleu. Aussi, dès 1952, date à laquelle remontent les premières études relatives aux possibilités d'emploi des sels de l'acide phytique, les Etablissements d'essais de Wädenswil et de Lausanne ont-ils voué une attention spéciale à la nouvelle méthode.

L'emploi des phytates, comme celui du ferrocyanure, repose sur leur affinité quasi spécifique à l'égard du fer. Introduits dans le vin, ils provoquent un trouble essentiellement formé par du phytate ferrique, qui se dépose dans le fond des vases sous forme de lies. Le vin est alors séparé de son dépôt par soutirage, opération qu'on complète généralement par un collage à la gélatine ou par un filtrage.

Le fer n'est toutefois pas éliminé du vin dans les conditions de sécurité que réalise le ferrocyanure de potassium. L'expérience, tant en laboratoire qu'en cave, enseigne que la formation et la sédimentation du phytate insoluble ne se poursuivent pas dans tous les vins avec la même facilité. A la différence du collage bleu, le fer n'est précipitable qu'à sa valence maximum. L'élimination ne s'étend au fer bivalent qu'à la condition d'une oxydation préalable. Partant, les promoteurs de la méthode insistent en général sur la nécessité de pratiquer une large aération du vin à déferriser. Ils font valoir qu'en l'absence de précautions de ce genre, les réactions d'insolubilisation risquent de se poursuivre après traitement et clarification, et de provoquer ainsi l'apparition d'un nouveau trouble.

Cette réserve constitue un sérieux inconvénient, car la pratique de l'aération ne saurait sans autre être étendue à l'ensemble des produits de notre vignoble, et notamment aux types traditionnels de vins blancs secs qui représentent le principal de notre production. On voit que l'emploi des phytates peut susciter une casse particulière jusqu'ici inconnue en vinification, savoir la casse *phytoferrique*, dont les symptômes se rapprochent de la casse blanche que le traitement était précisément destiné à prévenir.

C'est pourquoi nous avons entrepris de vérifier l'efficacité de la nouvelle méthode dans les conditions qu'imposent à leur emploi les contraintes d'ordre à la fois économique et technique de nos pratiques vinicoles usuelles. Nous devons tenir compte du fait que la presque totalité des vins élaborés dans nos régions est destinée à être mise en bouteilles dans le courant de l'année qui suit la récolte. Jusqu'à cette ultime opération de cave, de tels vins constituent en général des milieux fortement réducteurs, où prédomine la forme bivalente du

fer, donc la moins appropriée à la déferrisation. La capacité relativement élevée de la futaille de bois meublant les caves de Suisse romande, l'emploi de plus en plus fréquent des cuves en ciment, la coutume des recapages hebdomadaires, le maintien de basses températures après fermentation malo-lactique, la contre-pression qu'exerce dans les fûts l'acide carbonique développé par cette fermentation secondaire représentent autant d'obstacles concourant à freiner l'apport d'air nécessaire au passage du fer de l'état ferreux à l'état ferrique.

Pour rester dans le cadre que nous nous étions fixé, nous avons délibérément limité nos essais au traitement de vins comptant de 3 à 10 mois d'âge. Déterminée avant tout traitement, la teneur en fer de ces produits oscillait entre 2,7 et 17,8 mg par litre. Bien qu'assez élevée, la teneur maximum qui résultait du hasard des prélèvements restait ainsi en dessous des valeurs qu'on peut à l'occasion observer, même dans un vin du pays, par suite d'accident en cave par exemple. Aussi la teneur d'un certain nombre d'échantillons a-t-elle été artificiellement enrichie par addition de chlorure ferrique. Un repos de 7 à 10 jours en récipient fermé et à l'obscurité est ménagé après cette addition afin d'assurer la stabilisation du fer ajouté. Passé ce délai, le fer total est dosé à nouveau et l'addition de phytate entreprise quel que soit l'état de limpidité observé.

S'agissant du traitement proprement dit, nous avons imprimé à nos recherches deux directions principales. L'accord est loin d'être réalisé en ce qui concerne les doses de phytates efficaces. D'après *Hennig* ¹⁶⁾¹⁷⁾, un des promoteurs du traitement, on peut déferriser à satisfaction la plupart des vins allemands par un apport uniforme de 20 g de phytate de calcium par hectolitre. Or, l'insolubilisation de 1 mg de fer requiert théoriquement une addition de 4,2 mg de ce phytate. La dose préconisée de 20 g/hl est donc théoriquement en mesure d'assurer l'élimination de 48 mg de fer par litre de vin. Une telle teneur est tout à fait exceptionnelle dans nos vins indigènes, de sorte que, dans la pratique courante, la plupart des produits ainsi traités doivent nécessairement conserver, après soutirage, une quantité appréciable de phytate résiduel. La persistance du phytate se vérifie facilement en laboratoire: 100 cm³ de vin clair troublent en moins de 4 heures par addition de 3 gouttes de solution saturée d'alun ferrique. L'épreuve fut positive dans 17 vins traités conformément aux directives de *Hennig*. Pour complément d'information, j'ai consigné dans le tableau 1 les teneurs en fer déterminées avant et après déferrisation.

Tableau 1
Déferrisation du vin par les sels de l'acide phytique
 Addition de 20 grammes de phytate par hectolitre

No de l'échantillon	Teneurs en fer, en mg par litre	
	avant traitement	après traitement
1	3,6	2,6
2	3,8	1,5
3	4,2	2,1
4	5,8	5,1
5	6,0	2,7
6	6,2	3,1
7	6,8	5,6
8	7,8	3,4
9	10,6	9,4
10	10,8	5,6
11	11,1	6,6
12	11,3	6,8
13	15,1	3,2
14	16,8	11,4
15	21,8	13,6
16	28,0	16,1
17	32,8	18,8

Effets de l'aération		
No de l'échantillon	Teneurs en fer, en mg par litre	
	avant aération	après aération
9	9,4	8,2
14	11,4	8,8
15	13,6	9,2
16	16,1	11,6
17	18,8	15,2

En consultant ce tableau, on voit qu'aucun des vins expérimentés n'atteint avant traitement la teneur limite théorique de 48 mg de fer par litre. Il y a donc bien apport de phytate en constant excès. Néanmoins, les dosages après traitement, c'est-à-dire une dizaine de jours après l'addition de phytate, font ressortir dans certains échantillons la présence assez élevée de fer non encore éliminé. Ces teneurs résiduelles sont d'ailleurs sans relation avec les teneurs initiales.

Afin de compléter cette expérience, le solde de quelques-uns des vins d'essais fut introduit, dépôt compris, dans des flacons laveurs, où l'on assura un vif courant d'air durant 10 minutes. Logés à l'obscurité durant 10 jours encore, les

échantillons furent décantés et clarifiés par centrifugation en vue d'un nouveau dosage du fer. Les résultats de cette aération sont également rapportés dans le tableau 1.

Il est clair que, quels que soient les résultats obtenus par la méthode de *Hennig*, les pratiques vinicoles en usage chez nous sont incompatibles avec un surdosage de l'agent déferrisant. Tout excès de phytate persistant après traitement est en mesure de réagir avec le fer qui pourrait être introduit dans le vin à l'occasion d'un traitement ultérieur en cave et de compromettre la tenue du produit dont on voulait précisément assurer la stabilisation. Après un délai plus ou moins long, il se produira un nouveau trouble par insolubilisation de phytate ferrique. De nombreux accidents de ce genre ont été enregistrés à l'échelle industrielle dans des vins dont la limpidité paraissait pourtant définitivement acquise à la faveur d'une filtration consciencieuse. Nous savons par expérience qu'il est pratiquement impossible, dans plus d'une cave, d'éviter tout apport de fer durant les opérations du filtrage et de la mise en bouteilles. Utilisées sans pré-

Tableau 2
Déferrisation du vin par les sels de l'acide phytique

Addition de phytate de calcium dans le rapport $\frac{\text{phytate}}{\text{fer}} = 4,2$

No de l'échantillon	Fer initial en mg par L	Fer après traitement en mg par L	Fer éliminé	
			en mg par L	en % du fer initial
1	3,2	2,5	0,7	22
2	3,3	3,3	0	0
3	4,6	1,8	2,8	61
4	4,8	1,3	3,5	73
5	4,8	3,4	1,4	29
6	5,2	3,0	2,2	42
7	7,3	3,8	3,5	48
8	9,5	9,0	0,5	5
9	12,6	2,1	10,5	83
10	13,5	3,6	9,9	73
11	14,0	12,2	1,8	13
12	15,1	9,2	5,9	39
13	18,5	13,4	5,1	28
14	19,4	7,0	12,4	65
15	22,6	5,0	17,6	77
16	23,0	14,6	8,4	33
17	24,1	11,0	13,1	54
18	27,4	15,7	11,7	12
19	28,8	8,8	20,0	69
20	32,8	5,8	26,3	80

cautions spéciales, les plaques filtrantes peuvent parfois céder à elles seules des quantités de fer atteignant 3 mg par litre de vin, donc suffisantes à induire une casse phyto-ferrique. Il est d'autre part assez difficile de réaliser l'absence absolue de corrosion de l'appareillage destiné à la mise en bouteilles proprement dite, lequel comporte obligatoirement un certain nombre de pièces métalliques nécessitant une surveillance et un entretien constants.

Ces circonstances imposent à la déferrisation une condition singulièrement restrictive, qui consiste à proportionner l'apport de phytate à la dose de fer à éliminer. En d'autre terme, tout traitement au phytate doit être considéré comme un cas d'espèce, impliquant un dosage préalable du fer.

C'est à la vérification de cette technique que nous nous sommes plus spécialement attaché. Dans le tableau 2, j'ai résumé les résultats observés après addition de phytate de calcium à raison de 4,2 mg de phytate (calculé à l'état sec) par milligramme de fer décelé à l'analyse. Au tableau 3, j'ai rapporté les résultats relatifs à des additions de 5 mg par milligramme de fer — donc en léger excès sur la dose théorique — mais en utilisant différentes spécialités commerciales déclarées tantôt comme phytate de Ca, tantôt comme sels doubles de Ca et de Mg.

Si l'on s'en réfère à ces deux tableaux, on est frappé par l'absence presque constante de proportionnalité entre les doses de phytates employées et les quantités de fer effectivement éliminées. Tout se passe comme si l'efficacité de l'agent mis en œuvre variait d'un vin à l'autre. Les analyses trahissent l'existence d'un équilibre métastable permettant l'existence simultanée de métal et d'acide phytique en quantités appréciables.

Dans ces circonstances, il y a lieu d'admettre que le degré de déferrisation obtenu dans chaque cas ne dépend pas seulement de la dose d'agent utilisé à cet effet, mais encore de particularités afférentes au vin traité. D'autre part, si l'on se reporte aux résultats assez médiocres de l'aération, on est autorisé à penser que le fer qui persiste après traitement n'est pas constitué exclusivement par le fer bivalent, mais aussi probablement par du fer trivalent engagé dans des complexes relativement stables, sur lesquels l'anion phytique n'exerce qu'une activité sinon nulle, du moins considérablement ralentie. Cette hypothèse est étayée par des expériences effectuées à notre Station, qui tendent à prouver que, dans nos vins, les composés du fer à la valence 3 existent à l'état beaucoup moins dissocié que le fer bivalent.

L'absence de proportionnalité entre les apports de phytate et le métal éliminé limite fâcheusement la portée de la déferrisation. D'après le tableau 2, on constate que 8 échantillons sur 20 conservent après déferrisation plus de 8 mg de fer par litre, c'est-à-dire la teneur qu'on s'accorde à juger suffisante pour provoquer la casse blanche. D'une manière analogue, il serait téméraire de se porter garant de la limpidité définitive de tous les échantillons dont l'analyse figure au tableau 3. En dépit d'une addition dépassant d'environ 15 % la dose théorique, les risques de casse blanche subsistent encore dans 8 échantillons sur 25 vins mis en œuvre.

Tableau 3

Déferrisation du vin par les sels de l'acide phytique

Addition de divers phytates dans le rapport $\frac{\text{phytate}}{\text{fer}} = 5$

No de l'échantillon	Spécialité expérimentée (*)	Fer initial en mg par L	Fer après traitement en mg par L	Fer éliminé	
				en mg par L	en % du fer initial
1	A	2,7	1,7	1,0	37
2	A	3,3	0,9	2,4	73
3	A	3,6	2,0	1,6	44
4	A	3,8	2,3	1,5	40
5	A	3,8	1,1	2,7	71
6	A	4,8	3,0	1,8	38
7	B	5,0	3,1	1,9	38
8	A	5,1	1,8	3,3	65
9	B	11,7	11,0	0,7	6
10	A	12,4	4,2	8,2	66
11	C	12,5	4,8	7,7	62
12	A	14,8	9,1	5,7	39
13	C	14,8	8,1	6,7	45
14	C	14,9	2,0	12,9	87
15	A	15,1	3,9	11,2	74
16	B	17,2	15,0	2,2	13
17	A	17,8	4,8	13,0	73
18	B	18,1	6,0	12,1	67
19	A	20,2	6,3	13,9	68
20	C	22,7	16,4	6,3	27
21	A	22,8	5,2	17,6	77
22	B	28,2	17,8	10,4	37
23	A	30,3	8,5	21,8	72
24	A	30,8	6,4	24,4	79
25	C	33,4	19,1	14,3	43

(*) A: phytate de calcium

B et C: phytates doubles de calcium et de magnésium

L'un et l'autre de ces tableaux permettent au surplus de remarquer que l'emploi de doses même réduites au voisinage du minimum théorique n'exclut pas toute éventualité de casse phyto-ferrique. A l'issue du traitement déferrisant, de nombreux échantillons conservent à la fois assez de fer et d'acide phytique pour constituer un trouble par précipitation différée. Des accidents de ce genre, se produisant quelques semaines à plusieurs mois après la mise en bouteilles, ont effectivement été observés aussi bien par nous-même que par la Station de Wädenswil.

Sans entrer dans des détails qui relèvent plus spécialement de la pratique de cave, je pense que les essais ici résumés suffisent à tirer d'utiles conclusions.

Il apparaît qu'une efficacité relativement satisfaisante ne peut être obtenue que moyennant des apports de phytates en assez fort excès sur les doses stœchiométriquement équivalentes au fer présent dans le vin. C'est d'ailleurs à une constatation analogue qu'aboutit *Rentschler* ²²⁾ à la suite d'essais conduits parallèlement aux nôtres sur des produits de la Suisse orientale. Toutefois, les résultats régulièrement positifs de l'épreuve à l'alun ferrique ont nettement fait ressortir les inconvénients de cette technique, dont la généralisation en cave entraînerait une réactivité accrue des vins à l'égard du fer. Au danger parfois hypothétique de casse blanche, le praticien substituerait de ce fait des risques beaucoup plus probables de casse phyto-ferrique.

En revanche, si l'on s'astreint à proportionner les doses de phytates aux quantités de fer présentes au moment du traitement, on s'expose à une élimination incomplète. Une telle solution n'exclut d'ailleurs pas tout risque de casse phyto-ferrique par précipitation différée. Des casses de ce genre sont d'autant plus fâcheuses qu'elles surviennent le plus souvent après la mise en bouteilles et qu'elles entraînent de ce chef la nécessité de traitements dispendieux.

Comme on le sait, l'emploi des phytates est, depuis mars 1954, toléré à bien plaisir à côté des produits pour le traitement en cave mentionnés à l'art. 340 de l'ODA. Il est clair qu'une opération de cave ne saurait être sanctionnée sur la foi de réussites occasionnelles, et il ne suffit pas qu'une substance soit dépourvue de toxicité pour justifier son emploi en œnologie. Les exigences économiques actuelles excluent toute entreprise hasardeuse.

Dans ces circonstances, de sérieuses réserves doivent être formulées quant à l'introduction définitive des phytates dans la liste des produits déjà autorisés par l'ODA.

Résumé

Rendant compte d'essais entrepris sur des vins de la Suisse romande, l'auteur fait ressortir l'inconstance des résultats de la déferrisation par les sels de l'acide phytique. Cette technique n'assure pas une protection suffisante contre la casse blanche, mais peut en revanche occasionner une casse particulière, la casse phyto-ferrique, jusqu'alors inconnue en vinification. Aussi, de sérieuses réserves doivent-elles être formulées quant à l'introduction des phytates dans la liste des substances autorisées pour le traitement usuel en cave.

Zusammenfassung

Im vorliegenden Bericht deutet der Verfasser, unter Hinweis auf die von ihm mit westschweizerischen Weinen unternommenen Versuche, auf das fast beständige Fehlen von Verhältnismässigkeit zwischen den zur Enteisung verwendeten Phytatmengen und den wirklich ausgeschiedenen Eisenmengen. Alles verhält sich, als ob die Wirksamkeit des Eisenentfernungsmittels von Fall zu Fall in den einzelnen Weinen verschieden wäre, weswegen es nicht möglich ist, aus dem analytisch ermittelten Eisengehalt eines wiederherzustellenden Weines die nötigen Phytatmengen von vornherein festzusetzen. Die nach der Phytatbehandlung vorgenommene Analyse verrät das Vorhandensein eines metastabilen Gleichgewichtes, in welchem bald ein Überschuss von Phytat, bald ein Eisenrückstand vorherrscht.

Durchlüftungsversuche lassen vermuten, dass das nach der Behandlung verbleibende Eisen nicht ausschliesslich aus einer zweiwertigen Ferroform besteht, sondern auch noch andere Komplexsalzbildungen umfasst, auf welche das Phytat-Anion keine oder wenigstens eine überaus langsame Wirkung ausübt.

Wie dem auch sein mag, verleiht eine übermässige Phytatbeigabe dem Wein eine Zunahme an Reaktivität gegenüber dem Eisen, das später — infolge nachträglicher Kellerbehandlungen (Filtration, Verschnitt, Flaschenabfüllung usw.) — wieder in den Wein gelangen kann. Zudem ermöglicht eine Überdosierung des verabreichten Phytats das Vorkommen eines eisenartigen Phyto-Bruches, eine Trübung, die bisher in der Kellerwirtschaft unbekannt war. Die Zufuhr von geringeren Mengen vermindert dagegen in bedauerlicher Weise die Wirkungskraft der Behandlung, wodurch dem Wein nicht immer ein genügender Schutz gegen den weissen Bruch zugesichert ist.

Unter diesen Umständen glaubt der Verfasser nicht, dass ein Vorteil darin liegen würde, die phytinsäuren Salze in die Liste der erlaubten Kellerbehandlungsmittel aufzunehmen.

Références

- 1) *Bandiera, G. C.* Nuove possibilità di prevenire gli intorbidamenti dei vini, dovuti al ferro ed ai metalli. *Italia vinicol. ed agrar.* **43**: 14, 29, 39 et 52 (1953).
- 2) *Capris, N.* Un nuovo deferrizzante. *Italia vinicol. ed agrar.* **43**: 75 et 87 (1953).
- 3) *Capit, E.* La casse blanche des vins et son traitement aux sels de l'acide phytique. *Rev. romande Agric.* **10**: 39 (1954).
- 4) *Capit, E.* L'emploi des phytates pour éliminer les excès de fer des vins. *Rev. romande Agric.* **10**: 49 (1954).
- 5) *Capit, E.* Expériences récentes sur le traitement des vins aux sels de l'acide phytique. *Rev. romande Agric.* **11**: 49 (1955).
- 6) *Capit, E.* Emploi des sels de l'acide phytique pour éliminer les excès de fer des vins. *Ann. agric. Suisse* **57** (N. S. Vol. 5): 561-572 (1956).
- 7) *Cohee, R. F., and Steffen, G.* Take heavy metals out of acid foods. *Food Industries* **21**: 1746 et 1895 (1946).
- 8) *Cohee, R. F., and Steffen, G.* Phytates will stop cherry discoloration. *Food Industries* **23**: 91 (1951).
- 9) *Cordonnier, R.* Etude de l'élimination du fer des vins blancs par le phytate de calcium. *Annales fals. et fraudes.* **44**: 515 (1952).
- 10) *Cordonnier, R.* Traitement des vins blancs par les phytates de calcium et de sodium. *Progr. agric. vitic.* **76**: 98 (1955).
- 11) *Dupuy, H. et Bouziques, H.* Sur un procédé d'élimination du fer par le son de blé. *CR Acad. Agric. Fr.* **39**: 298 (1953).
- 12) *Engel, F.* Die Eisenschönung mit Aferrin. *Mitt. der Versuchsstation für Gärungsgewerbe, Wien.* **7**: 157 (1953).
- 13) *Garino-Canina, E.* Un nuovo prodotto deferrizzante. *Italia vinicol. ed agrar.* **42**: 219 (1952).
- 14) *Garino-Canina, E. e Sudario, E.* I sali dell'acido meso-inositesafosforico come deferrizzanti. *Italia vinicol. ed agrar.* **44**: 230 et 258 (1954).
- 15) *Garoglio, P. G.* Nuovo Trattato di Enologia (Firenze 1953), (I) 1064, (II) 1032.
- 16) *Hennig, K.* Die Schönung der Weine mit Aferrin. *Deutsche Weinzeitung.* **88**: 226 (1952).

- ¹⁷⁾ *Hennig, K.* Aferrin als Ersatz der Blauschönung. Das Weinblatt. **48**: 552 (1954).
- ¹⁸⁾ *Maveroff, A. et Sanchez, M. N.* Acción deferrizante del Fitato de Calcio en Enologia. Bol. techn. de la Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad de Cuyo (Argentine) (13/14): 17 (1955).
- ¹⁹⁾ *Mensio, C.* Intorbidamenti dei vini prodotti da ferro e da rame. Il Coltivatore e Giornale vinicolo italiano. No 10 (1952).
- ²⁰⁾ *Nègre, E. et Cordonnier, R.* Ferrocyanure de potassium et phytate de calcium. CR Acad. Agric. Fr. **38**: 346 (1952).
- ²¹⁾ *Prillinger, F.* Die Eisenausfällung im Wein mit Aferrin und Kalziumphytat. Mitt. Klosterneuburg (A) **4**: 30.
- ²²⁾ *Rentschler, H.* Einige Erfahrungen mit der «Aferrin-Schönung» von Weinen. Schweiz. Zeitschrift für Obst- und Weinbau **91**: 267 (1955).
- ²³⁾ *Ribéreau-Gayon, J. et Peynaud, E.* Emploi du phytate de calcium dans les vins comme agent déferrant. Indust. agric. et aliment. **70**: 129 (1953).
- ²⁴⁾ *Rotini, T.* La deferrizzazione dei vini con fitina. Atti Acad. ital. della Vite e del Vino. **5**: 138 (1953).
- ²⁵⁾ *Salati, W.* Il fitato nell'uso enologico. Italia vinicol. ed agrar. **43**: 174 (1953).
- ²⁶⁾ *Teodoresco, G.* Recherches relatives à l'élimination des excès de fer dans les vins à l'aide de la farine de moutarde et du son de blé. Ann. Inst. agric. de Roumanie **13**: 269 (1941).

Diskussion

Dr. Rentschler: Auch an der Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil haben wir uns eingehend mit der Verwendung von Salzen der Inosit-Phosphorsäure für die Wiederherstellung eisenhaltiger Weine befasst. Wie unsere Kollegen in Lausanne, so hatten auch wir im Anschluss an solche Schönungen häufig mit Nachtrübungen zu kämpfen. Wie wir aus unseren neuesten Versuchen schliessen können, lassen sich aber Nachtrübungen dadurch vermeiden, dass die Weine anschliessend an die Behandlung mit Salzen der Inosit-Phosphorsäure während mindestens 2 Monaten gelagert werden. Im Verlauf dieser Lagerung wird das zweiwertige Eisen, welches mit den erwähnten Salzen keine Komplexverbindung zu bilden vermag, vollumfänglich in die dreiwertige Form übergeführt und gefällt.

Da im Handel leider häufig eisenhaltige Weine anzutreffen sind und die Blauschönung nach wie vor zu Recht als Verfahren der Kellerbehandlung von Weinen nicht zugelassen ist, beantragen wir dem Eidg. Gesundheitsamt, es sei die mit Zirkular Nr. 7 vom 2.3.54 ausgesprochene Tolerierung der Kellerbehandlung von Weinen mit Salzen der Inosit-Phosphorsäure bis auf weiteres aufrechtzuerhalten. Wir haben damit die Möglichkeit, weitere Erfahrungen zu sammeln und abzuklären, ob und nach welcher Lagerdauer Nachtrübungen mit Sicherheit unterbleiben. — Bis dahin sollte jede Gelegenheit benützt werden, die Praxis darauf aufmerksam zu machen, dass sich an die Behandlung der Weine mit Salzen der Inosit-Phosphorsäure eine mindestens zweimonatige Lagerung anzuschliessen hat. Wir werden unsererseits bestrebt sein, die Praxis in diesem Sinne zu orientieren.

Antwort Capt: Man findet heute immer weniger Eisen in den einheimischen Weinen. Mengen von 3,5 mg pro Liter, wie im Durchschnitt in westschweizerischen Weinen festgestellt wurden, lassen sich auch mit Zitronensäure eliminieren. Man sollte deshalb die Salze der Inosit-Phosphorsäure nicht mehr länger zulassen.

H. Lüthi, E. Peyer und H. Rentschler, Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil:

Die Stellung der zuckerhaltigen Weine in der Schweizerischen Lebensmittelverordnung

Als zuckerhaltige Weine möchten wir alle sich vom Traubenmost bzw. Traubensaft durch eine *unvollständige* Vergärung oder durch Versetzen vollständig vergorener Weine mit unvergorenem oder teilweise vergorenem Traubensaft sich ableitenden naturreinen Getränke bezeichnen. Da im alkoholfreien Traubensaft höchstens 0,7 Vol. % Alkohol toleriert werden, weisen solche Getränke somit mehr als 0,7 Vol. % Alkohol und einen mehr oder weniger grossen Rest an unvergorenem Zucker auf. Produkte dieser Art sind in der Schweiz bereits im Handel. Seit langem ist uns allen der als Sauser bezeichnete in Gärung befindliche Traubenmost bekannt. Wird ein solcher Sauser in einem beliebigen Stadium der Vergärung, vor Abschluss der letzteren, filtriert oder anderswie geklärt, so resultiert ein glanzhelles, nicht mehr gärendes Getränk, welches gemäss Art. 331, Abs. 4 der Schweizerischen Lebensmittelverordnung nicht mehr als Sauser bezeichnet werden darf, für das jedoch unsere Lebensmittelverordnung bis heute keinerlei Bezeichnung vorsieht. Als Beispiele solcher teilweise vergorener Weine möchten wir das zu etwa zwei Dritteln vergorene Produkt «Vinette» und einen etwa zur Hälfte vergorenen, geklärten und unter der Bezeichnung «Dolcetto» in den Verkehr gebrachten «Veltliner» anführen.

Wir erachten es als dringlich, die zur lebensmittelpolizeilichen Kontrolle der erwähnten Getränke unerlässlichen gesetzlichen Reglementierungen zu schaffen und diese in die bestehende Verordnung einzufügen.

Selbstverständlich lassen sich solche Getränke durch Verschnitt von (vollständig vergorenem) Wein mit alkoholfreiem Traubensaft in einfacher Weise bereiten. Unseres Erachtens können aber so hergestellte Getränke unter keine der in der Lebensmittelverordnung aufgeführten Deklarationen eingereiht werden. Es ist uns nicht erklärlich, wieso solche Verschnitte dennoch von den lebensmittelpolizeilichen Organen toleriert werden; dies umso weniger, als in der diesbezüglichen Propaganda der Anschein erweckt wird, es handle sich um eigentliche Weine. Sofern diese Getränkeart wirklich einem Bedürfnis entsprechen und auf dem Markt weiterbestehen sollte, glauben wir, dass deren Alkoholgehalt vorgeschrieben und deutlich deklariert werden sollte, nicht zuletzt wegen der

Automobilisten, für welche solche Getränke in Unkenntnis der darin enthaltenen Alkoholmengen gefährlich werden können.

Eine Gruppe für sich bilden jene Weine, welche einen relativ kleinen Rest an unvergorenem Zucker enthalten. Beeinflusst durch die Entwicklung in Österreich und insbesondere in Deutschland, wo in den letzten Jahren kleine Konsumweine vielfach mit hohen Zuckerresten in den Handel gebracht und in erster Linie die Exportweine mit aufdringlicher «süßer Spitze» verkauft worden sind, haben auch in der Schweiz einzelne Weinhandelsfirmen begonnen, solche Weine herzustellen und zu verkaufen. Wir sehen in dieser Entwicklung eine Gefahr für die weitere Förderung der Qualitätsproduktion im Rebbau, welche seit Jahren von den verantwortlichen Fachleuten theoretisch, praktisch und propagandistisch mit deutlichem Erfolg empfohlen und auch vom Landwirtschaftsgesetz gefordert wird. Nach den massgeblichen Urteilen von Fachleuten in Österreich und Deutschland hat sich dort dieser ungünstige Einfluss der durch gezügelte Gärung gewonnenen oder durch Zusatz von Zucker bzw. Traubensaft angesüßten Weine auf den Absatz von natürlich süßen Qualitätsweinen nachteilig ausgewirkt. Wir sind der Auffassung, dass eine solche Entwicklung in der Schweiz rechtzeitig gebremst, bzw. in vernünftige Bahnen gelenkt werden sollte, weil unser Rebbau in seiner heutigen und auch in der zukünftigen Struktur nur bei klarer Betonung der Qualitätsrichtung Bestand haben kann.

Wir betrachten daher auch hier eine gesetzliche Regelung in bezug auf Konsumweine mit Zuckerrest als sehr erwünscht und als dringlich. Wir sind uns der Schwierigkeiten bewusst, welche sich einer solchen Anpassung des Abschnittes Wein der LMV entgegenstellen. Diese dürfen aber kein Grund dafür sein, einer unerlässlichen Klärung der Situation aus dem Wege zu gehen, umso weniger, als die LMV im Abschnitt Wein auch anderweitige tiefgreifende Änderungen erfahren soll.

Gegenwärtig ist in Deutschland eine heftige Diskussion über die Zweckmässigkeit der Deklarationspflicht von Weinen mit «Restsüsse» im Gange. Wir verfolgen diese Auseinandersetzungen mit Interesse. Immerhin haben wir uns darüber klar zu sein, dass wir uns die deutsche Betrachtungsweise nicht ohne weiteres zu eigen machen dürfen. Die deutschen Weine weisen nämlich in der Regel wesentlich höhere Gesamtsäuren auf, als unsere Schweizerweine. Ein höherer Säuregehalt erfordert jedoch zur Erreichung der Säureharmonie eine grössere «Restsüsse». Somit bedürfen unsere Schweizerweine zur Erreichung einer allfällig mangelnden Säureharmonie wesentlich geringerer Zuckerreste, als die deutschen Vergleichsweine.

Aus unserer Sicht möchten wir zur Regelung dieses Problems nachfolgende Vorschläge unterbreiten:

- a) die Deklaration «Weine mit Zuckerrest» ist neu in die LMV einzuführen. Unter dieser Bezeichnung sind Weine zu verstehen, welche einen Zucker-gehalt von mehr als 6 g/l (diese Zahl ist als Diskussionsgrundlage aufzufassen)

aufweisen. Diese Bezeichnung muss aus Inseraten, Prospekten und Weinkarten klar ersichtlich sein, um dem Konsumenten die Wahl des ihm zusagenden Weines zu ermöglichen. Ein Zuckerrest bei Konsumweinen von mehr als 6 g/l ist unbedingt als eine neue Richtung in der Verwertung unserer Weine zu betrachten. Eine eindeutige Kennzeichnung solcher Weine ist deshalb wünschenswert und dürfte zur Klärung der Situation sowohl beim Weinvermarkter als auch beim Konsumenten wesentlich beitragen.

- b) Bei Weinen, welche einen Zuckerrest von weniger als 6 g/l enthalten, braucht dieser letztere nicht deklariert zu werden. Nach Auffassung der modernen Weinbehandlung hilft ein geringer Zuckerrest mit, gewisse Konsumweine harmonischer und deshalb für den Absatz ansprechender zu gestalten. Ausserdem wird dadurch der Weincharakter, wie er bisher bekannt war, nicht grundlegend verändert, was uns als sehr wesentlich erscheint.
- c) In den als Spezialitäten deklarierten Weinen, wie «Auslese», «Spätlese», «Beerenauslese», «Flétry» usw. ist auch ein höherer Restzuckergehalt als 6 g/l nicht deklarationspflichtig. Die auf der Etikette und im Angebot aufgeführte Qualitätsbezeichnung, sowie meistens auch der Preis, kennzeichnen solche Weine als Spezialitäten, welche sehr häufig einen natürlichen Zuckerrest aufweisen. Unseres Erachtens ist jedoch bei solchen Weinen ein Alkoholgehalt von mindestens 12 Vol. % Voraussetzung.

Im Zusammenhang mit den oben diskutierten Problemen stellt sich auch die Frage nach dem höchstzulässigen Gehalt an freier und gesamter schwefliger Säure in Weinen mit Zuckerrest. Für die vorstehend besprochenen Getränke reichen unseres Erachtens die bisher in der LMV für Weine vorgesehenen Maximalgehalte, nämlich 35 mg/l freie und 250 mg/l gesamte SO_2 aus. Da schweflige Säure mit Zucker eine im Organismus viel leichter zerfallende Additionsverbindung eingeht, als mit einfachen Aldehyden, drängt sich sogar die Frage auf, ob für Verschnitte von Wein mit Traubensaft der zulässige Höchstgehalt an gesamter schwefliger Säure nicht entsprechend dem Ausmass des Verschnittes herabgesetzt werden sollte. (Für Traubensaft sind bekanntlich nur 80 mg/l gesamte SO_2 zugelassen). Die moderne Technik gestattet es dem Kellermeister, mit diesen geringen SO_2 -Mengen auszukommen. Auf jeden Fall sollte verhütet werden, dass die schweflige Säure in zuckerhaltigen Konsumweinen zu Konservierungszwecken dient, wie dies in ausländischen Weinen vielfach der Fall ist.

Zusammenfassend möchten wir betonen, dass sich heute eine gesetzliche Neuregelung des Abschnittes Wein der LMV auch wegen der Weine und weinähnlichen Getränke mit Zuckerrest vor allem aus drei Gründen aufdrängt:

1. Der Konsument soll vor Täuschungen bewahrt werden;
2. Der Qualitätsrebbau und die Erzeugung von natürlichen Spitzenweinen sollen geschützt und gefördert werden. Da es analytisch nicht möglich ist, künstlich süss gehaltene, bzw. angesüsste Weine von den natursüssen zu unterscheiden, muss dies auf dem oben vorgeschlagenen Wege versucht werden;

3. Den Kontrollinstanzen (kantonalen und städtischen Laboratorien) und den Versuchsanstalten müssen klare gesetzliche Grundlagen zur Erfassung dieser Getränke gegeben werden, weil solche Grundlagen bis heute in der Eidg. LMV fehlen.

Diskussion

Dr. Wyler: Die Verordnung ist dem veränderten Geschmack des Konsumenten anzupassen. Die unvollständig vergorenen Weine sollten auf den Etiketten irgendeinen Hinweis tragen, da sie oft auch nicht ohne weiteres haltbar sind. Die vorgeschlagene Grenze für den Restzuckergehalt sollte meines Erachtens im Interesse der Förderung des Weinabsatzes höher als 6 g pro Liter angesetzt werden.

Schetty: Prof. *Mrak*, Davis/California, hat in seinem Kurs über Lebensmitteltechnologie in Lausanne die Ergebnisse einer Untersuchung über die Ursache des Rückganges des Weinkonsums in den USA mitgeteilt. Es zeigte sich hierbei, dass die Edelweine ohne Zusätze von Weinkennern bevorzugt wurden, dass der durchschnittliche Konsument jedoch den gezuckerten Weinen den Vorzug gab.

Prof. Högl: Es sind schon immer teilweise vergorene Weine auf den Markt gelangt. Neuerdings kann aber eine verstärkte Tendenz zur Bevorzugung leicht süsser Weine beobachtet werden. Es sollte in der Verordnung vorgesehen werden, dass eine entsprechende Deklaration verlangt wird, aber es besteht meines Erachtens kein Grund, dem Konsumenten, der solche Weine schätzt, dieselben durch ein generelles Verbot vorzuenthalten.

Nachweis von Sojabohnenöl auf Grund seines Gehaltes an δ -Tocopherol

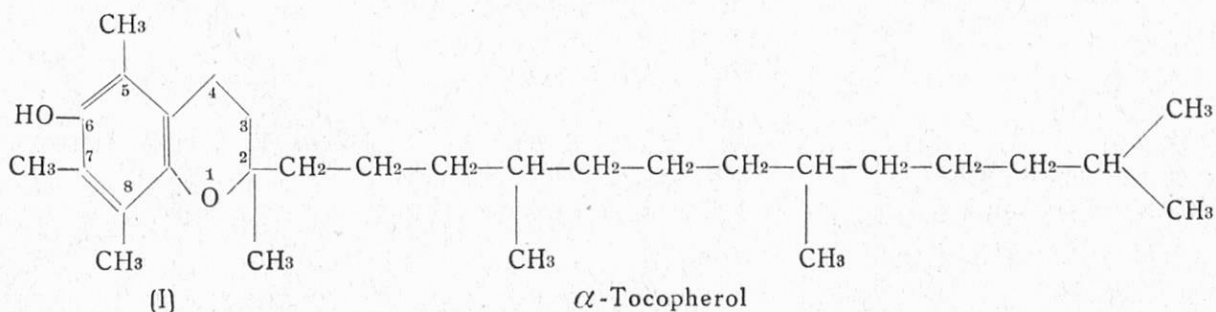
Seit das Sojabohnenöl vor ca. 40 Jahren in den asiatischen Ländern, in Amerika und auch in Europa als ein wertvolles und wichtiges Speiseöl bekannt geworden ist, hat es eigentlich immer an einer eindeutigen, raschen Nachweismethode gefehlt.

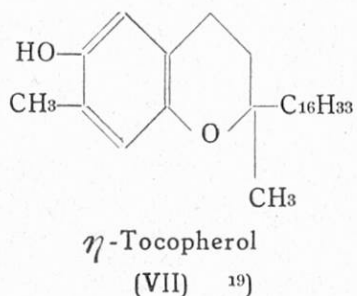
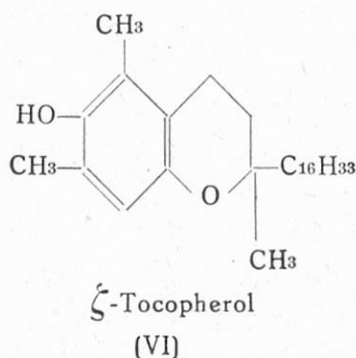
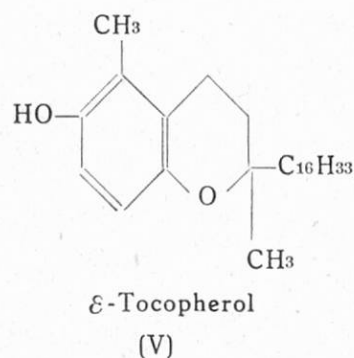
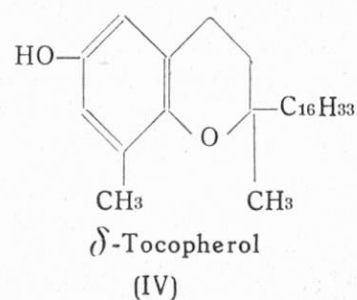
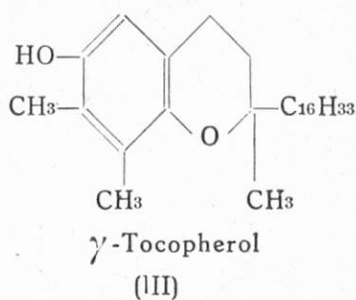
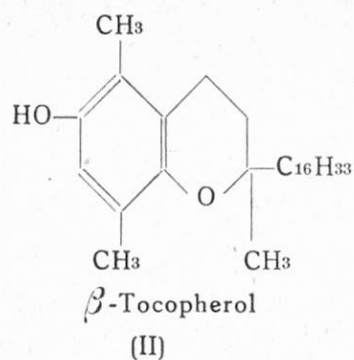
Der Nachweis und die Bestimmung mit den üblichen Fettkennzahlen, der Bellier-Reaktion, und den Farbreaktionen nach *Jesser* und *Thomae* ¹⁾ ist in Ölmischungen mit grossen Unsicherheiten behaftet. Während reines Sojaöl mit Hilfe von Jodzahl, Brechungsindex und Elaidinprobe verhältnismässig leicht identifiziert werden kann, ist der sichere Nachweis und die annähernde Bestimmung in Mischungen mit den gebräuchlichsten Speiseölen nahezu unmöglich.

Wir haben nun, angeregt durch die Arbeit von *Brown* ²⁾, das Unverseifbare und davon speziell die Tocopherole (Vitamin E) verschiedener Speiseöle papierchromatographisch untersucht und dabei festgestellt, dass Sojaöl und Senfsamenöl die einzigen uns bekannten Speiseöle sind, die in nachweisbaren Mengen δ -Tocopherol enthalten. Die Methoden von Brown sind abgeändert und verbessert worden, so dass die verschiedenen Tocopherole sauber getrennt werden können und der Nachweis von Sojaöl in Ölmischungen auf Grund des δ -Tocopherols gelingt.

1. Vorkommen der verschiedenen Tocopherole in Fetten und Ölen

Die Tocopherole sind methylsubstituierte Tocoler oder 2- (4-, 8-, 12-trimethyltridecyl) 6-oxy-chromane folgender Konstitution:





Die reichsten Quellen an Vitamin E sind die pflanzlichen Öle. Ihr täglicher Gebrauch als Salatöl sowie zu Koch- und Backzwecken sichert eine ausreichende Versorgung des menschlichen Organismus mit diesem Vitamin.

Tabelle 1

*Vorkommen der Tocopherole in verschiedenen Speisefetten und Ölen,
nach eigenen Untersuchungen*

Öle / Fette	α	β	γ	δ
Arachisöl	+		+	
Butterfett	(+)			
Cottonöl	++		+++	
Eieröl	(+)			
Leinöl			++	
Olivenöl	+			
Rapsöl	++		++	
Sesamöl			++	
Sojaöl	++		+++	++
Sonnenblumenöl	++		(+)	
Weizenkeimöl	++++	+++		
Senfsamenöl	+		++	+

Es bedeuten:

(+) = sehr wenig
+ = geringer Gehalt
++ = mässiger Gehalt
+++ = viel
++++ = sehr viel

unter 10 mg⁰/o im Öl
10—20 mg⁰/o im Öl
20—40 mg⁰/o im Öl
ca. 60 mg⁰/o im Öl
60 und mehr mg⁰/o im Öl

Tabelle 1 und Fig. 1 geben Aufschluss über Vorkommen und ungefähre Verteilung der verschiedenen Tocopherole in handelsüblichen Speiseölen. Am reichsten an Vitamin E ist das Weizenkeimöl, gefolgt von Cotton-, Soja-, Raps-, Sesam-, Arachis-, Lein- und Olivenöl. Butterfett und das aus Eidotter isolierte Eieröl enthalten nur geringe Mengen Vitamin E. Interessant ist das Vorkommen der einzelnen Tocopherole in den verschiedenen Ölen. Während Butterfett, Eieröl, Olivenöl nur α -Tocopherol enthalten, ist bei Leinöl und Sesamöl nur die γ -Komponente vorhanden. Beim Sesamöl finden wir als Besonderheit noch einen Flecken bei Rf 0,78, was vermutlich auf die Anwesenheit von *Sesamol* (Oxyhydrochinonmethylenäther) zurückzuführen ist. Arachis-, Cotton-, Raps- und Sonnenblumenöl führen die Faktoren α und γ . Weizenkeimöl enthält als einziges Öl neben α -Tocopherol noch das β -Homologe. Schliesslich fanden wir beim Sojabohnenöl und Senfsamenöl neben α und γ noch δ -Tocopherol. Diese interessante Tatsache gestattet uns, auf Grund des δ -Tocopherolgehaltes einen allfälligen Verschnitt der Öle mit Sojaöl bis zu 10 % mit Sicherheit nachzuweisen.

Kürzlich haben *Green* und Mitarb.³⁾ mit Hilfe zweidimensionaler Papierchromatographie neben den bisher bekannten α , β , γ , δ -Tocopherolen drei neue ε , ζ und η , entdeckt¹⁹⁾. Sie haben diese drei neuen Substanzen im Öl aus Weizenkleie, Hopfen, Roggen, Hafer und Reis nachgewiesen, quantitativ bestimmt und als 5-Methyl-tocol, 5,7-Dimethyl-tocol bzw. 7-Methyl-tocol identifiziert. Diese drei neuen Stoffe können bei der eindimensionalen Chromatographie mit umgekehrten Phasen nicht getrennt werden, da sie gleich wandern wie α bzw. β und γ -Tocopherol. Diese Befunde konnten durch eigene Versuche bestätigt werden.

2. Methoden zur Isolierung der Tocopherole

Zur Extraktion und Isolierung der gegen Luftsauerstoff recht unbeständigen Tocopherole sind in der Literatur verschiedene Methoden bekannt.

*Kofler*⁴⁾ und *Emmerie*⁵⁾ verseifen die tocopherolhaltigen Produkte mit methyl- oder äthylalkoholischer Lauge durch 10 bis 60 Minuten langes Erhitzen bei 80° C in Stickstoffatmosphäre.

Tosic und *Moore*⁶⁾, ebenso *Brown* hydrolysieren mit Kalilauge in Anwesenheit von Pyrogallol. Die Extraktion des Unverseifbaren erfolgt mit peroxyd-freiem Äther^{2) 4) 5) 6)}, oder mit Petroläther⁴⁾.

Vor einiger Zeit haben *Nobile* und *Moor*⁷⁾ über eine neue verbesserte Methode zur Isolierung der Tocopherole berichtet. Die genannten Autoren verseifen mit n-Kalilauge in absolutem Methanol, unter Zusatz von Natrium-Ascorbinat als Oxydationsinhibitor. Die im Unverseifbaren enthaltenen Sterine, sowie Vitamin A und Carotine stören sowohl die quantitative Bestimmung der Tocopherole als auch die papierchromatographische Auftrennung.

Versuche zur Entfernung dieser störenden Verbindungen sind in der Literatur verschiedentlich beschrieben worden. Erwähnt seien davon die Adsorption an Alu-

miniumoxyd ⁴⁾ ⁷⁾ und an Floridin-Erde ²⁾, ebenso die Behandlung mit konz. Schwefelsäure ⁸⁾ oder mit Antimontrichlorid ⁷⁾.

Wir verwendeten bei unseren Versuchen in gleicher Weise wie *Tosic* und *Moore* (loc. cit.) und *Brown* die Verseifung mit Kalilauge unter Zusatz von alkoholischer Pyrogallol-Lösung. Die störenden Begleitsubstanzen beseitigten wir durch Adsorption an einer kombinierten Kolonne aus aktiviertem Silicagel und speziell präparierter Floridin-Erde (*Brown* ²⁾). Durch die Silicagelschicht werden die Sterine quantitativ zurückgehalten, während die Floridin-Erde Carotine und Vitamin A adsorbiert. Da einige Öle im so gereinigten Unverseifbaren noch beträchtliche Mengen Kohlenwasserstoffe enthalten, (Olivenöl z.B. enthält beträchtliche Mengen-Squalen) war noch eine Ausfällung dieser Kohlenwasserstoffe mit 90 %igem Alkohol in der Kälte notwendig.

3. Methoden der papierchromatographischen Trennung der Tocopherole

Brown ²⁾ verwendet bei seinen Versuchen die aufsteigende Technik nach *Williams* und *Kirby* ⁹⁾, ebenso die absteigende Anordnung nach *Condsen*, *Gordon* und *Martin* ¹⁰⁾. Als Papier gebrauchte *Brown* mit Vaseline imprägniertes Whatman-Papier Nr. 1 (*Winteringham* ¹¹⁾). Als mobile Phase diente 75 %iger Alkohol.

Andere Forscher benützten zum Imprägnieren des Papiers an Stelle von Vaseline Paraffinöl, Silicon oder Eisen-III-undecylat ¹²⁾. Als Laufmittel dienten 75 %iger Alkohol gesättigt mit Stickstoff ¹³⁾, Aceton und Wasser im Verhältnis 80 : 20 ¹⁴⁾ und verschiedene Konzentrationen von Acetonitril und Wasser ¹⁵⁾. Endlich haben *Green* und Mitarbeiter ³⁾ Trennungen auf mit Zinkkarbonat behandelten Papieren mitgeteilt. Als Laufmittel verwendeten sie Cyclohexan, dem geringe Mengen Benzol beigelegt wurden.

4. Eigene Versuche

Bei unseren eigenen Versuchen verfolgten wir zuerst den von *Brown* ²⁾, sowie *Eggitt* und *Ward* ¹³⁾ vorgezeichneten Weg, und imprägnierten die Papiere mit Vaseline oder Paraffinöl. Als mobile Phase wurde 75 %iges Äthanol verwendet. Wir erhielten wohl schöne Trennungen der Tocopherole, doch liess die Reproduzierbarkeit der Chromatogramme in Bezug auf die Rf-Werte zu wünschen übrig. Ebenso sagte uns die Sichtbarmachung der Flecken mit Ferrichlorid und α , α' -Dipyridyl nicht sehr zu, da die so erhaltenen Anfärbungen sehr rasch verblassten und teilweise ganz verschwanden.

Gut bewährt hat sich dagegen ein zum Nachweis von Erucasäure in Ölen angewandtes Verfahren ¹⁶⁾, bei welchem das Papier mit einer Petroleum-Fraktion ¹⁷⁾ imprägniert wurde. Als Laufmittel versuchten wir verschiedene Kombinationen von Äthanol-, Butanol-, Essigsäure- und Wassergemischen, die alle

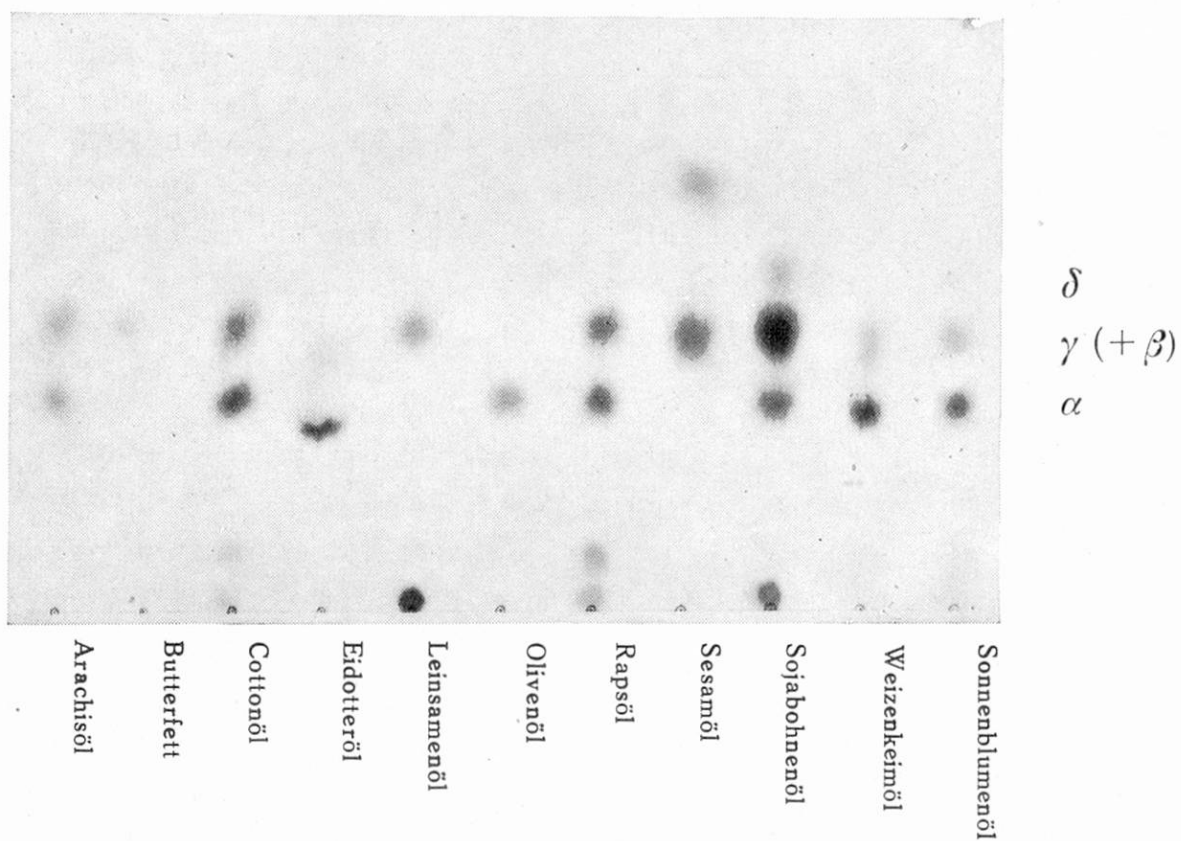
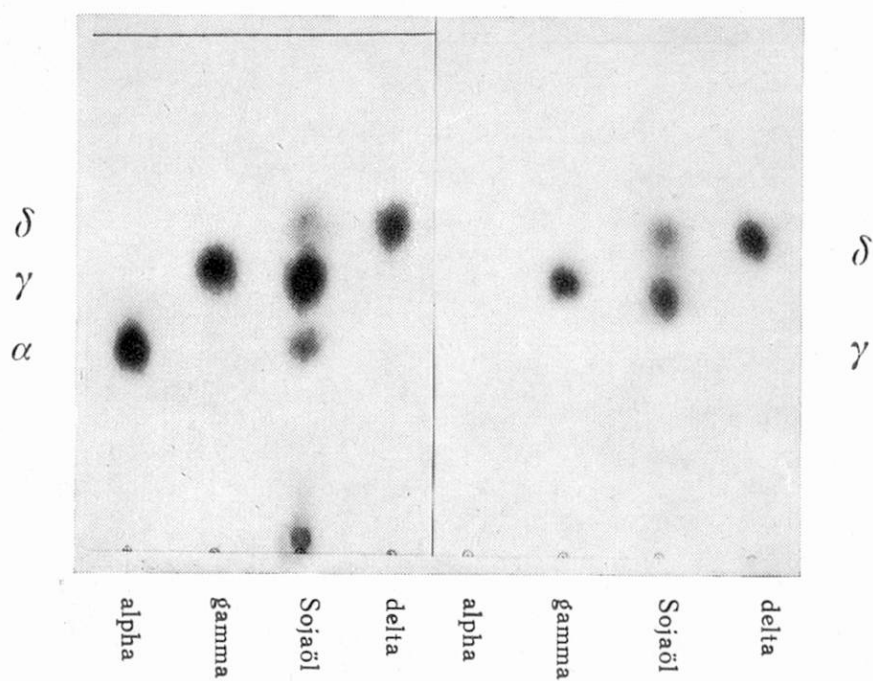


Fig. 1

Laufzeit 5 Std. Rf-Werte $\alpha = 0,39$; $\beta \gamma = 0,52$; $\delta = 0,63$



gefärbt mit $\text{Fe}^{***} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ gefärbt mit diazot. o-Dianisidin

Fig. 2

mit der als stationären Phase dienenden Petroleum-Fraktion gesättigt waren. Die optimalen Konzentrationen wurden empirisch ermittelt. Die mit diesem System erhaltenen Trennungen sind sehr scharf, und jederzeit reproduzierbar. Das Anfärben der getrockneten Papiere erfolgte durch Tauchen der Chromatogramme in eine Mischung von angesäuerter 0,2 % Ferrisulfatlösung und 0,1 % Kaliumferricyanidlösung. Es resultieren so dauerhafte, hellblaue Flecken, die beim Aufbewahren leicht nachdunkeln. Die Färbung ist spezifisch auf Reduktionsmittel, welche Eisen (3) zu Eisen (2)-Ionen reduzieren. Letztere geben mit dem Kaliumferricyanid das bekannte Turnbillsblau.

Fig. 2 zeigt in recht anschaulicher Weise die Trennung der aus Sojabohnenöl isolierten Tocopherole, neben den zur Identifizierung mitlaufenden reinen Substanzen. Von den verschiedenen reinen Tocopherolen wurden je 7,5 γ aufgetragen. Die aus dem Sojaöl isolierten Tocopherole entsprechen 13,4 mg Öl.

Die beiden zusammen photographierten Streifen wurden, mit Ausnahme der Sichtbarmachung der Flecken, genau gleich behandelt. Einzig die Anfärbung erfolgte links mit Ferrisulfat und Kaliumferricyanid, während rechts die Kupplung der γ - und δ -Tocopherole mit diazotierter-o-Dianisidinlösung¹⁸⁾ demonstriert werden sollte.

Sind die zur Kupplung dienenden 5- und 8-Stellungen des Chromanrings durch Methylgruppen besetzt, so erfolgt, wie dies bei α - und β -Tocopherol der Fall ist, keine Anfärbung; die betreffenden Stellen sind also leer, während bei der Behandlung mit Ferrisulfat/Ferricyanid infolge der reduzierenden Wirkung der Hydroxylgruppe in 6-Stellung alle Tocopherole als blaue Flecken erscheinen.

Die Wanderungsgeschwindigkeit, bzw. die Rf-Werte der Tocopherole sind abhängig von der Anzahl der Methylsubstituenten. Je stärker der Chromanring substituiert ist, umso geringer ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Substanzen auf petrolbehandelten Papieren.

Das vollständig methylsubstituierte α -Tocopherol (3 Methylgruppen am Kern) bildet daher in allen Chromatogrammen den dem Startpunkt am nächsten liegenden Fleck. Etwas weiter wandern das β - und γ -Homologe. Sie tragen beide 2 Methylgruppen am Kern und lassen sich mit dem beschriebenen System nicht trennen. Das δ -Tocopherol (mit nur 1 Methylgruppe am Kern) wandert am weitesten.

5. Untersuchungen von Speiseöl-Mischungen auf Sojaöl

Die in den vorstehenden Abschnitten beschriebenen Erkenntnisse sinngemäss auf die Untersuchung von Ölmischungen angewandt, (siehe Methodik) gestatten den Nachweis von 10 % Sojaöl in beliebigen Speiseöl-Mischungen auf Grund des δ -Tocopherol-Gehaltes. Da aber ausser Sojaöl auch Senfsamenöl wechselnde Mengen von δ -Tocopherol enthält, könnte ein derartiger Zusatz von Sojaöl vortäuschen. In diesem Falle ist anhand einer zweiten papierchromatographischen

Untersuchung auf das Vorhandensein von Erucasäure zu prüfen¹⁶⁾. Bekanntlich kommt Erucasäure in Senfsamenöl (Cruciferenölen) in beträchtlichen Mengen vor. Ist aber Erucasäure nicht nachweisbar, so deutet ein δ -Tocopherol-Flecken auf dem Chromatogramm mit ziemlicher Sicherheit auf die Anwesenheit von Sojaöl.

Fig. 3 zeigt das Chromatogramm verschiedener Ölmischungen mit 10 % bzw. 25 % Sojaöl. Überall ist, neben den sehr starken Flecken von α - und γ -Tocopherol noch recht deutlich der Flecken der δ -Komponente zu erkennen. Beim Sesamöl kann, wie schon erwähnt, ein weiterer Flecken beobachtet werden, der sehr wahrscheinlich durch das im Sesamöl enthaltene Sesamol verursacht wird. Dieser zusätzliche Flecken erhält insofern eine gewisse Bedeutung, als dadurch ebenfalls ein Sesamölnachweis, speziell in, mit Teerfarbstoffen künstlich gefärbten Ölen möglich ist. Bekanntlich gelingt der übliche Sesamöl-Nachweis mit Hilfe der Furfurol-Reaktion in künstlich gefärbten Ölen nicht.

6. Zweidimensionale Chromatogramme

Green und Mitarbeiter^{3) 19)} haben in Getreideölen kürzlich mit Hilfe zweidimensionaler Technik drei neue Tocol identifiziert. Interessehalber haben wir am Beispiel eines selbst isolierten Haferöles die Methode von *Green* nachgearbeitet. Wir haben dabei neben den bekannten α , γ , δ -Flecken ebenfalls zwei weitere Flecken erhalten, die mit dem von den englischen Autoren festgestellten 5-Methyl-tocol und dem 5,7-Dimethyl-tocol identisch sein dürften.

Wir sind dabei im folgenden so vorgegangen:

Auf mit ammoniakalischer Zinkkarbonat-Lösung*) behandeltem Papier Schleicher und Schüll 2043b wird das Unverseifbare nach Entfernung der Sterine und Carotine in Mengen von ca. 20 bis 25 γ (0,005 bis 0,008 ml) auf dem Startpunkt aufgetragen und mit Cyclohexan, dem einige Tropfen Benzol beigegeben wurden, ca. 50 bis 60 Minuten aufsteigend chromatographiert. Das Cyclohexan wird im Warmluftstrom vertrieben und das Blatt anschliessend, wie im Abschnitt Methodik beschrieben, mit Petroleum imprägniert. Dabei ist zu beachten, dass ein etwa 4 cm breiter Streifen, auf dem sich die Tocopherole befinden, trocken bleibt, da sie sonst verwaschen oder total ausgewaschen werden können. Anschliessend wird mit dem im Abschnitt Methodik angegebenen Laufmittel aufsteigend chromato-

* Herstellung des Zinkkarbonatpapiers nach *Green* und Mitarbeiter³⁾. 2,0 g Ammoncarbonat werden in 60 ml Wasser gelöst und unter Rühren 2,5 g Zinkkarbonat eingetragen. Zum Schluss wird noch mit 18 ml 25 %igem Ammoniak versetzt und die Lösung filtriert. Das Papier wird 3 Minuten in die Lösung eingelegt, dann zwischen Filtrierpapier abgepresst, vorerst an der Luft und schliesslich im Trockenschrank bei 95-100° getrocknet.

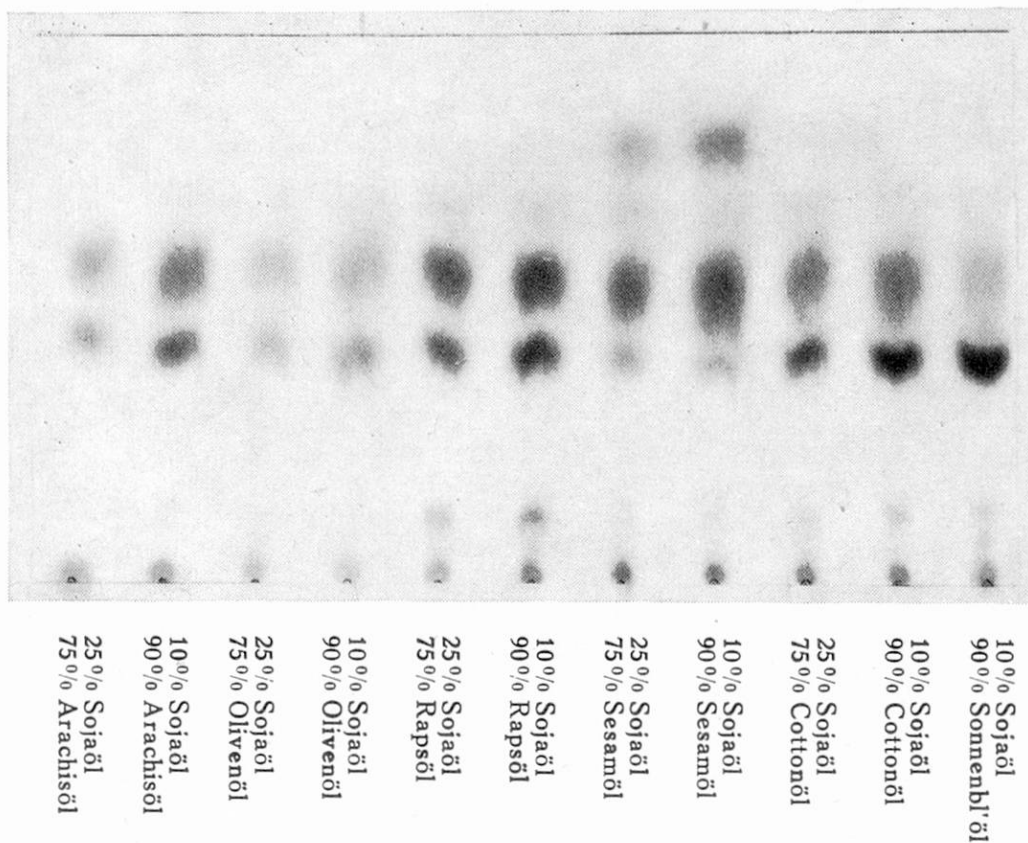


Fig. 3

2. Laufrichtung Papier mit Petroleum imprägniert
Laufmittel: Gemisch aus Äthanol, Butanol,
Wasser, Essigsäure

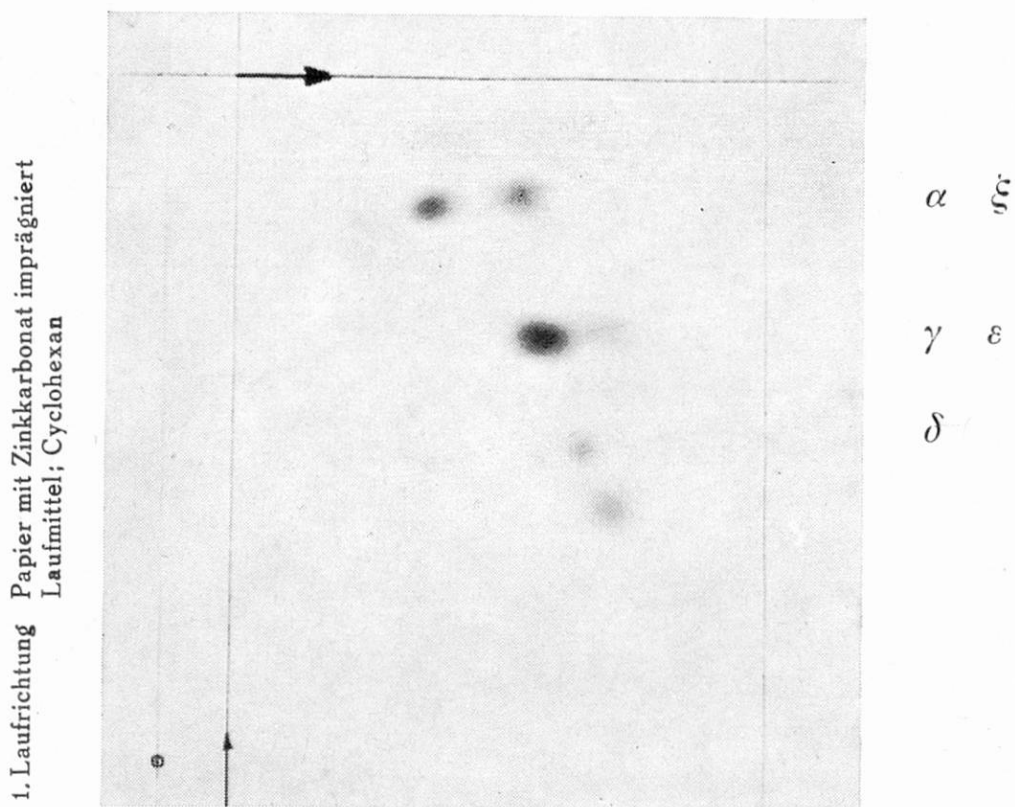


Fig. 4

Zweidimensionales Chromatogramm der Tocopherole aus Haferöl

graphiert. Nach dem Trocknen des Blattes wird durch eine verdünnte 10 %ige Essigsäurelösung das Zinkkarbonat aus dem Papier gelöst, worauf man in üblicher Weise mit Hilfe der Turnbullsblau-Reaktion die Tocopherole sichtbar macht.

Fig. 4 gibt ein zweidimensionales Chromatogramm der Tocopherole von Haferöl photographisch wieder.

In der ersten Laufrichtung mit Cyclohexan als mobiler Phase, auf mit Zinkkarbonat imprägniertem Papier wurden vom Startpunkt ausgehend die folgenden Homologen getrennt:

δ -Tocopherol, γ -Tocopherol und zu oberst α -Tocopherol.

In der zweiten Laufrichtung, auf mit Petroleum imprägniertem Papier werden die Flecken weiter getrennt. α - und ζ -Tocopherol, welche sich vorher an der gleichen Stelle befanden, werden auseinander gezogen. Der Fleck des ζ -Tocopherols ist deutlich sichtbar. Ebenso ist neben dem Fleck des γ -Tocopherols schwach sichtbar ein Fleck, welcher dem ε -Tocopherol entsprechen dürfte.

Methodik

Reagenzien:

5 %ige Pyrogallol-lösung in absolutem Äthanol

Kalilauge (40,0 g KOH gelöst in 27,0 ml H₂O)

Äther peroxydfrei

Floridin Earth XS (spez. präp. für Tocopherolanalyse)

Brit. Drug House Ltd., durch Dr. Bender und Hobein, Zürich.

Silica-Gel (Mesh Size thru 200, 922-08-x. 1926)

Davison Chemical, Baltimore, durch Schneider & Cie., Winterthur.

Zinn-II-chlorid

Salzsäure konz. 38 %

Petrol-Fraktion 230—270° C (hergestellt durch Destillation aus käuflicher Handelsware)

Petroläther (Siedepunkt 30—50°)

ca. 85 %iger Alkohol.

Laufmittel:

Äthanol abs.	250 ml
n-Butanol	15 ml
Wasser	30 ml
Essigsäure 98—100 %	5 ml
Pertol-Fraktion 230—270°	10 ml

Diese Flüssigkeiten werden in einem Scheidetrichter zusammengegeben und solange geschüttelt, bis eine homogene, klare Lösung erreicht ist (Temperatur $20^{\circ} \pm 2^{\circ}$).

Entwickler-Bad:

0,2 % Ferrisulfatlösung	100 ml
0,1 % Kaliumferricyanidlösung	100 ml
Wasser	200 ml
konz. Schwefelsäure	2 ml

a) Isolierung des Unverseifbaren

2 g Öl oder Fett werden mit 4 ml Pyrogallollösung und 1 ml Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbad 30 Minuten verseift. Die erhaltene Seifenlösung wird mit insgesamt 16 ml Wasser in einen kleinen Scheidetrichter übergeführt und 3 mal mit Äther (15 ml + 10 ml + 5 ml) ausgeschüttelt. Es ist sorgfältig zu schütteln, da leicht Emulsionen entstehen können. Die vereinigten Ätherextrakte werden 2 mal mit Wasser (15 ml + 10 ml) geschüttelt, wobei allenfalls im Äther gelöstes Pyrogallol in die wässrige Phase geht. Der mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknete Ätherauszug wird unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampft. Der erhaltene Trockenrückstand kann, je nach Vitamin A- und Carotingehalt, farblos bis stark gelb gefärbt sein.

b) Chromatographische Reinigung

Zur chromatographischen Reinigung verwenden wir eine kombinierte Säule aus Floridin-Erde und Silicagel, die wir folgendermassen herstellen:

1,0 g Floridin-Erde wird mit 5,0 ml konz. Salzsäure und 0,2 g Zinn-II-chlorid kurz zum Sieden erhitzt und sofort in die Chromatographieröhre eingeschwemmt. Mit 10 ml abs. Äthanol wird die Säule salzsäurefrei gewaschen, worauf man 5 mal mit je 5 ml Benzol nachwäscht. Auf die so präparierte Säule von aktivierter Floridin-Erde wird 1 g Silicagel gegeben und mit Benzol befeuchtet. Die Säule ist nun zur Chromatographie bereit.

Der unter a erhaltene Trockenrückstand wird in 1 bis 2 ml Benzol gelöst und unter leichtem Saugen auf die Säule gegeben. Mit 5 Portionen zu je 5 ml Benzol wird nachgewaschen. Aus der nun von Sterinen, Vitamin A und Carotinen befreiten Benzollösung wird das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert, wobei die letzten Reste mit Kohlendioxyd oder Stickstoff vertrieben werden.

c) Papierchromatographie

Imprägnierung des Papiers

Das Chromatographiepapier Schleicher und Schüll 2043b (Whatman Nr. 54 und Whatman 1 sind ebenfalls verwendbar) wird in Streifen von 11,5 cm Breite

und 36 cm Länge geschnitten. Zur Imprägnierung werden die Streifen langsam durch eine 10 Gew. %ige Lösung von Petrol (230 bis 270° Siedeintervall) in Petroläther (Siedepunkt 30 bis 50°) durchgezogen. Nach dem Verdunsten des Petroläthers sollen die Streifen innert kürzerer Zeit verwendet werden.

Auftragen der Substanz und Chromatogramm

Das chromatographisch nach b gereinigte Unverseifbare wird in 1,5 ml 95 %igem Alkohol gelöst. Bei stark kohlenwasserstoffhaltigen Ölen scheiden sich gelegentlich in der Kälte Kohlenwasserstoffe aus, von denen vorteilhaft durch ein Wattebüschchen abfiltriert wird. Von der klaren, alkoholischen Lösung werden nun Mengen von 0,005 ml oder $2 \times 0,005$ ml entsprechend 6,7 bzw. 13,4 mg Öl auf der Startlinie aufgetragen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels werden die Streifen in die Tröge gehängt und nach dem aufsteigenden Verfahren chromatographiert. Laufzeit ca. 5 bis 6 Stunden, Laufstrecke 14 bis 16 cm.

Sichtbarmachen der Flecken

Die Streifen werden aus der Kammer genommen und nachdem man die Lösungsmittel-Front markiert hat, im Trockenschrank bei 105/110° während 15 Minuten getrocknet. Nach dem Trocknen kommen die Streifen in ein leicht angesäuertes Entwicklerbad aus 100 ml 0,2 % Ferrisulfatlösung und 100 ml 0,1 % Kaliumferricyanid und 200 ml Wasser.

Nach kurzer Zeit entstehen schön hellblaue Flecken, wobei zuerst die α -, dann β - oder γ - und zuletzt die δ -Flecken erscheinen.

Durch kurzes, mehrmaliges Durchziehen durch fließendes Wasser wird der überschüssige Entwickler ausgewaschen. Zu langes Wässern muss vermieden werden, weil sonst die blauen Flecken von Turnbüllsblau zum grössten Teil weggespült werden. Die Streifen werden nun noch zum Härten in ein Bad von ca. 85 % Alkohol gegeben, wobei die zuerst hellblauen Flecken etwas nachdunkeln. Nach dem Herausnehmen und Trocknen an der Luft sind die Flecken unbeschränkt haltbar.

Anmerkung

Wir danken Herrn Professor Dr. Pl. A. Plattner und Herrn Dr. Bussinger von der Firma Hoffmann-La Roche AG, Basel, für die freundliche Überlassung von reinem γ - und δ -Tocopherol, sowie für ihre wertvollen Hinweise auf neuere Literatur und die Vermittlung von Photokopien schwer zugänglicher Publikationen.

Den Fett- und Ölwerken Astra AG, Steffisburg, sowie der Ölmühle Florin, MuttENZ, sind wir für die Überlassung verschiedener Ölproben zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

1. Eine papierchromatographische Methode zum Nachweis von Sojaöl in Speiseölmischungen, basierend auf der Trennung der Tocopherole wurde ausgearbeitet. δ -Tocopherol kommt nur in Sojaöl (und in Senfsamenöl), sonst in keinem als Speiseöl verwendeten Pflanzenöl vor.
2. Die von Brown, sowie Eggitt und Ward beschriebene Methode zur papierchromatographischen Trennung der Tocopherole wurde nachgearbeitet und verbessert. Mit einem modifizierten System werden die Rf-Werte gut reproduzierbar. Anstelle von Vaseline oder Paraffinöl wird zum Imprägnieren der Streifen eine Fraktion aus käuflichem Petroleum verwendet. Als mobile Phase dient ein Gemisch aus Äthanol, n-Butanol, Wasser, Essigsäure und einer Petroleumfraktion.
3. Zum Sichtbarmachen der Flecken benützten wir eine Lösung von Ferrisulfat und Kaliumferricyanid. Die Tocopherole reduzieren das dreiwertige Eisen, wobei blaue, unbeschränkt haltbare Flecken von Turnbillsblau entstehen.
4. Nach der im Detail beschriebenen Methode können 10 % Sojaöl in beliebigen Speiseölmischungen mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Résumé

1. Une méthode pour constater la présence d'huile de soja dans un mélange d'huile, basant sur la séparation des tocophérols par chromatographie sur papier a été élaborée. Le δ -tocophérol ne se trouve que dans l'huile de soja (et dans l'huile des graines de moutarde) mais dans aucune autre huile comestible.
2. La méthode de Brown, et celle d'Eggitt et Ward pour la séparation des tocophérols ont été perfectionnées. Pour imprégner le papier nous avons remplacé la vaseline ou l'huile de paraffine par une fraction de pétrole. La phase mobile est composée d'un mélange d'éthanol de n-butanol, d'eau, d'acide acétique et d'une fraction de pétrole.
3. Pour rendre les tâches visible nous avons utilisé une solution de sulfate de fer (III) et de potassium-ferricyanid. Le fer trivalent est réduit par les tocophérols et on obtient des tâches bleues de Turnbull d'une durabilité illimitée.
4. Cette méthode permet de constater une présence de 10 % d'huile de soja dans un mélange d'huile comestible.

Summary

The method by Brown, Eggitt and Ward for the detection of tocopherols by paper-chromatography has been modified. Instead of coating papers with vaseline or paraffine-oil, strips of it were treated with a faction of petroleum.

Tocopherol spots have been advantageously ascertained by means of Turnbills-Blue reaction.

Attempts have been made to extend the method as to the analysis of Soja-bean oil in mixtures of edible oils.

10 % of Soja-bean oil can be ascertained by means of this method.

Literatur

- ¹⁾ H. Jesser und E. Thomae, Z. f. angew. Chem. **49**, (1936) 846.
- ²⁾ F. Brown, Biochem. J. **51** (1952) 237.
- ³⁾ J. Green, S. Marcinkiewicz, R. P. Watt, J. Sci Food Agric. **6**, 274 (1955).
- ⁴⁾ M. Kofler, Helv. Chim. Acta **28**, (1945) 26; **30** (1947) 1053.
- ⁵⁾ A. Emmerie und Chr. Engel; Z. f. Vitaminforschung **13**, (1943) 259.
- ⁶⁾ J. Tosic und T. Moore, Biochem. J. **39**, (1945) 498.
- ⁷⁾ S. Nobile und H. Moor, Mitt. **44** (1953) 396.
- ⁸⁾ W. E. Parker und Mc. Farlane W. D., Canadian J. of Res. Sect. B. **18** (1940) 405.
- ⁹⁾ R. J. Williams und H. M. Kirby, Science **107** (1948) 481.
- ¹⁰⁾ R. Condsen, A. H. Gordon und A. J. R. Martin, Biochem. J. **38** (1944) 224.
- ¹¹⁾ F. P. W. Winteringham, A. Harrison und G. R. Bridges, Nature **166** (1950) 999.
- ¹²⁾ Block, Durrum und Zweig, Manuel of Paper Chromatography. Academic Press Publishers New York 1955, Seite 294.
- ¹³⁾ P. W. R. Eggitt und W. L. D. Ward, J. Sci. Food Agric. **4** (1953) 176.
- ¹⁴⁾ J. Guerillot, A. Guerillot und L. Delmas, Compt. rend **235** (1952) 1295.
- ¹⁵⁾ J. A. Brown, Anal. chem. **25** (1953) 774.
- ¹⁶⁾ H. Hadorn und K. W. Bieffer, Mitt. im Druck.
- ¹⁷⁾ H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch, Fette und Seifen **56**, (1954) 154.
H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch, Fette und Seifen **57**, (1955) 473.
- ¹⁸⁾ L. Weisler, C. D. Robeson und J. G. Baxter, Anal Chem. **19**, (1947) 906.
- ¹⁹⁾ J. Green, S. Marcinkiewicz, Nature [London] **176** (1956) 86.

Diskussion

Frage Dr. Zeller: Ist der papierchromatographische Nachweis des Sesamols in Sesamöl gesichert?

Antwort: Es handelt sich nur um eine Vermutung.

Aus Zeitmangel wurden die folgenden zwei Kurzvorträge nur mit Titel genannt:

H. Kilchher, Geigy-Werke Schweizerhalle AG:

Genauigkeit und Richtigkeit von Schmelzpunkt- und Erstarrungspunktbestimmungen

Einleitend sei bemerkt, dass es sich hier um organische Substanzen handelt.

Unter der Spalte Schmelzpunkt finden wir in den Taschenbüchern und Tabellen die Mehrzahl der Substanzen auf 1° genau vermerkt. Viele Körper sind auf $0,1^{\circ}$ und einige wenige auf $0,01^{\circ}$ angegeben. Die letzte Kommastelle soll unsicher, die vorletzte sicher, d.h. richtig sein. Die meisten dieser Daten geben leider nur den ungefähren Schmelz- oder Erstarrungspunkt an. Dies befriedigt nicht. Für die heutigen Ansprüche benötigen wir im Bereiche von -30°C bis $+200^{\circ}\text{C}$ auf ein Zehntel Grad genaue Angaben. Immer häufiger will man mit Schmelz- oder Erstarrungspunkten eigentlich nicht nur eine Zahl, sondern möglichst auch den Reinheitsgrad der Substanz ermitteln. Welches ist für irgend eine Substanz von 100,0 % Reinheit der zugehörige Schmelzpunkt (F), Erstarrungspunkt (E) oder Mikroschmelzpunkt (MF)? Diese Frage ist nicht immer ohne weiteres zu beantworten. Welchen Angaben kann man Vertrauen schenken? Am besten reinigt man möglichst hochprozentige Waren selbst, sei es durch Destillation und Rektifikation oder durch mehrmaliges Umkristallisieren bis zum konstanten Schmelzpunkt.

Um endlich auf den Kernpunkt dieser Ausführungen, die Genauigkeit und Richtigkeit zu sprechen zu kommen, soll zum bessern Verständnis ein typischer Einzelfall herausgegriffen werden. Es betrifft dies die *Dichloressigsäure*.

Der Schmelzpunkt wird einmal mit 5 bis 6° (Handbook of Chemistry and Physics 35. Ausgabe 1953/54), das andere Mal mit $10,8^{\circ}$ (Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Auflage 1949) angegeben. Nach mühsamen Trocknungen und Umkristallisationen gelangten wir zum E. $13,6^{\circ}\text{C}$. Das für die Reinigung verwendete Muster zeigte einen E. von $7,3^{\circ}\text{C}$ und einen Wassergehalt von 1,50 % Wasser. Diese 1,5 % Wasser gaben uns eine Depression von $6,0^{\circ}$. Addieren wir diese $6,0^{\circ}$ zum ursprünglich gefundenen E. $7,3^{\circ}$, erhalten wir einen sogenannten korrigierten E. von $13,3^{\circ}$. Papierchromatographisch stellten wir im Ausgangsmuster ca. 0,5 % Monochloressigsäure und keine Trichloressigsäure fest. Diese ca. 0,5 % Monochloressigsäure geben Aufschluss über die Restdepression von $0,3^{\circ}$. 1 % Monochloressigsäure entspricht einer Depression von $0,7^{\circ}$.

Würden wir diese Erstarrungspunkte in einem Reagensglas oder in einem offenen Becherglas ausführen, wären die Resultate vielleicht genau, aber nie richtig. Um zu richtigen Werten zu gelangen, müssen wir die Bestimmungen im

abgeschlossenen System, das ist in einem 100 ml Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem geeichtem Thermometer vornehmen. Die erwähnte Methodik bei der Dichloressigsäure findet ihre Anwendung auch bei Phenol und Phenolderivaten. Siehe nachfolgende Tabelle:

Substanz	E. °C	E.-Depression °C pro 1 % H ₂ O	Gültig bis
Phenol	40,8	3,85	2,7 % Wasser
o-Kresol	30,9	3,05	2,0 % Wasser
m-Kresol	12,5	4,10	2,0 % Wasser
p-Kresol	34,6	4,00	3,0 % Wasser
o-Chlorphenol	9,3	2,70	1,0 % Wasser
p-Chlorphenol	43,8	5,60	1,5 % Wasser
2,4-Dichlorphenol	42,7	3,70	1,0 % Wasser

Nach diesen Ausführungen sieht man, dass bei hygroskopischen Substanzen immer auch eine Wasserbestimmung nach Karl Fischer ausgeführt werden sollte. Erst dann gewinnt man ein zuverlässiges Bild über die Reinheit des betreffenden Körpers. Die Reinheit kann zweckmässig durch folgende Formel veranschaulicht werden:

$$\text{Reinheit in \%} = 100,0 - \% \text{ H}_2\text{O} - \frac{(\text{E. rein} - \text{E. korr. H}_2\text{O})}{\text{Depression pro 1 \% Begleitstoff}}$$

Auf dem Gebiete der Schmelzpunktbestimmungen vollziehen sich seit einiger Zeit bemerkenswerte Wandlungen. Übergang vom F zum MF. Hauptsächlich aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und Genauigkeit ist der Mikroschmelzpunkt dem Makroschmelzpunkt überlegen. Will aber der Mikroschmelzpunkt in Bezug auf Genauigkeit und Richtigkeit mit dem Erstarrungspunkt konkurrieren, so muss die «Kofler-Reichert'sche» Methodik etwas abgeändert werden.

1. Der Kühltisch muss mit einer stärkern Heizung versehen werden, so dass Schmelzpunkte bis ca. 200° C erreicht werden können.
2. Verwendung von Quecksilberthermometern mit 1/5° Teilung. Die Thermometer müssen mit Testsubstanzen von genau standardisiertem Schmelzpunkt geeicht sein, so dass Fadenkorrekturen wegfallen.
3. Statt im Durchschmelzverfahren ist im Gleichgewichtsverfahren des oder der letzten Kristalle zu arbeiten.

Die Schmelzpunktbestimmungen im Kapillarrohr treten allmählich in den Hintergrund, weil sie einen erheblich grössern Zeitaufwand als die Mikroschmelzpunktbestimmungen erfordern.

Um den Rahmen eines Kurzreferates nicht zu sprengen, sei jetzt noch kurz auf 2 Arbeiten von C. R. Witschonke hingewiesen:

Freezing points in determination of product purity,
Analytical Chemistry 24, 350-355 (1952) und

Freezing point and purity data for some organic compounds,
Analytical Chemistry 26, 562-564 (1954)

Es wäre sehr zu begrüßen, wenn dereinst als Frucht der Arbeiten der «Commission internationale des tables de constantes» untadelige Daten von Schmelzpunkten erscheinen würden.

A. Schürch, Institut für Haustiernährung ETH, Zürich:

Die Wirkung hoher Kupfergaben auf die Lebendgewichtszunahme bei Mastschweinen

1. Einleitung

1955 haben *Barber, Braude, Mitchell* und *Cassidy*¹⁾ zum erstenmal eine wachstumsfördernde Wirkung hoher Kupfergaben bei Mastschweinen festgestellt. Diese Beobachtung wurde hierauf in 8 britischen Instituten an 182 Schweinen, die in einer Mineralstoffmischung 250 p.p.m. Kupfer in Form von Kupfersulfat erhielten, nachgeprüft (*Bowler et al.*²⁾). Das Ergebnis dieses Grossversuches bestätigte die erstmals gemachte Beobachtung. In einem weiteren Versuch fanden *Barber, Braude* und *Mitchell*³⁾ folgende Zuwachszahlen:

Gruppe	Zulage zu einem gleichbleibenden Grundfutter je kg	Anzahl Tiere	Durchschnittliche tägliche Gewichtszunahme in g		
			1. Masthälfte	2. Masthälfte	Gesamte Mastdauer (15 Wochen)
1	Keine	6	536	741	632
2	25 g Mineralstoffmischung ¹⁾²⁾	6	637	717	675
3	11,76 mg Aureomycin	6	654	761	704
4	25 g Mineralstoffmischung + 11,76 mg Aureomycin ²⁾	6	630	747	685
5	1 g CuSO ₄ · 5 H ₂ O ²⁾	6	581	796	681

¹⁾ Bestehend aus Kalziumoxyd, Natriumchlorid, 4% Kupfersulfat, Eisensulfat, Mangansulfat, Kobaltsulfat und Kaliumjodid.

²⁾ Kupfergehalt der Ration: 250 mg je kg.

Sowohl die Zulage von 11,76 mg Aureomycin je kg Futter (Gruppe 3) als auch diejenige von 250 p.p.m. Kupfer (Gruppen 2 und 5) führte zu einer verbesserten Lebendgewichtszunahme. Die Kombination beider Zulagen wirkte kaum besser als das separat zugesetzte Aureomycin bzw. Kupfer. Die Futtermittelverwertung zeigt

nur in Gruppe 5, deren Ration lediglich Kupfer zugesetzt worden war, eine signifikante Verbesserung; bei den übrigen Gruppen erwies sich die erhöhte Lebendgewichtszunahme als eine alleinige Folge eines vermehrten Futterverzehr. Die Qualität des Schlachtproduktes liess keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Gruppen feststellen.

Auf Grund des nachfolgend zu beschreibenden Schweinemastversuches sollte geprüft werden, ob der von andern Autoren festgestellte, auf den ersten Blick überraschende Effekt des in verhältnismässig grossen Dosen als Futterzusatz an Mastschweine verabreichten Kupfersulfates auch unter Haltungs- und Fütterungsbedingungen zur Geltung komme, wie sie in der Schweiz anzutreffen sind.

2. Anlage und Verlauf des Versuches

Zwei Würfe von veredelten Landschweinen wurden in der Weise auf zwei Gruppen zu je 8 Tieren verteilt, dass jede Gruppe gleichviel Tiere aus jedem Wurf sowie gleichviel Tiere weiblichen und männlichen Geschlechts umfasste.

Beide Gruppen erhielten als Grundfutter zweimal täglich (sonntags einmal) einen dicken Brei, der aus Getreide sowie aus Buttereier- und Schlachthofabfällen bestand. Die Anpassung dieses Futters an den sich verändernden Bedarf der Tiere erfolgte in der Weise, dass die ganze Mastzeit fütterungstechnisch in 3 Abschnitte unterteilt wurde und dass dementsprechend der mengenmässige Anteil der drei Grundfutterbestandteile am Gesamtfutter variiert wurde. Auf Grund dieses Vorgehens gestaltete sich der Gehalt des Grundfutters an verdaulichem Roheiweiss und sein Stärkewert, bezogen auf lufttrockene Substanz, wie folgt:

Lebendgewicht der Tiere	Gehalt des Grundfutters, lufttrocken ¹⁾	
	an verdaulichem Roheiweiss %	an Stärkeeinheiten %
bis 45 kg	16,0	68,9
45 bis 70 kg	13,6	72,1
über 70 kg	11,7	70,9

¹⁾ Nach Angaben der Literatur berechnet.

Bezogen auf die lufttrockene Substanz, wurden dem Grundfutter der Kontrollgruppe 10 p.p.m. Aureomycin und dem Grundfutter der Versuchsgruppe 10 p.p.m. Aureomycin + 229,24 p.p.m. Kupfer in Form von Kupfersulfat ($0,9 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ je kg) zugesetzt.

Mit Ausnahme einer grippeartigen Störung, die zwischen der 6. und 8. Versuchswoche ausser bei der Versuchsgruppe im gesamten Schweinebestand des Betriebes auftrat, verlief der Versuch störungsfrei. Auffallend war, dass der Kot der Versuchstiere eine verhältnismässig dunkle Farbe aufwies.

3. Ergebnisse

Tabelle 1 gibt die durchschnittlichen Lebendgewichte zu Beginn, in der Hälfte (nach der 12. Woche) und am Ende des Versuches (nach der 24. Woche) an. Aus diesen Daten wurden die ebenfalls in Tabelle 1 enthaltenen *durchschnittlichen Tageszunahmen* für eine erste und zweite je 12 Wochen umfassende Periode sowie für die ganze Mastdauer berechnet.

Tabelle 1
Durchschnittsgewichte und Zuwachs

	Kontrollgruppe	Versuchsgruppe
Anzahl der Tiere	8	8
Durchschnittsgewicht, kg		
zu Beginn	17,6	17,6
nach der 12. Versuchswoche	49,3	57,4
nach der 24. Versuchswoche	98,6	109,3
Durchschnittlicher, täglicher Zuwachs, g		
1. Periode (bis 12. Versuchswoche)	323	406
2. Periode (12.-24. Versuchswoche)	503	530
Ganze Mast *)	413	468

*) Differenz gesichert bei P 0,05.

Zunächst fällt auf, dass der tägliche Lebendgewichtszuwachs durchwegs verhältnismässig bescheiden ausfiel, was darauf zurückzuführen ist, dass die zugekauften Tiere wahrscheinlich eine erblich bedingte geringe Mastfähigkeit aufwiesen und dass das beschriebene Grundfutter eher einer extensiven als einer intensiven Fütterung entsprach. Aus den Daten der Tabelle 1 ergibt sich des weitern, dass sowohl die Kontrollgruppe als auch die Versuchsgruppe in der zweiten Mastperiode eine bessere Zunahme aufwiesen als in der ersten Periode. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass sich die Tiere in der zweiten Periode in einem Entwicklungsstadium befanden, das den Zuwachs des Schweines ganz allgemein begünstigt.

Im Zusammenhang mit dem hier zur Diskussion stehenden Problem verdient besondere Beachtung, dass die Tiere der Versuchsgruppe vor allem in der ersten Mastperiode ihr Lebendgewicht rascher erhöhten als diejenigen der Kontrollgruppe. Die in der zweiten Periode gegenüber der Kontrollgruppe nur wenig verbesserten Zuwachszahlen der Versuchsgruppe können kaum dem Kupfersulfat zugeschrieben werden; sie sind eher auf das höhere Gewicht der Versuchstiere und auf den damit verbundenen erhöhten Futterverzehr zurückzuführen.

Der Gedanke liegt nahe, dass der verbesserte Zuwachs der Versuchstiere durch das ihrem Futter zugesetzte Kupfer bedingt wurde, wobei sich die Frage stellt, in welcher Weise ein die Gewichtszunahme begünstigender Effekt dieses Zusatzes zustande kam. Einen Hinweis für die Beantwortung dieser Frage gibt Figur 1. Verfolgt man den in dieser Figur eingezeichneten Verlauf der Lebend-

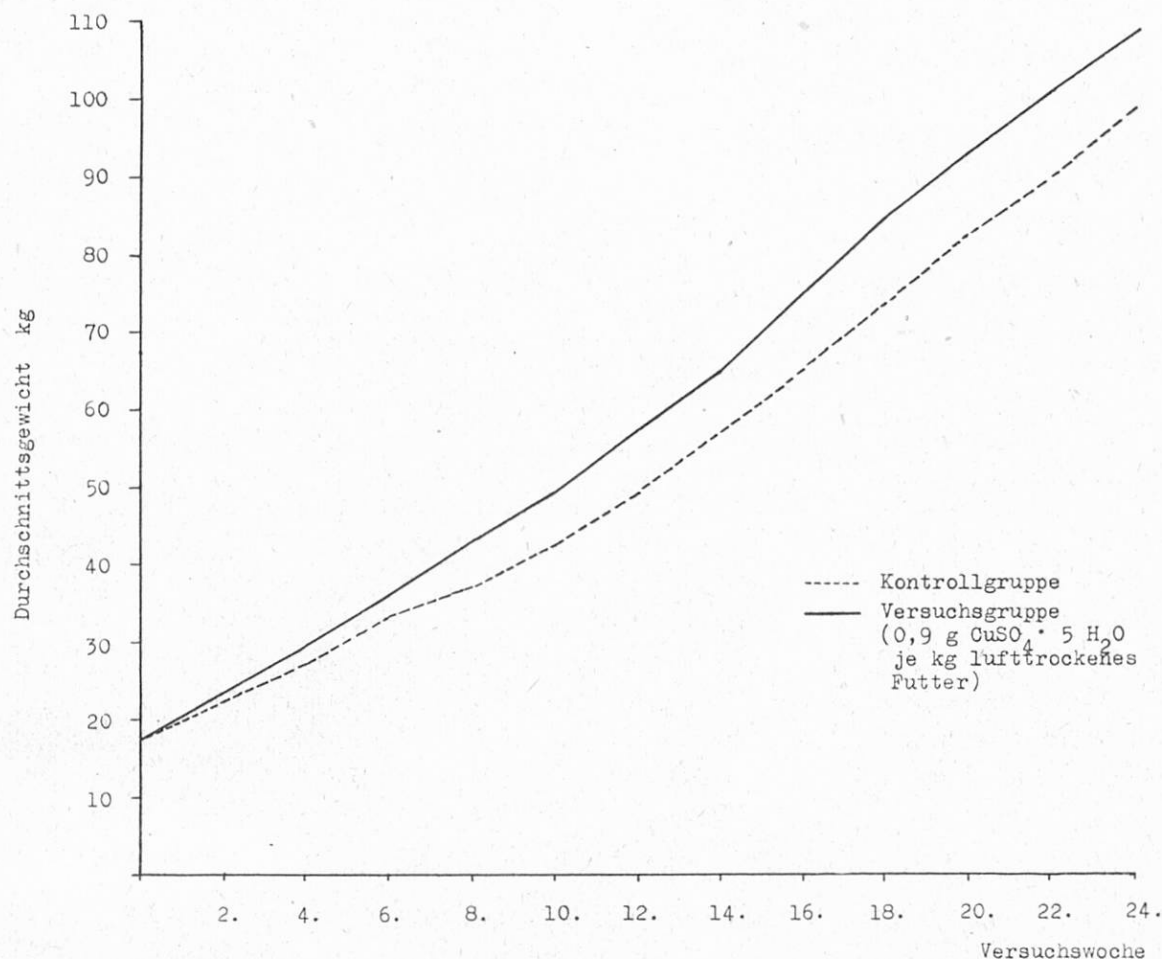


Fig. 1
Verlauf der Lebendgewichtsveränderung

gewichtsveränderung, so erkennt man, dass der Vorsprung der Versuchsgruppe gegenüber der Kontrollgruppe offenbar in erster Linie dadurch zustande kam, dass letztere von der 6. bis 8. Versuchswoche eine deutliche Zuwachsverzögerung erlitt. Wie schon erwähnt, trat während dieser Zeit im ganzen Bestand des Versuchsbetriebes eine grippeartige Störung auf, von der auch alle Tiere der Kontrollgruppe erfasst wurden. Einzig die Tiere der Versuchsgruppe blieben durchwegs gesund. Hieraus ziehen wir den Schluss, dass die günstige Wirkung des zugesetzten Kupfers in erster Linie dadurch zustande kam, dass es die Tiere der Versuchsgruppe vor der im übrigen Bestand festgestellten Infektion bewahrte, wobei es fraglich ist, ob die infektionsverhindernde Eigenschaft des Kupfers auch in anderer Bindung als in Form von Kupfersulfat zur Geltung gekommen

wäre. Dafür, dass die zu einer Verbesserung der Gewichtszunahme führende Wirkung des Kupfersulfates noch durch andere Effekte als durch den genannten Infektionsschutz, z.B. durch eine direkte Beeinflussung des Stoffwechsels der Tiere bedingt wurde, gibt unser Versuch keine Anhaltspunkte.

Tabelle 2 enthält Angaben über die *Futtermittelverwertung*, ausgedrückt in verfügbaren Stärkeeinheiten je kg Lebendgewichtszuwachs. Der ihrer Berechnung zugrunde liegende Futterverzehr konnte für jede der beiden Gruppen nur gesamthaft, d.h. nicht für jedes Tier getrennt bestimmt werden, was zur Folge hatte, dass eine statistische Überprüfung der in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnisse nicht möglich war.

Tabelle 2
Futtermittelverzehr und Futtermittelverwertung

	Kontrollgruppe	Versuchsgruppe
Durchschnittlicher Verzehr an Stärkeeinheiten je Tier		
1. Mastabschnitt (bis 12. Versuchswoche)	83,7	92,2
2. Mastabschnitt (12.-24. Versuchswoche)	170,3	160,1
Ganze Mast	254,0	252,3
Verzehr an Stärkeeinheiten je kg Zuwachs		
1. Mastabschnitt (bis 12. Versuchswoche)	2,67	2,32
2. Mastabschnitt (12.-24. Versuchswoche)	3,45	3,08
Ganze Mast	3,14	2,75

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Barber, Braude* und *Mitchell*³⁾ lassen die Versuchstiere, die Kupfersulfat erhalten hatten, eine verbesserte Futtermittelverwertung erkennen (geringerer Verzehr an Stärkeeinheiten je kg Zuwachs).

Beim Vergleich unseres Versuches mit der eben angeführten Untersuchung von *Barber* et al. sei noch auf die bemerkenswerte Tatsache hingewiesen, dass wir die den Gewichtszuwachs und die Futtermittelverwertung begünstigende Wirkung des Kupfersulfates bei einer Fütterung beobachteten, bei der sowohl die Kontroll- als auch die Versuchsgruppe eine *Antibiotikazulage* erhielt, während in den Versuchen der zuvor zitierten Autoren die Wirkung des Kupfersulfates nur dann auftrat, wenn in der Ration kein Antibiotikum enthalten war.

Die Beurteilung des *Schlachtproduktes*, die sich vor allem auf die Fleischfarbe bezog, liess keine Unterschiede zwischen den beiden Gruppen erkennen.

Zusammenfassung

In einem Schweinemastversuch mit einer Kontroll- und einer Versuchsgruppe zu je 8 Tieren ergab eine Zulage von 230 p.p.m. Kupfer (auf lufttrockene Substanz bezogen) in Form von Kupfersulfat zu einem antibiotikahaltigen Grundfutter, bestehend aus Getreide sowie aus Buttereis- und Schlachthofabfällen eine deutliche Verbesserung der Lebendgewichtszunahme und der Futtermittelverwertung. Die positive Wirkung der Zulage trat am auffallendsten in der 6. bis 8. Mastwoche in Erscheinung, in welcher Zeit alle Tiere der Kontrollgruppe eine grippeähnliche Störung erlitten, während die Tiere der Versuchsgruppe gesund blieben. Für die beobachtete Verbesserung der Gewichtszunahme und der Futtermittelverwertung dürften daher in erster Linie infektionsverhütende Eigenschaften des zugelegten Kupfersulfates als solches verantwortlich gewesen sein.

Für die zuverlässige Durchführung der Versuche in seinem Betriebe möchte ich Herrn *E. Odermatt*, Schweinemästerei, Adligenswil LU, bestens danken.

Literatur

- ¹⁾ *R. S. Barber, R. Braude, K. G. Mitchell und J. Cassidy:* High copper mineral mixture for fattening pigs. Chem. and Indust. No. 21, 601, 1955.
- ²⁾ *R. J. Bowler, R. Braude, R. C. Campbell, J. N. Craddock-Turnbull, H. F. Fieldsend, E. K. Griffiths, I. A. M. Lucas, K. G. Mitchell, N. J. D. Nickalls und J. H. Taylor:* High-copper mineral mixture for fattening pigs. Brit. J. Nutrition **9**, 358-362, 1955.
- ³⁾ *R. S. Barber, R. Braude und K. G. Mitchell:* Antibiotic and copper supplements for fattening pigs. Brit. J. Nutrition **9**, 378-381, 1955.

Dank der Disziplin der Redner musste das Licht der Guillotine nur selten eingeschaltet werden, und der wissenschaftliche Teil der Tagung konnte gegen 12.00 Uhr abgeschlossen werden.

Nach dem Mittagessen im neuen Saal des Hotels Bahnhof-Terminus wurden bei prächtigem Sonnenschein die Ruinen und das Museum von Augusta Raurica unter Führung von Herrn *K. Hürbin* besichtigt.

Die diesjährige Jahresversammlung in Rheinfelden darf wiederum als grosser Erfolg gewertet werden, wofür wir unserem Kollegen Dr. *Mosca* grossen Dank schulden.

Der Sekretär: *A. Schürch*

