

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

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 48 (1957)

**Heft:** 6

**Rubrik:** Bericht über die 69. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 13. und 14. September 1957 in Luzern = Compte-rendu de la 69e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 13 et 14 septembre 1957 à Lucerne

### **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:** 22.01.2026

**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. 48

1957

HEFT – FASC. 6

---

### **Bericht über die 69. Jahresversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie**

am 13. und 14. September 1957 in Luzern

### **Compte-rendu de la 69<sup>e</sup> Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée**

les 13 et 14 septembre 1957 à Lucerne

### *Teilnehmer – Participants*

#### *A. Gäste — Invités*

Dr. A. Wüest

Sekretär des kant. Militär- und Polizeidepartementes,  
Vertreter des Kantons Luzern

Dr. med. W. Schwarz, Stadtarzt

Vertreter der Stadt Luzern

Prof. Dr. K. G. Bergner, Stuttgart

Prof. Dr. A. Castille, Heverle-Louvain

Prof. Dr. E. Cherbuliez, Genève

Président du Comité Suisse de la Chimie



Herr und Frau Dr. J. Eichenberger, Zürich

Prof. Dr. W. Feitknecht, Bern

Vertreter der Schweiz. Chemischen Gesellschaft

Dr. E. Horber, Zürich-Oerlikon

M. H. Krombach, Luxembourg

Signorina Dr. M. Marzadro, Roma

Dr. Ch. Perriard, Sion

Präsident der Gesellschaft schweiz. Lebensmittelinpektoren

Dr. Schwachtgen, Luxemburg

Dr. P. Steinegger, Zollikofen

M. et M<sup>me</sup> M. Souverain, Paris

M. et M<sup>me</sup> J. Vollaire-Salva, Paris

Dr. H. Woidich, Wien

*B. Ehrenmitglieder — Membres d'honneur*

Prof. Dr. M. Bornand, Lausanne

Prof. Dr. E. Crasemann, Zürich

*C. 121 Einzel- und Kollektivmitglieder — 121 membres individuels et collectifs*

41 Damen haben uns mit ihrer Teilnahme beehrt.

Nach 16 Jahren Unterbruch wurde die Stadt Luzern wieder als Tagungsort gewählt. Angesichts der Aktualität toxikologischer Fragen wurde als Hauptthema der Tagung die Bedeutung der Schädlingsbekämpfungsmittel für den Gesundheitswert und die Qualität der Lebensmittel gewählt. Den Hauptreferenten zu diesem Thema, Herrn Dr. med. *F. Borbély*, Herrn Dr. *J. Eichenberger* und Herrn Dr. *E. Horber*, seien ihre Referate bestens verdankt. Unser Dank gebührt auch allen weiteren Referenten, die mit ihren Beiträgen die Tagung bereichert haben.

Insbesondere gilt unser Dank auch dem Regierungsrat des Kantons Luzern, dem Stadtrat der Stadt Luzern sowie den nachfolgend angeführten Spendern für ihre grosszügigen Gaben:

Firma Bataillard & Cie. AG, Weinimport en gros, Luzern

Firma Th. Bell & Cie. AG, Kriens

Brauereiverband Innerschweiz, Luzern

Firma Ed. Geistlich Söhne AG, Wolhusen

Schweiz. Milchgesellschaft AG, Hochdorf

AG der von Moos'schen Eisenwerke, Luzern

Papierfabrik Perlen

Firma Salvis AG, Fabrik elektr. Apparate, Emmenbrücke

Firma Scherer-Bühler AG, Weinimport, Meggen

Scherer Sohn AG, Spirituosen, Meggen  
Firma Schindler & Cie. AG, Aufzüge, Ebikon  
Société de la Viscose Suisse S.A., Emmenbrücke

### **1. Sitzung – 1<sup>ère</sup> séance**

Freitag, den 13. September 1957, im Hotel Union

14.00 Uhr eröffnet Herr Dr. *Jaag* die Sitzung mit dem geschäftlichen Teil.

### **Jahresbericht 1956/1957**

Das Protokoll der 68. Jahresversammlung wurde den Mitgliedern im Band 47, Heft 5 der «Mitteilungen» zur Kenntnis gebracht. Da keine Bemerkungen dazu eingingen, ist dieses genehmigt und wird dem Sekretär Dr. *A. Schürch* bestens verdankt.

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

- a) Einzelmitglieder: Dr. Borbély F., Küsnacht ZH  
Dr. Eschle K., Zürich  
Dr. Helhammer D., Sao Paulo  
Dr. Hübner W., Pratteln BL  
Hungerbühler K., Zürich  
Prof. Monnier D., Chêne-Bougerie GE  
Pedrioli D., Basel  
Dr. Schnorf P., Uetikon am See ZH  
Dr. Sträuli L., Wädenswil  
Dr. Suter H., Reinach BL  
Dr. Zimmermann G., Haifa
- b) Kollektivmitglied: Vereinigung Schweizerischer Futtermittelfabrikanten,  
Coppet

Die neuen Mitglieder werden herzlich willkommen geheissen.

Seit der letzten Jahresversammlung sind uns 3 Mitglieder durch den Tod entrissen worden.

## Nekrologe

Dr. Benedikt Zurbriggen

(1874—1956)

Am 31. Dezember 1956 verschied im Alter von 83 Jahren unser langjähriges Mitglied, Herr Dr. *Benedikt Zurbriggen*, alt Kantonschemiker, in Sitten. Seit 1908, also während beinahe fünfzig Jahren, hielt er unserer Gesellschaft die Treue. Nach Abschluss seiner Studien trat Dr. *Zurbriggen* seine erste Stelle in Freiburg an, und zwar in der dortigen «Fabrique des engrais chimiques». Nach 2½ Jahren zog es ihn aber wieder in seine Walliser Heimat zurück, wo er zuerst 4 Jahre in der Lonza in Gampel tätig war. Im Rahmen der eidg. Lebensmittelgesetzgebung wurde alsdann ein Kantonslaboratorium und die Stelle eines Kantonschemikers geschaffen, welche dem hochqualifizierten Dr. *B. Zurbriggen* anvertraut wurde. Ihm oblag die Aufgabe, für den Auf- und Ausbau des Laboratoriums zu sorgen, der er sich mit grosser Sachkenntnis widmete. Gleichzeitig übernahm er auch im Kollegium von Sitten und an der Landwirtschaftlichen Schule von Châteauneuf den Unterricht in Chemie und verwandten naturwissenschaftlichen Fächern. Als Kantonschemiker oblag ihm vor allem die Kontrolle von Milch und Wein. Die Walliser Wirte verdanken seinen unablässigen Vorstössen die Einführung des Fähigkeitsausweises, eine Massnahme, die sich in der Folge bestens bewährt hat. Im Jahre 1941 erreichte er die Altersgrenze, und der Staatsrat zollte ihm in einem ehrenden Schreiben den Dank und die Anerkennung des Landes. Seither lebte Dr. *Zurbriggen* still und zurückgezogen im Kreise seiner Familie.

Dr. Friedrich Julius Kauffungen

(1892—1957)

Am 11. März 1957 verschied in seinem 65. Lebensjahr in Solothurn Dr. *Friedrich Julius Kauffungen*, Mitglied unserer Gesellschaft seit 1933. Nach seinen Studien an der ETH in Zürich war der Verstorbene während mehrerer Jahre an der Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt in St. Gallen tätig, widmete sich dann während 8 Jahren dem Lehrerberuf, um anschliessend wieder in das industrielle Gebiet zurückzukehren, indem er in der Essig- und Senffabrik Adam in Solothurn die Betriebsleitung übernahm. Im Jahre 1939 machte er sich selbständig und gründete ein eigenes Industrielaboratorium, das er bis zu seinem Tode betrieb. In den Zeitraum seiner umfangreichen Tätigkeit in Solothurn fallen zahlreiche Vorträge in der Naturforschenden Gesellschaft und in der Volkshochschule; daneben unterrichtete er 12 Jahre lang Chemie an der Gewerbeschule. Persönlich hat ihm das Schicksal den Weg nicht leicht gemacht. Eine rein kaufmännische Natur, mit seiner Begabung beschenkt, hätte zweifellos andere Wege eingeschlagen; er aber begnügte sich bescheiden mit der Pflege seiner inneren Welt und seiner Familie.



Dr. Ernst Philippe  
(1876—1957)

Als dritter treuer Kollege wurde uns am 2. April 1957 Dr. *Ernst Philippe*, alt Kantonschemiker in Frauenfeld, durch den Tod entrissen. Er starb in seinem 82. Lebensjahr. Unserer Gesellschaft trat er bei im Jahre 1901. Nach Universitätsstudien in Heidelberg und Freiburg im Breisgau trat er 1901 als erster Assistent ins kantonale Laboratorium in Frauenfeld ein; 8 Jahre später, ebenfalls als erster Assistent, ans neu gegründete Eidg. Gesundheitsamt in Bern, wo er bis 1917 verblieb. Von 1917 bis 1922 betätigte er sich in der Privatwirtschaft, nämlich in der «Atom AG» in Zürich, die sich mit der Auswertung der Krause-Patente befasste, im besonderen zur Herstellung von Milchpulver. 1922 übersiedelte er nach Schleswig-Holstein, um die Direktion der «Milchwerke Angeln» in Kappeln zu übernehmen. Eine zweimonatige Studienreise führte ihn nach den USA zur Teilnahme an Kongressen, die sich vor allem mit den Problemen der Milchwirtschaft befassten. Im Jahre 1927 kam Dr. *Philippe* nach Frauenfeld, um die Stelle des Kantonschemikers zu übernehmen, die er während 25 Jahren innehatte und die vor allem auch während des Krieges grosse Ansprüche an ihn stellte, da er die Organisation der gesamten Kriegswirtschaft des Kantons Thurgau zu bewältigen hatte. Als äusseres Zeichen seiner grossen Verdienste wurde ihm im Jahre 1947 der Werder-Preis verliehen. 1956 übersiedelte Dr. *Philippe* mit seiner Gattin nach London zu seiner dort verheirateten Tochter. Dieser Aufenthalt sollte jedoch nicht von langer Dauer sein; schon am 2. April 1957 verschied er an den Folgen eines Schlaganfalles.

Die Anwesenden ehren das Andenken der Verstorbenen durch Erheben von ihren Sitzen.

Der Mitgliederbestand stellt sich damit auf:

	1957	1956
Ehrenmitglieder	10	8
Einzelmitglieder	260	258
Kollektivmitglieder	112	112
Total	382	378

Der Vorstand erledigte die laufenden Geschäfte des Jahres in 5 Sitzungen. Der Präsident dankt den Vorstandsmitgliedern für ihre Mitarbeit.

Unsere Gesellschaft wurde zu einer Reihe offizieller Anlässe eingeladen und war an den folgenden vertreten:

Sommer- und Winterversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft  
in Basel bzw. in Bern (*Jaag*)

Generalversammlung der Schweiz. Gesellschaft für chemische Industrie  
in Zürich (*Jaag*)

Schweiz. Gesellschaft für Präventiv-Medizin in Basel (*Högl*)

16. Internationaler Kongress für reine und angewandte Chemie  
in Paris (*Högl*)

75. Jubiläumsversammlung der Schweiz. Gesellschaft für chemische Industrie  
auf dem Bürgenstock (*Jaag*).

Schliesslich bringt der Präsident seine Freude zum Ausdruck, dass im April 1957 das Büchlein «Seifen und Waschmittel» in französischer Sprache herausgebracht werden konnte unter dem Titel «Savons et Détergents». Die Uebersetzung und Herausgabe des Büchleins geschah in der Rekordzeit von nur ca. 3 Monaten. Hierfür dankt der Präsident allen Mitarbeitern recht herzlich.

### **Kassabericht und Bericht der Rechnungsrevisoren**

Im Jahre 1956 betrugen die Einnahmen Fr.7605.55, die Ausgaben Fr.5155.20, so dass die Rechnung mit einem Einnahmenüberschuss von Fr.2450.35 abschliesst. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Rechnung der EDMZ für die Zeitschriftenabonnemente 1956 im Betrage von ca. Fr. 2500.— am Ende des Rechnungsjahres noch ausstehend war. Das Gesellschaftsvermögen betrug am 31. Dezember 1956 Fr. 19981.32.

Nach Anhören des Berichtes der Revisoren Dr. *H. Hadorn* und Dr. *R. 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: Prof. Dr. *E. Cherbuliez*

Durant l'année en question, la composition du Comité Suisse de la Chimie n'a pas subi de modification.

*Relations avec l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée.* En dehors des affaires courantes (réponses à donner à des enquêtes concernant l'utilité de certaines publications financées par l'Union; approbation de nominations de personnalités suisses comme membres de sections ou de commissions de l'Union), le Comité a dû s'occuper de deux manifestations internationales placées sous l'égide de l'Union; la XIX<sup>e</sup> Conférence de l'Union et le XVI<sup>e</sup> Congrès International de Chimie, manifestations qui ont eu lieu à Paris du 18 au 24 juillet 1957.

*XIX<sup>e</sup> Conférence de l'Union.* Aucune décision d'une importance particulière n'a été prise. En dehors de quelques petites modifications des statuts visant à donner plus d'élasticité à la direction des affaires de l'union, signalons l'admission de deux nouveaux membres: l'Irlande et le Luxembourg. D'autre part, la candidature d'Israël, déjà proposée à la dernière conférence, a été ratifiée définitivement. La Suisse est toujours à l'honneur dans l'Union; signalons à ce sujet que le Professeur *W. Kuhn* de Bâle est devenu Président de la section de chimie physique.

*XVI<sup>e</sup> Congrès International de Chimie.* Ce Congrès consacré à la chimie minérale, la chimie physique et la chimie organique s'est déroulé avec une participation considérable de la Suisse. Une des conférences générales avait été confiée au Professeur *Prelog* (EPF). Quant aux communications présentées par des auteurs suisses ou travaillant en Suisse, leur nombre s'est élevé à 22. Le Comité Suisse de la Chimie a fonctionné pour ces communications comme organisme centralisateur et de contrôle.

*Centenaire de la Société chimique de France.* La Suisse avait été invitée à participer aux cérémonies de célébration de ce centenaire par une délégation importante dont les membres ont été choisis par l'intermédiaire du Comité. A la séance solennelle de remise d'adresses, le Président du Comité Suisse de la Chimie a présenté une adresse de félicitation au nom des trois sociétés constituant le Comité.

*Affaires internes.* Parmi les affaires généralement de routine dont s'est occupé le Comité, signalons que le problème du développement de la recherche et des applications dans le domaine de la chimie nucléaire a retenu l'attention du Comité. Son président s'est mis notamment en relation avec le Professeur *W. Kuhn* qui préside un groupement inofficiel réunissant des représentants de toutes les facultés intéressées aux côtés chimique et biologique de la chimie nucléaire. Ce groupement a été constitué en février à l'occasion d'une réunion des chimistes intéressés, qui avaient été organisée lors de l'Assemblée générale de printemps de la Société Suisse de Chimie.

#### Commission Suisse du Lait

Rapporteur: Dr. *P. Balavoine*

La Commission Suisse du Lait a élaboré des directives en vue d'améliorer la qualité du fromage, lesquelles ont été communiquées aux Autorités fédérales compétentes et aux organisations laitières intéressées. L'étape suivante consistera à établir un plan de financement pour cette réalisation.

Des directives concernant la construction des étables ont été mises au point en tenant compte des possibilités en montagne.

Une feuille volante relative à l'avortement épizootique de Bang est prête à être publiée.



Des modifications de l'ODA ont été étudiées de concert avec le Service fédéral de l'hygiène publique, touchant les boissons lactées d'une part, le commerce du beurre et de la margarine d'autre part.

Cet automne, la Fédération internationale laitière tiendra son assemblée générale à Interlaken sous la présidence du Professeur *P. Kästli*, notre président de la Commission Suisse du Lait (Comité national). Les mêmes problèmes laitiers que les nôtres y seront étudiés sur le plan international par de nombreuses commissions; des rapports seront présentés et des décisions intéressant nos sociétés laitières y seront prises. Tout sera mis en œuvre pour que les représentants des groupements étrangers de l'industrie laitière conservent le meilleur souvenir de notre pays et de sa propre industrie laitière.

### Lebensmittelbuchkommission

Berichterstatter: Prof. Dr. *O. Högl*

Die Bearbeitung des ersten Bandes des Lebensmittelbuches ist schon weit fortgeschritten. Im Laufe des Jahres 1958 sollte dieser Band in deutscher Sprache und bald darauf in französischer Fassung erscheinen können.

Der zweite Band kann erst nach Erscheinen des ersten Bandes fertiggestellt werden.

### Schweizerische Tabakkommission

Berichterstatter: Dr. *M. Staub*

Die im letztjährigen Bericht erwähnte Ergänzung zum Tabakartikel 420 der eidg. Lebensmittelverordnung führte zu verschiedenen Einwänden von Seiten der Zigarrenfabrikanten. Die Tabakkommission trat deshalb am 12. Oktober 1956 wieder zusammen. Es wurde ein neues Kreisschreiben über homogenisierten Tabak und die Mattierung von Tabak aufgestellt. Ferner wurde beschlossen, Oxychinolin zur Tabakkonservierung wegen seiner carcinogenen Wirkung nicht zuzulassen. Man fand es auch für notwendig, mit den Zigarettenfabrikanten Fühlung über die Filterzigaretten aufzunehmen. Der Vorsitzende machte deshalb den Verband schweizerischer Zigarettenfabrikanten auf die bescheidene Adsorptionswirkung der Filter aufmerksam und schlug vor, an Stelle von «Filterzigaretten» von «Zigaretten mit Papiermundstück» zu sprechen. In der Antwort wurde darauf hingewiesen, dass bis heute sich noch keine Möglichkeit gezeigt habe, Filter zu konstruieren, die vom Raucher akzeptiert würden und mehr als 20—25 % adsorbieren. Der von der Industrie dann geforderten Aufstellung einheitlicher Prüfmethode der Filterwirkung konnte in der Zwischenzeit entsprochen werden, indem wir eine in ihrer Reproduzierbarkeit genau geprüfte Methode in den «Mitteilungen» publizieren konnten.

In einer zweiten Sitzung vom 1. Februar 1957 wurden unter Mitwirkung der Eidg. Oberzolldirektion die Richtlinien für künstliche Tabakblätter und für die

Färbung und Puderung von Tabakwaren endgültig bereinigt und im Frühjahr 1957 vom Eidg. Gesundheitsamt den Amtschemikern sowie den Tabakverbänden als offizielle Auslegung der Lebensmittelverordnung zur Kenntnis gebracht.

## Kommission für Seifen und Waschmittel

Berichterstatter: Dr. H. Sturm

Nachdem im Herbst 1955 das von der Seifenkommission redigierte und überarbeitete Büchlein «Seifen und Waschmittel» in zweiter Auflage erschienen war, glaubte man, dass damit ihre Tätigkeit bis auf weiteres erloschen sei. Das Buch hat aber eine so gute Aufnahme gefunden – von den 2000 gedruckten Exemplaren liegen beim Verlag nur noch 800–900 Stück vor –, dass aus französischen und belgischen Kreisen der Wunsch nach Erscheinen einer französischen Ausgabe zum Ausdruck kam. Der Verlag Huber in Bern liess sich zu Ende des vergangenen Jahres für ein solches Unternehmen gewinnen, und da der Unterzeichnete Wert darauf legte, die französische Ausgabe dem «2<sup>e</sup> Congrès de la Détergence» vom April 1957 in London vorlegen zu können, geschah das Wunder, dass trotz des späten Beginnes der Uebersetzung, d.h. Mitte Januar d.J., das Buch Ende März fix und fertig vorlag. Es darf aber nicht verschwiegen werden, dass dies einer Sisyphusarbeit bedurfte. Die Uebersetzung lag in den Händen der Herren Dr. *Terrier* und *Ramuz*, die Niederschrift erfolgte im Büro von Herrn Dr. *Jaag*, und die Korrektur und Koordination besorgte in ganz mustergültiger Weise Herr Dr. *Wylser*. Ich bin den genannten Herren zu tiefem Dank verpflichtet, und ich bitte die Versammlung, sich meinem Dank anzuschliessen.

Bei der Redaktion der französischen Ausgabe sind ein paar kleine Fehler, die sich in der deutschen Ausgabe eingeschlichen haben, ausgemerzt worden. Darüber hinaus ist Wert darauf gelegt worden, im Stil nicht das «français fédéral» zu benützen, sondern ein elegantes Französisch. Unser Mitarbeiter, Herr *Ramuz*, ist darin ein Meister, und ich möchte nur sagen, dass meine französischen Freunde nicht nur dem Inhalt des Buches, sondern auch der Sprache höchstes Lob gezollt haben. Auch von der französischen Ausgabe sind 2000 Exemplare gedruckt worden, wovon das Verlagshaus Masson in Paris 600 Stück auf feste Rechnung übernommen hat. In der Schweiz sind erst 15 Stück abgenommen worden, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass die Existenz der französischen Ausgabe noch nicht überall bekannt zu sein scheint. Ich möchte darauf hinweisen, dass in dem Buche nicht nur die Seifenanalyse im engeren Sinne, sondern auch ein bewährter Analysengang für die im grössten Umfange auf dem Markte befindlichen synthetischen Produkte vorhanden ist und dass auch das analytisch schwierige Gebiet der Phosphate eine sehr gewissenhafte Bearbeitung gefunden hat. Alle Herren, die mit diesen Arbeitsgebieten zu tun haben, werden deshalb bestimmt mit Vorteil sich des Buches bedienen.

Die Seifenkommission ist nun wieder in der Versenkung verschwunden, aber nicht um sich dem Schlaf des Gerechten hinzugeben, sondern die Analytik auf diesem Gebiete zu überwachen, um gegebenenfalls Verbesserungen oder neue Methoden der Gesellschaft bekanntgeben zu können.

## **Wahlen**

Der Vorsitzende teilt mit, dass unser verdientes Vorstandsmitglied Dr. *M. Staub* seinen Rücktritt erklärt hat. Er dankt ihm für seine rege und positive Mitarbeit. Als Nachfolger schlägt der Vorstand vor, wieder einen Kantonschemiker in der Person von Dr. *R. Müller*, Basel, zu wählen. Weitere Vorschläge erfolgen nicht. Damit ist Dr. *Müller* für die laufende Amtsperiode als Vorstandsmitglied gewählt.

Als Ersatz für Dr. *Müller* wird Dr. *J. Wytenbach*, Basel, als Rechnungsrevisor gewählt.

## **Festsetzung des nächstjährigen Tagungsortes**

Auf Vorschlag des Präsidenten und im Einvernehmen mit Dr. *R. Schilling* soll die nächstjährige Tagung in Schaffhausen stattfinden, wo sich die Gesellschaft schon 1903 und 1942 getroffen hat. Der Vorschlag wird mit Akklamation angenommen.

## **Verschiedenes**

Professor *Cherbuliez* regt an, dass auch in den «Mitteilungen» und im Lebensmittelbuch, gleich wie beispielsweise in Liebigs Annalen der Chemie, die Hydroxylgruppe mit «hydroxy» statt mit «oxy» bezeichnet werden solle.



1. Vortrag: Dr. med. F. Borbély, Gerichtlich-medizinisches Institut der Universität Zürich:

**Ueber die Toxikologie der in der Schweiz gebrauchten  
Schädlingsbekämpfungsmittel\*)**

Die 543 *Handelspräparate*, die in der Schweiz als Schädlingsbekämpfungsmittel mehr oder weniger frei erhältlich sind, enthalten etwa 70 verschiedene *Wirkstoffe*, die in gewissen Konzentrationen fähig sind, nicht nur die sogenannten Schädlinge wie Viren, Bakterien, Pilze, Insekten, Würmer, Unkraut, Mäuse und Ratten zu vernichten, sondern auch die menschliche Gesundheit zu gefährden.

Bei der Herstellung und Anwendung dieser Stoffe können die exponierten Arbeiter gefährdet werden; in den Lebensmitteln pflanzlicher oder tierischer Herkunft zurückgebliebene Reste der Schädlingsbekämpfungsmittel können die Gesundheit der Verbraucher beeinflussen; auch die im Haushalt gebrauchten oder aufbewahrten Präparate haben schon zu zahlreichen akuten Vergiftungen geführt.

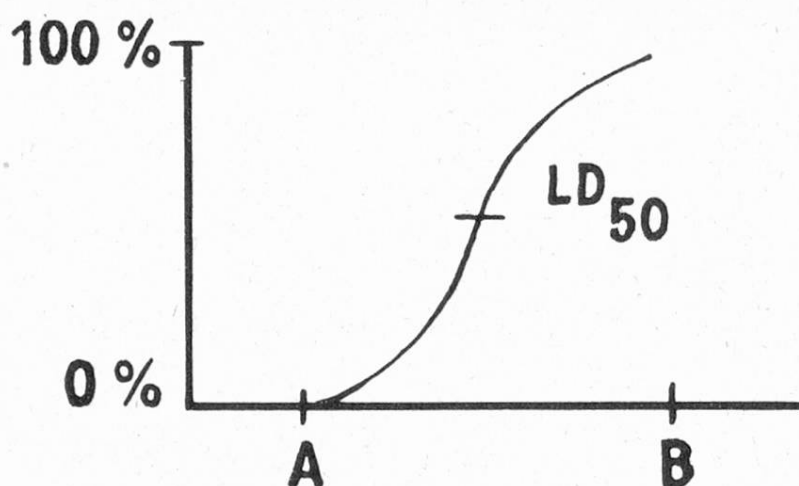
Die zunehmende Verwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln in vielen Sektoren des heutigen Lebens stellen die Lebensmittelhygieniker, die Toxikologen und Gewerbetoxikologen, die Kliniker und die praktischen Aerzte vor neue Aufgaben. In der Tat sind durch diese Errungenschaft der technischen Zivilisation etwa 70 potentielle neue *Krankheitsursachen* in unserer Umwelt erschienen. Es ist demnach ein Gebot der Zeit, sich mit der Toxikologie der Schädlingsbekämpfungsmittel auseinanderzusetzen, und es ist zu begrüßen, dass die Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie sich mit diesem aktuellen Problem beschäftigt.

Die Toxikologie der Schädlingsbekämpfungsmittel weist, wie auch die übrige Toxikologie, quantitative und qualitative Aspekte auf. Im folgenden versuchen wir, die toxischen Eigenschaften der in der Schweiz gebrauchten Schädlingsbekämpfungsmittel von diesen beiden Gesichtspunkten aus kurz zu erläutern.

Im Tierversuch kann die toxische Wirkung eines Stoffes in *quantitativer Hinsicht* relativ leicht erfasst werden. Ermittelt man an einer grösseren Anzahl von Tieren die Mortalität bei steigender Dosierung und werden die angewandten Dosen und die Prozente der Sterblichkeit in einem Koordinatensystem aufgetragen, so entsteht eine Dosis-Wirkungskurve meistens von der Trevan'schen sygmoiden Form, die schematisch dargestellt wie folgt aussieht:

---

\*) Herrn Professor Fritz Schwarz, Direktor des Gerichtlich-medizinischen Instituts der Universität Zürich, zum 60. Geburtstag gewidmet.



Eine solche Kurve besagt, dass unterhalb der Dosis A kein Tier stirbt, und dass oberhalb der Dosis B alle Tiere sterben; an der steilsten Stelle der Kurve liegt die mittlere letale Dosis, die  $LD_{50}$ . Diese  $LD_{50}$  bildet die quantitative Grundlage der Toxikologie; im 1956 erschienenen Handbook of Toxicology von Spector konnten aus der bisher erschienenen Literatur  $LD_{50}$ -Werte für mehr wie 3000 Stoffe zusammengestellt werden.

Solche Dosis-Wirkungskurven können beim Menschen experimentell nicht erstellt werden. Die toxikologischen und gewerbetoxikologischen Erfahrungen reichen aber meistens aus, um die wesentlichen Punkte einer solchen Kurve annähernd zu lokalisieren.

Die Dosis A in der Kurve bedeutet die Unschädlichkeitsgrenze, den sogenannten *Toleranzwert*. Aus praktischen Gründen wird versucht, Toleranzwerte in den Lebensmitteln und in der Atmungsluft festzustellen. Die *U.S.A. Food and Drug Administration* hat im Jahre 1955 eine 35 Seiten lange Liste für Toleranzwerte der Schädlingsbekämpfungsmittel in den verschiedenen Lebensmitteln veröffentlicht, und die *American Conference of Governmental Hygienists* gibt jährlich eine Zusammenstellung über die noch unschädlichen Konzentrationen von gewerblichen Giftstoffen in der Arbeitsluft heraus; in der letzten Liste (1957) figurieren auch einige Schädlingsbekämpfungsmittel. Ob diese Toleranzwerte tatsächlich die Unschädlichkeitsgrenze darstellen, kann nur die zukünftige Erfahrung bestätigen.

Diese lebensmittelhygienischen und gewerbehygienischen Toleranzwerte sind nicht geeignet, den praktischen Arzt über die akute Gefährlichkeit eines Stoffes zu orientieren; um seinen Bedürfnissen zu entsprechen, wurden die Giftstoffe in Toxizitätsklassen eingeteilt. Die neueste und brauchbarste Einteilung stammt von Hodge und Sterner (modifiziert durch Gleason, Gosselin und Hodge), die die Giftstoffe in 6 Klassen geordnet haben. In die erste gehören relativ harmlose Stoffe, deren tödliche Dosis beim Menschen mehr als 15 g pro Körperkilogramm beträgt; in die 6. Klasse werden jene ausserordentlich toxischen Stoffe eingereiht, die fähig sind, einen Menschen in einer Dosierung von weniger als 5 mg pro Körperkilogramm zu töten.

In der tabellarischen Zusammenstellung sind die bis heute bekannten quantitativen Angaben für die 70 in der Schweiz als Schädlingsbekämpfungsmittel gebrauchten Wirkstoffe aufgeführt.

In der ersten Gruppe sind die *Schädlingsbekämpfungsmittel pflanzlicher Herkunft*. *Pyrethrum*, *Derris* und *Rotenen* sind im Tierversuch intravenös verabreicht stark wirksame Giftstoffe. Bei peroraler Aufnahme — die bei Menschen vor allem in Frage kommt — entstehen gewöhnlich nur leichte bis mittelschwere Vergiftungen. Diese Giftstoffe werden gewöhnlich, noch bevor sie resorbiert werden, durch Erbrechen rasch entfernt. Bei resorptiver Wirkung entfaltet sich eine Erregung des Nervensystems mit allgemeiner Unruhe und Muskelkrämpfen, worauf dann die zentralnervöse Depression mit Bewusstseinsstörung folgt. Durch sinngemässe symptomatische Therapie — Bekämpfung der Krämpfe und Aufrechterhaltung der Atmung — wird der Ablauf der Vergiftung günstig beeinflusst. Binnen 24 Stunden entgiftet der Organismus diese Stoffe durch Hydrolyse.

*Glyodin* hat bis heute nur allergische Hauterscheinungen bei speziell empfindlichen Personen verursacht; solche Erscheinungen sind auch bei *Pyrethrum* beobachtet worden.

*Nikotin* ist ein gefährlicher Giftstoff; etwa 1 mg pro Körperkilogramm genügt, um den Tod herbeizuführen. Bei starker Ueberdosierung — bei der mehrfachen letalen Dosis — stirbt der Betroffene infolge zentraler Atemlähmung binnen 5 Minuten. Bei niedrigeren Dosen — um die letale Dosis herum — wird die Atmungsmuskulatur gelähmt, und eine ausdauernde künstliche Atmung kann das Leben noch retten. Im Tierversuch schützen Perpanit und Diparcol gegen eine 100 bis 200fache tödliche Dosierung; Erfahrungen bei Menschen stehen mit diesen Antidota noch aus.

*Scillaren* ist ein Herzgift mit digitalisähnlicher Wirkung. Die zur Rattenbekämpfung gebrauchten Meerzwiebelpräparate enthalten Scillarosid, dessen Herzwirkung nach *Stoll* bedeutend milder ist. Leider sind uns aber einige tödliche Kindervergiftungen durch Meerzwiebelpräparate bekannt, und so sind wir gezwungen, diesen Stoff in die höchste Toxizitätsklasse einzureihen. Der Tod droht infolge Fibrillation der Herzkammer. In den letzten Zeiten wurden wirksame Defibrillationsmethoden entwickelt; diese setzen aber spezielle Kenntnisse und Einrichtungen voraus, die dem praktischen Arzt noch nicht zugänglich sind.

*Strychnin* ist bekanntlich ein gefährliches Mittel. Die letale Dosis weist eine grosse Breite auf. Es sind Fälle bekannt, bei welchen 16 mg genügten, um den Tod eines Erwachsenen herbeizuführen; in anderen Fällen wurden 2000 mg vertragen. Nach Einnahme des Stoffes empfindet der Betroffene eine Steifheit in der Kau- und Nackenmuskulatur; Sinneseindrücke werden peinlich scharf empfunden, und es stellt sich eine allgemeine Unruhe ein. Plötzlich tritt infolge eines sonst unbedeutenden äusseren Reizes (Zuschlagen einer Türe, Anzünden einer Lampe oder Luftzug) der erste Krampfanfall ein. Es handelt sich dabei



um einen Starrkrampf, wobei das Bewusstsein erhalten bleibt; diese Krämpfe sind ausserordentlich schmerzhaft und qualvoll. Binnen 10 bis 15 Minuten stellt sich der nächste Anfall ein; mehr wie 5 Krampfanfälle werden gewöhnlich nicht ertragen. Der Tod droht infolge allgemeiner Erschöpfung oder Atemlähmung. Diese gefährlichen Krämpfe können heute mittels raschwirkenden Barbituraten bekämpft werden. Im krampffreien Zustand kann eine Magenspülung erfolgen, und es können noch andere Massnahmen getroffen werden. Ueberlebt der Patient die 6. Stunde, so ist die Prognose der Vergiftung günstig.

Die zweite Gruppe umfasst die *chlorierten Schädlingsbekämpfungsmittel*. Keine von diesen erreicht die höchste Toxizitätsklasse, und nur *Aldrin* und *Dieldrin* gehören in die 5. Klasse. In akuter Wirkung verursachen alle diese Stoffe eine starke Erregung des Nervensystems, die sich in Tremor und Krämpfen der Muskulatur manifestiert. Auf diese Erregung folgt dann eine Depression des Nervensystems mit Bewusstlosigkeit; der Tod erfolgt infolge Atemlähmung. Werden die chlorierten Schädlingsbekämpfungsmittel in organischen Lösungsmitteln gelöst aufgenommen, so kann die zentralnervöse Erregung im Hintergrund bleiben, und das Vergiftungsbild wird von Anfang an durch die tiefe, aber unruhige Bewusstlosigkeit beherrscht.

Die in der Folge einer Strychninvergiftung auftretenden Muskelkrämpfe haben wir als Starrkrampf bezeichnet, worunter wir eine starke Tonuserhöhung der gesamten Muskulatur verstehen. Bei den chlorierten Schädlingsbekämpfungsmitteln melden sich gemischte starre (tonische) und bewegte (klonische) Krämpfe; der Krampfzustand erinnert an einen epileptischen Anfall. Bezeichnend für diese sogenannten tonisch-klonischen pseudoepileptischen Krämpfe ist, dass sie bei der Wiederholung intensiver werden; auch die auf die Krampfanfälle folgende allgemeine Depression in Form von Bewusstseinsstörung oder Bewusstlosigkeit wird immer tiefer.

Der Verlauf einer solchen Vergiftung kann durch folgende Beobachtung von *Frank Princi*, Cincinnati, Ohio, charakterisiert werden:

Ein 12jähriges Mädchen wurde von seinem Vater um 19.30 Uhr im Badezimmer in einem epileptischen Zustand aufgefunden. Das Kind hatte vorher erbrochen und das Badezimmer zwecks Urinlösen aufgesucht. Der binnen 10 Minuten erschienene Arzt fand die Patientin schon im Bett; die Gesichtsfarbe war etwas bläulich, das Kind war in einem halbbewusstlosen Zustand und beantwortete die Fragen des Arztes bizarr und irrational; es wiederholte fortwährend: «Don't let my neck choke me!» Das Kind wehrte sich gegen die ärztliche Untersuchung und fiel dann wieder in einen Halbschlafzustand. Die Pulsfrequenz war 88 in der Minute, der Blutdruck war stark erhöht. Um 20 Uhr stellte sich der zweite epileptische Anfall ein, worauf das Kind hospitalisiert wurde. Noch zu Hause verabreichte der Arzt ein Barbiturpräparat, und im Spital kam es zu keinem neueren Anfall mehr. Hier wurde nur eine Magenspülung vorgenommen und Zucker und Kochsalz i.v. verabreicht; das Kind konnte 3 Tage später das Krankenhaus bei voller Gesundheit verlassen. Die nachträgliche Abklärung ergab, dass das Kind zwischen 17 Uhr und 17.30 Uhr eine unbekannte Menge von 23%igem Aldrin in Xylol gelöst eingenommen hatte.

### Toxizität und Toleranzwerte der Schädlingsbekämpfungsmittel

I.				II.				III.				IV.				V.				VI.			
LD: über 15 g/kg Körpergewicht	Lebensmittel ppm	Arbeitsluft mg/m³	Spezifische Therapie	LD: 5—15 g/kg Körpergewicht	Lebensmittel ppm	Arbeitsluft mg/m³	Spezifische Therapie	LD: 0,5—5 g/kg Körpergewicht	Lebensmittel ppm	Arbeitsluft mg/m³	Spezifische Therapie	LD: 50—500 mg/kg Körpergew.	Lebensmittel ppm	Arbeitsluft ng/m³	Spezifische Therapie	LD: 5—50 mg/kg Körpergewicht	Lebensmittel ppm	Arbeitsluft ng/m³	Spezifische Therapie	LD: unter 5 mg/kg Körpergewicht	Lebensmittel ppm	Arbeitsluft ng/m³	Spezifische Therapie
Wirkstoff und Aufnahmeweg				Wirkstoff und Aufnahmeweg				Wirkstoff und Aufnahmeweg				Wirkstoff und Aufnahmeweg				Wirkstoff und Aufnahmeweg				Wirkstoff und Aufnahmeweg			
I. Schädlingsbekämpfungsmittel pflanzlicher Herkunft																							
Pyrethrum (o)	*	0,2		Derris (o)	*			Glyodin (o, i, c) Ryania (o)				Rotenon (o)	*	5,0						Nikotin (o, i, c) Scillaren (o) Strychnin (o)			0,5 + 0,15 +
II. Chlorierte Schädlingsbekämpfungsmittel																							
				Capan (N-Trichlor-methyl-mercapto o-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid) (o) Perthan (Dichlor-bis (p-äthylphenyl) äthan) (o, i)				DDT (Difluor-diphenyl-trichlor-äthan) (o) Methoxychlor (Methoxy-DDT) (o, i) Ovotran (Paradichlorphenyl-parachlorbenzol-sulfonat) (o) PDB (Para-dichlorbenzol) (o) Hexachlorbenzol (o, i, c) Trichlorphenoxyessigsäure (o)	15,0			DDT (Dichlor-diphenyl-trichlor-äthan) (o, i, c) Gammahexa, Lindan (Hexachlor-cyclohexan gamma Isomer) (o, i, c) Chlorierter Kampfer (o, i, c) Toxaphen (chlorierter Kampfer) (o, i, c) Stroban (Heptachlorkampfer) (o, i, c) Chlordan (Octachlor-4,7-methanhydroindan) (o, i, c) 2,4 D (2,4-Dichlor-phenoxy-Essigsäure) (o) DD (chlorierte Propan-Propylenmischung) (o, i, c)	7 5    0,3	1,0 0,5 0,5 0,5 2,0 10,0		Aldrin (Hexachlor-hexahydro-endo, exo-dimethan-naphthalin) (o, i, c) Dieldrin (Hexachlor-epoxy-octa-hydro-endo, exo-dimethan-naphthalin (o, i, c)	0,1 0,1	0,25 0,25					
III. Phosphorsäureester-Abkömmlinge																							
												Malathion (0,0-Dimethyl diäthyl mercapto succinat dihiophosphat) (o, i, c) Diazinon (0,0-Diäthyl-0-(2-isopropyl-4-methyl pyrimidil (6))-thiophosphat) (o, i, c) Dipterex (Dimethyl-trichlorhydroxyäthyl-phosphonat) (o, i, c)	15,0	+  +		OMPA (Octamethyl pyrophosphoramid) (o, i, c) Demeton, Systox (Aethyl-mercapto-äthyl-diäthyl-thiophosphat) (o, i, c) Isolan (1-Isopropyl-3-methylpyrazolyl-(5)-dimethylcarbamate) (o, i, c)			+ + +	TEPP oder TEP (Tetraäthyl pyrophosphat) (o, i, c) Parathion (0,0-Diäthyl-0-paranitrophenyl thiophosphat) (o, i, c) Sulfotepp (Tetraäthyl dithion pyrophosphat) (o, i, c)	0 1	0,05 0,1	+ + +
IV. Schädlingsbekämpfungsmittel verschiedener chemischer Zusammensetzung																							
				Zineb (Zinkäthylen bis dirhöcarbamat) (o)				Arathan (Dinitro-capryl-phenyl crotonat) (o, i, c) Karathan (idem) Carbolineum (Anthracen) (o) Isopropylalkohol (o, i) CMU (3-(p-Chlorphenyl)-1,1-dimethylurea) (o) ANTU (α-Naphthylthiourea) (o) Kalium-cyanat (o) Calciumcyanamid (o, i) Diäthylenglykolmono-äthyläther (o) Schwefel (o) Schwefelkohlenstoff (o, i)	980    0,3    *			Thiocyanat (o, i, c) Kaliumpolysulfid (o) Cumarin (o) Ammonium-Verbindungen Fluoride (o) Ammoniumbifluorid Bariumfluorsilikat (o) Natriumfluorsilikat (o) Kupfer (o) Kupferazetat (o) Kalziumchlorat (o) Natriumchlorat (o) Metaldehyd (o) Zinkphosphid (o) Ziram (Zinkdimethyl-dithiocarbamat) (o)	0,5    2,5 2,5   * *    	+ + + + + + + + + + + +		Dinitro-o-kresol (o, i, c) Dinitro-bunylphenol (o, i, c) Thallium (o) Quecksilber (o, i) Arsen (o) Bleichstein (o) Bleiarсенат	0 0 0 0 0,5 0,5 0,5	0,2 0,15 0,1 + + + +		Castrix (2-Chlor-4-dimethyl-amino-6-methylpyrimidin) (o) Natriumfluorazetat (o) Natriumselenat (o, i, c) Kalium-cyanid	0 0 0 0	0,1 0,1 5,0	+ + +
Zeichenerklärung: LD = letale Dosis * = nicht beschränkt o = peroral i = per inhalationem c = percutan																							



Der Fall ist für die akute toxische Wirkung der chlorierten Schädlingsbekämpfungsmittel bezeichnend. Nach peroraler Einnahme des Giftstoffes folgte eine symptomlose Latenzperiode von etwa 2 Stunden; erst dann meldete sich Erbrechen und stellte sich der erste pseudoepileptische Anfall ein. In diesem Fall wurde eine adäquate symptomatische Therapie angewandt. Die Magenspülung wurde erst nach der Beherrschung der Krämpfe vorgenommen, und es wurden keine Kreislaufstimulantia, besonders kein Adrenalin, verabreicht; Adrenalin und ähnlich wirkende Kreislaufmittel können bei Vergiftungen mit chlorierten Schädlingsbekämpfungsmitteln eine tödliche Kammerfibrillation des Herzens auslösen.

Die dritte Gruppe der Schädlingsbekämpfungsmittel bilden die *organischen Phosphorsäureesterabkömmlinge*. *Parathion*, *Tepp* und *Sulfotepp* gehören in die höchste Toxizitätsklasse. Die mittlere letale Dosis für Parathion wird gewöhnlich mit 4 mg pro Körperkilogramm angegeben; doch sind schon Todesfälle bekannt, bei welchen eine Dosis von 0,1 mg pro Körperkilogramm (10—20 mg insgesamt) genügte, um bei peroraler Aufnahme den Tod von Erwachsenen herbeizuführen. Gewisse Erfahrungen weisen auf die Möglichkeit hin, dass Parathion und ähnliche Präparate in gelöstem Zustand u.U. eine chemische Veränderung mit Erhöhung ihrer Toxizität erleiden. Möglicherweise ist die manchmal überraschend hohe Toxizität auf diese Unstabilität zurückzuführen.

Alle in diese Gruppe gehörenden Schädlingsbekämpfungsmittel hemmen bei Warmblütern die Aktivität der Cholinesterase. Dieses Ferment dient im Organismus zur Inaktivierung des Azetylcholin. Azetylcholin seinerseits ist eine Ueberträgersubstanz, die bei Reizübertragung im Nervensystem freigesetzt wird. Nach seiner Entstehung wird das Azetylcholin durch die Cholinesterase sofort in Cholin und Essigsäure gespalten. Wird die Cholinesterase-Aktivität gehemmt, so reichert sich Azetylcholin überall dort an, wo es normalerweise nur in geringen Mengen entsteht. Reichert sich aber im Organismus Azetylcholin an, so entsteht eine exzessive Erregung, auf die dann eine Lähmung folgt. Die toxische Wirkung der Alkylester darf aber nur in erster Annäherung als Azetylcholinvergiftung angesehen werden. Die in diese Gruppe gehörenden Diazinon und Malathion üben zwar in einer gewissen Konzentration eine starke Hemmung auf die Cholinesterase aus, doch verursachen sie gleichzeitig keine wesentlichen Vergiftungssymptome. Die Cholinesterasehemmung und die so entstandene Azetylcholinansammlung sind demnach nicht die alleinigen Ursachen des Vergiftungsbildes, das auch nikotin- und muskarinartige Vergiftungssymptome aufweist. Möglicherweise hängt die Toxizität der organischen Phosphorsäureesterabkömmlinge nicht allein von der Cholinesteraseblockierung ab, sondern darüber hinaus von der gleichzeitigen Hemmung anderer esterspaltender Fermente. *Aldridge* konnte mittels *Tepp* und *Parathion* nicht nur die Cholinesterase, sondern auch weitere esterspaltende Fermente wie Chymotrypsin, Trypsin, Leberesterase und Milchlipase blockieren.

In den letzten Jahren wurde in der in- und ausländischen Literatur über zahlreiche Parathionvergiftungen berichtet; auch in unserem Institut wurden 5 tödliche Vergiftungen abgeklärt.

Der Giftstoff wird durch Verschlucken, durch Einatmung oder durch die unversehrte Haut aufgenommen. Nach Einatmung melden sich die Symptome binnen einigen Minuten; nach Verschlucken sehen wir meistens eine symptomfreie Latenzperiode von 30 bis 60 Minuten; nach percutaner Aufnahme kann sich die Latenzperiode auf einige Stunden erstrecken. Das Vergiftungsbild setzt sich aus Störungen seitens des Magen-Darmkanals, der Atmungsorgane und des Zentralnervensystems zusammen. Bei peroraler Aufnahme erscheinen vorerst Magen-Darmstörungen in Form von Brechreiz, Speichelfluss, Bauchkoliken, Erbrechen und Durchfall. Bei Einatmung melden sich als erste Symptome starke Nasensekretion, ein Engegefühl in der Brust sowie Atemstörung infolge starker Schleimsekretion in der Trachea und in den Bronchien. Bei Aufnahme durch die Haut sieht man lokale Muskelkrämpfe unter der Stelle der Hautverunreinigung; spritzt Parathion in die Augen, so entsteht als erstes Symptom eine starke Verengung der Pupillen.

Bei peroraler Aufnahme melden sich also nach einer Latenzperiode von 30 bis 60 Minuten die erwähnten Magen-Darmstörungen, daraufhin stellen sich Kopfweh, Schwindel und Muskelschwäche ein; etwas später meldet sich die starke Nasenabsonderung mit Engigkeitsgefühl; auf diese folgen Sehstörungen, Tränenfluss, schmerzhaft Krämpfe in der inneren und äusseren Augenmuskulatur; dann zeigt sich eine Inkoordination der Muskelbewegungen, verschwommene Sprache, Zuckungen der Zunge und in den Augenlidern und eine ausserordentlich starke allgemeine Schwäche; auf diesen Zustand folgt Verwirrtheit mit Verknennung von Ort und Zeit. Erst jetzt kommt es zu wirklichen Atembeschwerden mit blauer Verfärbung der Haut und zu Blutdruckerhöhung. Ungewollte Muskelbewegungen, Untersichlassen von Kot und Urin und epileptiforme Krämpfe mit darauffolgender tiefen Bewusstlosigkeit signalisieren den Endzustand der Vergiftung. Eine spezifische Therapie kann auch in diesem Zustand das Leben retten.

Die Therapie der Wahl ist die intramuskuläre oder intravenöse Darreichung von Atropin; die Vergifteten beanspruchen und vertragen hohe Atropindosen; die notwendigen Dosen sind so ungewöhnlich hoch, dass der praktische Arzt oft zögert, Atropin in wirklich wirksamen Mengen anzuwenden. Neben der Darreichung von Atropin müssen die Atemwege freigehalten werden, indem die übermässige Schleimabsonderung mittels spezieller Technik abgesogen wird. Ueberlebt der Patient 24 Stunden, so ist die Prognose günstig.

Praktische Aerzte sind verständlicherweise über die Symptomatologie der Parathionvergiftung nicht immer genau orientiert. Bei der Abklärung eines unserer Fälle ergab sich folgendes:



Ein 32 Jahre alter landwirtschaftlicher Arbeiter erschien um 13.25 Uhr in der Küche seines Arbeitgebers und verlangte nach Milch, da er «vergiftet sei». Wenige Minuten später wurde er von Krämpfen befallen. Der um 13.40 Uhr erschienene Arzt stellte einen epileptiformen Krampfstadium, Blauverfärbung der Haut, Schweißausbruch und schäumenden Speichelabgang fest. Er vermutete eine Epilepsie oder eine Gehirnblutung. Um 14 Uhr starb der Patient unter Zeichen eines Lungenödems. Im Mageninhalt des Verstorbenen fanden sich reichlich Kieselalgen, wie sie im Präparat Aralo enthalten sind. Das Parathion enthaltende Präparat wurde demnach per os einverleibt.

Es ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die sofortige intravenöse Darreichung von Atropin und die Befreiung der Atemwege von Schleim auch in diesem (wahrscheinlich Selbstmord-) Fall das Leben hätte retten können.

In die vierte Gruppe gehören 35 *Stoffe verschiedener chemischer Zusammensetzung*, deren toxische Wirkung wir hier nur in aller Kürze schildern.

*Zineb* hat bis heute bei Menschen nur Haut- und Schleimhautentzündungen verursacht. Das andere Zinkpräparat *Ziram* verursacht neben Haut- und Schleimhautirritation eine Alkoholunverträglichkeit, ähnlich wie bei Kalziumcyanamid. Der Abbau des Alkohols im Organismus bleibt nach Einnahme solcher Stoffe in der Phase des Azetaldehyds stehen. Schon ein Glas Bier oder Most genügt, um einen Kreislaufkollaps herbeizuführen.

Mit *Arathan* und *Karathan* wurde bis heute über keine Vergiftungen berichtet. Auf Grund von Tierversuchen ist anzunehmen, dass ihre toxische Wirkung ähnlich wie diejenige von *Dinitrophenol*, *Dinitrobutylphenol* und *Dinitrokresol* verläuft. Alle diese Stoffe hemmen die oxydative Phosphoryllation im Organismus; in der Folge erhöht sich der Sauerstoffverbrauch und der gesamte Grundumsatz. Diese Eigenschaften des Dinitrophenols wurden früher bei Entfettungskuren ausgenutzt, wobei Hautkrankheiten, Blutschädigungen, schwere Nieren-, Leber- und Herzscheidigungen, Abort, Gehörschäden und Starbildung in den Augenlinsen Folgen dieser Anwendung waren. Bei akuten Vergiftungen kommt es zu einer exzessiven Steigerung der Körpertemperatur. Die Wirkung dieser Stoffe ist besonders bei hoher Aussentemperatur gefährlich; die Vergifteten erkrankten unter Symptomen eines Hitzeschlages. Die sachgemässe Bekämpfung der Körpertemperaturerhöhung mit Eisbädern und ähnlichen physikalischen Massnahmen kann lebensrettend sein.

*Cyankalium* spaltet in Gegenwart von Magensäure Blausäure ab. Die Giftwirkung der Blausäure beruht auf der Blockierung des eisenhaltigen Atmungsferments in den Zellen. Früher war die Behandlung solcher Vergiftungen ziemlich hoffnungslos; seitdem man aber erkannt hat, dass Cyanwasserstoff eine grosse Affinität zum Methämoglobin aufweist und dass dieses Cyanmethämoglobin zu Thiocyanat entgiftet werden kann, besteht die Möglichkeit einer wirksamen Therapie.

*Diäthylenglykol-monomethyläther* ist meistens durch Aethylenglykol verunreinigt. Dieser Stoff verursacht vorerst eine Magen-Darmreizung und Narkose; nach Ueberwindung dieser Phase droht eine schwere Nierenschädigung mit tödlichem Ausgang. Die empfohlene Therapie ist nicht sehr wirksam.

*Schwefelkohlenstoff* verursacht in akuter Wirkung eine u.U. gefährliche Narkose; wichtiger wie diese ist seine chronische Wirkung, die schon oft zu bleibenden Schädigungen des Zentralnervensystems geführt hat.

*Thiocyanate* bilden sich bei der Entgiftung von Blausäure und sind relativ harmlos. Nach Einnahme von 15 bis 30 g der Substanz wurden aber schon tödliche Vergiftungen beobachtet. Thiocyanat wurde früher als Therapie gegen Hochdruckkrankheiten gebraucht, und seitdem ist uns seine gefährliche kumulative Wirkung wohlbekannt.

*Kaliumpolysulfid* übt auf den Magen eine lokale Aetzwirkung aus. Auf Einwirkung von Magensäure kann Schwefelwasserstoff entstehen, der dann zu einer tödlichen Lähmung des Atemzentrums führen kann.

*Cumarin* verursacht in einzelnen Dosen kaum Vergiftungen; seine gefährliche Wirkung — Blutungsbereitschaft in allen Organen — entfaltet sich erst nach wiederholter Aufnahme. K-Vitamin hebt die Cumarinwirkung auf.

Von den *Ammoniumverbindungen* verdienen die quaternären Ammoniumverbindungen unsere Aufmerksamkeit, da sie für verschiedene Zwecke gebraucht werden. Infolge der Aufnahme von Benzalkoniumchlorid z.B., das als Bakterizid, Fungizid und Desodorans viel verwendet wird, wurden bis heute schon zwei tödliche Vergiftungen beobachtet.

*Fluoride* wie Ammoniumbifluorid, Barium- und Natriumfluorsilikat haben schon einige tödliche Vergiftungen verursacht. Der Tod erfolgt infolge Atemlähmung und Kreislaufkollaps. Die Therapie (Darreichung von Kalzium und Schockbekämpfung) kann den Verlauf günstig beeinflussen.

*Kupfersalze* verursachen in akuter Wirkung Brechreiz und Erbrechen; bei wiederholter Aufnahme verursachen sie eine typische Schwermetallvergiftung; in solchen Fällen hat BAL (Dimercaprol) eine günstige Wirkung.

*Kalzium- und Natriumchlorat* verursachen eine lokale Magenentzündung. Resorptiv führen sie zu Methämoglobinbildung, und darauffolgend droht eine Niereninsuffizienz. Die sachgemässe Therapie kann mitunter diese gefährliche Folge der Vergiftung mildern.

*Metaldehyd* hat schon, besonders bei Kindern, viele tödliche Vergiftungen verursacht. Nach überleben der akuten Phase mit Brechdurchfall, Temperaturerhöhung und Bewusstseinsstörung droht eine schwere Schädigung der Leber und der Nieren. Durch die Alkalisierung des Organismus kann die Vergiftung günstig beeinflusst werden.

*Zinkphosphid* bildet auf Einwirkung der Magensäure Phosphorwasserstoff. Durch sofortige Alkalisierung des Mageninhaltes kann diese gefährliche Ent-



wicklung verhindert werden. Phosphorwasserstoff weist eine zweiphasige Giftwirkung auf; die erste Phase ist durch Kopfschmerzen, Schwindel, Brechreiz und Bewusstlosigkeit charakterisiert; bei Ueberlebenden folgt nach einer symptomfreien Latenzperiode von etwa 2 Tagen die Phase der schweren Leber- und Nierenschädigung. Die Therapie ist wenig erfolgreich.

*Thalliumpräparate* haben nach Mitteilung von *Moeschlin* im Krankengut der Medizinischen Klinik der Universität Zürich von 1939 bis 1949 zu 34 Vergiftungen geführt, wobei es sich vorwiegend um Selbstmordversuche handelte. Es sind uns aber auch Fälle bekannt, wo das Thallium zum Mordversuch gebraucht wurde. In einigen Fällen konnte die unbeabsichtigte Aufnahme nicht von der Hand gewiesen werden, und in der Literatur ist sogar über Vergiftungen durch den Genuss von Leber und Nieren thalliumvergifteter Tiere berichtet worden.

Der Verlauf der Vergiftung ist heimtückisch. Im Anschluss an die Giftaufnahme melden sich nur leichte Magen-Darmstörungen, und der Betroffene fühlt sich 3 bis 4 Tage lang eigentlich vollkommen gesund. Das erste Zeichen der Vergiftung ist eine durch Abführmittel kaum beeinflussbare Obstipation. Etwa nach einer Woche tritt eine schmerzhaft qualvolle Neuritis auf, und oft entwickelt sich in der Folge eine hysterieforme Geistesstörung. In einigen Fällen wird der Sehnerv irreperabel geschädigt. Der bezeichnende Haarausfall, der die klinische Diagnose ermöglicht, meldet sich erst in der dritten Woche. Die Therapie der Vergiftung ist unbefriedigend. Es stellt sich meistens nur eine Defektheilung mit dauernder Invalidität ein. In Anbetracht dieser schweren Wirkung erachten wir den Gebrauch des Stoffes als Mäuse- und Rattengift als unberechtigt.

*Quecksilber* und *Arsen* besitzen als Giftstoffe eine mehr als tausendjährige Vergangenheit. Das Arsenik war der Wirkstoff der Giftmischer des Mittelalters, und über die gewerblichen Vergiftungen durch Quecksilber in den Bergwerken von Almaden auf der iberischen Halbinsel hat schon Plinius berichtet. Ueber die durch diese beiden Stoffe verursachten akuten und chronischen Vergiftungen besteht eine umfangreiche Literatur, und wir möchten uns hier nur auf die erfreuliche Tatsache beschränken, dass eine akute Quecksilber- oder Arsenvergiftung heute mittels Dimercapto-Propanol (BAL) erfolgreich bekämpft werden kann.

*Brechweinstein- und Bleiarsenvergiftungen* werden durch BAL ebenfalls günstig beeinflusst.

In der letzten Reihe der Tabelle steht das *Castrix*, ein modernes Mäuse- und Rattenvertilgungsmittel. Seine chemische Struktur ist derjenigen von Strychnin nicht ähnlich, dennoch entspricht seine Wirkung vollkommen derjenigen des Strychnins. Auch die Therapie ist die gleiche.

*Natriumfluorazetat* ist ein gefährlicher Giftstoff; bis heute sind mehr als 14 tödliche Vergiftungen durch diesen Stoff bekannt. Nach Einnahme des

Stoffes melden sich Erbrechen, allgemeines Unwohlsein, Gehörhalluzinationen, Gefühllosigkeit um den Mund herum. Die zentralnervöse Erregung manifestiert sich in epileptiformen Krämpfen, worauf das Stadium der Lähmung und der Tod infolge Atemlähmung folgt. Im Tierversuch ist Monoazetin (Glyzerinmonoazetat) fähig, Tiere (Affen) auch bei starker Ueberdosierung zu retten; bei Menschen fehlen noch diesbezügliche Erfahrungen, doch wird dringend empfohlen, die schützende Wirkung des Monoazetins auch an Menschen zu erproben.

Als letztes in der Reihe steht *Natriumselenat*. Der Stoff häuft sich in den Pflanzen an und kann durch den Genuss der mit ihm behandelten Pflanzen höhere Säugetiere schädigen. Das Vergiftungsbild erinnert an die Wirkung des Arseniks. Hier ist aber BAL nicht anwendbar, da auf die BAL-Wirkung eine noch giftigere Verbindung im Organismus entsteht.

Damit haben wir die akute Giftwirkung der in der Schweiz verwendeten Schädlingsbekämpfungsmittel kurz geschildert. Ueberall, wo Schädlingsbekämpfungsmittel angewendet oder gelagert werden, kann eine solche entstehen. Die ständige Aufklärung der Bevölkerung und behördliche Massnahmen in bezug auf Verkauf sind notwendig, um diese Gefährdung einzuschränken.

Neben den Vergiftungssymptomen und Vergiftungsmechanismen haben wir auch über die erfreulichen Fortschritte in der spezifischen und unspezifischen Therapie dieser Vergiftungen hingewiesen. Diese therapeutischen Kenntnisse wirken sich aber im Einzelfall nur dann günstig aus, wenn der Arzt im kritischen Zeitpunkt über die chemische Zusammensetzung des in Frage kommenden Handelspräparates und über die optimale Therapie genau informiert ist. Hier besteht eine grosse Lücke. Aus diesem Grunde ist es zu begrüessen, dass die *Interkantonale Giftkommission* nächstens eine Zusammenstellung herausgeben wird, die in bezug auf die im Handel vorhandenen Schädlingsbekämpfungsmittel diese für die ärztliche Hilfe unbedingt notwendigen Angaben enthält.

Verlaufen die akuten Schädlingsbekämpfungsmittelvergiftungen auch noch so dramatisch, so handelt es sich dabei doch nur um vereinzelte Fälle. Vom Standpunkt der allgemeinen Bevölkerung aus gesehen, sind die eventuellen *chronischen Schädigungen* wichtiger.

Bei den *Schädlingsbekämpfungsmitteln pflanzlicher Herkunft* sind chronische Schädigungen nicht zu erwarten.

Die *chlorierten Schädlingsbekämpfungsmittel* haben schon chronische Vergiftungen verursacht. Bei chronischer DDT-Vergiftung wurden neben allgemeinem Krankheitsgefühl Polyneuritis, Muskelschwäche, Blutarmut und Abmagerung beobachtet. In einigen Fällen wurden chronische Hautkrankheiten, katarrhalische Erkrankungen der Luftwege, schwere Blutschädigungen (Agranulocytose und Thrombocytopenie) sowie Leberschädigungen auf chronische DDT-Vergiftung zurückgeführt.



Die Abkömmlinge des Chlorbenzols, wie z.B. auch DDT, werden im Fettgewebe der Warmblüter monatelang gespeichert. Der Stoff wird dann aus dem Fettgewebe langsam wieder abgegeben und als Dichlordiphenylelessigsäure ausgeschieden. Ratten können DDT bei längerer Verabreichung bis zum 30fachen des DDT-Gehaltes ihrer Nahrung im Fett anreichern. Bei Arbeitern in den Vereinigten Staaten, die DDT verspritzt hatten, konnte im Fettgewebe 68 ppm DDT nachgewiesen werden. Zwar haben diese Arbeiter weder subjektive Beschwerden gehabt, noch objektive Veränderungen aufgewiesen, dennoch sind diese Werte beunruhigend. DDT und die anderen Abkömmlinge des Chlorbenzols sind unerwünschte Fremdkörper im Organismus, und niemand kann heute mit Sicherheit behaupten, dass sie auf die Dauer harmlos sind.

Die Annahme, dass eine akute *Parathionvergiftung* immer ohne Folgen ausheilt, ist nach den neueren Erfahrungen als Irrtum zu bezeichnen. *Bidstrup*, *Bonnell* und *Becket* berichteten über einen Fall, wo sich der Patient nach einer Atropinbehandlung zwar erholt hat, jedoch entwickelte sich 2 Wochen später eine Lähmung seiner Extremitäten, ähnlich wie bei der Triorthokresylvergiftung (Oelsoldaten). Mittels chronischer Parathionfütterung von Ratten konnte *R. Jacques* in 1954 Magengeschwüre verursachen.

*Symanski* berichtete über Polyneuritiden (periphere Nervenentzündungen) bei Arbeitern, die organische Phosphoresterabkömmlinge gemischt mit chlorierten Stoffen verspritzt haben. Diese Beobachtung betont die Möglichkeit einer potenzierten Giftwirkung bei gleichzeitiger Aufnahme von verschiedenen Schädlingsbekämpfungsmitteln. Die toxikologische Erforschung solcher eventuellen synergistischen Wirkungen beim gleichzeitigen Gebrauch von Schädlingsbekämpfungsmitteln verschiedener chemischer Zusammensetzung hat erst jetzt begonnen.

Von den Schädlingsbekämpfungsmitteln, die wir in die 4. Gruppe eingeteilt haben, weisen mehrere eine kumulative Wirkung auf; sie sind fähig, bei Experimenttieren oder bei Menschen eine chronische Vergiftung zu verursachen. Die *Zinkverbindungen* besitzen eine goitrogene Wirkung, d.h. sie können zu Kropfbildung führen. *Arathan*, *Karathan*, *Dinitro-o-Kresol* und *Dinitrobutylphenol* können schwere Stoffwechselstörungen verursachen; die Möglichkeit einer akuten Starbildung wurde oben schon erwähnt. *Carbolineum* und *Arsen* sind als krebsfördernde Substanzen bekannt. Die *Fluoride* verursachen chronische Knochenveränderungen. *Quecksilber*, *Arsen*, *Brechweinstein*, *Kupfer*, *Bleiarsenat* und *Natriumselenat* führen zu schweren chronischen Schädigungen des ganzen Organismus. Die wiederholte Aufnahme von kleinen *Cumarindosen* kann eine Blutkrankheit hervorrufen. *Schwefelkohlenstoff* und *Thiocyanat* verursachen eine diffuse Gehirnschädigung und führen zu Geistesstörung.

Aus dieser kurzen Zusammenfassung ist zu ersehen, dass diese Mittel unfallmässig schwere und tödliche akute Vergiftungen verursachen können. Einige dieser Stoffe sind aber auch fähig, bei Menschen und Tieren chronische Schädigungen zu verursachen.

gungen hervorzurufen. Es ist nicht zu leugnen, dass die bis heute ermittelten Toleranzwerte eigentlich nur tastende Versuche sind und dass wir bei wiederholter Aufnahme von Schädlingsbekämpfungsmittelsuren eine bis heute noch nicht manifestierte Schädigung der Gesundheit keineswegs ausschliessen können.

Die praktische Gefährdung und die theoretische Gefährdungsmöglichkeit bilden aber nur die Kehrseite dieser Errungenschaft der technischen Zivilisation. Die Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln kann der Menschheit zu einer reichlicheren Ernte verhelfen. Die Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln konnte im Zweiten Weltkrieg die Ausbreitung von gefährlichen Epidemien verhüten, und durch die Ausrottung von Moskitos und anderen Vektortieren wurden verschiedene Gegenden der Erde in bezug auf epidemische Herde saniert und bewohnbar gemacht. Die Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln ist geeignet, die zwei Grundübel der Menschheit, die die ewige Ursache für politische Spannungen und Kriege bilden, nämlich Hungersnot und Platzmangel, auf dieser Erde zu mildern und zu beheben. Die Wohltaten dieser technischen Errungenschaft sind demnach bedeutend grösser als die bis heute bekannten unangenehmen Nebenwirkungen, als ihre toxische Wirkung.

Doch darf diese tatsächliche und potentielle toxische Wirkung auch nicht vernachlässigt werden. Berufene Techniker, Chemiker und Aerzte müssen in einer ständigen Zusammenarbeit die toxische Wirkung dieser Mittel kontrollieren.

Akute Vergiftungen stellen plötzliche dramatische Erscheinungen dar. Bei solchen Erkrankungen denkt der Arzt und die Umgebung des Patienten sofort an eine Vergiftung. Bei chronischen toxischen Schädigungen bleibt die Giftaufnahme unbemerkt, und die Krankheitssymptome ahmen altbekannte banale Erkrankungen wie Erkältungskrankheiten, Magen-Darmstörungen, allgemeine Nervosität usw. nach. Bei solchen Krankheitserscheinungen droht die Gefahr, dass die toxische Genese der Krankheit unerkannt bleibt. Bei der Abklärung unbekannter chronischer Wirkungen von chemisch identifizierten Stoffen ist der chronische Tierversuch als orientierender erster Schritt zu bezeichnen. Um solche Versuche durchführen zu können, braucht es aber eine spezielle Ausrüstung und Personal. Die Ergebnisse solcher Tierversuche darf man nicht ohne weiteres auf Menschen transponieren. Die menschliche Pathologie ist vor allem auf Beobachtungen an Menschen angewiesen. Bei Menschen können keine toxiologischen Experimente durchgeführt werden; für solche Experimente sorgt aber die chemische Industrie und die Landwirtschaft. Der *Arbeitsmediziner* und *Gewerbetoxikologe* sind dazu berufen, die Ergebnisse dieses ungewollten Menschenversuches durch Reihenuntersuchungen und Biostatistik richtig auszuwerten. Die mit der Herstellung und Anwendung der Schädlingsbekämpfungsmittel beschäftigten Arbeiter sollten demnach im Interesse ihrer eigenen Gesundheit und im Interesse der öffentlichen Gesundheit ständig kontrolliert werden.

Die Uhrenzeiger der technischen Entwicklung dürfen und können nicht zurückgedreht werden. Die Schädlingsbekämpfungsmittel aus einer technophoben Angsteinstellung abzulehnen, ist weder berechtigt noch nützlich. Wir müssen uns aber an die gegebene Situation richtig anpassen und dieser tatsächlichen und potentiellen Gefährdung der Volksgesundheit durch eine koordinierte wissenschaftliche Kleinarbeit rechtzeitig begegnen.

### *Literatur*

- Aldridge, W. N.*: Chemistry and Industry, 473—476, 1954.
- Bidstrup, P. L., Bonnell J. A. and Gordon Becket A.*: British Medical Journal **1**: 1068, May 16, 1953.
- Gleason, M. N., Gosselin R. E. and Hodge H. C.*: Clinical Toxicology of Comm. Products. Acute poisoning (Home & Farm). The Williams & Wilkins Co., Baltimore 1957.
- Hodge and Sterner*: Am. Ind. Hyg. Assoc. Quart. **10**: 4, 1949.
- Jacques, R.*: Helvet. physiol. et pharmacol. acta **12**: 24—26, 1954.
- Moeschlin, S.*: Klinik und Therapie der Vergiftungen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.
- Princi, F.*: Atti XI Congresso intern. di Medicina del Lavoro, Napoli 1954, Vol. I, Ist. di Medicina del Lavoro Policlinico, Napoli edit.
- Spector, W. S.*: Handbook of Toxicology, Vol. I, Acute Toxicities; W. B. Saunders Co., Philadelphia and London 1956.
- Stoll, A.*: J. Pharm. and Pharmacol. **1**, 849—868, 1949.
- Symanski, H.*: Archiv für Gewerbepathologie und Gewerbehygiene, Bd. 13, S. 573—583, 1955.
- Threshold Limit Values for 1957*: Annual Meeting of the Amer. Conf. of Governm. Ind. Hygienists, St. Louis, 1957.
- U.S.A. Food and Drug Administration*, Departm. of Health, Education and Welfare, Federal Register, March 11, 1955.



## **Nachweis und Bestimmung der Spritzmittelrückstände als Aufgabe der Lebensmittelkontrolle**

### I.

Eine vernünftig durchgeführte chemische Schädlingsbekämpfung ist bei der heutigen Welternährungslage eine Notwendigkeit. Der Konsument muss daher auch in vermehrtem Masse vor der Aufnahme solcher Wirkstoffrückstandsmengen geschützt werden, welche seine Gesundheit auf die Dauer in irgendeiner Weise gefährden könnten.

Im Blickfeld der öffentlichen Diskussion steht heute die Denaturierung der Nahrungsmittel, vor allem von Obst und Gemüse durch kleine Mengen der modernen Insektizide vom Typus der halogenierten Kohlenwasserstoffe und der Phosphorester, über deren *chronische Giftwirkungen* noch relativ sehr wenig bekannt ist. Es ist die Aufgabe der Toxikologen und der Mediziner, diese chronischen Toxizitäten zu beurteilen, die Aufgabe der Lebensmittelkontrolle aber, die Spritzmittelrückstände in den Lebensmitteln nachzuweisen und mengenmässig zu bestimmen.

Artikel 6 der schweizerischen Verordnung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen schreibt vor: «Lebensmittel dürfen gesundheitsschädliche Stoffe nicht enthalten.»

*Zum Schutze der Konsumenten ist daher ein Sicherheitscordon aus solchen Massnahmen zu errichten, welche geeignet sind, die Rückstandsmengen solcher Stoffe in und auf den Lebensmitteln auf ein gesundheitsunschädliches Minimum zu reduzieren oder diese Rückstände womöglich sogar ganz zu eliminieren.*

Solche Sicherheitsmassnahmen sind:

1. Das Bewilligungsverfahren für neue Präparate
2. Die Anwendungsvorschriften und Spritzpläne
3. Die Instruktion und Aufklärung des Landwirts und Gärtners
4. Die gesetzliche Festlegung von Toleranzen
5. Die Kontrolle der Spritzmittelrückstände in und auf den Lebensmitteln des Marktes.

Zur Beruhigung der Konsumenten darf darauf hingewiesen werden, dass der genannte Sicherheitscordon in unserem Lande wenigstens in seinen Hauptzügen bereits besteht, und dass zur Schliessung der bestehenden Lücken seitens der Interkantonalen Giftkommission und der Amtschemiker grosse Anstrengungen unternommen werden.

Anderseits kann aber nicht verschwiegen werden, dass eine eidgenössische gesetzliche Regelung immer noch aussteht, und dass damit nicht nur die rechtlichen, sondern auch die finanziellen Grundlagen weitgehend fehlen, welche zur



wirksamen Durchführung einzelner der erwähnten Massnahmen unbedingt notwendig sind. Insbesondere ist das von der Interkantonalen Giftkommission geforderte *zentrale toxikologische Institut*, welches neben einer physiologisch-pharmakologischen und einer toxikologischen auch eine biologisch-chemische Abteilung enthalten müsste, längstens zu einer *dringlichen Notwendigkeit* geworden! Dieser Einsicht werden sich auch unsere obersten Behörden auf die Dauer nicht verschliessen können, um so weniger, als heute bekanntlich auch in nahezu allen anderen europäischen Ländern den toxikologischen Problemen im Zusammenhang mit der Volksernährung und Volksgesundheit ein wachsendes Interesse entgegengebracht wird.

Wenden wir uns nun den einzelnen Sicherheitsmassnahmen zu:

### *1. Das Bewilligungsverfahren*

Dieses hat sich auf eine umfassende Beurteilung nicht allein der insektiziden Wirksamkeit, der Phytotoxizität und der Qualitätsbeeinflussung, sondern auch der Warmblütertoxizität und damit des Rückstandsproblems zu stützen. In der Schweiz obliegen Beurteilung und Bewilligung neuer Wirkstoffe der Interkantonalen Giftkommission und den Eidgenössischen landwirtschaftlichen Versuchsanstalten.

Die unerhört schwierige und kostspielige Aufgabe der Forschungslaboratorien der Grossindustrie ist es aber, solche neue Wirkstoffe zu entwickeln, welche einerseits eine möglichst geringe Toxizität für den Menschen und anderseits eine ausgezeichnete Wirkung gegen alle die Schädlinge haben, welche teils eine ausreichende Lebensmittelversorgung gefährden, teils die Gesundheit von Mensch und Haustier durch Krankheitsübertragung oder Schmarotzertum direkt bedrohen. Hier muss nachdrücklich das grosse Verdienst der Industrie anerkannt werden, welche der Menschheit Wirkstoffe wie das DDT oder das Parathion, um nur diese zu nennen, geschenkt haben. Durch das Bewilligungsverfahren für neue Präparate darf also die Forschung keinesfalls gebremst, sondern soll unter anderm lediglich verhindert werden, dass toxikologisch ungenügend bekannte Aktivsubstanzen in unkontrollierter Weise auf den Konsumenten einwirken können. Die mit der Durchführung der Prüfung betrauten Amtsstellen, wie z.B. die landwirtschaftlichen Versuchsanstalten und das neu zu gründende zentrale toxikologische Institut werden dabei auch stets in einem gewissen Rahmen mit den Forschungsstellen der Industrie zusammenwirken müssen, um die sich aus der Praxis ergebenden Probleme in speditiver Weise lösen zu können. Auf Grund einer wissenschaftlichen, neutralen Begutachtung nach den genannten Gesichtspunkten ist es dann einer den Prüfstellen übergeordneten amtlichen Instanz möglich, zu entscheiden, ob das neue Präparat im Handel zugelassen werden kann und welche näheren Weisungen z.B. betreffend Verpackung, Anwendungsvorschriften usw. und welche gesetzliche Vorschriften, z.B. Toleranzen, für die bewilligten Präparate zu erlassen sind. — Als weitere Sicherheitsmassnahmen haben wir angeführt:

## 2. Die Anwendungsvorschriften und Spritzpläne,

insbesondere die Festsetzung der Spritzkonzentrationen, der Wartefristen und auch der Fruchtfolgevorschriften.

Durch die Festlegung der Konzentration der Spritzbrühe wird bis zu einem gewissen Grade die Grösse der Initialkonzentration des Wirkstoffs in bzw. auf Früchten und Gemüse bestimmt. *Die Wartefristen* (= Termine der letzten Behandlung vor der Ernte) richten sich hauptsächlich nach der Abbau-geschwindigkeit des Insektizids und nach einer möglichen Geschmacksbeeinflussung des Erntegutes durch das Präparat.

Die Befolgung bzw. Nichtbefolgung dieser Vorschriften durch den Landwirt oder Gärtner ist zusammen mit den Witterungseinflüssen ausschlaggebend für die Höhe der Rückstandsmengen auf den Produkten des Marktes.

## 3. Die Instruktion und Aufklärung des Landwirts und Gärtners

über die Bedeutung der Spritzvorschriften und ihre Befolgung für die Gesundheit der Bevölkerung ist daher besonders wichtig. Das Verantwortungsbewusstsein gegenüber dem Konsumenten muss gehoben werden. Hier ist von den landwirtschaftlichen Versuchsanstalten oftmals in Zusammenarbeit mit der Industrie schon schöne Arbeit geleistet worden.

## 4. Die gesetzliche Festlegung von Toleranzen,

d.h. der zulässigen Höchstmengen der Spritzmittelrückstände in Lebensmitteln.

Sie hat für jeden einzelnen Wirkstoff und das betreffende Anwendungsgebiet sowohl nach toxikologischen als auch nach praktischen Gesichtspunkten zu erfolgen: Es sind prinzipiell nur solche Rückstandsmengen zu tolerieren, welche bei einem garantierten Bekämpfungserfolg unumgänglich sind und welche unter Berücksichtigung der normalerweise konsumierten Menge eines Lebensmittels keinerlei gesundheitsschädigende Wirkungen auf die Konsumenten haben können. Die Festlegung der Toleranzen hat sich daher auch nach den in unserem Lande üblichen Schädlingsbekämpfungsmethoden und Konsumgewohnheiten zu richten. Die in den USA festgelegten Toleranzen können folglich von uns nicht einfach übernommen werden. Sie sind aber richtungweisend, da sie durch eingehende toxikologische Prüfungen gestützt werden. In unserem Lande gibt es leider, wie schon angedeutet, noch keine Amtsstelle, die sich mit derartigen toxikologischen Untersuchungen befasst. An den Wartefristen ist grundsätzlich festzuhalten, da sie vielleicht die wichtigste Sicherung des Konsumenten vor der Aufnahme unerwünschter Giftrückstände bedeuten. *Wartefristen und Toleranzen sind daher derart aufeinander abzustimmen, dass ein grober Verstoss gegen die Wartefristen die Möglichkeit der Toleranzüberschreitung nach sich zieht.*

Die Kontrolle der Toleranzen durch die Rückstandsanalyse, auf die wir gleich noch zu sprechen kommen, bedeutet also auch Kontrolle der Einhaltung der Wartefristen und damit Schutz derselben. Die Festlegung zu hoher Tole-



ranzen macht die Wartefristen illusorisch! Der Landwirt könnte dann ohne Gefahr, mit den Gesundheitsbehörden in Konflikt zu geraten, unmittelbar vor der Ernte spritzen! Die Festlegung zu hoher Toleranzen würde auch jede vernünftige Marktkontrolle überflüssig machen.

Als besonders wichtige Schutzmassnahme nennen wir

#### *5. Die Kontrolle der Spritzmittelrückstände auf Früchten und Gemüsen des Marktes.*

*Die Rückstandsanalyse in der Forschung* erlaubt es, das Schicksal der insektiziden Wirkstoffe in und auf der Pflanze zu verfolgen, und ermöglicht es also, die Abbaugeschwindigkeit zu messen und die Bildung von Metaboliten (Umwandlungsprodukte gewisser Insektizide) festzustellen. Sie liefert somit wichtige quantitative Unterlagen für die toxikologisch-hygienische Beurteilung und damit auch für die Aufstellung der Toleranzen, Wartefristen und sonstigen Anwendungsvorschriften.

*Die Rückstandsanalyse im Dienste der eigentlichen Lebensmittelkontrolle* nimmt innerhalb der geschilderten Abwehrmassnahmen gegen unerwünschte Insektizidrückstände in unseren Nahrungsmitteln eine Schlüsselposition ein: Sie kontrolliert, ob in der Praxis auch verbotene Präparate eingesetzt werden, ob die Toleranzwerte überschritten sind, und erlaubt damit eine *objektive Beurteilung des wirklichen Grades einer Bedrohung der Volksgesundheit*. Aber nicht nur das allein, sie kontrolliert, wie schon erwähnt, auch die Tätigkeit des Landwirts und Gärtners, da bei Einhaltung der Spritzvorschriften eine Ueberschreitung der Toleranzwerte nicht zu erwarten ist. Wenn der Landwirt darüber orientiert ist, dass er bei Nichtbefolgung der Spritzvorschriften Gefahr läuft, mit den Gesundheitsbehörden in ernsthaften Konflikt zu geraten, wird er sich eben genauer an solche Weisungen halten. Und wenn er über den Sinn einer solchen Kontrolle seiner Produkte in objektiver Weise aufgeklärt wird, so ist er vielleicht sogar als unser Mitarbeiter zu gewinnen! Aus einseitigen gesundheitspolizeilichen Massnahmen könnte mit der Zeit auf diese Weise eine Art team-work zwischen den landwirtschaftlichen Versuchsanstalten, den Produzenten landwirtschaftlicher Produkte und den Gesundheitsbehörden heranwachsen mit dem Ziel, nicht nur qualitativ, sondern auch hygienisch einwandfreies Obst und Gemüse auf den Markt zu bringen. Am Ende unserer Ausführungen werden wir über die ersten Versuche in dieser Richtung noch kurz berichten.

*Die Kontrolle der Spritzmittelrückstände auf importiertem Obst und Gemüse* ist eine nicht weniger wichtige Aufgabe: ist es doch bekannt, dass Sendungen, welche von der Lebensmittelkontrolle eines Landes beanstandet werden, in ein anderes Land, welches keine entsprechenden Kontrollen durchführt, abgeschoben werden können, und dass ferner in gewissen Produktionsgebieten des Auslandes viel intensiver gespritzt wird als bei uns, und dass zum Teil solche



Präparate eingesetzt werden, welche bei uns verboten sind. Gerade auf importiertem Obst wie z.B. Kirschen, Pfirsichen und Äpfeln und auf gewissen Gemüsen, wie z.B. Karotten, Kartoffeln und Salat, besteht die Gefahr erhöhter Rückstandsmengen z.T. von Wirkstoffen, welche bei uns nicht gestattet sind.

In frühzeitiger Erkennung dieser Probleme und der sich daraus ergebenden Aufgaben haben wir im chemischen Laboratorium der Stadt Zürich eine für solche Rückstandsuntersuchungen speziell ausgerüstete Insektizidabteilung eingerichtet, welche sich in enger Zusammenarbeit mit der Interkantonalen Giftkommission und den Versuchsanstalten mit den sich stellenden Rückstandsproblemen und insbesondere mit der *Ueberwachung des Marktes von Zürich*, des grössten Früchte- und Gemüseumschlagplatzes der Schweiz, zu befassen hat. Seit mehr als zwei Jahren wurden hier bereits zahlreiche Bestimmungen der verschiedenen Insektizide auf Früchten und Gemüsen und auch die ersten Arbeiten zur Kontrolle des Marktes durchgeführt.

Bereits in der kurzen Zeit des Bestehens dieser Abteilung zeigte es sich, dass eine Spezialisierung auf dem Gebiete der Insektizidrückstände schon deshalb notwendig ist, da bei der derzeitigen industriellen Produktion fast jedes Jahr neue Wirkstoffe in den Handel gelangen oder bei den Versuchsanstalten angemeldet sind und daher auch stets wieder neue Rückstandsprobleme auftauchen. Andererseits verschwinden Präparate aus den Spritzplänen oder werden auf gewisse Anwendungsgebiete beschränkt oder in Kombination mit neuen Wirkstoffen eingesetzt. Dieser stete Wechsel im Einsatz einer Vielzahl von Insektiziden, die sich untereinander in ihren biologischen, toxikologischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften oft weitgehend unterscheiden, wird in den meisten Fällen eine Standardisierung der Analysenmethoden für die Marktuntersuchung sehr erschweren, ja verunmöglichen. Die Bearbeitung des Rückstandsgebiets muss daher auf die Praxis ausgerichtet sein, erfordert Erfahrung und einen ständigen Kontakt mit den neuesten Entwicklungen in der Produktion und Anwendung der Wirkstoffe. Eine Zusammenarbeit mit den landwirtschaftlichen Versuchsanstalten ist notwendig gerade auch bei der Durchführung umfangreicherer Marktuntersuchungen. Durch ein einseitiges Vorgehen seitens der amtlichen Laboratorien könnte beispielsweise das wertvolle Aufbauwerk der *gemeindeweise durchgeführten Schädlingbekämpfungsaktionen* (W. Vogel<sup>9)</sup>) ernstlich gefährdet werden. Die Zusammenarbeit mit den Entomologen und Agronomen erlaubt uns ferner eine bessere Beurteilung unserer Aufgaben. Sie sind ihrerseits an unseren Resultaten interessiert. Privataufträge seitens der Versuchsanstalten und der Industrie, welche uns erlauben, an den bei neuen Wirkstoffen auftretenden Rückstandsproblemen mitzuarbeiten, sind ausserordentlich wertvoll, da sie uns eine Beurteilung der später auf dem Markte zu erwartenden Wirkstoffmengen frühzeitig erlauben.

## II.

### Arbeitsmethoden

Bevor wir Ihnen über unsere Marktuntersuchungen berichten, möchten wir noch auf die Wahl der Analysenmethoden etwas näher eingehen. Die in der Literatur für den Nachweis und die Bestimmung insektizider Rückstände hauptsächlich aufgeführten Methoden sind:

#### 1. Chemische und physikalisch-chemische:

- a) Elementarnachweis und -bestimmung
- b) Nachweis und Bestimmung eines Spaltungs- oder Umwandlungsproduktes und in einigen Fällen des ganzen Moleküls durch Kolorimetrie und UV-Spektroskopie
- c) JR-Spektralanalyse
- d) Tracer-Methode
- e) Papierchromatographische Trennungs- und Nachweisverfahren.

#### 2. Biochemische Methoden:

z.B. Messung des Grades der Inaktivierung eines Cholinesterasepräparates durch Spuren eines organischen Phosphatinsektizides.

#### 3. Biologischer Test (Bioassay):

Die Grösse der Giftwirkung eines Insektizidrückstände enthaltenen Extraktes wird unter Zuhilfenahme von Vergleichskonzentrationen an Stubenfliegen (*Musca domestica*), Taufliegen (*Drosophila melanogaster*), Mückenlarven (*Aedes aegypti*) und andern Testtieren wie kleinen Crustaceen und Fischen oder Käfern ausgemessen.

*Die Wahl einer Methode* oder einer Kombination von verschiedenen Methoden richtet sich selbstverständlich nach dem gestellten Problem, d.h. nach der Art des nachzuweisenden Stoffs, der vorliegenden Rückstandsmenge, der erfordernten Genauigkeit der Einzelbestimmung, der Anzahl der auszuführenden Analysen, nach der Art des Trägermaterials und ferner auch nach den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln, Arbeitskräften und nach dem Zeitaufwand.

Handelt es sich z.B. darum, zur *Abklärung eines ganz bestimmten Problems einen bekannten Wirkstoff* in einer Frucht oder im Boden zu bestimmen, so wird man, wo immer das möglich ist, eine standardisierte chemische oder physikalisch-chemische Methode anwenden. Oftmals sind aber die biologischen Bestimmungen nicht nur einfacher, sondern auch empfindlicher und rascher. Bei umfangreichen Serienbestimmungen wird man daher diese Methoden vorziehen und allenfalls die damit erhaltenen Resultate mit einzelnen chemischen Bestimmungen kontrollieren. Handelt es sich dagegen um den Nachweis und die Bestimmung von Rückständen eines zum vorneherein *nicht bekannten Insektizides*,



wie das bei Marktkontrollen fast stets der Fall ist, so wird eine *biologische Wirksamkeitsprüfung in Kombination mit einem papierchromatographischen Trennungsverfahren* der blinden Anwendung einer oder mehrerer chemischer Standardmethoden unbedingt vorzuziehen sein: Die Anwesenheit und die Menge eines Insektizidrückstands lassen sich auf diese Weise in vielen Fällen rascher und sicherer feststellen als mit allein chemischen Methoden. Es besteht ferner bei der Anwendung der chemischen Methoden immer die Möglichkeit, dass Begleitsubstanzen, harmlose Abbauprodukte oder Umwandlungsprodukte des Wirkstoffs mit diesem zusammen bestimmt werden, was zu erhöhten oder falschen Resultaten führt. Die weitaus meisten chemischen Bestimmungsmethoden sind eben nicht hochspezifisch: alle möglichen Verunreinigungen der Wirkstoff-extrakte können sich bereits störend auf den Nachweis und die Bestimmung auswirken.

In diesem Zusammenhang muss gerade auf das *Problem der Reinigung der Extrakte* (Cleanup) hingewiesen werden, welches für die chemischen und physikalisch-chemischen Bestimmungsverfahren im allgemeinen eine grössere Rolle spielt als für die biologischen: winzige, oft an der Grenze der Nachweisbarkeit liegende Wirkstoffspuren sind von grossen Mengen störender pflanzlicher Extraktivstoffe, so vor allem von Ölen, Fetten und Wachsen, ferner von Pflanzenfarbstoffen und gewissen Proteinen abzutrennen. Im biologischen Test kann oftmals auf eine so zeitraubende Extraktreinigung verzichtet werden. Der Bioassay erfordert ferner infolge der grossen Sensibilität der Testtiere oft gar keine oder höchstens eine 10fache *Anreicherung* (Konzentrierung) *der Aktivsubstanz im Endextrakt* (unter Endextrakt verstehen wir den mehr oder weniger gereinigten und konzentrierten Pflanzenextrakt, wie er für den Test bereitgestellt wird). Bei den chemischen Methoden kommt man ohne mehr oder weniger grosse Konzentrierung der Extrakte nicht zum Ziel. Bei der Papierchromatographie liegt sie in der Grössenordnung von 1000 bis 100 000, je nach der Extraktmenge, welche schlussendlich auf das Papier aufgetragen werden soll.

Was nun die *Genauigkeit der chemischen und biologischen Methoden* anbetrifft, so stösst man auf die weitverbreitete vorgefasste Meinung, dass die chemischen Methoden den biologischen hierin stets weit überlegen seien. Das kann aber nur insofern richtig sein, als die Messung an und für sich bei den chemischen Verfahren genauer ist. Das Analysenresultat hängt aber natürlich nicht bloss von der Messung, sondern auch vom Aufarbeitungsgang, der Extraktreinigung und der Anreicherung ab. Dass hier die Fehlermöglichkeiten beträchtlich sein können, ist ohne weiteres klar. Schliesslich muss noch daran gedacht werden, dass die Wirkstoffrückstände auf oder in dem Untersuchungsmaterial meistens nicht homogen verteilt sind: auf einzelnen Früchten hat es mehr, auf andern wesentlich weniger Aktivsubstanz. Nach Auffassung der Fachleute kommt daher der *Probenentnahme* und der mindestens *10fachen Wiederholung der Analyse* entscheidende Bedeutung zu. So wird es verständlich, dass auch die biologischen Testmethoden zu durchaus genügend gesicherten Ergebnissen



führen, ja die chemischen an Zuverlässigkeit sogar übertreffen können. *Der Bioassay* ist kritisch betrachtet *nur sehr wenig spezifisch*. Eine Identifizierung einzelner Wirkstoffe auf Grund verschiedener Vergiftungssymptome der Testtiere ist zu unsicher, als dass sie praktische Bedeutung erlangen könnte. Immerhin kann auf Grund des Vergiftungsbildes mit einiger Erfahrung oftmals die Gruppenzugehörigkeit des Wirkstoffs (Chlorkohlenwasserstoff bzw. Phosphor-ester) vermutet werden. Da sich die verschiedenen Insektizide und Wirkstoffgruppen aber untereinander in ihren physikalischen, chemischen, biochemischen und biologischen Eigenschaften z.T. stark unterscheiden, da ferner auch ihre Anwendungsweise oft ganz verschieden ist und infolgedessen die normalerweise zu erwartenden Rückstandsmengen von Wirkstoff zu Wirkstoff ebenfalls stark variieren, ergeben sich einerseits gewisse *Möglichkeiten zu qualitativen Aussagen bei biologischen Voruntersuchungen* durch entsprechende Auswahl der Testtiere und des Aufarbeitungsverfahrens und andererseits zur *quantitativen biologischen Bestimmung eines Wirkstoffs neben einem gleichzeitig vorkommenden zweiten*. So bestimmten z.B. *Kocher und Mitarbeiter* <sup>1)</sup> Parathionrückstände neben der mehrfachen Menge DDT mit dem Daphnien-Test. In unserem Laboratorium wird DDT neben Diazinon- und Parathionspuren ohne Extraktreinigung routinemässig bestimmt mit Hilfe des weiter unten beschriebenen Tests mit Mückenlarven <sup>11)</sup>. Mit diesem Test lassen sich nach unseren bisherigen Erfahrungen auch DDT-Rückstände neben gleichzeitig vorhandenen Dipterexspuren bestimmen. Durch Kombination der Resultate eines Mückenlarventests mit einem Fliegentest sind ferner Parathion- und Dipterexrückstände von einander zu unterscheiden. *Davidow und Sabatino* <sup>2)</sup> versuchten verschiedene Insektizide unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Latenzzeiten und Wirkungsgeschwindigkeiten bei Goldfischen zu unterscheiden. Wir sind ebenfalls damit beschäftigt, diese sehr interessanten Arbeiten an *Lebistes reticulatus* zu wiederholen.

Die Möglichkeiten solcher Charakterisierungen und biologischen Bestimmungen bei der Durchführung von Marktkontrollen auf Spritzmittelrückstände sind heute noch sehr wenig untersucht worden und bedürfen unbedingt einer eingehenden Abklärung.

Nach den soeben gemachten Ausführungen ergibt sich die *Eignung der biologischen Testmethoden für Rückstandsbestimmungen* auf Grund folgender Gegebenheiten:

1. Erfassung der biologischen Wirksamkeit des intakten Moleküls des Insektizids
2. Gewisse beschränkte Aussagemöglichkeiten qualitativer Art
3. Eignung für quantitative Serienanalysen eines einzigen Wirkstoffs oder eines Wirkstoffs neben einem gleichzeitig vorkommenden zweiten (Rückstände von kombinierten Spritzungen)
4. Raschheit der Methoden infolge weitgehenden Wegfallens allzu zeitraubender Aufarbeitungsverfahren
5. Genügende Genauigkeit.

Als Nachteil, aber auch als Vorteil wirkt sich die *Unspezifität* des Biotests aus: als *Vorteil*, indem mit einigen wenigen biologischen Testmethoden eine Vielzahl von Insektiziden quantitativ bestimmt werden kann (nur die Aufarbeitung des Untersuchungsmaterials muss von Fall zu Fall den Verhältnissen angepasst werden, die Testmethode als solche bleibt praktisch unverändert). Bei der chemischen Rückstandsbestimmung muss dagegen für jeden Wirkstoff eine spezielle Bestimmungsmethode ausgearbeitet werden, welche meistens trotzdem nicht hochspezifisch ist. Als *Nachteil* der Unspezifität des Bioassays gilt dagegen die Unbrauchbarkeit für die *exakte Identifizierung* der einzelnen Insektizide. Diese dürfte aber in den meisten Fällen mit der *Papierchromatographie* möglich sein, wobei die Wirkstoffe auf dem Chromatogramm durch chemische, biochemische oder biologische Verfahren sichtbar gemacht werden können.

Aus den dargelegten Ueberlegungen und praktischen Erfahrungen ergab sich für uns die Schlussfolgerung, dass der *biologische Test in Kombination mit dem papierchromatographischen Trennungsv erfahren die Methode der Wahl darstellt bei der Bearbeitung der Rückstandsfragen im Zusammenhang mit der Marktkontrolle*. Biochemische (vor allem Cholinesterasehemmungsmessungen zum Nachweis gewisser organischer Phosphatinsektizide) und chemische Methoden werden dabei in bestimmten Untersuchungen zugezogen werden müssen, nämlich dann, wenn der Biotest und die Papierchromatographie nicht mit genügender Empfindlichkeit oder Genauigkeit anwendbar sind.

Die Demonstration der biologischen Wirkung an mindestens zwei verschiedenartigen Testtieren und das papierchromatographische Verhalten dürfte in den meisten Untersuchungsfällen zu einer genügend gesicherten und relativ einfach und rasch durchführbaren Identifizierung eines Insektizidrückstands in oder auf einem Lebensmittel führen.

## Die biologischen Testmethoden

Die in unserem Laboratorium hauptsächlich benützten Testarten sind:

### 1. Der Direkttest

Hier wird das Untersuchungsmaterial in unverändertem oder mazeriertem Zustand direkt mit Stubenfliegen getestet, wobei sich eine Kontakt- und Frassgiftwirkung zeigen kann. Der Direkttest hat gegenüber dem Extrakttest in der Regel eine wesentlich geringere Empfindlichkeit und eignet sich mit wenigen Ausnahmen <sup>3)</sup> nicht für eine quantitative Auswertung.

### 2. Der Extrakttest

Das Untersuchungsmaterial wird mit einem organischen Lösungsmittel kalt oder heiss extrahiert oder auch nur abgespült, und die Extrakte werden nach

vorangegangener Reinigung bzw. Konzentrierung oder auch ohne weitere Behandlung mit einem der untenstehenden Verfahren auf ihren Insektizidgehalt geprüft.

a) *Lichtreiztest mit Larven von Aedes aegypti*: Die Extrakte werden mit Wasser 100- bis 200mal verdünnt und in diese Lösungen eine grössere Anzahl von 24 Stunden alten Larven von *Aedes aegypti* ausgesetzt. Die vergifteten Tiere reagieren auf Lichtreize nicht mehr mit einer Fluchtreaktion. Nach bestimmten Zeitintervallen wird nach diesem Kriterium die Anzahl der Vergifteten ermittelt und durch die graphische Auswertung mit dem Probit-Verfahren<sup>5)</sup> die Halbwertszeit  $T_{50}$  bestimmt, d.h. diejenige Zeit, welche zur Vergiftung von 50 % der Tiere führt. *Beim quantitativen Test* werden für die gleichzeitig mitgetesteten Vergleichskonzentrationen — erhalten durch Extraktion von im Laboratorium mit bestimmten Wirkstoffmengen behandelten Kontrollproben — ebenfalls die Halbwertszeiten ermittelt. Werden die Logarithmen dieser Werte gegen diejenigen der zugehörigen Konzentrationen aufgetragen, so resultiert eine Standardgerade, auf welcher durch Interpolieren der  $T_{50}$ -Werte der Extrakte unbekannten Gehalts die gesuchten Konzentrationen bestimmt werden können.

Der von uns angewandte Lichtreiztest ist im Prinzip eine wesentlich einfachere Ausführungsform der von *Burchfield* und *Hartzell*<sup>4)</sup> beschriebenen «photomigration method» und wurde von uns ohne Kenntnis dieser Veröffentlichung im Jahre 1955 entwickelt: als Testgefässe benützen wir runde Glaschalen (Durchmesser 80 mm, Randhöhe 50 mm), über welche ein an eine Dunkelkammer erinnerndes Beobachtungsgerät gestülpt werden kann. Dieses Gerät stellt eine Röhre dar, in welche auf bestimmter Höhe zwei einander diametral gegenüberliegende Lichtquellen eingebaut sind. Die Beobachtung erfolgt durch ein auf die Röhre aufgesetztes Vergrößerungsglas. Durch abwechselndes Einschalten der Lichtquellen wird die Reaktionsfähigkeit der Tiere geprüft. Da pro Schale nicht mehr als ca. 20—30 Tiere ausgesetzt sind, kann die Anzahl der Vergifteten bzw. der normal reagierenden Tiere leicht abgeschätzt werden: der hierfür benötigte Zeitaufwand beträgt 15—45 Sekunden. Für jede Konzentration werden 4—6 Schalen auf diese Weise ausgetestet. Die pro Schale vorhandene Anzahl Testtiere wird erst am Ende des Tests ausgezählt. Während des ganzen Tests werden ferner die Beobachtungen über die Vergiftungssymptome mittels einer Zeichenschrift festgehalten. Durch die beiden zuletzt genannten Massnahmen wird die Sicherheit des Tests stark erhöht.

Ausser dem genannten Probit-Verfahren hat sich auch das von *Kocher*, *Roth* und *Treboux*<sup>1)</sup> benützte Auswertverfahren in unseren Versuchen sehr bewährt. Bei diesem werden die Summenprozente der vergifteten Tiere im Mittel aus mehreren Beobachtungszeiten im Probit-Masstab gegen die Logarithmen der Konzentrationen aufgetragen.



b) *Depositest*: Bestimmte Extraktmengen werden hier in speziellen Reagensgläsern unter Rotieren eingedunstet (*Hoskins* <sup>8)</sup>) oder in Cellophansäcke (*Berlan* <sup>6)</sup>) zerstäubt. Die in die Behälter eingeschlossenen Fliegen (*Drosophila melanogaster* oder *Musca domestica*) werden durch Kontakt mit dem gebildeten Insektizidfilm und eventuell durch Gaswirkung vergiftet.

Die quantitative Auswertung erfolgt nach den unter a) genannten Verfahren.

c) *Gastest*: Der konzentrierte Extrakt wird in einer Testschale zur Trockne eingedunstet und diese mit einem Stück Gaze verschlossen. Auf die Gaze gibt man eine Anzahl narkotisierter Fliegen und stülpt eine zweite Schale über die erste. Die Tiere können so nur durch Gaswirkung vergiftet werden.

d) *Fischtest*: mit Goldfischen <sup>2)</sup> oder Guppy (*Lebistes reticulatus*) <sup>7)</sup>. Dieser Test ist infolge des höheren Gewichts der Tiere etwas weniger empfindlich, dafür aber spezifischer als die oben genannten Testarten, indem die Fische auf verschiedene Wirkstoffe bzw. Wirkstoffgruppen nach unseren Erfahrungen mit charakteristischen Vergiftungssymptomen reagieren.

Auf die *Empfindlichkeit der verschiedenen Testmethoden* kann im Rahmen dieser Ausführungen nicht in Einzelheiten eingegangen werden. Sie ist natürlich in erster Linie abhängig von der Sensibilität der verschiedenen Testtiere. Die untere Nachweisgrenze wird ferner beeinflusst durch die Art der Aufarbeitung des Untersuchungsmaterials, also auch von der Reinheit des Extrakts und seiner Wirkstoffkonzentration. Durch Einschluss von Wirkstoffspuren in fettigen und wachsartigen Extraktverunreinigungen kann die Empfindlichkeit des Tests wesentlich herabgesetzt werden, ebenso durch Temperatur- und Hydrolyseunbeständigkeit oder grosse Flüchtigkeit bestimmter Wirkstoffe.

Einige der neuen systemischen Insektizide, welche eine spezifische Wirkung vor allem auf Blattläuse und als Akarizide haben, lassen sich mit den oben beschriebenen Testmethoden in den normalerweise vorkommenden Rückstandskonzentrationen nicht bestimmen. In solchen Fällen müssen papierchromatographische Bestimmungsmethoden angewandt werden.

Im Lichtreiztest mit *Aedes*larven lassen sich die verschiedenen Wirkstoffe in Verdünnungen von etwa  $5 \cdot 10^{-8}$  bis  $1 \cdot 10^{-9}$  hinunter nachweisen. Im Depositest mit *Drosophila* liegt die untere Nachweisgrenze der wirksamsten Substanzen bei  $1/1000$  Gamma pro  $\text{cm}^2$  Oberfläche. Die *Reproduzierbarkeit und Genauigkeit des Bioassays* hängt, wie schon angedeutet wurde, von verschiedenen Faktoren ab, so von der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Aufarbeitung des Untersuchungsmaterials, von der Homogenität der eingesetzten Tierpopulation (Zuchtbedingungen, Alter, Geschlecht), von der Anzahl der Tiere, von der Zahl der Testwiederholungen, von der Homogenität der Wirkstoffverdünnungen bzw. der Wirkstofffilme, von der Grösse des Beobachtungsfehlers, von der Temperatur- und Feuchtigkeitskonstanz und von der Wahl der Wirkstoffverdünnung und der Beobachtungszeiten.

### III.

#### Durchführung der Marktkontrollen auf Spritzmittelrückstände

Sie kann auf zwei Arten erfolgen:

a) *Nur verdächtige Waren* werden von den Kontrollorganen von Zeit zu Zeit auf dem Markte oder vom Zoll an der Grenze erhoben und gelangen zur Untersuchung. Die Einsendungen von Seiten beunruhigter Konsumenten tragen zu dieser Art Marktkontrolle bei.

Verdacht auf Spritzmittelrückstände entsteht vor allem durch sichtbare Beschmutzung von Früchten und Gemüse, ferner durch einen von der Norm abweichenden Geschmack oder Geruch beim Rohgenuss oder beim Kochen der Lebensmittel oder häufig auch durch gesundheitliche Beschwerden, welche vom Konsumenten den Spritzmitteln zugeschrieben werden.

Der Analytiker sieht sich vor eine schwierige und verantwortungsvolle Aufgabe gestellt bei der Beurteilung der solchermaßen vorgelegten Lebensmittelproben: Er muss zunächst den einwandfreien Nachweis erbringen, ob überhaupt solche Rückstände vorhanden sind, ferner um welche Stoffe es sich handelt, und er hat diese schliesslich dann auch mengenmässig zu bestimmen, denn nur so kann — anhand von aufgestellten Toleranzen — beurteilt werden, ob die gefundenen Rückstände für den Konsumenten gesundheitlich bedenklich sind oder nicht und welche Massnahmen gegenüber dem Produzenten oder Verkäufer der Ware zu treffen sind.

Wenn der Nachweis und die Bestimmung von Arsen, Blei und Kupfer noch relativ einfach ist, so gilt das für die Vielzahl der neuen, durch Kontakt und systemisch wirkenden Insektizide, für welche z.T. wesentlich niedrigere Toleranzen vorgesehen sind und die von Jahr zu Jahr in wechselnden Kombinationen in der Praxis eingesetzt werden, keinesfalls mehr. Hier können bereits die biologischen und papierchromatographischen Voruntersuchungen (vgl. Müller und Mitarbeiter <sup>10</sup>)) zeitraubend sein. Bis das endgültig gesicherte Analysenresultat vorliegt, sind die angebotenen Früchte und Gemüse aber längstens an die Konsumenten verkauft.

Der Hauptnachteil dieser üblichen Art von Marktkontrolle ist aber darin zu sehen, dass sie kein objektives Bild über den tatsächlichen Grad der Gesundheitsgefährdung der Bevölkerung durch Spritzmittelrückstände zu geben vermag, indem nur verdächtige Ware untersucht wird und indem viele Früchte- und Gemüsesendungen heute zwar Insektizide enthalten, aber keine sichtbaren Rückstände aufweisen — dies haben wir immer wieder festgestellt — und daher der Kontrolle entgehen.

b) *Die gezielte Marktkontrolle* ist hier eindeutig im Vorteil. Im Prinzip wird eine bestimmte Früchte- oder Gemüseart nur auf diejenigen Insektizide geprüft, welche in der Praxis hauptsächlich kurze Zeit vor der Ernte zum Einsatz gelangen. Die Analysenmethoden können auf diese Weise für eine ganz



bestimmte Aktion, wie z.B. bei der Bestimmung von DDT-Rückständen auf Kirschen, vorbereitet werden. In günstigen Fällen kann sogar ein einfacher quantitativer biologischer Test ohne Voruntersuchung angewandt werden. Eine solche routinemässige Schnellmethode ermöglicht es dann, die Resultate vorzulegen, bevor eine Importsendung auf dem Markte zum Verkaufe gelangt. Voraussetzung dafür ist natürlich, dass die Erhebung der Proben an der Grenze und ihre Spedition ins analytische Laboratorium ausreichend organisiert ist, so dass hier keine unnötigen Zeitverluste entstehen.

Bei der gezielten Marktkontrolle werden Proben in grosser Zahl ohne Selektionierung besonders verdächtiger Partien erhoben. Die auf diese Weise erhaltenen Analysenresultate ermöglichen eine zutreffendere Beurteilung der tatsächlichen Rückstandsverhältnisse. Eine solche Kontrollaktion hat auch eine durchschlagendere Wirkung auf den Landwirt, der ermahnt wird, die Spritzvorschriften möglichst genau einzuhalten. Dies gilt besonders dann, wenn die Kontrolle auf dem Markte durch eine *Fragebogenaktion* ergänzt wird, mit welcher der Produzent eingeladen wird, Auskunft über Art und Zeitpunkt der von ihm durchgeführten Spritzungen zu geben. Solche Angaben seitens der Landwirte sind in Kombination mit den Rückstandswerten gerade auch für die landwirtschaftlichen Versuchsanstalten, welche die Spritzempfehlungen ausarbeiten, besonders wertvoll. Es ist unzweifelhaft auch vernünftiger, den Produzenten zu einer Mitarbeit heranzuziehen und ihn über die amtlicherseits durchgeführten Massnahmen aufzuklären, als ihn mit einseitigen Polizeiaktionen zu verärgern. Diese sind nur dort am Platze, wo sich ein Produzent weigert, sich an die Spritzvorschriften zu halten, und dadurch sowohl die Konsumenten benachteiligt wie auch die seriöse Produzentenschaft.

Zum Schluss berichten wir noch kurz über unsere während der beiden letzten Kirschenernten durchgeführten gezielten Marktkontrollen<sup>11</sup>). Zur Untersuchung auf DDT- und z.T. auch auf Parathionrückstände gelangten rund 125 Kirschenproben, welche teils auf dem Markte der Stadt Zürich, teils (1957) an der Landesgrenze erhoben worden waren. Jede dieser Proben war eine Mischprobe aus einer angebotenen Partie oder einer Importsendung. Keine dieser Proben war besonders verdächtig. Die Ware entsprach vielmehr einer solchen, wie sie durchschnittlich vom Konsumenten gekauft wird.

Von jeder Probe wurden mit dem weiter oben beschriebenen Lichtreiztest mit jungen Larven von *Aedes aegypti* 4—6 quantitative DDT-Bestimmungen ausgeführt und der Durchschnittswert des DDT-Gehalts der einzelnen Proben bestimmt. Bei diesen Bestimmungen wurden je 100 g Kirschen unter definierten Bedingungen während 5 Minuten mit 50 ml Aceton gewaschen und der so erhaltene Extrakt mit Wasser 200 mal verdünnt. Vorversuche hatten ergeben, dass nahezu 100 % des an den Früchten haftenden Wirkstoffs im Extrakt wieder gefunden werden, dass ferner gleichzeitig neben dem DDT vorhandene Diazinonrückstände in der Grössenordnung, wie sie durch eine natürlich nicht



gestattete 2 oder 6 Tage vor der Ernte erfolgte Kirschenfliegenbekämpfung mit 0,1 % Basudin entstehen könnten, den Test nicht störten. Entsprechende Parathionrückstände (nach Behandlung mit 0,1 % Etilon 2 oder 6 Tage vor der Ernte) könnten dagegen leicht erhöhte DDT-Werte ergeben. Als Vergleichskonzentrationen wurden 1, 3,5 und 7 ppm DDT (bezogen auf das Gewicht der Früchte) gewählt. Bei der Durchführung von Kontrollbestimmungen, mit welchen lediglich das Ueberschreiten der Toleranz von 7 ppm mit möglichst grosser Präzision festgestellt werden soll, müssten die Extrakte stärker verdünnt werden. Dadurch könnte jegliche Beeinflussung durch Spuren der genannten Phosphorester praktisch vollständig ausgeschaltet werden.

Zur Bestimmung eventueller Parathionrückstände wurden die Früchte dagegen mit 100 ml Aceton während 24 Stunden bei Raumtemperatur total extrahiert und die Extrakte nur 100mal mit Wasser verdünnt. In keiner der so untersuchten Proben konnten Parathionrückstände gefunden werden. Die Raschheit der DDT-Analysenmethode erlaubte es, bereits 2—4 Stunden nach dem Eintreffen der Proben im Laboratorium den Entscheid zu fällen, ob die von der Interkantonalen Giftkommission festgesetzte Toleranz von 7 ppm DDT überschritten war oder nicht. Bereits 24 Stunden nach der Probenentnahme auf dem Markte waren die meisten auf Grund von Produzenten-Nummern leicht ermittelbaren Landwirte im Besitz unseres Analysenbefunds. Es wurde ihnen mitgeteilt, ob ihre Kirschen keine oder unbedenkliche Spuren oder aber gesundheitsschädliche Mengen von Spritzmittelresten enthalten hatten. Gleichzeitig wurden sie über den Zweck der Aktion aufgeklärt und ersucht, uns mittels eines Fragebogens mitzuteilen, wie und wann sie die Kirschenfliegenbekämpfung durchführten. 75 % der Befragten haben uns zuhanden der Eidgenössischen Versuchsanstalten bereitwillig Antwort erteilt. Der Erfolg unserer Aktion war überraschend und hat bewiesen, dass der eingeschlagene Weg in den landwirtschaftlichen Kreisen unseres Landes auf Verständnis gestossen ist.

Aus den Angaben der Produzenten und aus unseren Analysenresultaten ging hervor, dass nach der bei uns üblichen Kirschenfliegenbekämpfungspraxis (Spritzen der Bäume 3 Wochen vor der Ernte mit 0,1 % Gesarol 75 bzw. 0,2 % Gesarol 50 allein oder in Kombination mit 0,1 % Basudin) auf den geernteten Früchten mit DDT-Rückständen von 0,1 bis ca. 4 ppm gerechnet werden kann, wobei Mengen unterhalb 1 ppm weitaus am häufigsten sind. Solche DDT-Rückstandsmengen dürften für den Konsumenten sicher unbedenklich sein.

Auf der Tabelle 1 sind einige der Ergebnisse der Inlandaktion zusammengestellt.

Tabelle 2 gibt einen Ueberblick über die Zuverlässigkeit der Testmethode anhand der Produzentenangaben.

*Tabelle 1*  
*Zusammenstellung einiger Resultate der Kirschenkampagnen 1956/57*  
*Inlandkirschen*

Angaben der Produzenten				DDT-Gehalt in ppm (= mg Aktiv- substanz pro kg Früchte)
Präparate	Konz. ‰	Gerät	Letzte Behandlung vor Ernte in Tagen	
Gesarol 50	0,2	M	12	0,3
			23	0,8
			29	0,5
			30	2,7
			41	1,2
Gesarol 75 (oder Dedelo)	0,1	M	28	0
			22 — 26	0,1 — 0,3
Gesarol 75	1	N	12	1,5
			12 — 13	0
Basudin	0,1	M	12	0
			15	0
			16	0
			34	0
Basudin + Gesarol 75	0,1 0,1 — 0,15	M	13	0,7
			14	1,6
			16	1,2
			20	0,1
Basudin + Gesarol 75	0,6 3	N	30	0
Basudin + Gesarol 50	0,1 — 0,2 0,2	M	19	4,2
			20	1,5
			30	3,7
			40	0

M = Motorspritze N = Nebelblaser

DDT-Präparate als Suspensionen

*Tabelle 2*  
*DDT-Rückstände auf Tafelkirschen (Inland)*  
*Ansprechen des Aedes-Tests im Zusammenhang mit der Art*  
*der Kirschenfliegenbekämpfung*

Deklaration der Produzenten (Fragebogenaktion)	% positiv ausgefallene Bio-Tests (positiver DDT-Nachweis)	
	1956	1957
unbehandelt	0	0
behandelt	62	60
hiervon:		
a) DDT allein	83	67
b) DDT + Diazinon	71	100
c) Diazinon allein	0	0
d) Parathion allein (nur vereinzelte Fälle)	0	0

Die 1957 untersuchten importierten Kirschen (53 Mischproben aus ebensovielen Importen im Totalumfang von 150 Tonnen) stammten je zur Hälfte aus Italien und aus Deutschland. Während auf den italienischen Früchten weder DDT noch Parathion festgestellt werden konnten, wiesen die Kirschen aus den deutschen Produktionsgebieten (Kaiserstuhl) in 80 % der untersuchten Proben DDT-Rückstände auf, welche im Durchschnitt wesentlich höher waren als diejenigen, welche auf den Schweizer Kirschen gefunden wurden. Dies geht deutlich aus der folgenden Gegenüberstellung (Tab. 3) hervor.

*Tabelle 3*  
*DDT-Rückstände auf Tafelkirschen 1956/57*

DDT-Gehalt in ppm	% der analysierten Proben	
	Importe aus Deutschland (1957: 26 Proben)	Inlandkirschen (1956/57: 72 Proben)
Kein DDT nachweisbar	23	71
0,1 — 1	19	18
1 — 2,5	19	7
2,6 — 7	27	4
7 (Toleranz) erreicht oder leicht überschritten	12	0



Die auffallend hohen DDT-Werte auf den deutschen Kirschen sind nach Auffassung der Fachleute darauf zurückzuführen, dass in den betreffenden Produktionsgebieten die Kirschenfliegenbekämpfung mit dem «Borchers-Nebelgerät» durchgeführt wird. An Stelle der bei uns verwendeten DDT-Suspension wird hier eine DDT-Lösung vernebelt. Durch diese ganz andere Behandlungsweise und eventuell auch durch eine höhere Initialdosierung wird eine längere Dauerwirkung erreicht und muss unter Umständen auch mit höheren Rückstandsmengen gerechnet werden, welche in unserem Lande zur Beanstandung importierter Früchte führen könnten.

### Literatur

- <sup>1)</sup> C. Kocher, W. Roth und J. Treboux, Mitteilungen der Schweizerischen Entomologischen Gesellschaft **26**, 47—55 (1953).
- <sup>2)</sup> B. Davidow and F. J. Sabatino, J. Assoc. Offic. Agric. Chemists **37**, 902—905 (1954), ferner B. Davidow and G. Schwarzmann, *ibid.* **38**, 533—34 (1955).
- <sup>3)</sup> Yun Pei Sun and Joe E. Pankaskie, J. Econ. Entomol. **47**, 180—81 (1954).
- <sup>4)</sup> H. P. Burchfield and Albert Hartzell, J. Econ. Entomol. **48**, 210—14 (1955).
- <sup>5)</sup> D. J. Finney, Probit Analysis. At the University Press, Cambridge 1952.
- <sup>6)</sup> F. Beran und J. Neururer, Pflanzenschutz-Berichte, XV (1955), 110.
- <sup>7)</sup> C. Pagan and M. P. Morris, J. Agric. Food Chem. **1**, 580 (1953).
- <sup>8)</sup> W. M. Hoskins and P. S. Messenger, Advanced in Chemistry, Series No. 1/1950, pp. 93—98, published by American Chemical Society.
- <sup>9)</sup> F. Schneider und W. Vogel, Schweizerische Zeitschrift für Obst- und Weinbau **59**, 37—47 (1950); ferner W. Vogel, *ibid.* **61**, 67—71 (1952), *ibid.* **62**, 87—91 (1953).
- <sup>10)</sup> R. Müller, G. Ernst und H. Schoch, diese Mitt. **48**, 152—197 (1957).
- <sup>11)</sup> J. Eichenberger, Vortrag gehalten am IV. Internationalen Pflanzenschutz-Kongress 1957 in Hamburg (Veröffentlichung in Vorbereitung).

3. Vortrag: Dr. E. Horber, Eidg. Landwirtschaftliche Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon:

## **Schädlingsbekämpfung und Qualitätsproduktion im Feldbau**

Der Schädlingsbekämpfung Ziel ist die Sicherung einer mengenmässig möglichst gleichbleibend hohen Produktion stets einwandfreier Nahrungs- und Futtermittel sowie anderer Rohstoffe. Aus dem Programm dieser Tagung geht hervor, dass die Meinungen darüber, ob dieses Ziel erreicht sei, auseinandergehen. Es wird daraus auch klar, wie weite Kreise auf die Qualität der Erzeugnisse mehr Wert legen. Diese Tagung war denn auch nicht die einzige, die sich in letzter Zeit auf helvetischem Boden oder auf internationaler Ebene mit diesem Problem befasst hat.

### I. Gegenwärtiger Stand der Schädlingsbekämpfung im schweizerischen Feldbau

Glücklicherweise ist «Schädlingsbekämpfung» im Feldbau nicht gleichbedeutend mit «Spritzen». Die Anwendung chemischer Präparate ist in unserem Tätigkeitsgebiet weder *A* noch  $\Omega$  all unseres Denkens und Handelns, sondern nur eines der Hilfsmittel. Allerdings hat dieser Sektor in den letzten zehn Jahren an Bedeutung zugenommen und ist vielleicht auch schon überschätzt worden. So sind gerade z.B. an den landwirtschaftlichen Versuchsanstalten verhältnismässig zuviele Arbeitskräfte mit der Mittelprüfung beschäftigt gewesen, wodurch kompetierende Gebiete, wie z.B. indirekte, vorbeugende Bekämpfungsmassnahmen sowie andere direkte Methoden als die chemischen, in ihrer Entwicklung oder Prüfung zu kurz gekommen sind.

Ueber den Verbrauch von Schädlingsbekämpfungsmitteln im Feldbau stehen keine detaillierten Angaben zur Verfügung. Das Schweiz. Bauernsekretariat <sup>1)</sup> schätzt die Ausgaben der schweizerischen Landwirtschaft für Pflanzenschutzmittel gemäss Tab. 1 ein.

Von den insgesamt 14—17 Millionen Fr. Ausgaben gelangen für Pflanzenschutzmittel also 4—5 Millionen oder  $\frac{1}{3}$  im Feldbau zur Anwendung. Im Kartoffelbau wurde der Aufwand für Pflanzenschutzmittel auf Fr. 316.— je ha geschätzt, im Getreidebau dagegen auf Fr. 19.— je ha.

Der schweizerische Feldbau deckt einen beträchtlichen Teil unseres täglichen Nahrungs- und Futtermittelbedarfes. So kann die Landesversorgung mit Milch und Milchprodukten dank der einheimischen Graswirtschaft und des Ackerfutterbaues gewährleistet werden, welche genügend Rohfutter und Ergänzungsfutter liefern — abgesehen von geringfügigen Rohfutter- und variierenden Kraftfutterimporten. Der Kartoffelbau deckt mit Ausnahme ausgesprochener Fehljahre (Phytophthora!) ebenfalls den Inlandbedarf. Beide Produktionszweige erzeugen meistens grössere Mengen als im Inland benötigt werden und können

*Tabelle 1*  
*Verbrauch an Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft*

	1953	1954	1955
<i>a) Verbrauch (in Tonnen)</i>			
Insektizide	440	520	450
Arseniate	150	150	80
Nikotin und Derrispräparate	40	40	30
Giftköder	100	120	200
<i>b) Ausgaben (Millionen Fr.)</i>			
Total	14,6	16,1	17,1
Obst-, Wein- und Gartenbau	9,3	10,2	10,6
Kartoffelbau	2,9	1,7	1,8
Getreidebau	1,5	2,6	3,3

im einen Fall als wertvolle Qualitätsprodukte (Milch, Käse, Schokolade) exportiert oder müssen im andern Falle als Ueberschüsse durch die Alkoholverwaltung mit Bundeshilfe verwertet werden (Kartoffeln). Dagegen sind der Getreide-, Zucker-, Oel- und Industriepflanzenanbau bei weitem nicht imstande, den inländischen Bedarf zu decken. Wir haben also Gelegenheit — aber auch die Pflicht —, die Beschaffenheit der importierten Produkte mit derjenigen einheimischer zu vergleichen, und zwar mit gleichen Masstäben und Gewichten.

#### *1. Graswirtschaft und Ackerfutterbau*

Vom gesamten Futtermittelverbrauch der landwirtschaftlichen Nutztiere stammen 75—80 % der Störkeeinheiten aus Rohfutter und 7—13 % aus Ergänzungsfutter inländischer Herkunft, die restlichen 9—13 % dagegen aus Importen. Die niederschlagsreiche Witterung hat nun in den letzten Jahren einerseits den Graswuchs gefördert, anderseits die Schädlinge (z.B. Maikäfer und Engerlinge) benachteiligt, sofern man von Schnecken, Tipuliden und gewissen Eulenraupen absieht. Verluste und Qualitätseinbussen sind daher nach unserer Auffassung viel eher durch schlechtes Wetter während der Ernte entstanden als durch Schädlinge oder Schädlingsbekämpfungsmittel. Es kann allerdings nicht übersehen werden, dass sich in einigen Flugjahrsgebieten der Kantone Zürich, Luzern und Thurgau die Gewohnheit der alle drei Jahre routinemässig wiederkehrenden *chemischen Maikäferbekämpfung* wohl endgültig eingebürgert hat. Dabei ist leider ebenso regelmässig die Feststellung zu machen, dass die Wiesen längs der betroffenen Waldränder nur zum Teil gemäht werden und daher ein beträchtlicher Teil der Spritzbrühe auf stehendes Gras gelangt. Da fast durchwegs Lindanpräparate Verwendung finden — ein chlorierter Wasserstoff also, der fettlöslich ist und der am Gras erst nach Tagen oder Wochen und im Boden erst im Verlauf von Monaten abgebaut wird —, muss befürchtet werden, dass



auch Fleisch, Milch und Milchprodukte der mit solchem Gras oder Heu gefütterten Tiere beeinflusst werden können. Gemessen mit den Spritzrückständen der verschiedenartigsten Insektizide, welche für die Behandlung der Obstbäume, die meistens auch über Gras stehen, das oft auch nicht rechtzeitig gemäht und entfernt wird, dürften diese von der Maikäferbekämpfung herrührenden Spritzreste nur einen Bruchteil der im Rauhfutter möglichen Insektizidspuren ausmachen.

Die *chemische Engerlingsbekämpfung* in Wiesland ist eine andere Quelle für Insektizidrückstände an Gras und ihren eventuellen nachteiligen Folgen. Die hohen Behandlungskosten und die gleich zu Anfang mit solchen Präparaten gemachten schlechten Erfahrungen (Hexakartoffeln) haben glücklicherweise die Mehrzahl der Landwirte nicht aus ihrer konservativen Haltung gegenüber chemischen Bodenbehandlungen herausholen können (*Küchler*<sup>2)3)</sup>, *Kramis*<sup>4)</sup>). Angesichts des Rückganges der Engerlingsplage wird es vorderhand kaum zu Grossaktionen kommen.

Zur Bodenbehandlung können vor allem *Lindan*-, *Aldrin*- und neuerdings auch *Heptachlor*streumittel verwendet werden, nachdem die Bewilligungen für Präparate mit technischem *Hexa* und *Chlordan* bereits in den Jahren 1952 bis 1953 gegen erheblichen Widerstand der Industrie zurückgezogen worden waren und die Vorräte nun nach längeren Duldungsfristen aufgebraucht oder exportiert sein dürften. Die Gefahr der Qualitätsbeeinflussung durch Rückstände an Gras ist auch geringer als bei Spritzaktionen oder bei Obstbaumbehandlungen, weil diese Bodeninsektizide ausserhalb der Vegetationszeit angewendet werden können und müssen (Milchlieferungsregulativ). Wir empfehlen, die Behandlung mit der geringsten noch wirksamen und zugleich einzig rentablen Dosierung im Herbst des Flugjahres nach der letzten Nutzung, spätestens aber früh im Frühjahr vor Vegetationsbeginn vorzunehmen (*Horber*<sup>5)6)</sup>). Im letzteren Fall wird vorgeschrieben, den ersten Schnitt als Dürrfutter zu verwenden. Den Lindanpräparaten ist für die Bekämpfung der Engerlinge in Wiesland darum der Vorzug zu geben, weil erstens nur die Hälfte der Wirkstoffmenge (11—22 g/Are) benötigt wird als bei *Aldrin* und *Heptachlor* und sich *Lindan*, wie das eingehende Untersuchungen der Firma Dr. R. Maag gezeigt haben, rascher vom Gras und den obersten Bodenschichten verflüchtigt, als dies für die beiden anderen Wirkstoffe anzunehmen ist.

In diesem Abschnitt sind noch einige Tendenzen zu erwähnen, die glücklicherweise bei uns noch nicht zur Anstoss erregenden Realität geworden sind. Die eine betrifft die Anwendung von Kombinationspräparaten von Düngern und Insektizid, wie z.B. Lindan+Superphosphat. Die andere betrifft die besonders in Deutschland propagierte Grossflächenbehandlung von Wiesland mit *Aldrin*- bzw. *Endrin*- oder *Toxaphen*präparaten zur Feldmausbekämpfung (*Schindler*<sup>7)</sup>). Wir hoffen, dass gegenüber solchen Entwicklungen und Verfahren die Versuchsanstalten und die Interkantonale Giftkommission weiterhin eine eindeutige Haltung einnehmen werden.

## 2. Getreide

Der Anteil der Inlandproduktion an Brotgetreide variierte in den Jahren 1946 bis 1955 zwischen 35 und 54 %. In den vergangenen Jahren bedingte die schlechte Witterung aber grosse Ernteverluste und Qualitätseinbussen, besonders wegen des überaus grossen Anfalles an Auswuchsgetreide. Als extensive Ackerkultur erträgt das Getreide, dessen einzelnen Pflanzen ein kleiner Produktionswert zukommt, nur einen geringen Kostenaufwand von Seiten des Pflanzenschutzes. Der Befall durch Rost-, Brand- und Fusskrankheiten sowie verschiedene Bodenschädlinge und Halmfliegen dürfte die Hauptursache für Ertrags-einbussen sein. Während man den Rostkrankheiten mit Resistenzzucht, den Fusskrankheiten mit Fruchtfolgemassnahmen und den Brandkrankheiten mit Saatgutbehandlung begegnet, sind dagegen zur Bekämpfung von Engerlingen und Drahtwürmern Bodenbehandlungen mit Insektiziden, wie z.B. technisches *Hexa*, *Lindan*, *Chlordan*, *Aldrin*, durchgeführt worden. Wenn auch für Getreidekörner und Stroh von solchen Bodenbehandlungen keine schwerwiegende Qualitätsbeeinträchtigung droht, können anderseits jedoch die Rückstände der in den Boden gelangten Insektizide die Qualität der Nachfrüchte nachteilig beeinflussen. Besonders betroffen werden daher Speisekartoffeln und Karotten durch Geschmacks- und Geruchsbeeinträchtigung. Deshalb fällt die Anwendung von technischem *Hexa*, *Lindan* und *Chlordan* im Getreidebau wie überhaupt im Ackerbau für Flächenbehandlungen ausser Betracht. In Anlehnung an die zur Bekämpfung pathogener Pilze seit Jahrtausenden durchgeführte Beizung ist man auch bei der Schädlingsbekämpfung seit einigen Jahren dazu übergegangen, anstatt den Boden nur das Saatgut zu behandeln. Damit hofft man, den aufgehenden Keimling über kürzere Zeit vor den Angriffen von nicht allzu gefrässigen Schädlingen zu bewahren. Es kommen vor allem *Lindan* und *Diieldrin* und binnen kurzem wohl auch ausgesprochen systemische Insektizide zur Anwendung. Die bei einer Beizung gegenüber einer Flächenbehandlung ermöglichte Reduktion des Wirkstoffaufwandes je Flächeneinheit um ungefähr eine Zehnerpotenz (siehe Tab. 2) ist sicher zu begrüßen. Anderseits muss dieser Vorteil damit erkaufte werden, dass dadurch der Keimling stärker einer allfälligen phytotoxischen Wirkung der Insektizide ausgesetzt wird. Man ist sich übrigens auch nicht über die praktische Auswirkung im klaren, welche den systemischen Beizmitteln zukommt, d.h. solchen Insektiziden, welche durch das pflanzliche Gewebe in oberirdische Teile und in die Früchte der behandelten Pflanze gelangen können; ferner ebensowenig über das Ausmass der Gefahr der antimitotischen Wirkung derselben und die mögliche Beeinflussung der Erbsubstanz.

Tabelle 2

Vergleichsweiser Verbrauch an Gammahexa-(Lindan)-Wirkstoff zwischen Flächenbehandlung und Saatgutbeizung bei Weizen

	Flächenbehandlung		Saatgutbeizung			
	Streu- mittel- menge g/Are	Wirkstoff g/Are	Saatgut- menge g/Are	Beizmittel- dosierung g/100 kg Saatgut	Beizmittel- menge g/Are	Wirkstoff g/Are
Dosierung zum Schutze vor Drahtwurmschaden Bodenschicht *) von 0—5 cm Tiefe	300	6,6  1,47 ppm	1500	200	3	0,75  0,167ppm

\*) Berechnet auf Grund des Litergewichtes von 900 g für lufttrockenen Boden vom Reckenholz.

### 3. Kartoffeln

Der Anteil der Inlandproduktion am Gesamtverbrauch an Speisekartoffeln schwankte in den Jahren 1946 bis 1955 zwischen 83 und 105 %. Die Erträge der auf ca. 57 000 ha anzusetzenden Anbaufläche variieren leider beträchtlich, was zu einem wesentlichen Teil darauf zurückzuführen ist, dass leider immer noch die Sorte Bintje angepflanzt wird, welche gegenüber der Krautfäule (*Phytophthora infestans*) ausserordentlich empfindlich ist. Diese Krankheit kann je nach Witterung zu grossen Ernte- und Lagerverlusten und zur Beeinträchtigung der Qualität führen.

Glücklicherweise hat sich der populärste tierische Schädling dieses Krautes, der *Kartoffelkäfer*, in den letzten drei Jahren auf ein geringes Auftreten stabilisiert. Zur Kartoffelkäferbekämpfung gelangen hauptsächlich *DDT*- oder *Dieldrin*präparate zur Anwendung. Dagegen sind bei uns die Lindanpräparate, im Gegensatz zum benachbarten Ausland, wegen der Gefahr einer Geschmacksbeeinflussung nie zu diesem Zwecke empfohlen worden. Während einer Vegetationsperiode mit warmer Frühlingswitterung mussten 1—3 Kartoffelkäferbehandlungen entweder mit Insektizid allein oder in Kombination mit Fungiziden, zumeist Kupferpräparaten, durchgeführt werden. Die bevorzugte Verwendung der Kontaktinsektizide *DDT* und *Dieldrin*, die gegen *Käfer und Larven* gleich gut wirksam sind — im Gegensatz zum früher gebräuchlichen *Kalkarseniat*, das gegen *Larven* eingesetzt wurde —, brachte eine Vorverschiebung der Behandlungen zur Bekämpfung der *eierlegenden* Käfer mit sich. Diese erfolgten selbst auf kleine, die Furchen kaum oder schwach bedeckende Stauden, was zur Folge hatte, dass beträchtliche Mengen Insektizid direkt auf den Boden gelangten. *Kirk* <sup>8)</sup> berichtete, dass 39—41 % des im Verlaufe einer Anbauperiode zur Kartoffelbehandlung angewendeten *DDT* auf den Boden gelangte, wobei im Frühling 85—90 %, später nur noch 10—20 % durch und zwischen



Tabelle 3

*Insektizidmengen, die anlässlich einer zweimaligen Behandlung von Kartoffeln zur Bekämpfung des Kartoffelkäfers im Verlaufe derselben Anbauperiode durch die Stauden auf die Bodenoberfläche gelangen können*

Insektizid	Konzentration der Spritzbrühe	Spritzbrühmenge l/Are	Wirkstoffmenge g/Are	Theoretischer Rückstand*) in Bodenschicht 0–5 cm Tiefe ppm
DDT 50 ‰	0,2	25	25,0	2,22
Dieldrin 15 ‰	0,1	25	3,75	0,33

\*) Bei Annahme eines Durchganges von 40 ‰ der Spritzbrühe durch das Blattwerk der Kartoffelstauden und eines Litergewichtes von 900 g für lufttrockenen Boden (Reckenholz)

den Stauden auf den Boden fielen (siehe Tab. 3). *Chisholm et al.*<sup>9)</sup> machten darauf aufmerksam, dass *DDT* in der oberen Bodenschicht von 15 cm in Maisäckern angereichert wurde. *Ginsburg* und *Reed*<sup>10)</sup> berichteten über eine Akkumulation von *DDT* in der Ackerkrume von Kartoffeläckern und Maisfeldern, u.a. Kulturen, wo dieses Insektizid im Verlaufe von sechs Jahren wiederholt angewendet worden war. Diese Anreicherung erfolgte gleichermassen in einer Serie verschieden schwerer Böden, sowohl in Lehm- wie in ausgesprochenen schweren Tonböden. Es muss nun aber hervorgehoben werden, dass zwar die Gefahr der Anreicherung von chlorierten Kohlenwasserstoffen im Boden damit demonstriert ist, dass aber die Bedeutung dieser zweifellos in vielen unserer Aecker nachweisbaren Insektizidspuren für die im Boden befindlichen Knollen oder die Nachfrüchte nicht aus ausländischen Versuchen extrapoliert werden darf. Einerseits werden im gutgeführten schweizerischen landwirtschaftlichen Betrieb Kartoffeln nicht mehrmals hintereinander auf dem gleichen Feld angebaut, sondern mit andern Kulturen abwechselnd erst nach mehreren Jahren wieder. In Hausgärten oder in Gebirgsgegenden mit Selbstversorgung wird allerdings oft jahrelanger Anbau auf demselben Grundstücke betrieben. Andererseits können natürlich auch die vorhergehenden oder nachfolgenden Kulturen mit solchen Insektiziden behandelt werden, weshalb eine Anreicherung auch in unseren Böden nicht ausgeschlossen ist und Gegenstand eingehender Untersuchungen sein sollte. Solche Rückstände im Boden könnten besonders nach Rapsanbau oder nach Frischumbruch von Natur- oder Dauerwiesen, die mit Bodeninsektiziden behandelt worden waren, vorhanden sein.

Die Situation ist aber deshalb äusserst prekär, weil im Kartoffelkonsum seit dem letzten Krieg eine stark rückläufige Bewegung zu verzeichnen ist. Während im Jahre 1944 noch ca. 140 kg Kartoffeln je Kopf der Bevölkerung verbraucht worden waren, sank der Konsum der nichtbäuerlichen Mehrheit der Bevölkerung auf 55–60 kg. Insgesamt werden heute 25 000 Wagen zu 10 t weniger Speise-

kartoffeln verbraucht als in den Kriegsjahren, was der Ernte von 10 000 bis 12 000 ha entspricht (*Keller*<sup>11)</sup>). Damit die minimale Ackerfläche des gegenwärtigen Ackerbauprogrammes zur Vermeidung der Milchschwemme weiterhin offen gehalten werden kann, müssen allfällige Ueberschüsse an Speisekartoffeln eine anderweitige Verwertung finden. Diese Ueberschussverwertung durch die Alkoholverwaltung erfordert beträchtliche Bundesmittel: im Rechnungsjahr 1956/57 belief sich diese auf über 15 Millionen Fr. Wenn man auch annimmt, dass die Bevorzugung der Teigwaren durch den Durchschnittsbürger gegenüber Kartoffeln eine unumstössliche Tatsache darstelle, so darf man anderseits dieser Tendenz nicht noch dadurch Vorschub leisten, dass durch unvorsichtige Anwendung von Pflanzenschutzmitteln, Unkrautbekämpfungsmitteln, Präparaten zum Abbrennen der Kartoffelstauden oder Düngern eine Verschlechterung der Speisequalität der Knollen hervorgerufen wird. Leider mussten z.B. allein im Jahre 1951 ca. 130 Wagen à 10 t Speisekartoffeln zurückgezogen werden, weil diese einen deutlich erkennbaren und vom überwiegenden Teil der Konsumenten beanstandeten Hexageruch und -geschmack aufwiesen. Solche Hexagerüche in Kochtopf und Teller haben sicher nicht zur Höerschätzung der Kartoffeln gegenüber Teigwaren geführt. Jene Hexakartoffeln wurden in der Folge zu einem erheblichen Teil auch an Schweine und an Milchvieh verfüttert! — Die Pflanzenschutzmittelindustrie machte sich darauf energisch auf die Suche nach Insektiziden, welche ohne Gefahr einer solchen Geschmacksbeeinflussung der Kartoffeln angewendet werden können. Während sukzessive erkannt werden musste, dass weder die *Hexaraffinate* noch die anfänglich als geruchfrei angepriesenen *Gammahexapräparate* für die Behandlung der Stauden, geschweige denn für die Bekämpfung von Bodenschädlingen vor oder in den Kartoffeln verwendbar waren, wurden *Chlordan*, *Aldrin* und etwas später auch noch *Heptachlor* etwas voreilig als die nun «wirklich absolut geruchsfreien und zur Bodenbehandlung geradezu prädestinierten Insektizide» zur Bewilligung angemeldet und gleichzeitig auch gehörige Reklame und Propaganda gemacht. Bei der herrschenden Engerlingsplage begegnete diese einer entsprechend grossen Aufmerksamkeit unter den Landwirten. Wir trauten den Versprechungen um so weniger, als unsere Hauptsorte Bintje sich in unseren langjährigen Versuchen und Degustationen als die gegenüber Geschmacks- und Geruchsbeeinflussung wohl empfindlichste Speisekartoffel erwiesen hatte und weil mit der Beseitigung der Geruchsbeeinflussung zwar wohl ein Warnsignal vor allzuviel Chemie in den Knollen entfernt war, Rückstände aber trotzdem vorhanden sein konnten.

a) *Degustationen zur Ermittlung von Geschmacksbeeinflussung von Speisekartoffeln durch Aldrin u.a. Bodeninsektizide.* Damit sein Anwendungsbereich als Bodeninsektizid befriedigend abgegrenzt und eine Wartefrist zwischen Anwendung und dem Bepflanzen mit Speisekartoffeln angesetzt werden konnte (siehe Tab. 4), sahen wir uns deshalb veranlasst, mit Aldrin eingehendere Feldversuche mit anschliessenden Degustationen nach dem Triangeltest (*Weckel*

Tabelle 4

Uebersicht über Feldversuche mit Degustationen an Speisekartoffeln aus Böden ohne bzw. nach Einhaltung einer ein- oder zweijährigen Wartefrist zwischen Behandlung mit Aldrinpräparaten in verschiedenen Dosierungen (17,5 / 35,0 / 37,5 / 50 g Aldrin je Are), durchgeführt von der Eidgenössischen Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon 1951—1955

Wartefrist	Versuchsort	Bodenart	Behand- lungs- datum	Dosierungen		Pflanz- zeit	Sorte	Degustationen			
				g Streu- mittel je Are	g Aldrin je Are			Zeit Herbst/ Winter	Total	Durchschnittl. Beurteilung*)	
										Unbe- handelt	Aldrin
Ohne Wartefrist	Oerlikon 1	sandiger Lehm	30.4.53	1000	50	1.5.53	Bintje	1953	57	0	1,25
	Oerlikon 9	sandiger Lehm	24.6.53	1000	50	24.6.54	Bintje	54/55	168	0,44	0,79
	Ossingen	sandiger Lehm	3.5.54	1000	50	4.5.54	Bintje	54/55	179	0,25	0,67
				500	25	4.5.54	Bintje	54/55		0,25	0,75
Mit einjähriger Wartefrist	CTW MuttENZ	sandiger Lehm	18.3.54	1000	50	20.4.54	Bintje	54/55	342	0,52	1,28
	CTW MuttENZ	sandiger Lehm	18.3.54	1000	50	20.4.54	Bintje	54/55		0,91	1,95
	Dinhard	sandiger Lehm	25.3.52	1000	50	22.4.53	Bintje	53/54	106	0,87	0,94
	Welsikon	anmoorig	25.3.52	750	37,5	22.4.53	Bintje	53/54	108	0,27	1,26
				750							
	Sommeri	Lehm	30.4.53	700	35	3.6.54	Bintje	54/55	108	0,94	0,80
				350		17,5	3.6.54	Bintje	54/55	66	0,33
	Oerlikon 9	sandiger Lehm	24.6.54	1000	50	3.5.55	Bintje	55/56	351	0,78	0,64
	Schönenbuch	Lösslehm	18.5.54	1000	50	21.5.55	Bintje	55/56	66	0,40	1,50
	Mit zweijähriger Wartefrist	Münchenstein	sandiger Lehm	29.4.51	1000	50	5.53	Ackersegen	53/54	78	1,0
Welsikon		anmoorig	25.3.52	750 750	37,5	27.4.54	Bintje	54/55	150	0,37	0,82
12 Versuche	8 Orte	8 Böden		4 Dos.					2 Sorten		1859 Proben

\*) Noten 0 — 0,5 keine Beeinträchtigung  
0,5 — 1,5 leichte Beeinträchtigung, beanstandbar

1,5 — 2,5 deutliche Beeinträchtigung, nicht konsumtauglich  
> 2,5 ungeniessbar



und Chapman<sup>12))</sup> durchzuführen. Gleiche Versuche, nur in geringerem Umfange, wurden auch mit Parathion und Heptachlor angestellt. Auf die Notwendigkeit der Ansetzung einer Wartefrist von 3 Jahren haben wir im Tätigkeitsbericht der *Eidg. Landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon über das Jahr 1953*<sup>16)</sup> hingewiesen. Die Einhaltung dieser Wartefrist muss zur Zeit auch für Heptachlor und Parathion angenommen werden. Seither sind auch ausländische Berichte über Geschmacksbeeinflussung an Kartoffeln durch Aldrin, Heptachlor und Parathion veröffentlicht worden (*Boswell*<sup>13)</sup>, *Faber und Kahl*<sup>14)</sup>; *Kirkpatrick et al.*<sup>15)</sup>; *Pflanzenschutzamt Stuttgart*<sup>17)</sup>). Dagegen stehen wir mit der Empfehlung einer dreijährigen Wartefrist auf weiter Flur allein, weil in den benachbarten Ländern keine oder nur kürzere Wartefristen vorgeschrieben werden.

b) *Bioassay zur Ermittlung von Aldrinrückständen in Kartoffelknollen.* Die Tatsache, dass durch Degustationen eine Beeinträchtigung des Geschmacks und Geruches von Speisekartoffeln der Sorte Bintje nach Behandlungen mit Aldrin in verschiedenen Fristen vor der Bepflanzung festgestellt werden konnte, veranlasste uns, mit Hilfe des Bioassay mit *Drosophila* nach der Methode von *Sun und Pankaskie*<sup>18)</sup> die Menge der in den Knollen vorhandenen Insektizidspuren zu bestimmen. Wir fanden in Kartoffeln, die 9 Monate nach der Behandlung mit den praktisch empfohlenen Dosierungen zur Engerlingsbekämpfung (25 bzw. 50 g Aldrin techn. je Are) gepflanzt bzw. 13 Monate nachher geerntet worden waren, wiederholt Werte unter 0,05 bis knapp über 0,10 ppm Aldrin. Damit wurden frühere Ergebnisse von *Terriere und Ingalsbe*<sup>19)</sup> bestätigt.

Wenn man in Betracht zieht, dass die Toleranz für Aldrin in Kartoffelknollen in den USA auf 0,1 ppm angesetzt worden ist, so könnten wir annehmen, dass einzelne unserer Degustatoren unter Umständen einen Aldringehalt in den Knollen, der auch unterhalb dieser Toleranzwerte liegt, beanstanden. Trotzdem bilden wir uns nicht ein, eine Equipe von Gourmands zur Verfügung zu haben, wie es sich *Brillat-Savarin*<sup>20)</sup> vorstellte: «Ceux qui mangent vite et sans attention, ne discernent pas les impressions du second degré; elles sont l'apanage exclusif du petit nombre d'élus; et c'est par leur moyen qu'ils peuvent classer par ordre d'excellence, les diverses substances soumises à leur examen. Ces nuances fugitives vibrent encore longtemps dans l'organe du goût; les professeurs prennent, sans s'en douter, une position appropriée, et c'est toujours le col allongé et le nez bâbord, qu'ils rendent leurs arrêts.» Für die kritische Betrachtung dieser amerikanischen Toleranz sei noch erwähnt, dass in der Schweiz per capita mehr Kartoffeln konsumiert werden als in den USA. Ferner ist zu vermuten, dass zwischen Aldringehalt in den Knollen und Beeinträchtigung des Geschmacks oder Geruches zwar ein kausaler, aber nicht unbedingt ein proportionaler Zusammenhang bestehen kann. Toleranz im Sinne der Giftigkeit ist deshalb als ein von derjenigen der Geschmacksbeeinträchtigung verschiedenes Kriterium zu betrachten.

Tabelle 5

*Rückstände in der Ackerkrume und in Kartoffelknollen im Gefolge einer Aldrinbehandlung zur Engerlingsbekämpfung*

Dosierung Streumittel g je Are	Adrin techn. g je Are	Theoretischer Rückstand in 15 cm Bodenschicht *) sofort nach Anwendung ppm	Mit Bioassay (Drosophila) geschätzter Rückstand in Knollen 13 Monate nach Anwendung ppm
500	25	1,85	0,04 — 0,09
1000	50	3,7	0,03 — 0,12

\*) Berechnet auf Grund des Gewichtes von 900 g/l lufttrockenen Bodens (Reckenholz).

c) *Beeinflussung der Speisequalität der Kartoffeln durch Handelsdünger.* Besonders im Jahre 1955 sind uns verschiedene Proben von Speisekartoffeln eingesandt worden, die vom Konsumenten beanstandet worden waren und die eine Beeinträchtigung der Speisequalität durch *Kalkstickstoff* vermuten liessen. In einem unserer Feldversuche (1954—1955) musste ebenfalls *Ammonsulfat* als für eine solche ungünstige Geschmacksbeeinflussung verantwortlich verdächtig werden. Es ist wohl kein Zufall, dass es gerade die beiden Stickstoffdünger sind, welche von allen im Handel befindlichen Stickstoffdüngern die längste Abbauzeit im Boden benötigen (*Gisiger*<sup>21</sup>). Während es für die Ausstellung einer Bewilligung für ein Insektizid zur Bodenbehandlung durch die Versuchsanstalten zur Selbstverständlichkeit geworden ist, die Frage gewisser unerwünschter Nebenwirkungen, insbesondere diejenige der Geschmacks- und Geruchsbeeinflussung, eingehend zu prüfen, werden solche Anstrengungen auf dem Sektor Dünger leider immer noch vermisst.

d) *Beeinflussung der Speisequalität der Kartoffeln durch Mittel zum Abbrennen der Kartoffelstauden.* Das chemische Abbrennen der Kartoffelstauden wird heute nicht mehr nur beim eigentlichen Saatkartoffelbau, sondern in steigendem Masse auch bei der Erzeugung von Speise- und Futterkartoffeln angewendet. Damit können Arbeitserleichterungen beim Einsatz der Erntemaschinen erzielt und gleichzeitig Unkräuter und späte Brutten des Kartoffelkäfers bekämpft werden. Zu diesem Zwecke sind bisher vor allem *Dinitro-ortho-kresol-Präparate*, neuerdings nun aber auch *Kalkstickstoff* empfohlen worden. Die Anwendung dieses Düngers so kurz vor der Ernte scheint uns allerdings nicht so ganz harmlos zu sein, wie kürzlich behauptet wurde (*Anonym*<sup>22</sup>). Eine sehr gründliche Untersuchung der Möglichkeit einer Beeinträchtigung der Knollen durch solche Abbrennmittel scheint uns ebenfalls eine dringliche Angelegenheit.



#### 4. Zucker- und Futterrüben

Der auf der inländischen Anbaufläche von nahezu 6000 ha produzierte Raffinadezucker macht mit ungefähr 300 000 q etwa  $\frac{1}{5}$  der Zuckerimporte aus. Den Schädlingen sind namentlich die jungen Rüben ausgesetzt. Gegen die *Rübenaaskäfer* und die *Schildkäfer* werden die gleichen Mittel eingesetzt wie zur Kartoffelkäferbekämpfung. Allerdings werden die Rüben nicht so allgemein gespritzt wie die Kartoffeln. Gegen die Rübenblattläuse muss eine chemische Bekämpfung nur bei sehr starkem und frühem Befall erfolgen, weil Ende Juli regelmässig ein rapider Zusammenbruch des Blattlausbefalles auch ohne Behandlung erfolgt. Zur Anwendung gelangen *Diazinon*-, *Isolan*-, *Malathion*-, *Nikotin*- oder *Parathionpräparate*, also stark giftige Mittel, die vor allem dem Spritzpersonal gefährlich werden könnten. Dagegen ist bei solchen Behandlungen die Gefahr der Rückstände im Rübenkörper gering.

Die Drahtwürmer werden durch Saatgutbehandlung mit Insektiziden (*Lindan*, *Diieldrin*) bekämpft. Wie sich dagegen eine Flächenbehandlung zur Engerlingsbekämpfung mit *Aldrin* oder *Heptachlor* (25—50 g techn. Wirkstoffe je Are) auf die Raffinade auswirkt, ist uns nicht bekannt, ebensowenig die Beeinflussung der zur Viehfütterung verwendeten Rübenschnitzel und Futterrüben.

#### 5. Raps

Die ca. 4000 ha umfassende Rapsfläche produzierte 1955 mit nahezu 24 000 q raffiniertem Oel nicht einmal ganz  $\frac{1}{5}$  des importierten Speiseöls. An limitierenden Faktoren, die Quantität und Qualität der Ernte massgeblich beeinflussen können, wären neben dem Erntewetter eine lange Reihe von Schädlingen aufzuführen. Die junge Saat muss im Spätsommer und Herbst oft gegen den *Raps-erdfloh*, die *Rapsblattwespen* und die *Schnecken* geschützt werden. Dazu kommen Mittel auf der Basis von *Derris*, *Diazinon*, *Diieldrin*, *Gammahexa*, *Met-aldehyd* und *Parathion* in Betracht. Im Frühling erfolgt ziemlich verbreitet und regelmässig eine zumeist mehrmalig wiederholte Behandlung gegen *Rapsstengelrüssler*, *Kohltriebrüssler* und *Rapsglanzkäfer*, wobei wiederum eine Reihe verschiedener Wirkstoffe zur Anwendung gelangen kann (*Carbazol*, *DDT*, *Diieldrin*, *Gammahexa*, *Malathion*, *Parathion* und *Toxaphen*). Kein Wunder, wenn oft im Gefolge der Behandlung in den anliegenden Aeckern oder als Nachfrucht gepflanzte Speisekartoffeln etwas von diesem Segen abbekommen und besonders bei *Gammahexa*behandlungen geschmacklich nicht ganz rein sein können. Da Raps gegenwärtig als einzige Oelfrucht in grösserem Rahmen im Inland angebaut wird, wäre wohl interessant zu untersuchen, ob sich das einheimische Rapsöl hinsichtlich Insektizidrückständen nicht doch vorteilhaft mit importiertem Oliven- oder Arachidöl vergleichen lässt. Zumal man weiss, dass ziemlich viel mit chlorierten Kohlenwasserstoffen und *Parathion* operiert wird und Olivenöl nach italienischen Berichten <sup>23)</sup> bis 24 ppm *Parathion* enthalten kann.



## 6. Drescherbsen

Der Drescherbsenanbau hat sich in den letzten Jahren ziemlich ausgedehnt; die Anbaufläche von ca. 2650 ha genügt beinahe zur Deckung des Inlandbedarfes an Konservenerbsen. Als hauptsächlichste Feinde der Erbsen können die *Erbsenblattrandkäfer* zur Zeit des Aufgehens der Saat und die *Erbsenblattläuse* später an den Jungtrieben bis zur Blütezeit sehr stark auftreten. Zur Bekämpfung des ersteren Schädling werden DDT- oder *Dioldrinpräparate* verwendet. Die chemische Bekämpfung der Erbsenblattläuse wird nur bei jungen Pflanzen mittlerer Aussaatzeiten empfohlen. Früh gesäte und spät gesäte Erbsen werden gewöhnlich viel schwächer befallen (*Meier* <sup>24</sup>) als Pflanzungen mittlerer Saatzeiten. Da für die Behandlung der Erbsen gegen Blattläuse die stark giftigen Insektizide *Diazinon*, *Malathion* und *Nikotin* angewendet werden, werden Vorsichtsmassnahmen während der Behandlung und die Einhaltung einer Wartefrist (21 Tage) zwischen Behandlung und Ernte als notwendig erachtet.

## 7. Empfohlene Wartefristen nach Anwendung von Pflanzenschutzmitteln im Feldebau

Zurzeit werden von den Eidg. Landwirtschaftlichen Versuchsanstalten folgende Wartefristen zwischen Behandlung von Feldkulturen zur Schädlingsbekämpfung und Ernte empfohlen (*Horber* <sup>25</sup>):

Kulturart	Insektizid	Wartefrist
Gemüse	DDT u.a. halogenierte Kohlenwasserstoffe	30 Tage
Rüben Drescherbsen	Parathion u.a. Phosphorsäureester	21 Tage
Grasig u.a. Futterpflanzen (Raps, Rüben usw.)	Phosphorsäureester, Derris, Gammahexa, DDT	Bei Behandlung im Herbst ist Nutzung erst im nächsten Frühling zulässig
Wies- und Weideland	Gammahexa u.a. chlorierte Kohlenwasserstoffe	Jede Behandlung von Futterflächen während der Vegetationszeit ist untersagt (Art. 17 des Schweiz. Milchregulativs vom 29. Dezember 1954)
	Engerlingsbekämpfung im Herbst nach Abschluss der Vegetationszeit; im Frühling vor Grasaustrieb	Erster Schnitt nur zur Dürrfutterbereitung verwenden
Ackerland	Aldrin, Heptachlor, Parathion* zur Flächenbehandlung gegen Engerlinge und Drahtwürmer	3 Jahre bis zum Anbau von Speisekartoffeln und Karotten

\*) In Spezialkulturen zugelassen.

Wie genau und von wievielen Praktikern werden diese Wartefristen eingehalten? Diese Frage könnte man besser beantworten, wenn ein zentrales Labor die verschiedenen Möglichkeiten von Insektizidrückständen und anderen Qualitätsbeeinträchtigungen, die im Gefolge der chemischen Schädlingsbekämpfung zu erwarten sind, systematisch untersuchen könnte. Wenn z.B. angenommen wird, dass auf 90 % der Kartoffelfläche die empfohlene Wartefrist zwischen chemischer Engerlingsbekämpfung und dem Anbau von Kartoffeln eingehalten wird oder überhaupt keine Behandlung erfolgt, auf den übrigen 10 % diese jedoch missachtet wird, so können die auf diesen 5700 ha mit ca. 200 q Ertrag je ha produzierten Kartoffeln zu allerhand Beschwerden und Streitigkeiten über Pommes frites und Rösti führen, sowie insbesondere auch den künftigen Absatz für die auf den andern 90 % der Fläche produzierten einwandfreien Knollen gefährden.

## II. Kritischer Vergleich zwischen in- und ausländischer Situation in Schädlingsbekämpfung und Qualitätsproduktion

Die nicht allseitig befriedigenden Verhältnisse im Inland führen unwillkürlich dazu, die ausländischen Lösungen dieses Problems zu studieren. Eine solche Betrachtung dürfte deshalb interessant sein, weil sich ausländische Erzeugnisse auf den Verkaufsauslagen täglich mit inländischen zu messen haben, sei es auf unseren eigenen Märkten oder wenn unsere Produkte im Ausland verkauft werden sollen. Ferner legt der in unseren Gaststätten verpflegte ausländische Gast seinen eignen Masstab an die Verköstigungen. Eine weitgehende Aussage über den Stand der chemischen Schädlingsbekämpfung in einem bestimmten Lande kann man u.a. schon auf Grund des offiziellen Pflanzenschutzmittelverzeichnisses und der darin enthaltenen Empfehlungen wagen. Im «Pflanzenschutzmittelverzeichnis 1957» der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft in Braunschweig<sup>26)</sup> fallen uns in diesem Zusammenhang u.a. folgende Besonderheiten auf: Zur Kartoffelkäferbekämpfung werden keine besonderen Empfehlungen erlassen, sondern auf allgemeine Spritzmittel hingewiesen. Nur für Hexa (technisch) wird im Kleindruck angegeben, dass bei reifenden Früchten, Gemüse und Kartoffeln Geschmacksbeeinträchtigung möglich sei. Für Lindanpräparate (Gammahexa) wird aber kein Hinweis auf die Möglichkeit von Geschmacksbeeinflussung als nötig erachtet, ebensowenig für die zahlreichen Kombinationspräparate (*Lindan* mit *DDT*, *Toxaphen*, *Thioden*, *Endrin*, *Diieldrin*). Ein solches Kombinationspräparat (*Phosphorsäureester* mit *Lindan*) wird sogar noch als ausgesprochenes Kartoffelkäfermittel angeführt! Noch bedenklicher stimmen uns aber die im amtlichen deutschen Verzeichnis enthaltenen Empfehlungen zur Bekämpfung von Bodenschädlingen (Drahtwürmer, Engerlinge und Tipulalarven). Als einschränkende Empfehlungen werden lediglich erwähnt, dass «zur Verminderung von Geschmacksbeeinträchtigung empfindliche Pflanzen nach Lindanbehandlung nicht vor Jahresfrist»



angebaut werden sollen. Es bleibt dem Praktiker überlassen, zu entscheiden oder zu erfahren, welche Pflanzen empfindlich sind. Weiter werden «Streukonzentrate» angeführt, die in der Praxis für überdosierte Anwendung besonders geeignet sind, wenn vom Landwirt Dosierungen von 50 bis 100 g je Are vorgenommen und mit Sand oder Dünger gemischt werden müssen. Des weiteren stehen auch zahlreiche Kombinationen von Insektizid und Mineraldünger in der Liste (*Mineraldünger* mit *Lindan*, *Aldrin*, *Chlordan*). Die Verwendung solcher Dünger-Insektizidmischungen setzt Direktbehandlungen zur betreffenden geschädigten oder zu schützenden Kultur voraus. Sie öffnet Tür und Tor für unzweckmässige oder unzeitige Anwendung entweder der Insektizid- oder der Düngerkomponente. Sie käme nach unserer Auffassung nur in Frage für Mittel, für welche keine Wartefristen vorgesehen werden müssen. Während bei uns für *Chlordan* überhaupt keine Bewilligung mehr besteht, wurde für Aldrin, Lindan und Parathion eine Wartefrist von 3 Jahren angesetzt.

Das technische *Hexa* ist wie übrigens *Chlordan* auch in *Oesterreich* noch nicht aus dem Handel gezogen, dagegen im Anwendungsbereich stark eingeschränkt worden (Bundesanstalt für Pflanzenschutz, Wien 1947<sup>27</sup>). Vor der Verwendung von Lindanpräparaten im Kartoffel- und Gemüsebau, zu Erdbeeren, zu Grünland und Futterpflanzen wird dagegen ausdrücklich gewarnt. Bei andern Kulturpflanzen muss eine Behandlung mit *Gammahexa* bis spätestens vier Wochen vor der Ernte durchgeführt sein. Für *Aldrinpräparate* wird zur Verwendung an geschmacksgefährdeten Kulturpflanzen nur die geringere, zur Drahtwurmbekämpfung gerade noch ausreichende Dosierung empfohlen. Die Einhaltung einer einjährigen Wartefrist wird dort empfohlen, wo der Anbau geschmacksgefährdeter Kulturen auf Flächen erfolgt, die mit der grösseren, zur Engerlingsbekämpfung notwendigen Aufwandmenge behandelt worden waren.

Ein beachtenswertes gesetzgeberisches Erlass bildet das als «*Miller Bill*» bezeichnete Public Law 518 in den USA. Es handelt sich dabei um eine Revision und Ergänzung der im Jahre 1938 erlassenen «Copeland Bill», bekannter als «Federal Food, Drug and Cosmetic Act» oder «Pure Food Law».

Mit der Absicht abzuklären, ob es möglich sei, Schädlingsplagen zu bekämpfen, ohne dabei die Menschheit zu vergiften, hatte die damalige «Federal Security Agency» vom Januar bis September 1950 «Hearings» abgehalten und Toleranzen für alle Präparate, welche zum Schutz der verschiedenen pflanzlichen Erzeugnisse benötigt werden, festgesetzt. Dabei wurde der «Food and Drug Administration» die Unterstützung des «Public Health Service» sowie verschiedener Büros des «Departements of Agriculture» und zahlreicher bundesstaatlicher Instanzen zuteil. Auf der «Food and Drug Administration» lastete damals die Bürde, nachzuweisen, ob gewisse Substanzen gesundheitsgefährlich sind — was jahrelange Versuche beanspruchte —, während welcher Zeit sich die Konsumenten unfreiwilligerweise in die Rolle von Versuchskaninchen zu schicken hatten. Ein Entscheid eines «Circuit Court» vom Dezember 1952 be-



stimmte nun aber, dass Ingredienzen von standardisierten Nahrungsmitteln ausgeschlossen werden können, sobald Zweifel über ihre Sicherheit bestehen. In seiner Urteilsbegründung führte das Gericht bemerkenswerterweise aus: «One making a rule for the future which in practical effect will determine whether millions of people shall eat something every day may reasonably refuse to subject the general public to even slight risks and small deceptions.» In einem Bericht vom Jahre 1952 kam das «Select Committee on Chemicals in Foods» nach langen Hearings, ob das breite Publikum gebührenden Schutz vor Chemikalien in der Nahrung finde, zum Schlusse, dass das «Pure Food Law» von 1938 ergänzt werden müsse, und zwar in dem Sinne, dass neue Chemikalien in Nahrungsmitteln auf ihre Ungefährlichkeit geprüft werden müssen, *bevor* sie in Verkehr gebracht werden dürfen. Dieser Nachtrag zum «Pure Food Law» *würde nun den Produzenten chemischer Präparate dafür verantwortlich machen, die Harmlosigkeit seiner Mittel nachzuweisen* (Crawford<sup>28</sup>). Die USA bemüht sich also noch heute, die gleiche Auffassung in einem Gesetze zu verankern, welche sich in dem im Jahre 1905 von der Bundesversammlung der Schweizerischen Eidgenossenschaft verabschiedeten Bundesgesetz betreffend den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen während über 50 Jahren bewährt hat (Högl<sup>29</sup>). Diese Entwicklung in den USA im Auge behaltend, dass durch eine drastische Legislation auch die Schädlingsbekämpfungsmittel in die gleiche Klasse geworfen und gleich behandelt würden wie alle chemischen Zusätze zu Lebensmitteln, versteht man, warum Repräsentant Miller von Nebraska, Mitglied des «Congressional Investigating Committee», einen Gesetzesentwurf einreichte, der zum Zwecke hatte, eine klare Scheidung zwischen Schädlingsbekämpfungsmitteln und andern fremden Zusätzen zu machen. Die «Miller Bill» setzt die Prozedur fest, nach welcher die «Food and Drug Administration» die Toleranzen bestimmt, d.h. jene Mengen von Rückständen von Schädlingsbekämpfungsmitteln, welche auf landwirtschaftlichen Produkten, die als Nahrung und Futter verwertet werden, toleriert werden können, ohne die Konsumenten zu schädigen. Diese Toleranzen werden heute in der ganzen Welt diskutiert und als Richtlinien auch von der Interkantonalen Giftkommission, wenn auch nicht ohne weiteres übernommen, so doch beachtet.

### III. Verbesserungsmöglichkeiten auf dem Gebiete der Schädlingsbekämpfung und Qualitätsproduktion

#### 1. Marktkontrolle durch bestehende Organe und neues zentrales Laboratorium

Weitere Informationen über die im Ausland bei der chemischen Schädlingsbekämpfung oft mangelnde Rücksichtnahme auf die Qualität der Produkte geben uns die Importe an Gemüse, Kartoffeln, Obst und Zitrusfrüchten, Oel, Mehl u.a. Lebensmitteln. Die in den Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene veröffentlichten Auszüge aus den Berichten der

kantonalen Aufsichtsbehörden, Untersuchungsanstalten und Lebensmittelinspektorate geben immer wieder Hinweise auf Spritzmittelrückstände und Geschmacksbeeinflussung besonders an importiertem Obst und Kartoffeln (*Mitt. Eidg. Gesundheitsamt* <sup>30)</sup><sup>31)</sup>). Dabei wird mit solchen Stichproben wohl nur ein geringer Prozentsatz der täglich konsumierten Lebensmittel sorgfältig untersucht. Wir vermuten, dass bei einer systematisch durchgeführten Untersuchung auf den Insektizidgehalt die Inlandware den Vergleich durchaus standhielte. Eine solche weitgespannte, systematische Untersuchung würde vorteilhafterweise durch Zusammenwirken der jetzigen Organe mit einem zentralen Labor, das die Prüfung nach einheitlichen chemischen und biologischen Methoden vornimmt, durchgeführt. An einem solchen Labor müssten aber nicht nur Chemiker, Biologen, Toxikologen und Agronomen installiert sein, sondern nach Bedarf auch eine grössere Degustationsequipe zur Verfügung stehen. Es ist uns immer wieder aufgefallen, wie von den Konsumenten beispielsweise häufig Kartoffeln eingesandt werden, die selbst von unserer jahrelang geübten Degustationsequipe als knapp beanstandbar bezeichnet werden (*Eidg. Landw. Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon* <sup>32)</sup>). Eine solche Stelle müsste sodann auch verhüten helfen, dass die auf dem einen Marktplatz beanstandete Ware auf einen andern verschoben wird. Die Probenahme an Inlandware würde auch eine Ueberwachung über die Einhaltung der von den Versuchsanstalten vorgeschriebenen Wartefristen u.a. Vorsichtsmassnahmen ermöglichen. Sie könnte als Beratungsstelle für die Versuchsanstalten bei der Festsetzung von Wartefristen, Fruchtfolgevorschriften und andern Vorsichtsmassnahmen dienen. Ein solches zentrales Labor würde, sofern es neutral, d.h. von Firmenaufträgen unabhängig arbeiten kann, viel zur Beruhigung unter den Konsumenten und Produzenten beitragen, sobald man annehmen kann, dass eine systematische Kontrolle durchgeführt wird und dass man der Schmutzkonkurrenz im In- und Ausland auf die Spur kommt und ihr das unsaubere Handwerk gelegt wird. Es wäre zu prüfen, ob diese Stelle sich unter Umständen auch mit der Frage befassen sollte, welche Bedeutung dem Zusatz von Antibiotika, Hormonen und Arsanilsäure zu den Futtermitteln für die menschliche Nahrung zukommt.

## *2. Ausblick auf dem Gebiete der Schädlingsbekämpfung im Feldbau*

Die Entwicklung der Schädlingsbekämpfung ist äusserst dynamisch und lässt keine zuverlässigen, langfristigen Prognosen und Perspektiven zu. Einerseits lassen die systemischen Insektizide, Akarizide und andere spezifisch wirkenden Präparate und Mittel zur Saatgutbehandlung einen gezielteren, sparsameren Einsatz erwarten; andererseits müsste allerdings deren Giftigkeit eher reduziert als potenziert werden, damit daraus ein wirklicher Vorteil resultiert. Die zunehmende Resistenz einer langen Reihe von Schädlingen gegenüber den chlorierten Kohlenwasserstoffen könnte einerseits zu einer rückläufigen Entwicklung führen, wie sie sich gegenwärtig in den USA abzeichnet, wo im Jahre 1956 wiederum ca. 9000 t Kalkarseniat verbraucht wurden, gegenüber 3500 t im Jahre 1955



(Anonym<sup>33</sup>). Andererseits könnten die Rückstände auf den Produkten grösser ausfallen, weil von den Bauern anfänglich versucht werden könnte, die wachsende Resistenz der Schädlinge durch höhere Dosierungen als die bisher empfohlenen zu kompensieren. Es besteht ferner die Gefahr, dass den bekannten Präparaten neue, unter Umständen giftigere Wirkstoffe beigemischt würden, um unter dem alten eingeführten Namen, der ein harmloses Mittel bezeichnete, Unheil anzurichten.

### *3. Die Rolle der Eidg. Landwirtschaftlichen Versuchsanstalten bei der Prüfung und Bewilligung von neuen Schädlingsbekämpfungsmitteln*

Die Eidg. Versuchsanstalten haben laut Art. 9 Abs. 2 der Verordnung über den Verkehr mit landwirtschaftlichen Hilfsstoffen vom 4. Februar 1955 Bewilligungen für Hilfsstoffe soweit zu erteilen, als sich solche zum vorgesehenen Gebrauch hinreichend eignen und bei vorschriftsmässiger Anwendung keine nachteiligen Nebenwirkungen zur Folge haben. Dieser Absatz ist gegenüber der Verfügung Nr. 2 über Herstellung und Vertrieb von landwirtschaftlichen Hilfsstoffen vom 18. Dezember 1941 neu aufgenommen worden. Anlass für diese Verbesserung dürften u.a. gerade die üblen Erfahrungen gegeben haben, die seit 1946 mit den Insektiziden auf der Basis von technischem und raffiniertem *Hexa*, *Gammahexa* sowie *Chlordan* nach ihrer Einführung in die breite Praxis gemacht worden waren. Namentlich Speisekartoffeln, Obst, Gemüse, Tabak, Futtermittel, Fleisch, Milch und Milchprodukte sind in qualitativer Hinsicht in Mitleidenschaft gezogen worden. Weite Kreise der Konsumentenschaft und des Handels sind dadurch auf die Möglichkeiten der Qualitätsbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel aufmerksam geworden. In eidgenössischen, kantonalen und städtischen Parlamenten sind diesbezügliche Interpellationen eingereicht worden. Die konsumentenfreundliche Presse hat sich ebenfalls mit diesem Problem befasst. Weder die Abteilung für Landwirtschaft des EVD noch die Versuchsanstalten sind vor Vorwürfen «wegen Ausstellung leichtfertiger Bewilligungen für fragwürdige Hilfsstoffe» verschont geblieben — paradoxerweise selbst von Seiten der chemischen Industrie (*Leemann*<sup>34</sup>) nicht! Die Gefahren der Qualitätsbeeinflussung von Lebensmitteln sind zwar nicht die einzigen Nebenwirkungen, die mit der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln einhergehen können. Im gegenwärtigen Moment stehen sie aber für Handel und Produzenten im Brennpunkt der Interessen, weil die Konsumentenschaft grosse Wahl- und Ausweichmöglichkeiten hat. Bei der Ausführung dieser Verordnung muss dem Umstand Rechnung getragen werden, dass dem Rückgang im Konsum von Milch und Kartoffeln und anderen Erzeugnissen inländischer Herkunft nur dann nicht weiter Vorschub geleistet wird, wenn nicht nur von besserer Qualität gesprochen und geschrieben wird, sondern solche für den Konsumenten erhältlich ist und als solche erkannt wird. Dabei steht unter Qualität nicht nur das Exterieur, sondern die Gehaltsfrage (Vitamine, essentielle Aminosäuren, Spurenelemente, Abwesenheit von Krankheitserregern und Giftrückständen) gegen-



wärtig im Vordergrund. Dass auch importierte Waren Qualitätsbeeinflussungen aufweisen, dürfte nur ein schwacher Trost sein, solange an inländische Produkte nicht durchwegs strengere Masstäbe angelegt werden. Es ist verwunderlich, dass Käse, Schokolade, Suppenwürfel, Süssmost neben Uhren und gewissen Textilien dank ihrer Spitzenqualität Weltruf erworben haben, dass aber bisher keine grösseren Anstrengungen unternommen worden sind, auch aus andern landwirtschaftlichen Erzeugnissen Spitzenqualitäten zu machen. Mit gutem Gewissen könnte auch nicht behauptet werden, sie seien ausländischen Qualitäten überlegen, solange das nicht durch ein neutrales Labor bewiesen werden kann. Einzig die «biologische» und «biologisch-dynamische» Richtung macht sich einer Sonderstellung ihrer Produkte anheischig und findet trotz höherer Preise schlanken Absatz. Es sei dahingestellt, mit welcher objektiven Berechtigung derart gezogene oder als solche deklarierte Produkte diesen Namen führen. Es ist damit nur bewiesen, dass Nachfrage für besondere Qualitäten selbst bei höheren Preisen und scharfer ausländischer Konkurrenz und sogar für Massenartikel (Getreide, Kartoffeln) besteht. Die Versuchsanstalten könnten sicher im Ringen um Spitzenqualität eine bedeutendere Rolle übernehmen. Im Sektor Prüfung und Bewilligung der Schädlingsbekämpfungsmittel würde sich für die Versuchsanstalten allerdings auch bei einer Ausdehnung der Tätigkeit immer wieder die Frage stellen, die mit seit langer Zeit ziemlich konstanter Frequenz von jährlich 50 neuangemeldeten Mitteln entweder alle oberflächlich oder einzelne dafür gründlich zu untersuchen. Die Abklärung der Nebenwirkungen beansprucht oft längere Prüfungszeiten als diejenige der Wirksamkeit gegenüber den Schädlingen. Den Protokollen über Firmenversuche ist oft nicht volles Vertrauen zu schenken, weil uns nur die für die fraglichen Mittel eindeutig positiven Versuche rapportiert werden oder sich die Resultate ausländischer Versuchsstellen nicht auf unsere Verhältnisse übertragen lassen. Die Pflanzenschutzmittelfabrikanten müssen allerdings auch das Ihre dazu beitragen, ihre Sortimente zu beschränken. Nachdem sie sich bis heute nicht dazu entschliessen konnten, werden sie durch die mehrjährigen Bewilligungsfristen — die sich zu ihren eigenen Entwicklungsarbeiten addieren — offenbar doch allmählich dazu geführt. Arbeitsteilung soll ja ein Zeichen des Fortschrittes sein!

Die Versuchsanstalten müssten — allein schon um ihren Namen zu rechtfertigen — neben der Kontrollaufgabe noch vermehrt durch Entwicklung und Demonstration nicht chemischer Bekämpfungsmethoden eine Richtung weisen. Viele Möglichkeiten in der Züchtung resistenter Pflanzen, in der biologischen Bekämpfung, im bewussteren Einsatz der starken Motorisierung und Mechanisierung der schweizerischen Landwirtschaft zur Schädlingsbekämpfung liegen zur Zeit brach und unentwickelt.

#### *4. Die Bedeutung der landwirtschaftlichen Beratung für die Schädlingsbekämpfung und Qualitätsproduktion*

Die Industrie leistet im ganzen mit ihren Beratern, Werbeschriften und Hauszeitungen einen grossen Dienst, wenn der einzelne Produzent oft auch einseitig orientiert wird. Den landwirtschaftlichen Fachblättern und ihren Artikeln und Inseraten kommt sicher eine grosse Bedeutung in der fristgerechten Information und damit Bekämpfung der unter Produzenten leider immer noch weitverbreiteten Ignoranz im Pflanzenschutz zu. Der Unterricht an den landwirtschaftlichen Schulen öffnet die Augen für die allgemeinen Zusammenhänge zwischen Betriebsführung, Pflanzenbau und Schädlingsbekämpfung und macht auf die Informationsmöglichkeiten, die dem Praktiker zur Verfügung stehen, aufmerksam. Der Beratungsdienst der landwirtschaftlichen Schulen ist dagegen zu wenig spezialisiert, um eine wirksame Beratung in der Schädlingsbekämpfung zu ermöglichen. Deshalb sollte nun endlich vorwärts gemacht werden mit dem Einsatz von kantonalen Beauftragten für Schädlingsbekämpfung, die sich in einzelnen Kantonen (Freiburg) sehr bewährt haben. Da die Abteilung für Landwirtschaft der ETH gegenwärtig den Ingenieur-Agronomen eine nur sehr mangelhafte Spezialisierung und Ausbildung in dieser Richtung gestattet, müssen diese ihre Kenntnisse mit einer mehrjährigen Praxis in der Industrie, an Versuchsanstalten und ausländischen Pflanzenschutzämtern (Holland, Deutschland) erwerben. Es sei zum Vergleich angeführt, dass an amerikanischen Universitäten für solche Spezialisten vierjährige Kurse abgehalten werden. Mit diesen kantonalen Stellen könnte eine bestehende Lücke in der neutralen Beratung geschaffen werden und auch die Tätigkeit der Versuchsanstalten entlastet und ergänzt werden.

#### IV. Schlussbemerkungen

Die stürmische Entwicklung auf dem Gebiete der Schädlingsbekämpfung in den letzten zwölf Jahren ist nicht so schlimm abgelaufen, wie es leicht hätte kommen können, wenn nicht konservative und nüchterne Elemente in Landwirtschaft und Industrie retardiert hätten. Es gibt aber keine Atempause, und der Sicherheitskordon muss unbedingt verdichtet und verstärkt werden. Vermehrte Beachtung individueller Ansprüche an die Qualität landwirtschaftlicher Produkte, selbst wenn es sich um ausgesprochene Massenprodukte wie z.B. Milch, Getreide oder Kartoffeln usw. handelt, ist nötig und möglich. Die Schädlingsbekämpfung schliesst diese Entwicklung nicht aus, sondern kann sie unterstützen. Die Lenkung ihrer Fortschritte stellt nur eines der zahlreichen dringlicheren Probleme dar, die der Drang der Menschheit zum Ueberleben und zur Anpassung an die sich fortwährend verändernde Umwelt mit sich bringt. Dabei sei Anpassung nicht im engeren biologischen Sinn Darwins gemeint. Gegenüber der rascheren Generationsfolge und unerhörten Potenz der Insekten und anderer Schädlinge wäre das Rennen bereits verloren, wenn jeder



von uns seine eigene Resistenz gegen die von der Menschheit produzierten Gifte erwerben müsste. Vielmehr sei darunter die bewusste Anwendung des technischen Fortschrittes zur Vermeidung oder Verringerung von Rückständen an Lebens- und Futtermitteln verstanden, welche Fähigkeiten und Findigkeiten im weiteren Sinne zwar auch zum biologischen Erbgut der Menschheit gehören. Die verantwortlichen Fachleute würden sich jedenfalls kaum vorwerfen lassen, sie hätten dazu beigetragen, den Zustand der Massenkost in der Kantine in Orwells Zukunftsroman «1984» schon ein Vierteljahrhundert früher zu realisieren:

«Winston . . . meditated resentfully on the physical texture of life.

Had it always been like this? Had food always tasted like this? . . . a sourish, composite smell of bad gin and bad coffee and metallic stew . . . Always in your stomach and in your skin there was a sort of protest, a feeling that you had been cheated of something that you had a right to.»

### *Zusammenfassung*

Der Schädlingsbekämpfung Ziel ist die Sicherung einer mengenmässig möglichst gleichbleibend hohen Produktion stets einwandfreier Nahrungs- und Futtermittel sowie anderer Rohstoffe. Chemische Mittel werden zur Zeit im Feldbau am intensivsten im Raps und an den Kartoffeln angewendet, während in Graswirtschaft, Ackerfutterbau, Rüben- und Drescherbsenbau den Kulturmassnahmen zur Verhütung von Schädlingsplagen immer noch ein grösseres Gewicht zukommt. Bewilligungen für Schädlingsbekämpfungsmittel haben die Eidg. Versuchsanstalten laut Verordnung über den Verkehr mit landwirtschaftlichen Hilfsstoffen vom 4. Februar 1955 soweit zu erteilen, als sich solche zum vorgesehenen Gebrauch hinreichend eignen und bei vorschriftsgemässer Anwendung keine nachteiligen Nebenwirkungen zur Folge haben. Die Abklärung der Nebenwirkungen beansprucht gegenwärtig oft längere Prüfungszeiten als diejenige der Wirksamkeit auf die Schädlinge. Im Vordergrund steht jetzt namentlich die Möglichkeit der geschmacklichen und geruchlichen Beeinflussung der behandelten sowie der Nach- und Nebenkulturen durch chlorierte Kohlenwasserstoffe und Phosphorsäureester, insbesondere im Gefolge einer Bekämpfung der Raps-, Kartoffel- und Bodenschädlinge. Auf ungünstige Beeinflussung des Pflanzenwachstums und Keimschädigungen ist dagegen bei Beizmitteln zu achten. Die Bedeutung der Akkumulation der chlorierten Kohlenwasserstoffe im Boden nach wiederholtem Spritzen gegen den Kartoffelkäfer mit DDT oder Dieltrin und die Auswirkung auf das Edaphon ist wenig abgeklärt. Wartefristen von 3 Wochen bis 3 Jahre zwischen Anwendung und Anbau bzw. Ernte bei empfindlichen Kulturen müssen vorgeschrieben werden nach Anwendung verschiedener chlorierter Kohlenwasserstoffe und Phosphorsäureester. Diese Wartefristen sind meistens länger als die im Ausland vorgeschriebenen. Die in der Schweiz vom Konsumenten bevorzugte Speisekartoffel «Bintje» ist äusserst empfindlich auf Beeinträchtigung des Geschmackes und Geruches durch Schädlingsbekämpfungsmittel. Deshalb mussten die Bewilligungen für technisches Hexa und Chlordan bereits im Jahre 1952 zurückgezogen werden. Lindanpräparate wurden bei uns im Kartoffelbau im Gegensatz zum benachbarten Ausland nie empfohlen. Bei Aldrin wurde in Feldversuchen mit anschliessenden Degustationen nach dem Dreiecktest ebenfalls die Möglichkeit einer Geschmacksbeein-



flussung der Sorte Bintje selbst nach ein- bzw. zweijährigen Wartefristen festgestellt. Nach einer zur Engerlingsbekämpfung angewendeten Dosierung von 25 bzw. 50 g Aldrin je Are fanden wir in den Kartoffelknollen mit Hilfe eines Bioassay noch Spuren von ca. 0,05—0,1 ppm Aldrin (USA-Toleranz = 0,1 ppm). Es wird als nötig erachtet, eine systematischere Marktkontrolle durchzuführen, damit einerseits die Einhaltung und die Wirksamkeit der vorgeschriebenen Wartefristen und Vorsichtsmassnahmen überwacht und andererseits die Auswirkung der im Ausland meistens laxeren Vorschriften auf die Qualität der importierten Erzeugnisse festgestellt werden kann. Eine Bereinigung des Pflanzenschutzmittelsortimentes mit über 500 Marken auf der Basis von ca. 70 Wirkstoffen im Sinne einer Bevorzugung weniger giftiger Präparate oder solcher, deren Wirkung auf Mensch und Nutztier besser abgeklärt ist, drängt sich auf. Eine bessere Arbeitsteilung zwischen den Firmen bei der Entwicklung neuer Präparate wäre zu begrüßen. Die Organisation kantonaler Beratungsstellen für Pflanzenschutz sollte konsequent weitergeführt werden, damit Unkenntnisse und Gleichgültigkeit auf dem Gebiete des Pflanzenschutzes wirksamer bekämpft werden können. Damit würde der Sicherheitskordon zur Verhütung ungünstiger Qualitätsbeeinflussung der landwirtschaftlichen Erzeugnisse durch die chemische Schädlingsbekämpfung verdichtet und verstärkt.

## Bibliographie

- 1) *Schweiz. Bauernsekretariat*, Statistische Erhebungen und Schätzungen auf dem Gebiete der Landwirtschaft **33**, 17 (1956).
- 2) *F. Kuchler*, Ergebnisse der chemischen Engerlingsbekämpfung im Kanton Obwalden, Bericht Nr. 24, Zentrale für Maikäferbekämpfungsaktionen, Wädenswil (1952).
- 3) *F. Kuchler*, Bericht über die Maikäfer- und Engerlingsbekämpfung im Kanton Obwalden im Flugjahr 1953. Bericht Nr. 57, Zentrale für Maikäferbekämpfungsaktionen, Wädenswil (1954).
- 4) *J. Kramis*, Schlussbericht über die chemische Maikäfer- und Engerlingsbekämpfungsaktion 1954 im Luzerner Hinterland. Bericht Nr. 56, Zentrale für Maikäferbekämpfungsaktionen, Wädenswil (1955).
- 5) *E. Horber*, Massnahmen zur Verhütung von Engerlingsschäden und Bekämpfung der Engerlinge. Mitt. für die Schweiz. Landw. **2**, 35 (1954).
- 6) *E. Horber*, Rentiert die chemische Bekämpfung des Maikäferengerlings (*Melolontha vulgaris* F.) in Wiesland? Mitt. für die Schweiz. Landw. **5**, 149 (1957).
- 7) *U. Schindler*, Erdmausbekämpfung mit Insektiziden, Z. angew. Zool. **43**, 407 (1956).
- 8) *U. M. Kirk*, A study of the disposition of DDT when used as an Insecticide for potatoes: Cornell Univ. Agr. Exp. Sta. Memoir 312 (1952).
- 9) *R. D. Chisholm, L. Koblitsky, G. E. Fahey und W. E. Westlake*, DDT residues in soil. J. econ. Ent. **43**, 941 (1950).
- 10) *J. M. Ginsburg und J. P. Reed*, A survey on DDT-accumulation in soils in relation to different crops. J. econ. Ent. **47**, 467 (1954).
- 11) *E. R. Keller*, Aktuelle Fragen des Kartoffelbaues. Schweiz. Landw. Zeitschrift «Die Grüne» **84**, 107 (1956).
- 12) *K. G. Weckel und R. K. Chapman*, Flavor problems and other effects of insecticidal applications to vegetables grown for canning. Food Packer (1953).
- 13) *U. R. Boswell*, Effects of insecticides on flavor and quality of food products. J. econ. Ent. **48**, 495 (1955).

- <sup>14)</sup> *W. Faber und R. Kahl*, Ergebnisse mehrjähriger Untersuchungen zur Frage der Geschmacksbeeinflussung von Insektiziden bei Kartoffeln. Pflanzenschutzberichte XIV, 161 (1955).
- <sup>15)</sup> *M. E. Kirkpatrick, G. S. Linton, B. M. Mountjoy und L. C. Albright*, Flavor of Sebago potatoes grown in soil treated with Chlordan, Heptachlor, Dieldrin, Aldrin or Endrin. Agricultural and Food Chemistry **3**, 409 (1955).
- <sup>16)</sup> *Eidg. Landw. Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon*, Tätigkeitsbericht über das Jahr 1953. Landw. Jahrbuch der Schweiz (NF) **3** (1954).
- <sup>17)</sup> *Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig*, Jahresberichte der Pflanzenschutzämter 1954, 130 (1955).
- <sup>18)</sup> *Y. Sun und J. E. Pankaskie*, Drosophila, a sensitive insect, for the microbioassay of insecticide residues. J. econ. Ent. **47**, 180 (1954).
- <sup>19)</sup> *L. C. Terriere und D. W. Ingalsbe*, Translocation and residual action of soil insecticides. J. econ. Ent. **46**, 751 (1953).
- <sup>20)</sup> *J. A. Brillat-Savarin*, Physiologie du goût. p. 54 Nachdruck Librairie Gustave Adam, Belley 1948 (Original 1825).
- <sup>21)</sup> *L. Gisiger*, Die Stickstoffdünger, Grundsätzliches über Zusammensetzung, Umwandlung und Wirkung. Schweiz. Landw. Zeitschr. «Die Grüne» **85**, 59 (1957).
- <sup>22)</sup> *Anonym*, Eine einfache und billige Methode zum Abbrennen der Kartoffelstauden. Schweiz. Landw. Zeitschr. «Die Grüne» **85**, 871 (1957).
- <sup>23)</sup> *G. Russo*, Stato attuale della lotta contro la mosca delle olive (*Dacus oleae* Gml.). Annali della Sperimentazione Agraria N.S. XI, Suppl. CCXXVII 1957.
- <sup>24)</sup> *W. Meier*, Untersuchungen an der Erbsenblattlaus (*Acyrtosiphon pisum* Harris). Mitt. für die Schweiz. Landw. **4**, 40 (1956).
- <sup>25)</sup> *E. Horber*, Gefahren und Vorsichtsmassnahmen bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln im Feldbau. Mitt. für die Schweiz. Landw. **3**, 49 (1955).
- <sup>26)</sup> *Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig*. Merkblatt Nr. 1 «Pflanzenschutzmittelverzeichnis 1957» (1957).
- <sup>27)</sup> *Bundesanstalt für Pflanzenschutz, Wien*, Der Pflanzenarzt **10**, 2. Sondernummer, 6 (1957).
- <sup>28)</sup> *Ch. W. Crawford*, The long fight for pure foods. Marketing, The Yearbook of Agriculture 1954, 211 (1954).
- <sup>29)</sup> *O. Högl*, Entwicklung und Grundsätze des eidg. Lebensmittelgesetzes «50 Jahre Eidg. Lebensmittelgesetzgebung» **3** (1955).
- <sup>30)</sup> *Eidg. Gesundheitsamt*, Auszüge aus den Berichten der kantonalen Aufsichtsbehörden, Untersuchungsanstalten und Lebensmittelinspektorate. Diese Mitt. **44**, 428, 429, 430, 442 (1953).
- <sup>31)</sup> *Eidg. Gesundheitsamt*, dito, diese Mitt. **47**, 487 (1956).
- <sup>32)</sup> *Eidg. Landw. Versuchsanstalt Zürich-Oerlikon*, Bericht über die Tätigkeit pro 1950/51. Landw. Jahrbuch der Schweiz NF **2** (1953).
- <sup>33)</sup> *Anonym*, Pflanzenschutzmittelproduktion in den USA. Agric.Chemicals **5**, 488 (1957).
- <sup>34)</sup> *H. Leemann-Geymüller*, Ueber die Beeinflussung von Geruch und Geschmack von Nahrungs- und Genussmitteln durch Verwendung systemischer Insektizide. Diese Mitt. **45**, 412 (1954).
- <sup>35)</sup> *G. Orwell*, Nineteen Eighty-Four. Harcourt Brace & Co. Inc. 13. Printing 1955, p. 47, London (1949).

A. Gagnaux, VAR S.A., Lausanne:

## **Aspects techniques du traitement des eaux par l'ozone**

### **1. Introduction**

Il ne saurait être question ici de parler de l'ensemble des problèmes posés par l'utilisation industrielle de l'ozone, ni même d'entrer dans le détail des questions soulevées par l'application de ce procédé au traitement des eaux. Nous nous bornerons donc à rappeler brièvement les caractéristiques de ce que l'on a appelé en Suisse l'ozonisation, mais que nous préférons, à la manière française, nommer ozonation.

Ce qui différencie essentiellement ce procédé des autres méthodes chimiques de stérilisation des eaux potables est le fait qu'une installation, même de petite dimension, comporte les éléments complets d'une petite usine indépendante. Au contraire de la chloration, sous toutes ses formes multiples, le stérilisant est produit à l'endroit même de son utilisation, c'est ce qui explique pour une grande part le coût relativement élevé d'un tel appareillage.

Nous nous limiterons à énumérer rapidement les phases essentielles de la production de l'ozone, puis de sa mise en contact avec l'eau, et enfin de sa récupération éventuelle.

### **2. Production de l'ozone**

#### *a) Généralités*

Les clichés ci-contre montrent le schéma d'une installation usuelle pour le traitement des eaux par l'ozone. Le schéma désigné par figure 169 montre une installation, où le mélange de l'eau et de l'air ozoné se fait par émulsion ou système de trompe à eau, le schéma fig. 170 présente le même procédé de mise en contact, mais cette fois-ci par diffusion, c'est-à-dire où l'air ozoné est comprimé pour être injecté au-dessous du niveau de l'eau. Les parties constituant de ces deux installations sont un filtre à air, un échangeur de température, le dessiccateur proprement dit, un ventilateur de circulation, l'ozoneur, le compresseur, respectivement l'émulseur, et enfin le diffuseur et la colonne de contact, puis comme dernier élément, le réservoir d'eau stérile, avec cascade de dégazage.



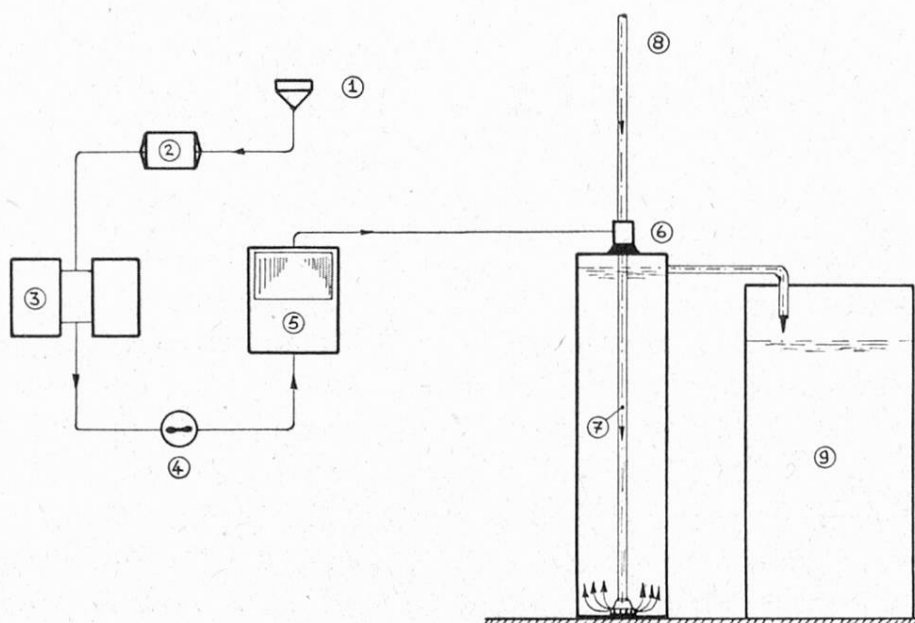


Fig. 169

Schéma d'une usine d'ozonation avec mise en contact selon le principe de l'émulsion  
 Schema einer Ozonanlage mit Mischung der Luft nach dem Injektorprinzip (Emulseur)  
 Diagram of an ozone installation with air mixing using the injector principle (emulsifier)

- 1 Filtre à air - Luftfilter - Air filter
- 2 Echangeur de chaleur - Wärmeaustauscher - Heat exchanger
- 3 Dessiccateur à gel - Trocknungsaggregat - Drier
- 4 Ventilateur de circulation - Umwälzgebläse - Fan
- 5 Ozoneur - Ozonerzeuger - Ozonator
- 6 Emulseur - Mischkopf («Emulseur») - Mixing head («Emulsifier»)
- 7 Appendice de dissolution - Mischrohr - Mixing tube
- 8 Canalisations d'eau à traiter - Rohwasserzulauf - Input water line
- 9 Réservoir d'eau stérile - Reinwasserreservoir - Reservoir for sterilized water

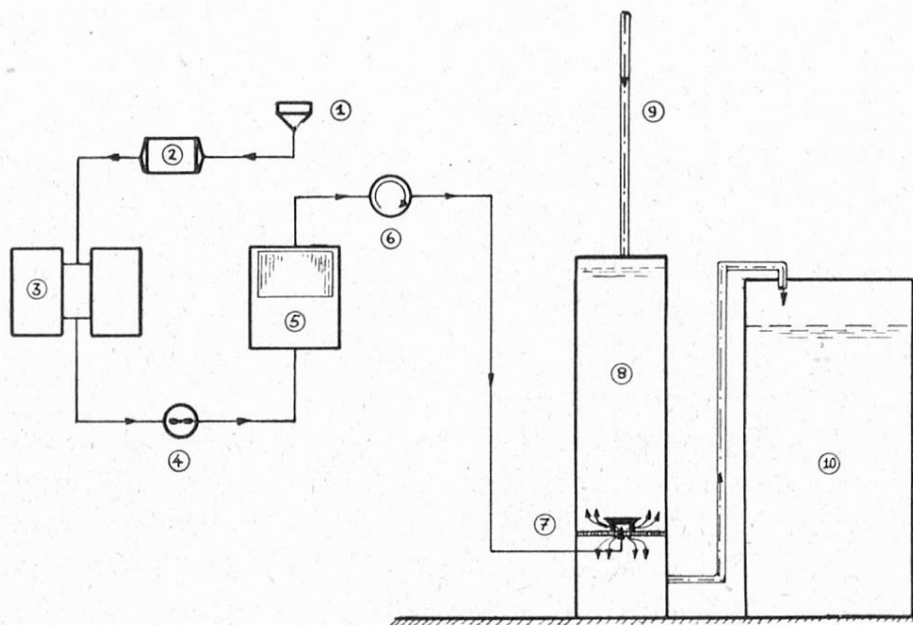


Fig. 170

Schéma d'une usine d'ozonation avec mise en contact selon principe de diffusion  
 Schema einer Ozonanlage mit Mischung der Luft nach Begaserprinzip (Diffuseur)  
 Diagram of an ozone installation with air mixing using the gasifier principle

- 1 Filtre à air - Luftfilter - Air filter
- 2 Echangeur de chaleur - Wärmeaustauscher - Heat exchanger
- 3 Dessiccateur à gel - Trocknungsaggregat - Drier
- 4 Ventilateur de circulation - Umwälzgebläse - Fan
- 5 Ozoneur - Ozoneerzeuger - Ozonator
- 6 Compresseur à anneau liquide - Wasserringpumpe - Ring water pump
- 7 Diffuseur - Begaser («Diffuseur») - Gasifier
- 8 Colonne de contact - Kontaktkolonne - Contact column
- 9 Canalisations d'eau à traiter - Rohwasserzuleitung - Input water line
- 10 Réservoir d'eau stérile - Reinwasserreservoir - Reservoir for sterilized water

### *b) L'air et sa dessiccation*

La matière première destinée à la production de l'ozone est ce qu'il y a de moins coûteux dans ce procédé: c'est l'air atmosphérique. Cet air n'est pas immédiatement propice à la production de l'ozone, du moins à une production industrielle, économique. Ainsi que le montre la courbe ci-contre, où les points de rosée sont portés en abscisse, et les rendements en % en ordonnée, le rendement d'un ozoneur dépend très fortement de la teneur en eau de l'air qui l'alimente (fig. 168).

L'appareillage de dessiccation est généralement précédée d'un filtre à air, dont le but est le dépoussiérage, puisque là est un deuxième obstacle à un rendement élevé de l'installation. En effet, la présence de poussières peut provoquer d'une part la pollution des substances utilisées à la dessiccation, d'autre part la formation de dépôts désagréables sur les électrodes.

Depuis la construction en 1905 et 1906 à Nice de la première station industrielle de traitement à l'ozone, au débit de 1000 m<sup>3</sup>/h., la technique de la dessiccation a fortement évolué. On se servait alors de chlorure de calcium, le produit étant souvent récupéré. Cependant, malgré tous les essais pratiques faits au cours de 25 à 30 ans d'exploitation, on ne put jamais supprimer complètement les entraînements de vapeur de chlorure, vapeur qui se dépose ensuite par condensation sur les électrodes refroidies, d'où effet corrosif et entretien compliqué et onéreux. Aussi cette technique, bien que peu coûteuse au point de vue des frais de premier établissement, a-t-elle été pratiquement abandonnée aujourd'hui. Cependant et dans certains cas où le coût du matériel est de première importance, et où les frais d'entretien et de traitement le sont moins, on y recourt encore.

L'apparition des adsorbants, dont les plus couramment utilisés sont le gel de silice et le gel d'alumine, appelé aussi alumine activée, a considérablement amélioré la technique de la dessiccation et a permis d'en réduire sérieusement le prix de revient, tout en ne compliquant pas le service de l'installation. Nous n'avons guère le temps de nous attarder sur le procédé de dessiccation par adsorption lui-même. Il est caractérisé par l'emploi du double élément dont l'un est en service pendant que l'autre est en régénération, ce qui assure la continuité absolue du fonctionnement. Il est cependant nécessaire de préciser que l'adsorption, qui, définie simplement, est une rétention capillaire des particules d'eau par un corps ultra-microporeux, s'accompagne d'un dégagement de chaleur qui représente la libération de la chaleur latente de condensation. Comme le taux de production d'ozone pour un air donné dépend également de la température de cet air à son entrée dans l'ozoneur et surtout dans l'effluve lui-même, il est nécessaire de réabsorber cette chaleur. C'est pourquoi, dans la plupart des installations, on trouvera, après la tour de dessiccation, un échangeur de température destiné à refroidir l'air sec. Enfin, pour régulariser les cycles de régénération qui sont dépendants de la quantité d'eau absorbée, il a été nécessaire de trouver un système qui permette de donner à la cellule un air ayant, pendant



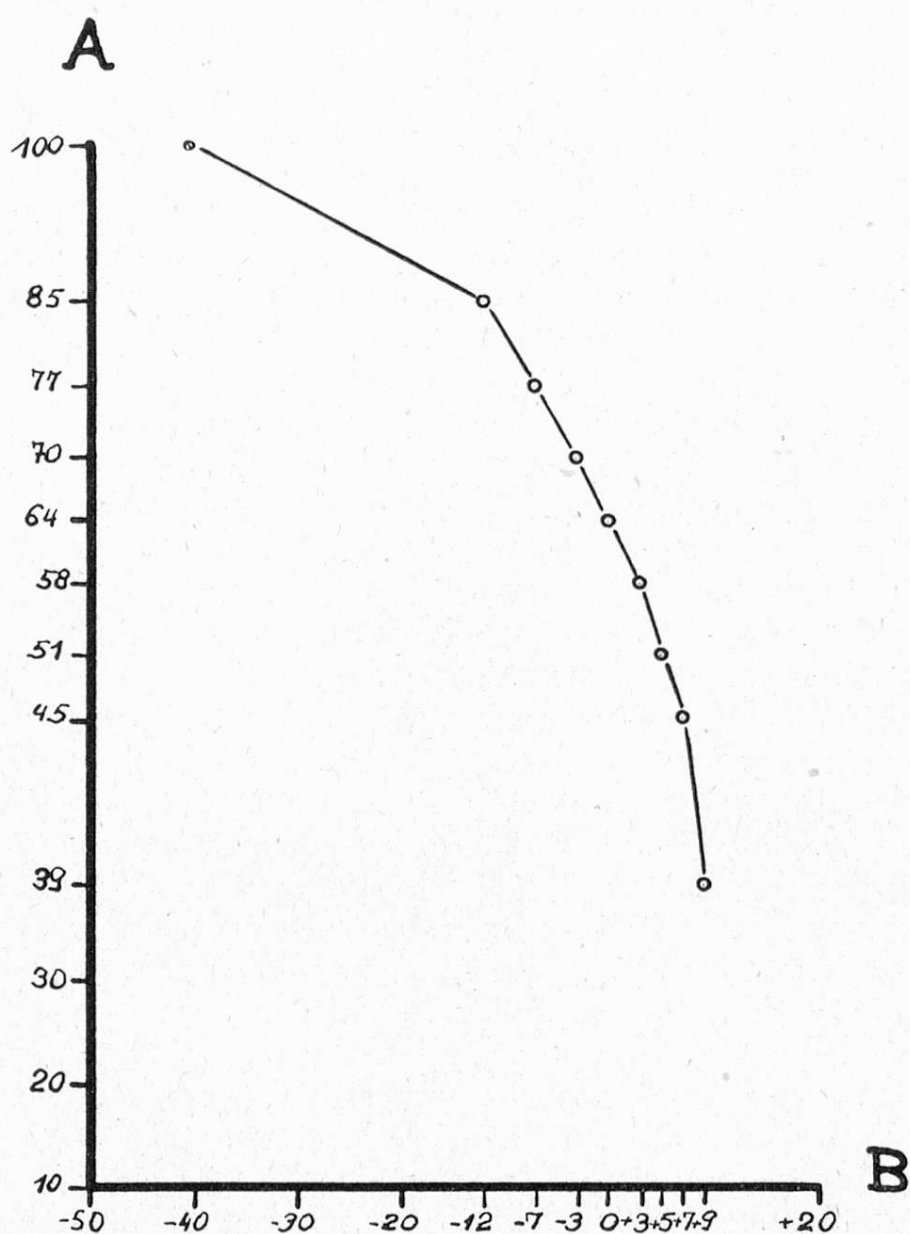


Fig. 168

Production d'ozone et degré de siccité de l'air utilisé  
 Abhängigkeit der Ozonausbeute vom Trocknungsgrad der Luft  
 Variation of ozone yield with dryness of the air

A) Production en % - Erzeugung in % - Yield in %  
 B) Point de rosée - Taupunkt - Dew point

toutes les saisons de l'année, à peu près les mêmes caractéristiques. Et c'est pourquoi l'on a fait précéder les tours de dessiccation d'un deuxième échangeur de température dont le but est de ramener la température de l'air à une température voisine de zéro degré, ou du moins, à une température telle que la variation de la teneur en eau de l'air alimentant les cellules, en hiver et en été, ne soit pas si différente qu'elle n'influe par trop sur la durée du cycle de régénération. Dans le cas où l'on dispose d'eau brute ou traitée à une température basse pendant toute l'année, ces échangeurs seront de simples échangeurs à eau, alors que, dans d'autres cas, nous recourrons à des groupes frigorifiques.

### *c) Ozoneurs*

Nous disposons donc maintenant d'un air sec et frais, et nous pouvons l'introduire dans l'ozoneur, dont nous aimerions donner rapidement une description. Le cliché ci-contre (fig. 171) montre le principe d'un ozoneur à plaques, qui est l'un des deux types couramment utilisés dans la pratique, l'autre étant l'ozoneur dit tubulaire, qui est construit sur le même principe. On discutera vraisemblablement encore longtemps des mérites respectifs des deux procédés, sur lesquels nous ne nous prononçons pas aujourd'hui.

L'ozoneur à plaques comporte un certain nombre d'éléments dont chacun se compose d'une électrode de haute-tension, et de deux électrodes de basse-tension séparées entre elles par un ou deux diélectriques et ménageant un espace libre entre l'électrode de haute-tension et l'électrode de basse-tension, que l'on appelle champ d'effluves. L'électrode de haute-tension est alimentée par l'un des pôles d'un transformateur dont les tensions varient, suivant les types d'ozoneurs, entre 6000 et 20 000 volts. L'électrode de basse-tension est reliée à la terre de telle façon qu'il résulte, entre les deux pôles, une différence de potentiel qui provoque la décharge, régularisée par la présence d'un diélectrique. La circulation de l'air à effluer dans l'ozoneur est produite par l'aspiration à travers un canal central qui est formé de l'ensemble des trous pratiqués aussi bien dans les électrodes de haute-tension que dans les diélectriques et les électrodes de basse-tension. Ainsi donc l'air ozoné devant s'échapper par le centre du dispositif pénétrera de toutes parts dans le champ de l'effluve.

Nous voudrions ajouter quelques mots sur les caractéristiques de rendement d'un ozoneur du type industriel. Nous ne pouvons le faire que grâce à des chiffres qui nous ont été obligeamment fournis par la Compagnie des Eaux et de l'Ozone de Paris, la maison la plus ancienne dans ce domaine. Les courbes sur lesquelles nous nous appuyons pour éclairer notre exposé proviennent d'essais faits à Düsseldorf, avec une installation française de la maison que nous venons d'indiquer et contrôlés par la maison allemande Reuther-Tiefbau, pour le compte des Services industriels de la Ville de Düsseldorf.

Pour ce qui concerne les normes de fonctionnement, nous précisons que l'air admis dans l'ozoneur à plaques qui est étudié ici, l'est à la pression atmosphérique.

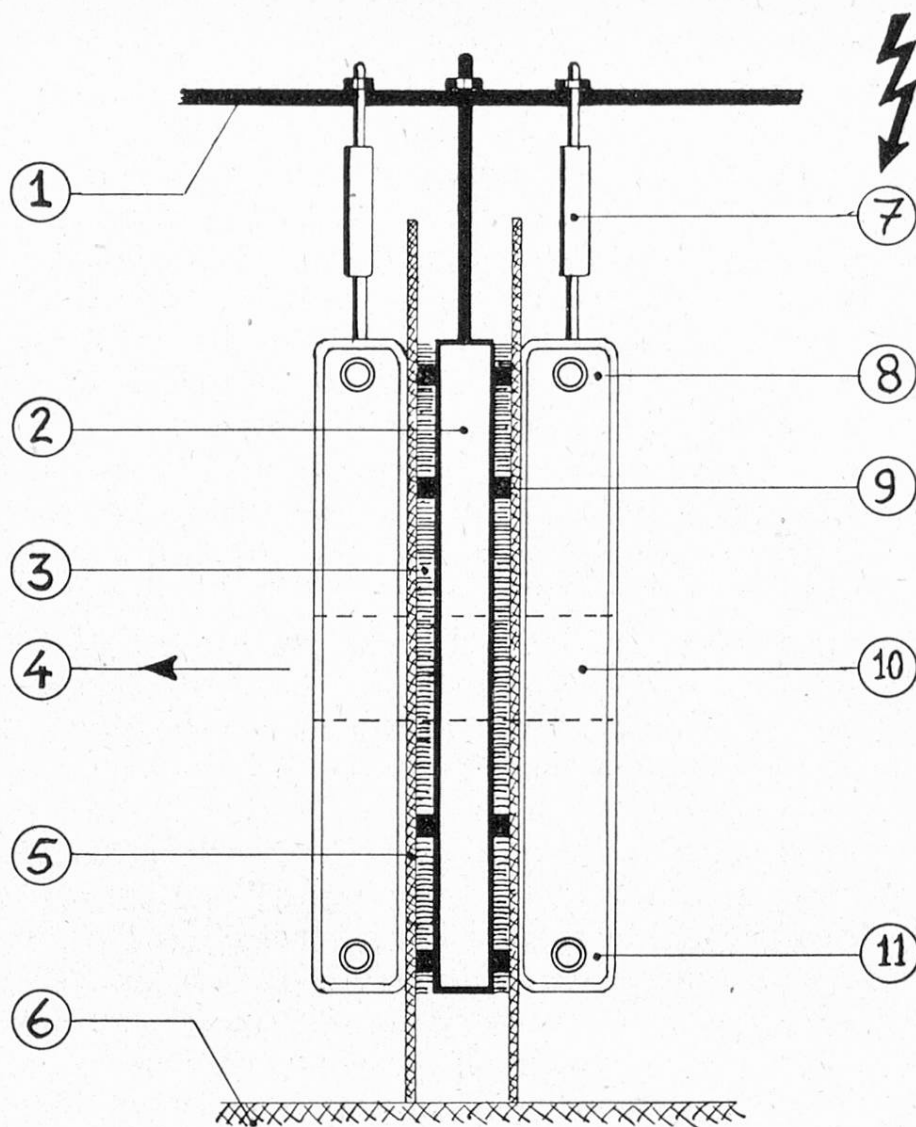


Fig. 171

Coupe schématique d'un élément d'ozoneur CEO mono-diélectrique  
 Schematische Darstellung eines Elementes des CEO-Platten-Ozongenerators  
 Schematic diagram of an element of the CEO plate type ozone generator

- 1 Haute tension - Hochspannung - High voltage
- 2 Electrode H.T. - Hochspannungselektrode - High voltage electrode
- 3 Effluve - Entladungsfeld - Discharge field
- 4 Ecoulement de l'air ozoné - Fliessrichtung der Ozonluft - Direction of flow of ozonized air
- 5 Diélectrique - Dielektrikum - Dielectric
- 6 Isolant - Isolator - Insulator
- 7 Isolant - Isolator - Insulator
- 8 Entrée d'eau de refroidissement - Kühlwassereintritt - Cooling water inlet
- 9 Cale - Abstandhalter - Distance piece
- 10 Electrode basse-tension - Niederspannungselektrode - Low voltage electrode
- 11 Sortie d'eau de refroidissement - Kühlwasseraustritt - Cooling water outlet



Les deux premières courbes démontrent, la première, que la production en grammes d'ozone par m<sup>3</sup> d'air effluvé dépend de la tension d'une part, et d'autre part de la quantité d'air passant à travers l'ozoneur. L'on voit que la concentration augmente, et cela va de soi, avec la diminution de la quantité d'air effluvé. Par contre, en y regardant de plus près, nous pouvons constater que pour une tension basse et un débit d'air augmentant du simple au double, la production est plus forte pour le débit d'air le plus grand. Aux tensions plus élevées, c'est le contraire qui tend à se produire. On peut donc tirer comme première conclusion qu'une production donnée est obtenue d'autant plus économiquement que la puissance est petite et le débit d'air est grand.

C'est la même constatation que nous pouvons faire à la lecture de la courbe exprimant la dépense en watt/heure par gramme d'ozone produit. Par contre, la courbe de rendement, où l'on a ajouté les frais de la dessiccation, présente un rapport inverse.

Ceci prouve que le choix des débits d'air, naturellement influencé par d'autres facteurs encore, telle que la mise en contact par exemple, est affaire d'appréciation de cas en cas et que seule une étude approfondie des problèmes d'espèce peut amener à la solution la plus économique.

Un élément important pour la production de l'ozone est la température de l'air pénétrant dans l'ozoneur, et il faut préciser que c'est surtout la température régnant à l'intérieur de l'effluve qui est importante. Il est évident que cette température dépendra principalement du refroidissement des électrodes. Nous voudrions nous arrêter quelques instants à ce problème. Le refroidissement des ozoneurs à plaques, dont il est question ici, a subi une longue évolution au cours des 50 ans de pratique industrielle. A sa naissance, l'ozoneur à plaques comportait des électrodes de basse-tension et des électrodes de haute-tension creuses, avec refroidissement à eau. Cela posait des problèmes relativement complexes pour couper le circuit électrique et l'on était obligé de recourir à une chute de l'eau de refroidissement en pluie, ce qui n'allait pas sans inconvénient. Aussi l'on a très rapidement fait appel à l'huile comme élément réfrigérant. C'est encore ce type d'ozoneur qui est installé à la Chaux-de-Fonds. Cependant l'huile est un élément fort désagréable quant à l'installation de ses circuits. Les inétanchéités sont fréquentes et l'entretien est relativement coûteux. D'autre part, les installations se compliquent d'un circuit de refroidissement fermé d'huile, avec échangeur de température pour ramener ce fluide à une température constamment basse. Aussi a-t-on cherché une autre solution et elle a été trouvée en renonçant au refroidissement par eau des électrodes de haute-tension. Seules les électrodes de basse-tension sont refroidies par courant d'eau. L'électrode de haute-tension devient une plaque en alpacas extrêmement mince refroidie par convection.

Toujours à la recherche d'une amélioration du rendement, les études ont amené à supprimer l'un des diélectriques. Les ozoneurs à refroidissement à huile

comportaient encore deux diélectriques, l'un plaqué contre l'électrode de haute-tension, l'autre contre l'électrode de basse-tension. La raison de la présence de ces deux diélectriques était que, tant que l'on avait à faire à deux corps creux irrigués par de l'huile réfrigérante, il n'était pas possible d'obtenir, à moins de très grands frais de fabrication, des électrodes suffisamment planes pour éviter des pointes de décharge. En conséquence, il s'agissait d'aplanir l'électrode en appliquant contre elle une mince plaque de verre sur la face intérieure de laquelle était collée une feuille d'aluminium, formant ainsi une électrode absolument plane. En recourant à une électrode de haute-tension, pleine, en alpac, il était possible de supprimer cet inconvénient, et c'est pourquoi les ozoneurs à plaques actuels s'appellent ozoneurs mono-diélectriques.

### 3. Mise en contact de l'air ozoné avec l'eau

Nous disposons donc maintenant d'air ozoné. Il reste à connaître le mode de mise en contact avec l'eau. Le plus fréquemment employé est celui de l'émulseur ou trompe à eau, qui déverse l'émulsion réalisée à la base d'une colonne de contact avec restitution du liquide à la partie supérieure. Ce procédé, en application depuis 50 ans, présente l'assurance de l'intimité du contact entre les deux fluides, et des avantages d'exploitation certains. L'émulseur, qui est en grès, en général, est un organe statique, non sujet à l'usure, et les pompes de mise en charge, lorsqu'on ne dispose pas de la charge par construction, sont robustes et de prix et d'entretien très peu élevés. Jusqu'à ces temps derniers, les émulseurs travaillaient avec des charges de l'ordre de 4 m de colonne d'eau. Cela représente, avec les pertes de charge dans les conduites, et les différences entre les niveaux d'aspiration et de restitution, une dépense qui pouvait être chiffrée à 20 à 25 watts/heure par m<sup>3</sup> d'eau traitée. Ceci est relativement aussi élevé que le coût de la production d'un gramme d'ozone, y compris les frais de la dessiccation. Aussi la technique actuelle cherche-t-elle à améliorer les rendements des émulseurs et nous verrons prochainement des émulseurs au rendement fort intéressant, puisqu'ils pourront, pour une aspiration d'une même quantité d'air, se contenter d'une pression de 2 à 2,5 m seulement.

Un autre type de mélange est le système de compression, puis de diffusion à travers une bougie ou une dalle poreuse. On utilise, comme compresseur, un type à anneau liquide en acier inoxydable, les pompes à membrane n'étant possible que pour de très faibles débits. Enfin, il faut signaler l'apparition récente, sur le marché, de turbines à émulsion dont les caractéristiques de rendement semblent intéressantes.

### 4. Dégazage de l'eau

Pour terminer, ajoutons que l'eau, après intime mélange avec l'air ozoné est généralement dégazée dans une chambre dite de dégazage, ou désaturateur.

## 5. Récupération de l'air ozoné

Il ne reste que très peu de temps pour parler des avantages de ce que l'on a appelé la récupération de l'air ozoné. Nous désirons préciser que la question est sans aucune justification économique, si l'on entend procéder à une réozonation. Par contre, elle prouve son intérêt s'il s'agit d'une reprise partielle de l'air ozoné s'échappant de la colonne de contact et que l'on réadmet dans le circuit d'air. La réalisation en est assez simple, autant avec l'émulseur qu'avec le compresseur en vue de diffusion, puisqu'il suffit d'établir un by-pass avec vanne de réglage entre la cheminée d'évacuation de la colonne et l'aspiration de l'émulseur ou celle du compresseur. Cette méthode permet le plus souvent de réduire la production demandée à l'ozoneur et par conséquent la puissance mise en jeu. La réduction est variable, simplement appréciable ou notable, suivant la qualité d'épuration de l'eau soumise à l'ozone. Nous n'avons pas ici la possibilité d'examiner de près son mécanisme.

## 6. Conclusion

Il ne nous reste qu'à regretter, vu le temps mesuré, de n'avoir pu qu'effleurer un certain nombre de problèmes intéressants mais nous espérons néanmoins avoir pu donner un aperçu suffisant du sujet.



## **Pigmentierung und Eidotterfärbung bei Geflügel nach Verfütterung synthetischer Carotinoide**

Die lang bekannte Beobachtung, dass die Dotterfarbe der Hühnereier von dem zur Verfügung stehenden Futter abhängt, wurde in den dreissiger Jahren erstmals wissenschaftlich untersucht <sup>1)</sup>. Es zeigte sich, dass die gelbe Farbe durch Carotinoide hervorgerufen wird und dass es sich um Carotinoide handelt, welche Sauerstoff im Molekül enthalten. Die in der Natur weitverbreiteten Carotinoid-Kohlenwasserstoffe, deren Hauptvertreter  $\beta$ -Carotin ist, kommen im Eidotter nur in untergeordneter Menge vor. Es konnte auch gezeigt werden, dass dem Futter zugesetztes  $\beta$ -Carotin auch in hoher Dosierung keine Färbung des Eidotters hervorruft. Wir haben in eigenen Versuchen diese Befunde bestätigen können.

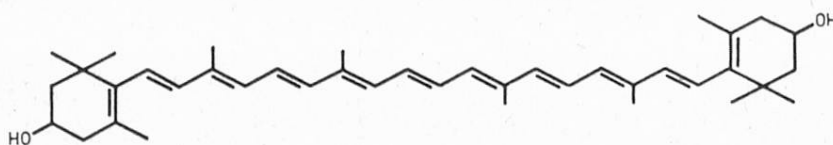
Die Nachfrage für Eier mit mehr oder weniger intensiv gelbem Dotter ist regional verschieden und kann teilweise nicht leicht befriedigt werden, da bei der modernen Geflügelzucht die Tiere vielfach ohne Auslauf gehalten werden. Die Zugabe der für die Dotterfärbung erforderlichen Dosen von Grasmehl oder anderer Pigmentquellen zum Futter ist aus verschiedenen Gründen unbefriedigend. Es liegt daher nahe, die für die Färbung benötigten Carotinoide dem Futter direkt zuzusetzen.

Natürliches Zeaxanthin, Xanthophyll oder deren Derivate sind aber im Handel nur beschränkt erhältlich. Wir haben uns deshalb entschlossen, nach Synthesen und technischen Herstellungsverfahren für solche Substanzen zu suchen <sup>2)</sup>.

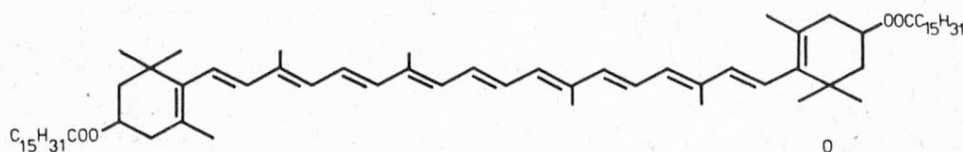
Ausser der Erkenntnis, dass für die Ablagerung im Eidotter nur Carotinoide mit einer Sauerstofffunktion geeignet sind, ist weder über die physiologische Bedeutung dieser Stoffe, noch über die Spezifität, mit welcher der Hühnerorganismus diese Stoffe aus der Nahrung auswählt, etwas bekannt. Wir haben versucht, durch Verfütterung von Carotinoiden mit verschiedenen sauerstoffhaltigen Gruppen Antwort auf die letzte Frage zu erhalten. In der Tabelle 1 sind die Formeln der von uns synthetisierten und auf Eidotterfärbung geprüften Substanzen zusammengestellt.

Tabelle 1

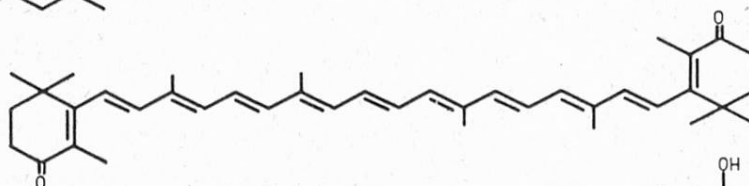
Zeaxanthin



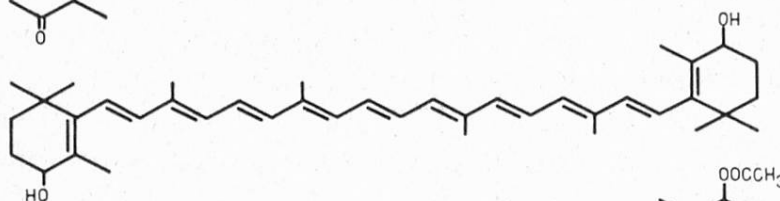
Physalien



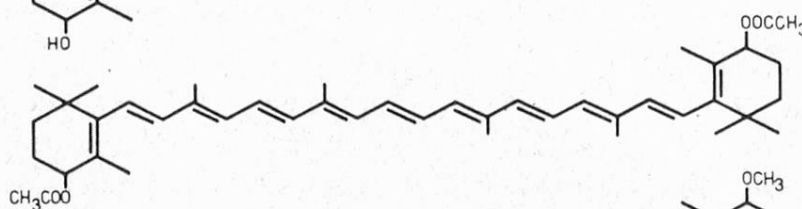
Canthaxanthin



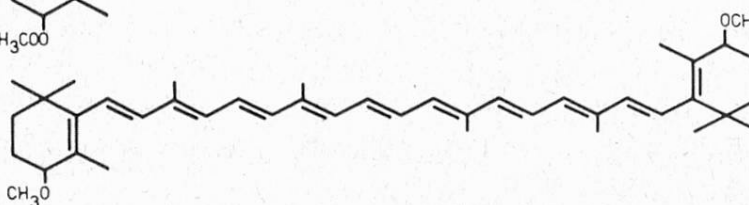
Isozeaxanthin



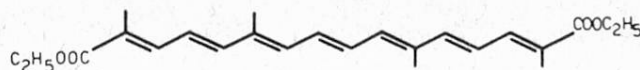
Isozeaxanthin-diacetat



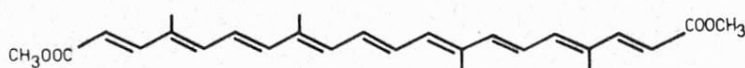
Isozeaxanthin-dimethyläther



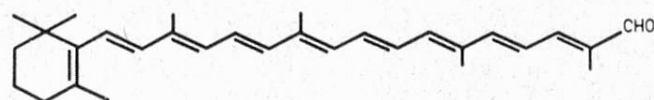
Crocetindi-  
äthylester



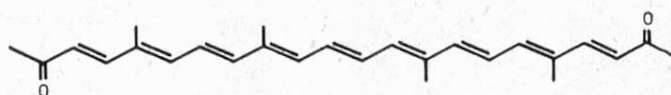
Methylbixin



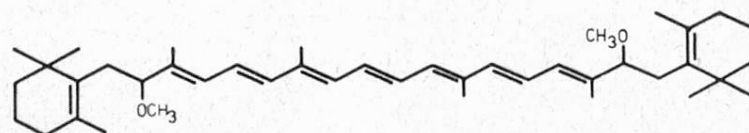
$\beta$ -Apo-2-  
carotinal



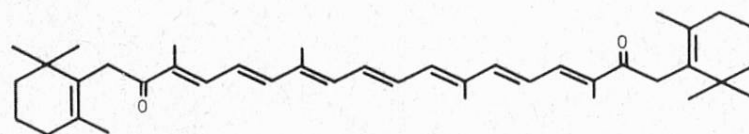
C<sub>26</sub>-Diketon



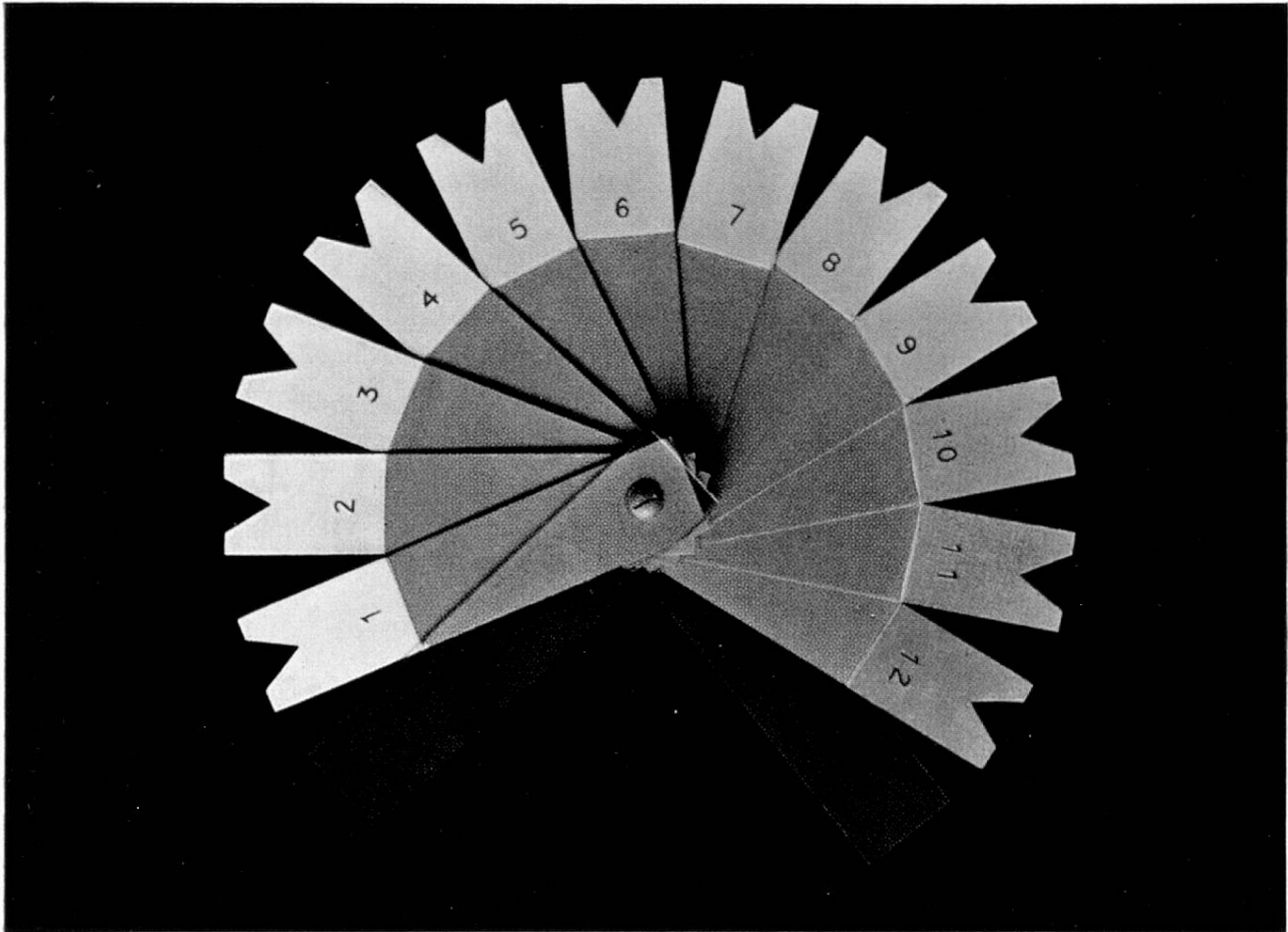
Dimethoxy-  
procarotin



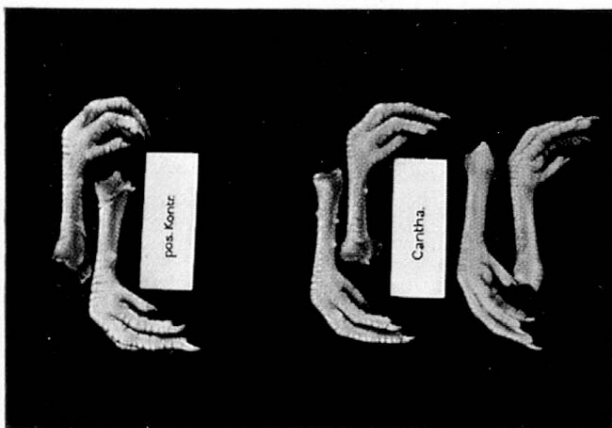
Diketo-  
procarotin



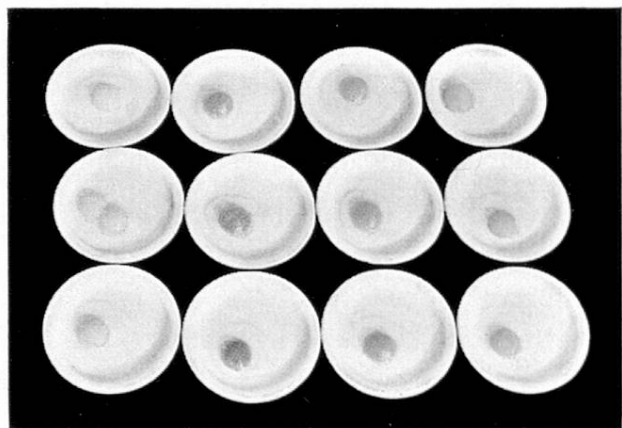
Pigmentierung und Eidotterfärbung bei Geflügel



Farbfächer, wie er zur Ermittlung der Eidotter-Farbwerte benützt wurde.



Von links nach rechts: Läufe von einem Hähnchen der positiven Kontrollgruppe (wenig pigmentiert) und von zwei Hähnchen, die einen Zusatz von Canthaxanthin zum Futter erhalten hatten (intensiv pigmentiert).



Eidotter aus 4 verschiedenen Gruppen. Von links nach rechts: Negative Kontrolle; Canthaxanthin (hohe Dose); Canthaxanthin (niedere Dose); Zeaxanthin.



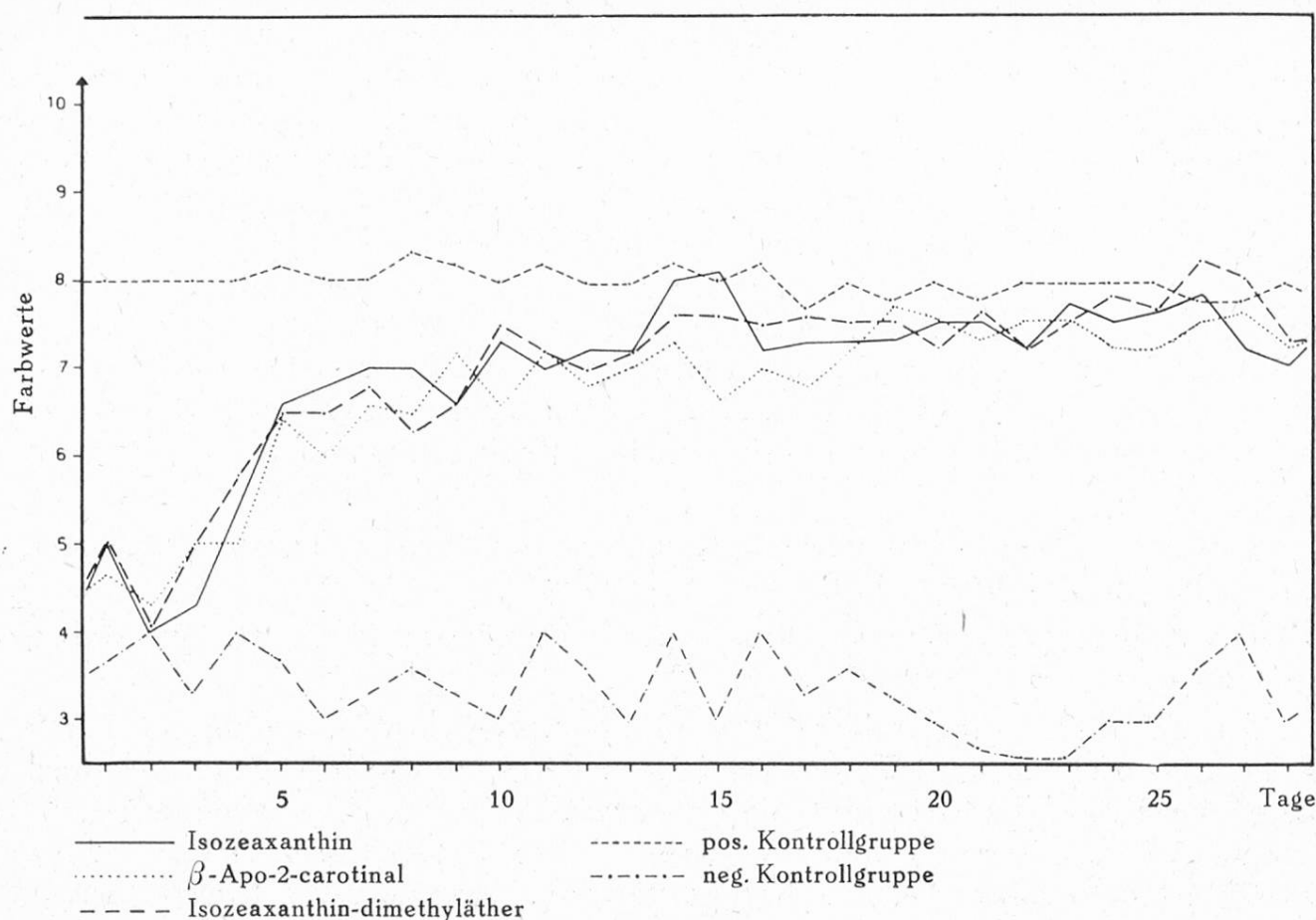


Abb. 1

Es wurden auch Lagerungsversuche mit solchen Eiern durchgeführt und keine von der Norm abweichenden Befunde festgestellt.

Das überraschende Resultat dieser Versuche war, dass praktisch alle geprüften Substanzen nach der Verfütterung im Eidotter erschienen. Es scheint sich demnach um eine unspezifische Deponierung von Substanzen zu handeln, welche keine für uns erkennbare physiologische Bedeutung besitzen.

Ganz ähnliche Kriterien wie bei der Eidotterfarbe sind auch für die Pigmentierung des Geflügels massgebend. Wir haben einige der erwähnten Substanzen auch in Pigmentierungsversuchen eingesetzt \*). In den wenigen bisher ausgeführten Versuchen ergab sich, dass ebenfalls nur Carotinoide mit Sauerstofffunktionen wirksam sind. Auf der Farbtafel sind die Läufe von Hähnchen, die mit normalem Mastfutter ernährt wurden, sowie von solchen, denen bald nach dem Schlupf während 2—3 Monaten Canthaxanthin zum Futter zugesetzt worden war, abgebildet.

Ausser den wissenschaftlich interessanten Befunden ergaben unsere Versuche gleichzeitig praktische Resultate. Vor allem hat sich gezeigt, dass z.B. das aus  $\beta$ -Carotin durch oxydativen Abbau entstehende Apocarotinal, der Pilzfarbstoff

\*) Wir möchten Herrn Roger Burrus in St. Léonard (Vs) für seine Mitarbeit bestens danken.

Canthaxanthin und Isozeaxanthin in Form des Dimethyläthers zur Eidotter- bzw. Fleischpigmentierung praktisch brauchbar sind. Die Verwendung dieser Stoffe als Futtermittelzusätze wird daher einer eingehenden Prüfung unterzogen.

### *Zusammenfassung*

Aus einer grösseren Anzahl von sauerstoffhaltigen Carotinoiden haben sich Apocarotinal und Isozeaxanthindimethyläther als Futterzusätze für die Eidotterfärbung bei Geflügel als praktisch brauchbar erwiesen; Canthaxanthin ergab gute Resultate in Pigmentierungsversuchen bei Mastgeflügel.

### *Résumé*

Une série de carotinoïdes synthétiques dont la formule contient de l'oxygène, se sont montrés efficaces pour la coloration du jaune de l'œuf lorsqu'ils étaient ajoutés à l'alimentation des poules pondeuses; l'apocarotinal et le diméthyléther d'isozéaxanthine ont fourni les meilleurs résultats. Pour la pigmentation des poulets d'engraissement, c'est la canthaxanthine qui a été la plus active.

### *Summary*

A number of synthetic carotenoids, containing oxygen, influenced the colour of the egg yolk when fed to laying hens. Isozeaxanthin and apocarotinal gave the best results. For the pigmentation of broilers, canthaxanthin was the most active substance.

### *Resumen*

Para la coloración de las yemas se ha probado una serie de carotinoides sintéticos conteniendo oxígeno en su molécula, incorporados al pienso de las gallinas ponedoras. Los mejores resultados han sido obtenidos por el apocarotinal y el dimetileter de isozeaxantina. Para la pigmentación de la piel y de las patas de los pollos, la substancia más eficaz ha sido la cantaxantina.

### *Literatur*

<sup>1)</sup> H. Brockmann und O. Uölker, Z. Physiol. Chem. **224**, 193 (1934).

<sup>2)</sup> O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg und P. Zeller, Verh. Naturf. Ges. Basel **67**, 379 (1956).

### *Diskussion*

*Prof. Högl:* Hat die Färbung des Eierinhaltes durch Zufütterung von Carotinoiden nicht auch, gleich wie bei andern Farbstoffen, als verboten zu gelten?

*Dr. Zeller:* Die Carotinoide sind bei Auslauf in den Eiern als natürliche Komponenten vorhanden. Durch den Zusatz sollen nur diese natürlichen Carotinoide, die u.U. im Futter fehlen, ersetzt werden.

*Dr. Jucker:* Werden die sich auf die Fütterung von Farbstoffen beziehenden schweizerischen Vorschriften im Ausland bei der Produktion von Mastgeflügel für die Schweiz eingehalten?

*Prof. Högl:* Grundsätzlich werden für den Import die gleichen Anforderungen wie für die schweizerische Produktion gestellt, doch ist die Kontrolle oft mit Schwierigkeiten verbunden. Es wäre auch interessant, in physiologischen Versuchen eventuelle Vorteile der Carotinoide im Ei festzustellen.

*Dr. Zeller:* Die hier verwendeten Carotinoide haben keinen Vitamincharakter, dagegen ist deren Ungiftigkeit in toxikologischen Untersuchungen geprüft worden.

*Dr. Steinegger* dankt Professor *Högl* für die Feststellung, dass gleiches Recht für schweizerische und ausländische Produkte gilt. Er weist darauf hin, dass dies für Poulets, die mit Antibiotika konserviert sind, nicht zutrifft.

*Prof. Högl:* In diesem Falle ist nicht das Gesundheitsamt, sondern das Veterinäramt zuständig.

*Dr. Uögeli:* Auch Butter kann durch Zusatz von Carotinoiden zum Futter gefärbt werden.

*Prof. Högl:* Vor ca. 4 Jahren wurde die Färbung der Fette mit künstlichen, gelben Farbstoffen verboten. Für Butter sind Carotinoide zugelassen, ebenso wie für Kochfette Reincarotin bewilligt ist.

*Dr. Gerber:* Isoxanthin und andere Carotinoide haben Trockenei zur Erzeugung gelber Schnäbel bei Falken verdrängt.

*A. Jaton:* Ist die Zusammensetzung der im Ei natürlich vorkommenden Carotinoide gleich wie bei den dem Futter zugesetzten Produkten?

*Dr. Zeller:* Im Ei findet sich das ganze Spektrum der Carotinoide, die praktisch nicht auseinandergehalten werden können. Die dem Futter zugesetzten Carotinoide sind im Ei wiedergefunden worden.

*Dr. Meier:* Die Qualität der importierten Gänseleber wird nach der gelben Farbe des Gänsefettes beurteilt.

*Dr. Zeller:* Auch hierfür sind Carotinoide verantwortlich.

Um 20.00 Uhr trafen sich die Gäste und Mitglieder mit ihren Damen zum traditionellen Bankett im Hotel Union. In seiner Präsidialansprache entbot *Dr. Jaag* den Gästen und Mitgliedern den Willkommensgruss. *Dr. Wüest*, Sekretär des kantonalen Militär- und Polizeidepartementes, übermittelte hierauf den Gruss des Kantons Luzern, und *Dr. Schwarz*, Stadtarzt, denjenigen der Stadt Luzern. Im Namen der ausländischen Gäste sprach Herr *Krombach*, Luxemburg, einige freundliche Worte des Grusses und Dankes. Im Verlaufe des Abends wandte sich schliesslich Kollege *Jaton* in einer meisterhaften Ansprache an unsere Damen, die durch ihre zahlreiche Teilnahme viel zur Verschönerung des Abends beitrugen.

Die Unterhaltung wurde durch die Trachtengruppe «Luegisland» bestritten, deren Gesangsdarbietungen und Volkstänze alle Anwesenden erfreuten. Bei Tanz und angeregter Unterhaltung dehnte sich der wohlgelungene Abend bis in die frühen Morgenstunden aus.



## 2. Sitzung – 2<sup>e</sup> séance

Samstag, den 14. September 1957

Am Samstagmorgen um 08.30 Uhr wurden die Kurzreferate fortgesetzt.

F. Ruf, Ludwigshafen-Oppau:

### Polyphosphate in Lebensmitteln

Die Phosphate und im besonderen die kondensierten Phosphate fanden in den letzten dreissig Jahren in immer stärkerem Masse Eingang in die chemische Industrie, vor allem auch als Hilfsstoffe bei der Lebensmittelherstellung bzw. deren Verarbeitung. Die Vielzahl physiko-chemischer Eigenschaften dieser Stoffgruppe sind die Gründe ihrer heutigen vielseitigen Anwendung in der Technik, wobei Phosphate Herstellungsverfahren oftmals überhaupt erst ermöglichten oder zumindest wesentlich förderten. Die wachsende Bedeutung der Polyphosphate bei der Lebensmittelherstellung und deren «produktionstechnische Notwendigkeit» steht daher heute mehr denn je im Mittelpunkt umfassender Diskussionen von Wissenschaftlern, Technikern und auch der für das Lebensmittelgesetz zuständigen Behörden, wobei ich in letzterem Falle u.a. auch an die im Februar 1957 unter dem Vorsitz der Herren Professoren *Demole* (Genf) und *Gloor-Meyer* (Zürich) stattgefundene Sitzung der Subkommission der Eidg. Ernährungskommission denke <sup>1)</sup>.

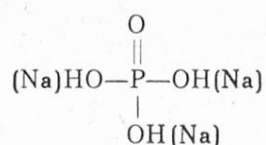
Bevor wir uns aber mit der Anwendung und Wirkung dieser kondensierten Phosphate befassen, müssen wir uns mit deren Chemie beschäftigen. Dies ist umso wichtiger, weil bis heute — trotz der grundlegenden Arbeiten *Thilos* <sup>2)</sup> — hinsichtlich ihrer Nomenklatur ein ziemlicher Wirrwarr herrscht.

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung sowohl der Orthophosphate als auch der kondensierten Phosphate ist die Phosphorsäure. Diese wird aus den Rohphosphaten, den Apatiten und Phosphoriten heute nach zwei Verfahren dargestellt:

1. dem nassen Aufschlussverfahren und
2. dem thermischen Aufschlussverfahren.

Die mittels thermischem Aufschluss gewonnene Phosphorsäure zeichnet sich durch einen besonders hohen Reinheitsgrad bezüglich Arsen und Fluor aus, während das nasse Aufschlussverfahren zu Phosphorsäure führt, die äusserst schwer zu entfernende Verunreinigungen enthält, die damit auch, zum Teil in die daraus hergestellten Phosphate übergehen.

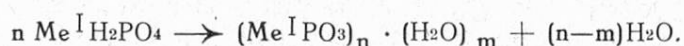
Alle in der Lebensmittelindustrie verwendeten Phosphate leiten sich somit von der dreiwertigen Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$



ab, aus der man durch Neutralisation mit Alkalien die primären, sekundären und tertiären Salze, die «Orthophosphate», oder korrekter im Sinne der Systematik, die «Monophosphate» erhält.

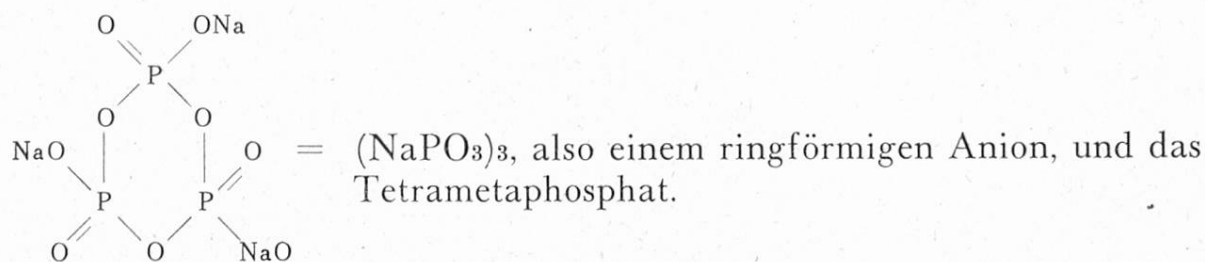
Die davon abgeleiteten bzw. daraus herstellbaren «*kondensierten Phosphate*» sind nicht — wie vielfach behauptet wird — *unnatürliche* Verbindungen, die nur in der Retorte der chemischen Industrie hergestellt werden, sondern *integrierende Bestandteile der lebenden Zelle*. Phosphorsäure, und zwar nicht nur in Form der «natürlichen» Orthophosphorsäure, sondern auch als organisch gebundene Polyphosphorsäure, stellt die Voraussetzung jeder Lebenstätigkeit dar. Sie ist Mittelpunkt aller energieliefernden Prozesse, der Nervenleitung, der Harnstoff- und Proteinsynthese sowie bei der alles pflanzliche, tierische und menschliche Leben überhaupt erst ermöglichenden Assimilation. Es ist deshalb nicht verwunderlich, wenn Polyphosphate bei niederen Pflanzen und Tieren, wie z.B. Bakterien, Hefen, Schimmelpilzen, Algen und auch bei höheren Tieren, z.B. Insekten, nachgewiesen werden konnten. Auch beim Menschen liegen sie in analoger Form vor, d.h. als Polyphosphorsäureester von Adenin-, Zytidin-, Uridin- und Guanin-Nukleosiden und anderen Verbindungen, die zum Teil Co-Enzyme darstellen. Dies zeigt also, dass sich die Notwendigkeit der Phosphate für alle Lebensvorgänge nicht nur auf Ortho- und Pyrophosphate bzw. deren reziproke Umwandlung beschränkt, sondern auch Tri- und Tetraphosphate im lebenden Organismus von entscheidender Bedeutung sind.

Bei der technischen Herstellung dieser Gruppe von Phosphaten werden primäre oder sekundäre Orthophosphate bzw. deren Gemische einer thermischen Dehydratisierung, also einer Kondensation, unterworfen:



Die so erhaltenen kondensierten Phosphate stellen damit Anhydride dar und werden deshalb auch «anhydrische Phosphate» genannt. Je nach dem Neutralisationsgrad der Phosphorsäure und den angewendeten Herstellungsbedingungen erhält man verschiedenartige «kondensierte Phosphate», die sich von den Orthophosphaten durch ganz spezifische physiko-chemische Eigenschaften unterscheiden. Die Anzahl Phosphor-Atome pro Molekül bezeichnet man als Kondensationsgrad. Bei allen kondensierten Phosphaten enthält das  $\text{PO}_4$ -Tetraeder stets koordinativ vierwertigen Phosphor, und die Verbindung der einzelnen P-Atome untereinander erfolgt immer nur über ein gemeinsames Sauerstoffatom, somit also über die P-O-P-Brückenbindung. So können Ketten-, Ring- oder Ringkettenmoleküle entstehen.

Die Gruppe der kondensierten Phosphate mit *Ringstruktur* umfasst die echten «*Metaphosphate*» der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{Me}^1\text{PO}_3)_n$ . Hierher gehören z.B. das *Trimetaphosphat* der Struktur



Diese Ringverbindungen sind nach den Untersuchungen von *Rudy* und *Schlösser* <sup>3)</sup> Salze starker Säuren, was nur durch die Ringstruktur erklärt werden kann. Sie unterscheiden sich sehr wesentlich von den Kettenmolekülen dadurch, dass ihnen alle markanten und gerade die Polyphosphate auszeichnenden Eigenschaften, wie z.B. Komplexbinde-, Dispergier- und Stabilisierungsvermögen praktisch fehlen. Deshalb haben diese Metaphosphate bis heute auch keine technische Bedeutung erlangt und werden auch in grosstechnischem Masse nicht hergestellt.

Im Gegensatz zu diesen kondensierten Phosphaten mit Ringstruktur spielen nur die *kettenförmig* gebauten und als «*Polyphosphate*» bezeichneten Verbindungen die heute allgemein bekannte anwendungstechnische Rolle, weshalb auf diese Gruppe nun etwas näher eingegangen werden soll.

Erhitzt man z.B. Mononatriumphosphat  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  auf Temperaturen von über  $600^\circ$  mit anschliessendem Abschrecken der Schmelze, so erhält man das glasig erstarrte *Grahamsalz*. Obwohl diese nach ihrem Entdecker benannte Verbindung annähernd der Zusammensetzung  $(\text{NaPO}_3)_n$  entspricht, stellt diese Substanz trotz ihres Molverhältnisses von  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 1$  kein Metaphosphat dar, sondern ist — worauf *Rudy* und *Schlösser* <sup>3)</sup> als erste hinwiesen — ein echtes «Polyphosphat», also von kettenförmiger Struktur. Bereits 1833 wurde diese Verbindung von *Graham* <sup>4)</sup> beschrieben nach der Gleichung:



wobei der Entstehungsvorgang wesentlich komplizierter ist, als ihn dieses Formelbild darstellt. *Tammann* <sup>5)</sup> hatte damals auf Grund seiner Molekulargewichtsuntersuchungen die Formel  $(\text{NaPO}_3)_6$  aufgestellt und nannte dieses Salz deshalb «Natriumhexametaphosphat». Diese Bezeichnung hat sich bis zum heutigen Tag hartnäckig gehalten, obwohl zwischenzeitlich festgestellt wurde, dass *Grahamsalz* nicht hexamer, sondern ein hochpolymeres verknäueltes Kettenmolekül der allgemeinen Formel  $(\text{NaPO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$  darstellt und  $x$  im weitesten Sinne in der Grössenordnung von 20 bis etwa 300 und im engeren Sinne von 100 bis 200 variieren kann, wodurch sich ein mittleres Molekulargewicht von mehreren Tausend ergibt. Durch diese Tammannsche Bezeichnung «Hexametaphosphat» hat sich in den vergangenen Jahrzehnten die Annahme durchgesetzt,

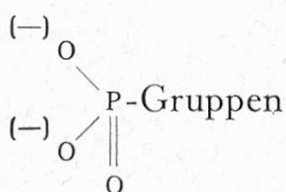


dass bei der Lebensmittelherstellung, z.B. beim Schmelzkäse als Schmelzsalz, «Metaphosphate» Verwendung finden. Ein typisches Beispiel hierfür ist der § 17 (1) der deutschen Käseverordnung vom 2. Juni 1951, die als zugelassene Schmelzsalze «Ortho-, Meta- und Polyphosphate» anführt. Gemeint ist aber mit der Bezeichnung «Metaphosphate» ausschliesslich das Polyphosphat «Graham-Salz», weshalb unbedingt die Bezeichnung «Graham-Salz» an die Stelle von «Natriumhexametaphosphat» treten muss, um jede Verwechslung mit den echten Metaphosphaten zu vermeiden.

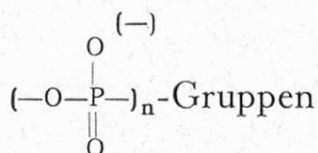
Aus dem Grahamsalz entsteht durch Tempern und nach geeignetem Impfen bei Temperaturen zwischen 550 und 580° und anschliessend schnellem Abschrecken das amorphe «Kurrolsche Salz», das nach Lamm und Malmgreen<sup>6)</sup> bis zu 2000 geradlinig verknüpfte  $\text{NaPO}_3$ -Gruppen enthalten kann. Es ist in der Praxis üblich, die in asbestähnlichen, feinsten Nadeln kristallisierende Kaliumverbindung einfach als «Kurrol-Salz» zu bezeichnen, während die Kalium-Natrium-Verbindung auch «Tammannsches Salz» genannt wird.

Der Vollständigkeit wegen sei als hochkondensiertes Phosphat noch das *Maddrellsche Salz* angeführt, das neben Trimetaphosphat bei der Entwässerung von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  unterhalb der Schmelztemperatur (bis 550°) als ein in Wasser lösliches Nebenprodukt entsteht. Es besitzt gefaltete Kettenform<sup>7)8)</sup>.

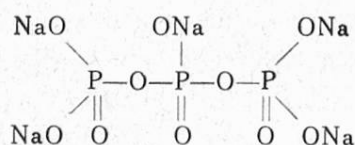
Zeigten also diese Ausführungen, dass man bei einem  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis von *bis zu 1* im Schmelzansatz die *hochmolekularen Polyphosphate* erhält, bei denen der Kondensationsgrad  $x$  keine Konstante darstellt, die entstehenden Produkte somit als «Gemische hochmolekularer Polyphosphate» angesehen werden müssen, so werden die *mittleren* bzw. *niedermolekularen Polyphosphate* durch ein  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis *über 1* im Ausgangsmaterial hergestellt, weil sich hierbei die durchschnittliche Kettenlänge im Endprodukt sehr rasch vermindert. In dieser Reihe nehmen die endständigen



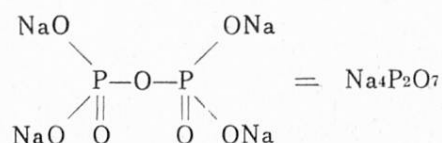
gegenüber den mittelständigen



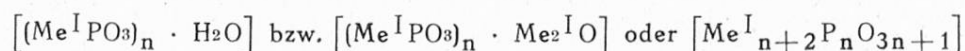
im Molekül zahlenmässig zu. Wählt man z.B. ein  $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis von 5 : 3 oder 1,67 : 1, so entsteht das bekannte *Tripolyphosphat*  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  mit der Strukturformel



Das erste Glied in der Reihe der Polyphosphate mit einem Molekulargewicht von 266 ist das *Pyro- oder Diphosphat*, das sich aus  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung bildet ( $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2 : 1$ ):



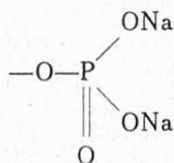
Betrachtet man diese Polyphosphate der allgemeinen Zusammensetzung



als ganze Gruppe, so besitzt diese folgende Eigenschaften und Merkmale: Die ersten 10 Glieder dieser polymerhomologen Reihe — also das Monophosphat bis Dekaphosphat — wandern beim papierchromatographischen Nachweis und lassen sich somit durch  $R_f$ - bzw.  $P_k$ -Werte als Individuen identifizieren. Dagegen bleiben die mittel- und hochmolekularen Substanzen am Startfleck sitzen. Man hat deshalb diese ersten 10 Polyphosphate als «Oligophosphate» bezeichnet<sup>9)</sup>.

Das Pyrophosphat enthält 2 P-Atome und ist 4 basisch, das Tripolyphosphat mit 3 P-Atomen ist 5 basisch, das Tetrapolyphosphat mit 4 P-Atomen ist 6 basisch usw., d.h. die Anzahl basischer Gruppen der niedermolekularen Polyphosphate = Zahl der P-Atome pro Molekül + 2, wobei immer 2 H-Atome der diesen Salzen entsprechenden freien Säuren schwach und die restlichen, der Zahl der P-Atome entsprechenden, stark dissoziiert sind, worauf als erste *Rudy* und *Schlösser*<sup>3)</sup> hingewiesen haben.

Somit stellen also die polymeren Phosphorsäuren mehrbasische Säuren dar. Das Pufferungsvermögen gegenüber Säuren und Alkalien ist am stärksten vorhanden bei den Orthophosphaten und nimmt dann über die nieder-, mittel- zu den hochmolekularen Phosphaten dieser Reihe hin ab. Das Grahamsalz wirkt nicht mehr als Puffer, sondern verhält sich wie das Salz einer starken Säure. Dementsprechend nimmt auch der pH-Wert der Neutralsalzlösungen (1%ig) vom Trinatriummonophosphat mit 12,5 über das Diphosphat mit 10,2 Tetraphosphat mit 8,3, bis zum Grahamsalz mit 5,8 ab. Die Ursache dieser Eigenschaften ist auf eine mehr oder minder starke hydrolytische Spaltung der Endgruppen dieser Verbindungen



zurückzuführen. Allerdings sind in den höherkondensierten Salzen — soweit sie durch thermische Entwässerung hergestellt werden — die H-Atome der als Endgruppen gebundenen sauren OH-Gruppen im allgemeinen nicht durch Metall ersetzt, so dass diese Polyphosphate als zweifach «saure Salze» vorliegen.

Nebenbei bemerkt gründet sich auf dieser Tatsache die Methode zur Bestimmung der mittleren Kettenlänge durch Endgruppentitration nach *Samuelson* <sup>10)</sup>.

Zeigen bereits diese genannten Beispiele den entscheidenden Einfluss der Kettenlänge, also des Polymerisationsgrades auf die Eigenschaften der Polyphosphate, so tritt dies z.B. beim «Kalkbindungsvermögen», Dispergier- und Emulsionsstabilisiervermögen noch viel klarer in Erscheinung. Das Grahamsalz besitzt das stärkste Vermögen zur «Komplexbindung» gegenüber Erdalkali- und den meisten Schwermetallionen. Während die Orthophosphate mit Calciumionen völlig unlösliche Salze bilden — Verwendung von Trinatriumorthophosphat zur Kesselwasserenthärtung —, kann z.B. hartes Wasser durch den Zusatz polymerer Phosphate ohne Bildung von unlöslichen Niederschlägen «weich» gemacht werden. Die Calcium-Affinität ist dabei so gross, dass bereits vorhandene Inkrustationen oder sonstige Calciumabscheidungen wieder aufgelöst werden. Es war das Verdienst von *Hall* <sup>11)</sup>, diese «Weichmacherwirkung» des Grahamsalzes erkannt und im «Calgon» wirtschaftlich verwertet zu haben, wodurch seit 1929 die *wachsende Bedeutung und technische Unvermeidbarkeit* der Polyphosphatverwendung begründet ist. Allerdings verringert sich diese Fähigkeit mit abnehmender Kettenlänge und erreicht beim Endglied dieser Reihe, dem Diphosphat, ein Minimum. Hinzu kommen noch als weitere, hervorstechende Eigenschaften der Polyphosphate deren gutes Dispergiervermögen, das sehr gute Stabilisierungsvermögen für Emulsionen sowie die Hydratations- und Peptisierwirkung gegenüber pflanzlichen und tierischen Eiweissstoffen.

Somit steht also die «Maskierung», d.h. Entionisierung bzw. Inaktivierung polyvalenter Ionen, wie z.B. Calcium und Magnesium, durch die Polyphosphate im Mittelpunkt ihrer technischen Anwendung, da durch dieses «Komplexbildungsvermögen» Verarbeitungsvorgänge entweder nicht gestört oder überhaupt erst ermöglicht werden. Allerdings hängt dieses «Kalkbindungsvermögen» von einer ganzen Reihe von Faktoren ab, welche Gesetzmässigkeiten gehorchen, die von den üblichen «Ionenaustauschern» her bekannt sind. *Thilo* und *Rattay* <sup>12)</sup> kamen im Verfolg früherer Beobachtungen <sup>13)</sup> tatsächlich nun im Jahre 1954 zu der Feststellung, dass es sich bei diesem bekannten «Weichmachereffekt», der «Maskierung» oder Inaktivierung der mehrwertigen Ionen, um dieselben Phänomene handelt wie bei festen Ionenaustauschern. Beweise für diese Tatsache, dass *Polyphosphate als «lösliche Ionenaustauscher» anzusehen sind*, sieht *Thilo* <sup>2f)</sup> z.B. darin, «dass das ‚relative Kalkbindungsvermögen‘ von Natriumpolyphosphatlösungen mit der Verdünnung des Phosphates zunimmt und mit der Konzentration an zugesetzten Natriumsalzen abnimmt».

Diese Austauscherhypothese erklärt somit auch, warum die immer wieder durchgeführten Versuche zur Ermittlung der stöchiometrischen Zusammensetzung der «Komplexverbindungen» zu sich widersprechenden Resultaten geführt haben, denn es gibt eben keine «komplexbildenden», sondern nur als «lösliche Ionenaustauscher» wirkende Polyphosphate, wobei sich der Austauschvorgang nur an einem Teil der insgesamt vorhandenen austauschfähigen Grup-



pen abspielt. In weiteren Versuchen konnte *Thilo* <sup>14)</sup> das Natrium im Grahamsalz vollständig durch Calcium ersetzen, wodurch eine Fällung des Grahamsalzes und ein Verhältnis von  $\text{Ca} : \text{P} = 0,5 : 1$  erreicht wurde, und anschliessend feststellen, dass bei Anwesenheit genügend grosser Mengen von Natriumionen in der Lösung der Calciumgehalt der Niederschläge abnimmt. Diese Tatsache lässt sich aber nur mit der «Ionenaustauschernatur» der Polyphosphate, in diesem speziellen Falle des Grahamsalzes, erklären. Eine weitere, wesentliche Stütze dieser Ergebnisse konnte *Klement* und *Schmid* in einer im Mai dieses Jahres veröffentlichten Arbeit über «Umsetzungen von Polyphosphaten mit Ionenaustauschern» <sup>15)</sup> geben. Auf Grund ihrer Versuche, bei welchen das Calcium dem Grahamsalz in Form eines Ionenaustauschers (Amberlite I R 112) in der Calciumform angeboten wurde, kommen die genannten Autoren zu folgender Feststellung:

«Von einem stöchiometrischen teilweisen Ersatz des Natriums durch Calcium, wie er bei dem Zustandekommen von bestimmten Komplexverbindungen eintreten müsste, kann keine Rede sein, denn der Austausch der Kationen gegeneinander ist abhängig von der Konzentration des Grahamsalzes bzw. derjenigen des Austauschers, d.h. seiner Menge... Die Frage nach den Ursachen der Fähigkeit des Grahamsalzes zur Bindung von Calcium dürfte nun nach dem Vorliegen der Erfahrungen mehrerer Forscher *endgültig beantwortet* sein zu *Ungunsten* der komplexen Verbindungen.»

Die genannten Arbeiten der verschiedensten Forscher zeigen damit in eindeutiger Weise, dass

1. Polyphosphate keine Komplexbildner sind,
2. Polyphosphate lösliche Ionenaustauscher darstellen und
3. bei Anwesenheit genügend grosser Mengen von Wasserstoff und/oder Alkalionen ein Ionenaustausch praktisch nicht möglich ist, d.h. es werden weder Erdalkali- noch Schwermetallionen «gebunden».

Gerade aber diese drei Feststellungen sind für die Beurteilung der Polyphosphate bei der Verwendung in Lebensmitteln von grundsätzlicher Bedeutung. Von pharmakologischer Seite aus wurde nämlich den Polyphosphaten infolge ihrer fälschlich als «Komplexbildner» bezeichneten Ionenaustauschernatur die Fähigkeit zugeschrieben, die in den Lebensmitteln enthaltenen, funktionell bedeutungsvollen und daher lebensnotwendigen Mineralstoffe, wie z.B. Calcium, Magnesium, Eisen, Kupfer und Kobalt zu «binden» und diese Substanzen somit der Resorption zu entziehen. Dies um so mehr, als einmal von den hochpolymeren Verbindungen ein ziemlich hoher Prozentsatz mehr oder weniger unverändert im Magen-Darmtrakt verbleibt bzw. den Körper in unveränderter Form wieder verlässt und zum andern diese «Spurenelement-Polyphosphataggregate» meistens besser wasserlöslich sind als andere in der Nahrung vorkommende Verbindungen dieser Metalle.

So war es nicht verwunderlich, dass von verschiedenen Seiten dieses Problem einer eingehenden Untersuchung unterworfen wurde. *Schreier* und *Mattern*<sup>16)</sup> studierten an mehr als 100 Ratten den Einfluss wechselnder Polyphosphatmengen auf die Calciumresorption und Retention und den Einbau in die Knochen, Zähne und auf das Serum mittels <sup>45</sup>Ca. Sowohl im Kurzzeit- als auch im 10-Tage-Versuch war kein Einfluss auf den Calciumstoffwechsel festzustellen.

Zu gleicher Zeit beschäftigte sich *Schwietzer*<sup>17)</sup> mit dem Einfluss auf die Eisen- und Kupferresorption an Hunden. Während dieser auf Grund seiner Modellversuche eine Resorptionshemmung in Abhängigkeit von der Kettenlänge feststellt, bestätigten *Hupertz* und *Schreier*<sup>18)</sup> sowie *Schreier*, *Kretz* und *Yang*<sup>19)</sup> und auch *Hahn*, *Jakoby* und *Rummel*<sup>20)</sup> diese Ergebnisse nicht. Erst auf Grund seiner 15 Monate dauernden Fütterungsversuche konnte *Schwietzer*<sup>21)</sup> dann eindeutig bestätigen, dass selbst bei Zufuhr recht hoher Mengen von kondensierten Phosphaten — auch bei einer mineralarmen Diät — *keine Beeinflussung des Mineralhaushaltes* stattfindet, was von anderen Untersuchern bereits früher festgestellt und wodurch die genannten Modellversuche<sup>17)</sup> überholt wurden.

Selbst bei Eisenmangelanämie konnte *Lang*<sup>22)</sup> bei Zusatz von 1 % verschiedener Phosphate keine Hemmung der Regeneration von Hämoglobin, sondern teilweise eher eine bessere Regeneration feststellen, so dass auch hierbei keine Störung des Mineralhaushaltes auftritt.

Durch diese Feststellungen, die theoretisch gar nicht anders zu erwarten waren, hat die Ionenaustauschernatur der Polyphosphate eine letzte Bestätigung erhalten, so dass wir heute die technische und physiologische Wirkung der kondensierten Phosphate dahingehend zusammenfassen können:

Polyphosphate besitzen die Fähigkeit, als lösliche Ionenaustauscher *anwendungstechnisch* die den Verarbeitungsgang störenden Erdalkali- und Schwermetallionen zu inaktivieren und damit deren Wirkung auszuschalten, und in *physiologischer* Hinsicht das Vermögen, wiederum als Ionenaustauscher, diese lebensnotwendigen Spurenelemente trotzdem für die Resorption wieder zur Verfügung zu stellen. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass im physiologischen Milieu die Konzentration an Alkali- und H-Ionen so gross ist, dass der Ionenaustausch in umgekehrter Richtung, d.h. Abgabe von Spurenelementen in das physiologische Medium, wieder erfolgen kann.

Somit kann in Verbindung mit allen anderen Untersuchungsergebnissen zur Frage der gesundheitlichen Unbedenklichkeit, auf die ich hier leider aus Zeitmangel nicht eingehen kann, gesagt werden, dass den heute bei der Lebensmittelherstellung *verwendeten Polyphosphaten* bei ihrer Aufnahme per os *keine spezifische Giftwirkung* zukommt, ja dass sie eher geringer toxisch sind als die Orthophosphate<sup>23)</sup>. Durch die Hydrolyse vor allem der niedermolekularen, teilweise auch der mittelmolekularen Polyphosphate, also der Spaltung und damit Umwandlung dieser Verbindungen in resorbierbares Orthophosphat, ist lediglich eine Beeinflussung des Orthophosphathaushaltes gegeben. Obwohl bekannt ist, dass der tierische Organismus die Fähigkeit zur Regulierung der



Phosphatresorption besitzt, resultiert hieraus — unter Berücksichtigung der möglichen toxischen Wirkung der Orthophosphate — die Frage nach der Höhe der zulässigen Ueberschreitung der normalen Phosphatzufuhr, wie sie gegeben ist durch die tägliche Nahrungsaufnahme. *Lang* <sup>22)</sup> hat eine Grenze von 20 % genannt, was etwa einer Mehrzufuhr an P von 400 mg pro Tag entspricht, bis zu welcher keine gesundheitlichen Schäden auftreten können. Mit anderen Worten, Polyphosphate sind selbst nicht gesundheitsschädlich, und innerhalb dieser vorgeschlagenen Grenze von 20 %, bezogen auf die wünschenswerte Höhe der P-Zufuhr beim Menschen, ist auch mit Sicherheit jede toxische Wirkung durch eine überhöhte Orthophosphatzufuhr als ausgeschlossen anzusehen.

Die bisherigen Ausführungen legten einmal die Chemie dieser kondensierten Phosphate — im besonderen der Polyphosphate — dar und zum andern die Gründe für ihre steigende Verwendung bei der Verarbeitung und Herstellung von Lebensmitteln. Fasst man diese Gründe, die eine Funktion der chemischen Eigenschaften dieser Polyphosphate darstellen, zusammen, so sind es:

1. ihre Fähigkeit, als lösliche Ionenaustauscher die den Herstellungs- und Verarbeitungsgang störenden polyvalenten Ionen ihrer Wirkung zu berauben, d.h. zu entionisieren und damit zu inaktivieren, ohne dass die Resorbierbarkeit dieser «gebundenen» Ionen beeinträchtigt wird,
2. infolge ihres Pufferungsvermögens entweder als Pufferungsmittel oder zur Einstellung bzw. Erzielung eines bestimmten pH-Wertes bei der Produktion zu dienen,
3. gutes Dispergiervermögen,
4. ausgezeichnetes Stabilisierungsvermögen für Emulsionen und
5. die Wechselwirkung mit Eiweisstoffen tierischer und pflanzlicher Herkunft durch Erzeugung von Hydratations- und Peptisationseffekten.

Nicht vergessen sei noch in diesem Zusammenhang die Anwendung der Monophosphate, also Orthophosphate, zur Anreicherung von bestimmten Lebensmitteln mit Spurenelementen, wie z.B. Calcium und Eisen in Form der entsprechenden Monophosphate bzw. die Verwendung von Calcium- und Ammonphosphaten als Nährstoffe bei der technischen Hefegewinnung.

Wo und warum werden nun gerade diese Polyphosphate in immer steigendem Masse eingesetzt und erlangen dadurch eine wachsende Bedeutung bei der heutigen Lebensmittelproduktion? Ein kurzer chronologischer Ueberblick möge dies erläutern.

Das älteste Anwendungsverfahren eines Polyphosphates ist die Verwendung von saurem Natriumpyrophosphat, also dem Diphosphat, zur Herstellung von *Backpulver*. Nachdem man bereits zu Anfang des 19. Jahrhunderts Natriumbikarbonat bzw. Soda und Salzsäure zur Teiglockerung anwendete, *Liebig* und *Hersford* <sup>24)</sup> an Stelle von Salzsäure saures Orthophosphat vorschlugen, brachte dann Mitte des vorigen Jahrhunderts die Einführung von festen organischen Säuren oder Säureträgern einen weiteren Fortschritt. Nachdem das Weinstein-Backpulver jahrzehntelang den Markt beherrscht hatte, wurde dann 1901 von



Patte<sup>25)</sup> das saure Natriumpyrophosphat als Säureträger in die Backpulver-Industrie eingeführt. Die Ueberlegenheit dieses «niedersten» Polyphosphats allen anderen Säureträgern gegenüber ist einmal *wirtschaftlich* bedingt, weil

1. statt 100 g Weinstein nur 59 g saures Pyrophosphat benötigt werden,
2. der Preis für saures Pyrophosphat mindestens um ein Drittel niedriger ist als der für Weinstein,

und zum andern *produktionstechnisch*, denn die Verwendung von saurem Pyrophosphat garantiert einen gleichmässig geregelten Vor- und Nachtrieb, während die reinen Säurebackpulver einen allzu starken Vortrieb besitzen.

Der wohl typischste und von den Eigenschaften der Polyphosphate am umfassendsten Gebrauch machende Einsatz dieser Stoffklasse ist deren Anwendung als «*Schmelz- oder Richtsalze*» bei der Herstellung von Schmelz- oder Schachtelkäse bzw. «process cheese». Nachdem die Erfinderin des Schmelzkäses, die Firma Gerber & Co. AG in Thun (Schweiz), im Jahre 1911 als Schmelzmittel Natriumcitrat verwendet hat, die Monophosphate bereits 1921 zur Anwendung gelangten, eroberten sich die Polyphosphate — obwohl die beiden genannten Substanzen sich auch heute noch sehr gut bewähren — um 1927 bis 1929 nach den bahnbrechenden Erfindungen<sup>28)</sup> der Firma Joh. A. Benckiser GmbH, Ludwigshafen/Rh. unter dem Namen «Joha-Salze» bis heute den grössten Teil des Schmelzsalzmarktes.

Die überragende Bedeutung dieser Polyphosphatverwendung zeigt sich durch eine kurze Betrachtung der Vorgänge bei der Schmelzkäseherstellung: Der Ausgangsstoff für die Schmelzkäsebereitung, nämlich der Rohkäse, stellt, genau wie die Milch, ein polydisperses System dar und enthält Proteine und Proteinabbaustoffe in kolloidem Zustand, sowie den Milchzucker und die Salze in echter Lösung. Durch verschiedene Gleichgewichtssysteme wird dieser kolloidale Zustand ermöglicht. Das wichtigste derartige System ist das Calcium-Kasein-System, das in der Milch als Calcium-Kaseinat-Calcium-Phosphat-Komplex vorliegt. Bei der Käseherstellung mittels Lab erfolgt nun zuerst die Umwandlung des Kaseinats in Parakaseinat und anschliessend die Gelbildung durch Calciumionen. In letzterem Vorgang stellen also die Calciumionen die Bindeglieder dar, indem sie durch Salzbildung mit den freien Phosphorsäure- und Carboxylgruppen die das Kaseinteilchen aufbauenden Moleküle verknüpfen. Somit ist also das Vorhandensein von Calciumionen für die Stabilität von Labkäse — im Gegensatz zu Sauermilchkäse, der kein Calcium mehr enthält — eine Voraussetzung. Während der Reifung des Käses werden nun durch peptische Vorgänge die grossen Aggregate abgebaut und zu einem feindispersen System zerlegt. Die nun vorhandene zähe Emulsion entmischt sich nicht von selbst. Der Schmelzvorgang hat nun die Aufgabe, dieses unlösliche Gel, Parakasein-Calcium, wieder in eine wasserlösliche Form, das Sol des Parakasein-Natriums zu verwandeln. Hierfür muss aber dieses polydisperse Rohkäsesystem in seinem inneren Aufbau verändert werden, wobei aber gleichzeitig der Emulsionscharakter des Systems während des Schmelzvorgangs mehr oder weniger gewahrt bleiben muss. Auch

muss das Fertigerzeugnis wieder eine ebenso beständige Emulsion darstellen wie das Ausgangsmaterial. Um diesen Anforderungen an das Gefüge des Käses gerecht zu werden, muss das Schmelzsatz schnell wirken, d.h. es muss das Kasein durch sofortige Inaktivierung des Calciums, das durch den Hitzeeinfluss eine Störung seiner Verbindung mit dem Kasein erfahren hat, schnell und möglichst vollkommen binden. Des weiteren muss es die aus dem freigewordenen Fett und dem gequollenen Kasein bestehende Emulsion in nachhaltiger Weise stabilisieren. Obwohl auch Citrate hierfür in Anwendung sind, so ist doch deren Wirkung begrenzt, da sie keine Auflockerung des stark vernetzten Moleküls bewirken. Der *technische* Fortschritt der Polyphosphate liegt in ihrem besseren Aufschluss des Kaseins unter gleichzeitig mehr oder weniger starker Hydratation des Eiweisses, wodurch überhaupt erst die Herstellung der guten streichfähigen Schmelzkäse und hochwertigen Käsekreams mit 50 und 60 % Fett i.T., die heute fast 90 % der gesamten Schmelzkäseerzeugung ausmachen, ermöglicht wurde.

Zusammenfassend betrachtet, lassen diese Ausführungen somit die *produktionstechnische Notwendigkeit* der Polyphosphatanwendung erkennen, verbunden gleichzeitig mit einer *Qualitätssteigerung* des erzeugten Lebensmittels. Abgesehen hiervon liegt noch ein *wirtschaftlicher* Vorteil vor insofern, als die Schmelzkäse-Industrie den regulierenden Faktor der Rohkäse-Industrie darstellt und in Deutschland zwischen 25 und 30 %, in USA 55 % und in Kanada über 65 % der Gesamtkäseerzeugung ausmacht.

In Analogie zu den eben geschilderten Vorgängen verlaufen jene bei der *Kondensmilchherstellung*. Infolge der Eindickung der Milch auf etwa die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens tritt eine Erhöhung der Calciumionenkonzentration ein. Hierdurch wird der Calcium-Kaseinat-Komplex stärker vernetzt, was schliesslich zur Bildung von zunächst feinen, dann groben Flocken und letzten Endes sogar zur Gerinnung führen kann, wie dies *Hostettler* <sup>27)</sup> durch elektronenoptische Aufnahmen aufgezeigt hat. Durch Zusatz von Dinatrium-Orthophosphat in Mengen bis zu 0,5 ‰, bezogen auf die Ausgangsmenge, wird dieser Fehler ausgeschaltet und somit Fehlchargen vermieden. Auch an diesem Beispiel zeigt sich wieder die *produktionstechnische* Notwendigkeit eines solchen Zusatzes, da diese Kondensmilchsalze die Calciumionen inaktivieren, damit das Aggregieren der Kaseinteilchen verhindern und somit die einwandfreie Herstellung überhaupt erst ermöglichen.

In dieselbe Zeit etwa wie die Geburtsstunde der Polyphosphate als Schmelzsätze fällt auch deren Anwendung zur *Wasserbehandlung*. 1929 führte nämlich *Hall* <sup>11)</sup> die Polyphosphate in die Behandlung und Aufbereitung von Wasser für die Warmwassersysteme ein. Während sich in diesem speziellen Falle heute eine Besprechung der Wasseraufbereitung für industrielle und gewerbliche Zwecke erübrigt, sei aber die *Trinkwasserbehandlung* kurz gestreift. Dieses Verfahren ist unter der Bezeichnung «threshold treatment» 1936 in den USA <sup>28)</sup> eingeführt worden. Auch hier waren zunächst die Orthophosphate in Mengen von kaum mehr als 10 mg/l  $P_2O_5$  in Anwendung. In neuerer Zeit spielen nun die Poly-



phosphate eine grössere Rolle, vor allen Dingen dort, wo das Wasser z.B. in Durchlauferhitzern einer Temperaturerhöhung unterworfen wird. In diesen Fällen wird nämlich das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht gestört, und das Wasser neigt zu Calciumkarbonatausscheidungen, also zu Wassersteinbildung. Durch die Behandlung mittels Polyphosphaten nach dem «threshold-treatment» werden diese Ausscheidungen verhindert und die Systeme somit steinfrei gehalten. Durch diese «Schwellenbehandlung»<sup>29)</sup> werden die Ausbildungen von Calcit- oder Aragonitkristallen im weiteren Wachstum durch adsorptive Vorgänge gehindert, diese selbst deformiert und somit die Steinbildung unterbunden. Gleichzeitig wird auch eine Ausflockung eventuell vorhandenen Eisens verhindert.

Eine weitere interessante Nebenwirkung dieser Polyphosphate zeigte sich in der Praxis<sup>30)</sup>. Schon in den üblichen Zusatzmengen im Wasser bewirken diese Polyphosphate nach dem gleichen Verfahren — allerdings nur bei bewegten Wässern — einen allmählichen Abbau bereits abgeschiedenen alten Wassersteins und befreien somit die Rohrleitungen von diesen Inkrustationen.

Kurzum, 2—5 g Phosphat pro m<sup>3</sup> Wasser halten ganze Wasserleitungsnetze frei von Kalk oder sonstigen Ablagerungen und mindern die Korrosionsgefahr sehr wesentlich. Da dieses Verfahren sehr einfach und technisch elegant durchzuführen ist, steht dessen *Wirtschaftlichkeit* über jedem Zweifel. Zur Frage der Bekömmlichkeit und Genussfähigkeit äusserten sich vor allem Höfer<sup>31)</sup> und Nehring<sup>32)</sup>. Beide Autoren kommen zu der Feststellung, dass Wasser für Trink- und Genusszwecke mit Gesamtposphatgehalten bis zu etwa 7 mg/l P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als *völlig unbedenklich* angesehen werden können. Jedoch dürfte die obere Grenze beträchtlich höher liegen, weshalb gelegentliche Ueberschreitungen dieses Wertes als unbedenklich hingenommen werden können.

Unter Zugrundelegung der Eigenschaften der Polyphosphate, Calciumionen zu inaktivieren, wäre nun als weiteres Anwendungsgebiet zu nennen die *Verhinderung der Blutgerinnung* und anschliessende *Blutplasmagewinnung*. Die als bekannt vorausgesetzte Wirkung des Calciums beim Gerinnungsvorgang kann durch verschiedene Komplexbildner, z.B. Oxalate, Citrate, ausgeschaltet werden. Nachdem bereits 1936 Citrate in der praktischen Anwendung waren, zeigte es sich doch bald, dass diese Substanzen nicht allen an ein gerinnungshemmendes Mittel zu stellenden Anforderungen gerecht wurden. So muss ein derartig zweckbestimmtes Mittel vor allem die Blutgerinnung für mindestens 8 Tage mit Sicherheit verhindern und nachträgliche Fibrinausscheidungen ausschalten. Es muss trocken zu lagern und schnell und leicht löslich sein. Ferner dürfen keine unerwünschten Nebenerscheinungen, wie Hämolyse, auftreten, und letztlich muss ein guter Schleudereffekt gewährleistet werden. Von den in Frage kommenden Verbindungen erwiesen sich die Natriumsalze der Polyphosphorsäuren als die besten. Nachträgliche Fibrinausscheidungen, wie sie nach ein- bis zweitägigem Stehen beim Citratverfahren an der Tagesordnung sind, fallen hierbei weg.



Während das Patent des Chemikers *Lux* <sup>33)</sup>, Ludwigshafen/Rh., den Gedanken brachte, das Blut nach Zusatz von Polyphosphaten durch Zentrifugieren in Plasma und Dickblut zu zerlegen, war es der Firma Joh. A. Benckiser vorbehalten, die für die Verhinderung der Blutgerinnung günstigste Salzkombination und damit das «*Fibrisol-Verfahren*» zu entwickeln.

Hierdurch war es nun möglich geworden, das ernährungsphysiologisch wertvolle Blut bzw. Blutplasma der menschlichen Ernährung zuzuführen. Welche volkswirtschaftliche Bedeutung diesem Verfahren zukommt, zeigen folgende Zahlen:

$\frac{1}{13}$  bis  $\frac{1}{10}$  des tierischen Körpergewichtes entfällt auf Blut mit einem Eiweissgehalt von 16 bis 18 %, denen ein solcher von 20 bis 21 % bei magerem Rindfleisch entspricht. Blutplasma enthält etwa 7 % Eiweiss. Somit ist Blut bzw. Blutplasma dem Fleisch bzw. dessen Eiweiss biologisch gleichwertig, wenn nicht noch überlegen. Es übertrifft aber bestes Muskelfleisch hinsichtlich seines Gehaltes an unentbehrlichen Aminosäuren <sup>34)</sup> und ist — nicht nur in Notzeiten — eine der wertvollsten Eiweissquellen für die menschliche Ernährung. Ich möchte in diesem Zusammenhang auch an die Ausführungen von *Sergent* <sup>35)</sup> erinnern über eine schnelle Lösung des Problems der Unterernährung der Afrikaner durch die Blutverwertung. Diese kurze Darstellung zeigt eindeutig, welche volkswirtschaftliche Bedeutung ein solch einfach durchzuführendes Verfahren zur Blut- und Plasmagewinnung besitzt, denn welche Verluste an wertvollem, leicht verdaulichem Eiweiss auftreten würden, wenn die Gewinnung nicht möglich wäre, zeigt allein die in Deutschland jährlich anfallende Menge Schlacht-tierblut von 90 Millionen Liter.

Wird das Blut oder Blutplasma nicht bei der Herstellung von Wurstwaren benutzt, so ist deren Verarbeitung möglich

1. als Trockendickblut oder Trockenplasma,
2. als Eiaustauschstoffe in der Backwarenindustrie und
3. als Trockendickblut zur Herstellung von Würzen.

Somit spielen auch hier die Polyphosphate eine ausschlaggebende Rolle und beweisen erneut ihre *technische Unvermeidbarkeit*.

In diesem Ueberblick über die steigende Verwendung der Polyphosphate bei der Lebensmittelherstellung ist als nächstes ihre Verwendung als *Brätzusatzmittel* bei der Koch- und Brühwurstfabrikation zu besprechen. Gerade aber hierbei hat sich in den letzten Jahren in Deutschland ein heftiger Meinungsstreit entwickelt, obwohl andere Länder — mit teilweise noch strengeren Lebensmittelgesetzen — diese Anwendung seit Jahren gesetzlich genehmigt haben. Ohne auf die Vielzahl von Veröffentlichungen namhafter Forscher wie *Ellerkamp*, *Grau*, *Hamm*, *Kiermeier*, *Kotter*, *Lerche*, *Möhler*, *Sedlmeier* und noch andere einzugehen, möchte ich nur folgendes klarstellen:

Die Herstellung einer einwandfreien und der Verbrauchererwartung entsprechenden Brühwurst ist eine Funktion des Ausgangsmaterials Fleisch. Dieses unterliegt aber so vielen Einflüssen, die vor dem Verarbeiten nicht erkannt

werden können. So ist die Feststellung des sogenannten «kurzen» Brätes erst im Kutter möglich, wodurch kaum Möglichkeiten gegeben sind, dieses kurze Brät, z.B. durch Verschneiden mit gut bindendem Fleisch, zu retten. Dieses kurze Brät bringt aber ein unverkäufliches Fehlfabrikat. Die dem Fleisch eigene Bindigkeit ist somit Voraussetzung für die Brühwurstherstellung. Sie wird aber nun durch eine grosse Anzahl verschiedenster Faktoren beeinflusst, wie Abhängen (Reifung), Zerkleinern, Salzen, Pökeln, Kühlraumlagerung oder gar Gefrieren, sowie vom Geschlecht, Alter und Ernährungszustand des Tieres. Selbst die Weide- und Stallfütterung hat einen Einfluss hierauf <sup>36)</sup>. Bereits mit der Entwicklung der Brühwurstherstellung versuchte der Metzger diese Unsicherheit auszugleichen, wobei als wesentlichstes Hilfsmittel das Kochsalz benutzt wurde. Zwar wirkt das Kochsalz, wie es *Bergner* <sup>37)</sup> ausdrückt, kolloidchemisch auf das Muskeleiweiss und erhöht seine Bindefähigkeit beim Ausschaffen des Brätes mit Wasser bzw. Eis merklich, so dass auf Kochsalz zu verzichten schon weit schwieriger ist, aber — wie die Erfahrung zeigt — gestattet es dennoch nicht, den Verarbeitungsprozess von vornherein zu stabilisieren. Dies ist aber heute bei der durch Hygiene-Verordnungen und Schlachthauszwang notwendig gewordenen Kaltfleischverarbeitung eine prinzipielle Voraussetzung, die in Vollkommenheit nur durch die Polyphosphatpräparate garantiert wird. Und worin liegt nun die Ursache dieser mit keinem anderen Bräthilfsmittel erreichbaren Effekte?

*Grau* hatte schon vor Jahren einmal die Vermutung ausgesprochen, dass zwischen der «Weichmacherwirkung» der ATP und der Wirkung der Polyphosphate ein gewisser Zusammenhang bestehe. *Kotter* <sup>38)39)</sup> war es nun vergönnt, diesen Zusammenhang aufzuklären, indem er feststellen konnte, dass die Polyphosphate den Inhalt der Muskelfasern peptisieren. Er versteht darunter die Dissoziation des Actomyosins und die dadurch erleichterte Herauslösung der Muskeleiweisskörper, also deren Extraktion. Während z.B. mit Kochsalz, Orthophosphaten, Citraten, Laktaten nur etwa 4—6 % Myosin-N vom gesamten Muskeleiweiss-N zu extrahieren waren, bewirkt Pyro- und Tripolyphosphat bei gleichen Voraussetzungen Werte um 28 %. Dieses von *Kotter* als «extraktionsaktiv» bezeichnete Verhalten der Polyphosphate erklärt damit die Sonderstellung dieser Gruppe und beweist anderseits, dass Orthophosphate und Citrate mit den Polyphosphaten keine Wirkungsgruppe bilden. Dieses so herausgelöste Muskeleiweiss «reichert sich dann zum Teil an den Fettpartikelchen an und garantiert so als Stabilisator die Beständigkeit der Fettemulsion und vermittelt im übrigen zwischen den Eiweissfilmen um die Fettpartikelchen und zu den nicht gelösten groben Fleischteilchen so enge Beziehungen, dass sich beim Brühen ein festes Eiweissgerüst bildet, wie es bei einer kompakten, schnittfesten Brühwurst vorliegen muss, damit sie beim Verbraucher besonderen Anklang findet» <sup>38)</sup>.

In dieser Wirkung einzig und allein besteht die *produktionstechnische* Notwendigkeit eines Polyphosphatzusatzes zum Wurstbrät, da nur durch eine solche



«prophylaktische» Behandlung des Wurstbrätes volkswirtschaftlicher Schaden vermieden werden kann.

Sollten trotz dieser eindeutigen und für die Polyphosphate sprechenden Argumente noch gewisse lebensmittelrechtliche Bedenken für die Anwendung bestehen bezüglich überhöhter Wasserschüttung, Fettemulgierung oder gar der Möglichkeit zur Verarbeitung von «minderwertigem» Fleisch, das durch diese Polyphosphatzugabe dann zu einem «Bullenfleisch» werden soll, so verweise ich auf die bekannten «Kotter'schen Kriterien» <sup>40)</sup>, bei deren Beachtung durch den Gesetzgeber eine Erhöhung der Wasserbindefähigkeit entfallen würde und die unerwünschte Talgemulgierung ausgeschlossen wäre. Hierdurch wird der Verbraucher vor Uebervorteilung oder gar Täuschung geschützt, und der fleischverarbeitende Betrieb hätte bei einem 0,3 %igem Zusatz — bezogen auf Fleisch + Fett — das Hilfsmittel zur Stabilisierung seines Arbeitsprozesses und zur Qualitätserhaltung. Abschliessend zu diesem Anwendungsgebiet möchte ich noch zu der Frage, wie Phosphate Fleischwaren verbessern können, die Ausführungen des Amerikaners Morse <sup>41)</sup> zitieren: «Wenn auch zugesetzte Phosphate nützlich sind, so ist doch sorgfältige Verarbeitung im fleischverarbeitenden Betrieb für gute Qualitätswurstwaren wichtig. Verwendung von Phosphaten verbessert nicht geringe Materialqualität oder beschönigt auch nicht fehlerhafte Verarbeitung, wie ungeeignete Zerkleinerung der Mischung. *Phosphate können, richtig angewendet, ein gutes Produkt besser machen, aber sie können kein schlechtes Produkt gut machen.*»

Während die bisher besprochenen Anwendungsgebiete von Polyphosphaten bereits 10 bis 30 Jahre alt sind, soll der Vollständigkeit wegen noch ein kurzer Ausblick auf einige neuere Verwendungsmöglichkeiten den Ueberblick abrunden.

Bei einer heute allgemein benutzten und interessanten Anwendung von Polyphosphaten wird die Koagulationswirkung von Renin (Kaseinogen → Kasein) auf Milcheiweiss durch diese ersetzt. Die «instant puddings» oder Kaltquellpuddingpulver enthalten nämlich Tetranatriumpyrophosphat, das hier sowohl zur Proteinkoagulation als auch als Quellmittel dient. Um die hierdurch erreichte Stabilität des Gels zu erhalten, fügt man gleichzeitig geringe Mengen eines Calciumsalzes hinzu, das dann vernetzend wirkt.

Seit einiger Zeit findet noch «Alginsäure und ihre Derivate» als Dispergier- und Stabilisierungsmittel steigende Verwendung vor allem bei der *Speiseeisherstellung* <sup>42)</sup>. Nur die Natriumsalze der Alginsäure aber sind löslich, denn bei Gegenwart von Calciumionen gehen diese Substanzen unter Verlust ihrer ursprünglichen sehr hohen Viskosität durch Koagulation in unlösliches Calciumalginate über. Zwar wird auf diesem Wege die rasche Zubereitung von Kaltpuddings auf Milchbasis ermöglicht, bei der Herstellung von Milchspeiseeis aber ein unerwünschter Effekt durch den Calciumgehalt der Milch erreicht. Um diese Gel-Bildung der Alginat bei ihrer Anwendung zu verhindern, wurde daher gleichzeitig Polyphosphat verwendet, da hierdurch die störende Wirkung



des Calciums ausgeschaltet wird. Deshalb enthalten z.B. in Amerika im Handel befindliche Alginat ein Zusatz verschiedener Natriumpolyphosphate. Auch hier ist also die Verwendung von Polyphosphaten eine wesentliche Voraussetzung für den Alginateinsatz.

Letztlich sei noch die Verwendung der Polyphosphate als *Synergisten* bei der Behandlung der Fette mit Antioxydantien erwähnt. Hierbei kommt auch der Inaktivierungswirkung der Polyphosphate die grösste Bedeutung zu, da hierdurch jene Metallionen, die normalerweise die oxydativen Vorgänge katalysieren, entfernt werden. So konnte bei verschiedenen Arbeiten mit Schweineschmalz gezeigt werden, dass allein durch den Zusatz von Grahamsalz die Entwicklung der Ranzidität von normalerweise 2½—4 Tagen auf bis zu 17 Tage verzögert wird. Gibt man dem Fett nun noch ein typisches Antioxydant hinzu, z.B. Butyl-Hydroxyanisol, so erfolgt eine Hemmung der Ranziditätsvorgänge bis zu 93 Tagen. Der wirtschaftliche Vorteil dieser Anwendung ist klar ersichtlich.

Betrachtet man nun zusammenfassend die dargestellte steigende Bedeutung dieser Polyphosphate bei der Lebensmittelherstellung unter dem Blickwinkel des «Fremdstoffzusatzes» bei Lebensmitteln, so handelt es sich hierbei um eine Stoffklasse, die unter den Begriff des «absichtlichen chemischen Zusatzstoffes»<sup>43)</sup> fällt. Hierfür haben aber bekanntlich die internationalen Gremien für Ernährung und Landwirtschaft (FAO) und die Weltgesundheitsorganisation (WHO) Kriterien aufgestellt<sup>44)</sup>, wann solche Zusatzstoffe berechtigterweise bei der Verarbeitung und Verteilung von Lebensmitteln angewendet werden können. Voraussetzungen dieser Art sind:

1. wenn sie den Nährwert eines Lebensmittels erhalten helfen,
2. wenn durch sie der Bestand der Qualität gesichert wird,
3. wenn sie bei der Verarbeitung von Lebensmitteln entscheidende Hilfe leisten und
4. wenn durch sie die Lebensmittel für den Verbraucher anziehender gemacht werden, ohne ihn zu täuschen.

Diese Ausführungen dürften Ihnen wohl gezeigt haben, dass die genannten Voraussetzungen von den *Polyphosphaten* restlos erfüllt werden, wodurch deren wachsende Bedeutung gerechtfertigt und ihre *steigende Anwendung* berechtigt ist. Dies um so mehr, als hier nur eine *einzige* Stoffgruppe mit einer Vielzahl produktionstechnischer Anwendungsmöglichkeiten vorliegt.

### Literatur

- 1) Berner Tageszeitung «Der Bund» vom 24. 2. 1957.
- 2) a) E. Thilo und Rätz, Z. anorg. allg. Chemie **258**, 33 (1949); **260**, 255 (1949).  
b) E. Thilo, Forschung und Fortschritte **26**, Nr. 21/22, 285 (1950).  
c) E. Thilo, Angew. Chemie **63**, 508 (1951); **64**, 510 (1952).  
d) E. Thilo, G. Schulz, E. M. Wichmann, Z. anorg. allg. Chemie **272**, 182 (1953).  
e) E. Thilo, Chem. Techn. **4**, 345 (1952).

- f) *E. Thilo*, *Angew. Chemie* **67**, Nr. 5, 141 (1955).
- 3) *H. Rudy* und *H. Schlösser*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **73**, 484 (1940).
- 4) *Th. H. Graham*, *Poggendorf Ann. Chem.* **32**, 33 (1834).
- 5) *G. Tammann*, *Z. physik. Chem.* **6**, 122 (1890).
- 6) *O. Lamm* und *H. Malmgreen*, *Z. anorg. allg. Chem.* **245**, 103 (1940).
- 7) *E. Thilo*, *Chem. Techn.* **4**, 345 (1952).
- 8) *K. Dornberger*, *F. Liebau* und *E. Thilo*, *Naturwiss.* **41**, 551 (1954).
- 9) *H. Grunze* und *E. Thilo*, *Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate*, Sitzungsbericht der dtsh. Akad. der Wiss. zu Berlin 1953, Nr. 5, Akademie-Verlag Berlin, 2. Auflage, 1955.
- 10) *O. Samuelson*, *Svens Kem. Tidskr.* **56**, 343 (1944).
- 11) US-Pat. 1 956 515 (1934).
- 12) *E. Thilo* und *K. H. Rattay*, *J. prakt. Chem. Reihe 4*, **1**, 14 (1954).
- 13) *E. Thilo*, *G. Schulz* und *E. M. Wichmann*, *Z. anorg. allg. Chem.* **272**, 182 (1953).
- 14) *E. Thilo*, *Chem. Techn.* **8**, 255 (1956).
- 15) *R. Klement* und *J. Schmid*, *Z. anorg. allg. Chem.* **290**, 113 (1957).
- 16) *K. Schreier* und *H. Mattern*, *Z. exp. Med.* **128**, 103 (1956).
- 17) *C. Schwietzer*, *Biochem. Zeitschr.* **328**, 35 (1956).
- 18) *K. Schreier*, *Phosphat-Symposium 1956*, Ludwigshafen/Rhein.
- 19) *K. Schreier*, *W. Kretz*, *R. Yang*, *Naturwiss.* **44**, 184 (1957).
- 20) *F. Hahn*, *H. Jakoby*, *W. Rummel*, *Naturwiss.* **43**, 539 (1956).
- 21) *C. Schwietzer*, *Symposium «Kondensierte Phosphate in Lebensmitteln» 1957 in Mainz*.
- 22) *K. Lang*, *Symposium «Kondensierte Phosphate in Lebensmitteln» 1957 in Mainz*.
- 23) *H. van Genderen*, *Arzneimittel-Forschung* **7**, 172 (1957).
- 24) *Gerhard Häcker*, «Backpulver», Verlag Oldenbourg, München 1950, S. 11.
- 25) DRP 138 097.
- 26) DRP 545 255; 546 626; 557 096; 564 365.
- 27) *H. Hostettler* und *K. Imhof*, *Landw. Jahrbuch der Schweiz* **66**, 308 (1952).
- 28) *L. Rosenstein*, US-Pat. 2 038 316; US-Pat. Re. 20 754.
- 29) *F. Schönaich*, *Die Wärme* **63** (1940), Nr. 50 vom 14. 12. 1940.
- 30) *J. Holluta*, *Kondensierte Phosphate in der Trinkwasseraufbereitung. Vom Wasser XIX* 1952, 265.
- 31) *P. Höfer*, *Gesundheits-Ingenieur* **77** (1956), Heft 3/4.
- 32) *G. Nehring*, Gutachten vom 13. Mai 1954 für Joh. A. Benckiser GmbH, Ludwigshafen am Rhein.
- 33) DRP 708 613.
- 34) *E. Lehnartz*, *Chemische Physiologie*, Springer-Verlag 1948.
- 35) *M. G. Sergent*, *Bull. l'Acad. Vet.* **28**, 183 (1955).
- 36) *M. Pohja* und *F. Niinivaara*, *Fleischwirtschaft* **8**, 19 (1956).
- 37) *K. G. Bergner*, *Mitt. Lebensm. Unters. Hyg.* **46**, 536 (1955).
- 38) *L. Kotter*, *Neue Fleischerzeitung* Nr. 74 vom 15. 9. 1956.
- 39) *L. Kotter*, *Symposium «Kondensierte Phosphate in Lebensmitteln» 1957 in Mainz*.
- 40) *L. Kotter*, *Vieh- und Fleischwirtschaft* 1954, 137.
- 41) *Roy E. Morse*, *Food Engineering*, Oktober 1955, 84.
- 42) *H. Schade*, *Molkerei- und Käseerei-Zeitung* **5**, 551 (1954).
- 43) *A. M. A. Arch. of Path.* **62**, 218 (1956).
- 44) *Ernährungswirtschaft* **4**, 44 (1957).

## Diskussion

*Dr. Jaag:* Die Phosphate (vorwiegend polymere Phosphate) werden heute in ganz beträchtlichen Mengen zur Herstellung von Wasch- und Geschirrspülmitteln verwendet und kommen damit in unsere Flüsse und Seen: Sind dadurch keine unerwünschten Einflüsse auf die pflanzlichen und tierischen Organismen der Gewässer zu erwarten?

*F. Ruf:* Diese Fragen sind noch nicht abgeklärt; es ist aber durchaus denkbar, dass die Phosphate, die sich hierdurch in den Gewässern anreichern, einen Einfluss auf das Plankton haben können.

*Dr. Jaag:* Gewisse Komplexbildner, wie z.B. äthylendiamintetraessigsäure Salze, werden vorgeschlagen, um metallischen, radioaktiven Staub in Form komplex gelöster Salze aus dem menschlichen Körper zu entfernen. Ist diese Eigenschaft auch den polymeren Phosphaten eigen?

*F. Ruf:* Sie eignen sich hierfür weniger gut, weil sie vorwiegend Calciumsalze binden.

*A. Miserez,* Service fédéral de l'hygiène publique, Berne:

## **Le strontium – 90, son identification et son dosage spécialement dans le lait**

### Introduction

L'objet de cette brève communication est de donner connaissance des premiers résultats que nous avons obtenus dans l'élaboration d'une méthode de dosage de la radioactivité dans les denrées alimentaires, spécialement dans le lait. Nous rappellerons cependant très brièvement quelques aspects du problème concernant la contamination par la retombée radioactive.

Chacun sait aujourd'hui qu'il se forme lors des essais d'explosifs nucléaires un grand nombre d'isotopes radioactifs ou radioisotopes qui sont les produits de la fission nucléaire et dont les principaux sont réunis dans le tableau 1 \*), avec quelques unes de leurs caractéristiques. Ces radioisotopes se dispersent dans l'atmosphère, puis sont répandus sur toute notre planète, principalement rabattus au sol par les précipitations atmosphériques. C'est la retombée radioactive.

Ceux de ces isotopes qui ont une vie suffisamment longue s'accumulent dans le sol, surtout dans la couche supérieure, sa composition favorisant leur rétention par absorption et échange d'ions.

Parmi les radioisotopes ayant une vie relativement longue, le strontium-90 ( $^{90}\text{Sr}$ ), dont la période radioactive est de 19,9 ans (selon certains auteurs elle serait de 25 ans), occupe une place particulière par le danger qu'il représente.

---

\*) Tableau publié par la Commission de l'énergie atomique des USA, Washington, D.C., mai 1955.



*Tableau 1*  
*Quelques produits de fission importants*

Nucléides ou radio- isotopes	Période radioactive	Rendement de fission %	Energie $\beta$ Mev.	Energie $\gamma$ Mev.
$^{85}\text{Kr}$	10a	1,5	0,695	0,54 (< 1 %)
$^{89}\text{Sr}$	53j	4,8	1,463	absence
$^{90}\text{Sr}$	19,9a	5,9	0,61	absence
$^{90}\text{Y}$	61h		2,18	absence
$^{91}\text{Y}$	61j	5,9	1,537	1,2 (< 0,1 %)
$^{95}\text{Zr}$	65j	6,4	0,371	0,721
$^{95}\text{Nb}$	35j	6,4	0,160	0,745
$^{103}\text{Ru}$	39,8j	2,85	0,217	0,498
$^{106}\text{Ru}$	1,0a	0,38	0,0392	absence
$^{106}\text{Rh}$	30s		3,53	0,513, 0,624, et autres
$^{129}\text{Te}^m$	33,5j	0,34	absence	0,1060
$^{129}\text{Te}$	72m		1,8	0,3, 0,8
$^{131}\text{I}$	8,141j	2,9	0,608	0,364, 0,284, 0,637
$^{133}\text{Xe}$	5,270j	6,5	0,345	0,081
$^{137}\text{Cs}$	33a	5,9	0,523	0,6616
$^{140}\text{Ba}$	12,80j	6,3	1,022	0,537, 0,162, et autres
$^{140}\text{La}$	40,0h		1,32, 1,67	1,596, 0,8151, et autres
$^{141}\text{Ce}$	33,1j	6,0	0,442, 0,581	0,145
$^{144}\text{Ce}$	282j	6,1	0,300, 0,170	0,134, 0,107, et autres
$^{143}\text{Pr}$	13,7j	6,2	0,932	absence
$^{144}\text{Pr}$	17,5m		2,97	2,19, 0,696, 1,5
$^{147}\text{Nd}$	11,3j	2,6	0,83, 0,60, 0,38	0,09, 0,52

a = an; j = jour; h = heure; m = minute; s = seconde

En équilibre avec son descendant, également radioactif, l'yttrium-90 ( $^{90}\text{Y}$ ), il est en effet relativement abondant dans les produits de fission. Sa période biologique, qui est de 2700 jours, est longue; l'énergie des particules  $\beta$  émises est élevée. De plus, il se trouve généralement sous une forme soluble et ses propriétés chimiques étant très voisines de celles du calcium, il passe avec le calcium assimilable du sol dans les végétaux. Les animaux et nos aliments sont ainsi contaminés et finalement notre organisme où le  $^{90}\text{Sr}$  se localise et se concentre dans les os. Il y produit à partir d'une certaine dose des lésions graves et irréversibles.

L'importance qu'il y a de connaître la teneur de nos aliments en radioisotopes, particulièrement en  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ , est donc évidente. La surveillance continue de la radioactivité de l'eau de pluie et de la retombée sur papier gommé permet de connaître la quantité de radioisotopes dont notre globe est arrosé. On peut calculer ainsi la valeur de la retombée au sol par unité de surface, de là, la teneur en  $^{90}\text{Sr}$  d'un gramme de calcium assimilable par les végétaux et finalement, en suivant la chaîne et en tenant compte de certains facteurs (dis-

crimination factors), la teneur en  $^{90}\text{Sr}$  des os des enfants nés après le début de notre ère atomique, entre autres. Les résultats de tels calculs sont assez rassurants. C'est ainsi que l'on obtient pour l'année 1955 une moyenne mondiale de:

3,2 mc/km <sup>2</sup>	de sol
25 $\mu\mu\text{c/g}$	Ca assimilable du sol
18 $\mu\mu\text{c/g}$	Ca assimilé par les végétaux
2,5 $\mu\mu\text{c/g}$	Ca dans le lait
0,6 $\mu\mu\text{c/g}$	Ca dans les os *)

Il va de soi cependant qu'un esprit tant soit peu critique ne pourra se contenter de ces calculs, mais qu'il désirera s'assurer de leur exactitude par l'analyse qui nous renseignera mieux et avec plus de certitude sur l'état actuel et sur l'évolution de cette gigantesque contamination des êtres vivants par les radioisotopes.

### Méthodes de dosage

Nous allons exposer une partie de nos travaux en résumé et sans entrer dans le détail des modes opératoires qui seront publiés sous peu dans les «Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène».

La première opération dans le dosage de la radioactivité d'une denrée alimentaire consistera, dans pratiquement tous les cas qui nous intéressent, à minéraliser la substance examinée, sa radioactivité provenant presque exclusivement des radioisotopes minéraux qui s'y trouvent.

Les cendres obtenues peuvent alors être mises sous un compteur-cloche de *Geiger-Müller* et leur radioactivité mesurée. Cette manière simple de procéder n'est cependant possible que si la quantité de matières minérales à mettre sous le compteur, tout en possédant une radioactivité bien mesurable, ne dépasse pas 0,3 à 0,5 g. La radioactivité à mesurer étant en général très faible et la teneur en cendres des aliments relativement élevée, ce cas sera donc peu fréquent.

Les cendres peuvent aussi être dissoutes dans un acide et leur solution examinée dans un compteur à liquide. La géométrie d'un tel compteur étant définie une fois pour toutes, l'étalonnage en est plus exact et les mesures sont mieux reproductibles. Nous avons, en général, utilisé un compteur à liquide pour nos mesures.

Dans les deux cas cependant (compteur-cloche ou compteur à liquide) il sera nécessaire de procéder soit à la séparation, soit au dosage du potassium.

Le potassium, que nous rencontrons dans presque tous nos aliments en quantité plus ou moins grande, contient en effet un isotope radioactif naturel, le potassium-40 ( $^{40}\text{K}$ ), qui est la cause d'une radioactivité relativement importante mais normale de nos aliments. Il faudra donc, pour connaître la radioactivité provenant de la retombée, ou bien éliminer par lavage le potassium contenu dans

---

\*) La dose de tolérance dans les os actuellement admise est de 100  $\mu\mu\text{c/g}$  Ca.

les matières minérales avant de les mettre sous le compteur, ou bien le doser chimiquement (par ex.) et déduire sa radioactivité que l'on aura calculée, ou encore faire la mesure sur une fraction des matières minérales obtenue par précipitation et contenant les radioisotopes provenant de la retombée, mais pas le potassium. Généralement plusieurs opérations chimiques sont nécessaires pour obtenir une préparation suffisamment enrichie en isotopes radioactifs et ainsi apte à être mesurée.

Considérons le cas du lait.

La minéralisation sulfurique par voie sèche ou sulfo-nitrique par voie humide de 150 ml de lait, fournira env. 600 mg de  $\text{CaSO}_4$  peu soluble que l'on peut débarrasser des sels solubles, en particulier du potassium, par lavage à l'eau. Mais on élimine ainsi, en même temps, tous les isotopes radioactifs solubles, ainsi qu'une partie du  $\text{CaSO}_4$ , ce qui n'est pas un mal, et probablement une partie du  $^{90}\text{Sr}$  sans savoir dans quelle proportion, ce qui rend cette manière de procéder peu recommandable.

L'autre méthode qui consiste à minéraliser par voie sèche dans des conditions bien définies 150 ml de lait, à mesurer la radioactivité totale, à doser le potassium et à déduire sa radioactivité calculée ne fournira des résultats utilisables que si l'activité provenant des autres radioisotopes que le potassium-40 dépasse une certaine valeur.

Nous avons examiné un certain nombre de laits de l'année 1957 de cette manière et nous avons constaté que la radioactivité totale de 40 échantillons provenant de diverses régions de notre pays (cantons de Berne et des Grisons) varie de 120 à 160  $\mu\mu\text{c}$  pour 100 ml de lait. Les résultats que nous avons obtenus pour 2 dosages parallèles ont une concordance satisfaisante puisque l'écart est toujours inférieur à 1 cpm \*) et très souvent plus petit que 0,2 cpm.

Le dosage du potassium, par la méthode titrimétrique au «Kalignost» d'après *Flaska* et *Abdine* (1955), nous a fourni des valeurs calculées pour la radioactivité se rapprochant des valeurs mesurées. Les valeurs calculées sont cependant, à de rares exceptions près, toujours un peu inférieures aux valeurs obtenues par la mesure de la radioactivité totale de l'échantillon, ce qui semble prouver l'existence, dans les laits examinés, d'une radioactivité autre que celle dont le  $^{40}\text{K}$  est la cause.

Enfin, nous avons choisi les oxalates insolubles obtenus par précipitation du calcium en milieu faiblement acide ( $\text{ph} \simeq 4$ ; tampon = acétate d'ammonium) comme fraction des matières minérales contenant la plupart des radioisotopes de la retombée (dont le  $^{90}\text{Sr}$ ), mais pas le potassium.

Si les oxalates précipités sont filtrés et lavés sur un filtre de *Seitz*, on peut les sécher et mettre directement sous un compteur de *Geiger-Müller* le petit gâteau ainsi obtenu qui aura un diamètre bien déterminé et une épaisseur uniforme et constante si l'on opère avec soin. Nous avons cependant généralement

\*) 1 cpm = un coup par minute.



utilisé, comme pour mesurer la radioactivité totale, le compteur à liquide, après avoir transformé les oxalates en oxydes que nous avons dissous dans l'acide chlorhydrique.

Les résultats obtenus de cette manière confirmèrent l'existence d'une radioactivité autre que celle provenant du  $^{40}\text{K}$  et que nous appellerons radioactivité des oxalates insolubles; elle oscillait, jusqu'à ces derniers temps, entre 0,5 et 2,0 cpm/150 ml de lait, avec quelques exceptions.

Lorsqu'on désire mesurer uniquement la radioactivité des oxalates insolubles, une minéralisation partielle du lait, à l'aide d'acide nitrique concentré, peut suffire. La précipitation des oxalates doit alors être répétée. En revanche, une plus grande quantité de lait pourra être traitée et examinée en une fois, sans que l'opération soit trop laborieuse.

Une question au moins, cependant, se posait encore. Cette radioactivité des oxalates provenait-elle d'isotopes radioactifs naturels (Ra, U, Th) et avait-elle toujours existé dans le lait, ou bien s'agissait-il réellement d'une radioactivité provenant de la retombée? Il nous a paru que l'identification et le dosage du  $^{90}\text{Sr}$  apporterait une réponse à cette question; de plus, on pourrait alors mieux évaluer le danger de cette radioactivité pour notre organisme.

Nous avons laissé de côté les méthodes classiques de séparation du Ca et du Sr basées sur la différence de solubilité des nitrates dans l'alcool absolu ou dans l'acide nitrique ( $d = 1,46$ ), de même que la précipitation fractionnée des chromates, que l'on aurait pu utiliser après adjonction de Sr inactif comme entraîneur («carrier»). Nous estimons ces méthodes trop laborieuses et incertaines pour obtenir l'enrichissement en  $^{90}\text{Sr}$  nécessaire. Nous devons en effet traiter plusieurs grammes de CaO (5 à 6 g) provenant de 30 à 40 g de cendres.

On sait par contre que le  $^{90}\text{Sr}$  se désintègre en émettant uniquement des particules  $\beta$  ( $E_{\text{max.}} = 0,6 \text{ Mev.}$ ) pour former du  $^{90}\text{Y}$  qui se désintègre à son tour en n'émettant que des particules  $\beta$  ( $E_{\text{max.}} = 2,18 \text{ Mev.}$ ) pour former du zirconium-90 stable. Le  $^{90}\text{Sr}$  et le  $^{90}\text{Y}$  se trouvent donc en équilibre suivant les lois de la radioactivité, et en dosant le  $^{90}\text{Y}$  on pourra connaître la teneur en  $^{90}\text{Sr}$ .

Dans le système périodique l'yttrium a sa place dans la colonne qui suit celle du calcium-strontium; il a donc des propriétés chimiques suffisamment différentes de celles du calcium et du strontium pour en être séparé aisément par les méthodes analytiques courantes. L'enrichissement en isotope radioactif de la préparation à mesurer devient ainsi relativement aisé. De plus, le  $^{90}\text{Y}$  ayant une période de  $63 \pm 2 \text{ h}$ , on peut l'identifier facilement en répétant la mesure de la radioactivité après quelques jours. Nous avons donc précipité l'yttrium en l'absence d'ion  $\text{PO}_4$  par l'ammoniaque à l'ébullition, sous forme d'hydroxyde, après adjonction d'yttrium inactif comme entraîneur («carrier») et de strontium inactif comme «hold-back carrier».

La séparation peut être répétée, l'équilibre  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  s'établissant assez rapidement (il est pratiquement atteint après 15 jours, égal à la moitié après

63  $\pm$  2 h). Il est ainsi possible, par une première précipitation, d'éliminer les radioisotopes gênants.

L'adjonction d'acide tartrique et d'un «hold-back carrier» peut empêcher la précipitation du thorium, de l'uranium, de certaines terres rares. Le précipité d'hydroxyde d'yttrium formé en présence d'acide tartrique filtre mieux, mais la précipitation est plus lente.

Le compteur est étalonné à l'aide de  $^{90}\text{Y}$  obtenu par la même méthode, à partir d'une source étalon de  $^{90}\text{Sr}$ . Pour cet étalonnage, l'adjonction d'un sel de strontium inactif comme «hold-back carrier» est spécialement nécessaire.

*Volchok et al.* (1957) ont utilisé une méthode semblable pour doser le  $^{90}\text{Sr}$  dans les os humains; ils auraient par contre effectué la séparation de l'yttrium en utilisant la différence de la solubilité des oxalates, celui d'yttrium étant encore insoluble à un  $\text{pH} \sim 1$ . Leur méthode, à notre connaissance, n'a pas encore été publiée \*).

### Résultats et conclusions

Nous nous contentons, pour rester dans le cadre de cet exposé, de réunir en un tableau comparatif les résultats que nous avons obtenus pour des conserves de lait en poudre de différentes années. Nous pensons donner de cette manière une image suffisamment claire de la contamination du lait de notre pays par la retombée radioactive jusqu'à fin 1956. Qu'il nous soit permis de remercier ici la Maison qui a eu l'amabilité de mettre à notre disposition les échantillons de poudre de lait nécessaires.

Les résultats exprimés dans le tableau 2 se rapportent à des laits reconstitués d'après les indications se trouvant sur les emballages; ils correspondent à des laits de composition normale.

En guise de conclusions, nous nous bornerons à commenter ce tableau 2 et à faire à son sujet quelques remarques qui nous paraissent particulièrement dignes d'intérêt.

On constate, tout d'abord, en examinant les colonnes 1 et 2 que le taux de comptage (nombre de coups par minute enregistrés = cpm) et que la radioactivité totale du lait sont appréciables. D'autre part, les valeurs obtenues pour la radioactivité totale de laits d'années différentes sont très voisines les unes des autres et l'on serait tenté de conclure, en ne considérant que ces valeurs, qu'aucun changement n'est intervenu quant à la radioactivité du lait de notre pays entre les années 1954 à 1956. Nous dirons que le dosage de la radioactivité totale du lait, dans les conditions d'expérience données, ne permettait pas jus-

\*) Au moment de l'impression nous apprenons la publication du travail suivant: *H. L. Volchok, J. L. Kulp, W. R. Eckelmann, J. E. Gaetjen*, «Determination of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{140}\text{Ba}$  in Bone, Dairy Products, Vegetation and Soil», *Annals*, vol. 71 art. 2, New-York Academy of Sciences, New-York, 28 août 1957.

*Tableau 2*  
*Radioactivité de laits en poudre reconstitués*

Date des échantillons	Mesures de la radioactivité				Contrôle de la période $^{90}\text{Y}$			Dosage chimique du potassium	Activité calculée de $^{40}\text{K}$
	Radioactivité totale		$^{90}\text{Sr}^{**}$	Radio-activité des oxalates	temps (heures)	cpm mesurés	cpm calculés		
	cpm/100 ml	$\mu\mu\text{c/lit}^*$	$\mu\mu\text{c/lit}$	cpm/100 ml				mg/100 ml	$\mu\mu\text{c/lit}$
Juin 1954	↓ (22,9) 22,23	1334	↓ 1,8 2,0 □	0,1	0 109 > 500	1,7 0,6 0,1	1,70 0,55 0,0	↓ (164,2) 159,4	↓ (1376) 1336
Mars 1955	↓ (23,0) 22,33	1340	↓ 2,3 2,4 □	0,0	0 75 > 500	2,1 1,2 -0,4	2,10 0,95 0,0	↓ (163,3) 158,5	↓ (1368) 1328
Juillet 1956	22,2	1332	7,4	0,4	0 123 194	6,7 2,1 1,1	6,70 1,84 0,88	158,1	1325
Décembre 1956 (commerce)	22,4	1344	8,7	0,4	0 72 408	10,4 5,0 0,6	10,40 4,72 0,11	160,1	1342
	1	2	3	4	5	6	7	8	9

\* étalonnage  $^{40}\text{K}$   
\*\* étalonnage  $^{90}\text{Sr}$

( ) laits de compositions différentes  
□ correction due au stockage

qu'à ces derniers temps de constater une augmentation de la teneur en radio-isotopes provenant de la retombée. Elle existe cependant ainsi que nous le verrons plus loin.

Déjà plus représentatives, les valeurs obtenues par comptage des oxalates insolubles (colonne 4) restent cependant pour l'instant bien proches de la limite de précision des mesures.

La colonne 3 nous fournit par contre une image à la fois caractéristique et relativement rassurante de la contamination de notre lait par la retombée radioactive. En effet, si la teneur en  $^{90}\text{Sr}$  a augmenté d'environ 4 fois entre les années 1954 et 1956, cette teneur est encore loin de présenter un danger quelconque pour notre organisme, puisqu'elle reste bien en dessous de la «quantité maximum admissible» (MPC = maximum permissible concentration). Pour l'eau potable, la MPC en  $^{90}\text{Sr}$  est de  $4 \times 10^2 \mu\mu\text{c/litre}$ . On peut l'admettre provisoirement pour le lait, bien que la résorption par notre organisme du calcium contenu dans le lait soit bien plus importante qu'elle ne l'est pour le calcium contenu dans l'eau.



Les colonnes 5, 6 et 7 du tableau 2 concernant le contrôle de la période  $^{90}\text{Y}$  ne demandent pas de commentaire spécial. On constate que la concordance entre les valeurs calculées et celles obtenues par mesure est suffisamment bonne pour que l'on puisse conclure à l'identité entre le radioisotope mesuré et le  $^{90}\text{Y}$ .

Les deux dernières colonnes (8 et 9) du tableau nous renseignent sur la radioactivité des laits, calculée à partir du potassium dosé par voie chimique. Nous relèverons simplement que la précision de cette méthode est bonne, mais insuffisante cependant pour le but proposé.

A la suite de cet exposé et des résultats que nous communiquons ici, il nous semble permis de dire que la surveillance du lait, du point de vue de la radioactivité, peut être faite en série sur les oxalates insolubles obtenus à partir de 150 ml de lait. Un contrôle portant sur un nombre moins grand d'échantillons, mais fait en dosant le  $^{90}\text{Sr}$  à l'aide de son descendant radioactif, le  $^{90}\text{Y}$ , nous paraît cependant bien préférable et plus sûr. De toute manière cette dernière méthode, qui fournit un renseignement supplémentaire de valeur sur la toxicité de la contamination, s'impose lorsque la contamination est très faible et que sa mesure nécessite un enrichissement considérable en radioisotope et lorsque l'on désire identifier avec certitude le  $^{90}\text{Sr}$ .

En terminant, qu'il me soit permis de remercier M. le Prof. *F. Houtermans*, Directeur de l'Institut de Physique de l'Université de Berne, qui m'a conseillé avant que j'entreprenne ces travaux, ainsi que M. le Prof. *W. Buser*, Directeur de l'Institut de Chimie minérale de l'Université de Berne, qui a aimablement mis à ma disposition une source étalon de  $^{90}\text{Sr}$ . Mes remerciements vont également à M. le Prof. *O. Högl*, Chef du contrôle des denrées alimentaires au Service fédéral de l'hygiène publique à Berne, qui m'a demandé d'entreprendre ces recherches et m'a permis de les mener à bien.

### Résumé

La radioactivité du lait est étudiée. Une méthode permettant d'évaluer la contamination de cette denrée par les retombées radioactives a été élaborée. Elle consiste en un dosage indirect du  $^{90}\text{Sr}$ , à l'aide de son descendant radioactif, le  $^{90}\text{Y}$ , avec lequel il est en équilibre.

On peut de cette manière obtenir un enrichissement suffisant en  $^{90}\text{Y}$ , ce qui permet de déterminer sa période radioactive et de l'identifier ainsi avec certitude.

Des conserves de lait en poudre des années 1954, 1955 et 1956 ont été examinées à l'aide de cette méthode. On a constaté une augmentation de la teneur en  $^{90}\text{Sr}$  d'environ 4 fois durant cette période.

### Zusammenfassung

Als Beispiel einer Untersuchung von Lebensmitteln auf Radioaktivität wird Milch gewählt. Eine Methode wird entwickelt, welche es gestattet, die Verunreinigung dieses Lebensmittels durch radioaktive Spaltprodukte zu bestimmen. Die Grundlage bildet die indirekte Bestimmung von  $^{90}\text{Sr}$  durch Vermittlung eines Zerfallproduktes desselben, des  $^{90}\text{Y}$ .

Eine genügende Anreicherung an  $^{90}\text{Y}$  gelingt, so dass dessen Halbwertszeit bestimmt werden kann, was eine sichere Identifizierung gestattet.

Milchkonserven der Jahre 1954, 1955 und 1956 wurden nach dieser Methode untersucht, wobei eine etwa vierfache Erhöhung des Gehaltes an  $^{90}\text{Sr}$  festgestellt werden konnte.

### Summary

The radioactivity of various samples of milk powder manufactured in 1954, 1955 and 1956 has been measured by means of an indirect determination of their  $^{90}\text{Sr}$  content with the help of  $^{90}\text{Y}$ .

A 4 times increase in the  $^{90}\text{Sr}$  content of these samples has been found over this period of 3 years.

### Bibliographie

Flaska et Abdine, Z. für anal. Chem. **144**, 415 (1955).

Uolchok H. L. et al., Science **125**, 219 (1957).

Autres ouvrages consultés:

Cook G. B. and Duncan J. F., «Modern Radiochemical Practice», Oxford, at the Clarendon Press (1952).

Cork James M., «Radioactivité et physique nucléaire», Dunod, Paris (1949).

Goldin A. S., Nader J. S. and Setter L. R., J. Am. Water Work Assoc. **45**, 73 (1953); **45**, 562 (1953).

Haüssinsky M., «La chimie nucléaire et ses applications», Masson & Cie, Paris (1957).

Libby W. F., «Radioactive strontium fallout», Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. **42**, 365 (1956); **42**, 945 (1956).

Rajewsky B., «Wissenschaftliche Grundlagen des Strahlenschutzes», Verlag G. Braun, Karlsruhe (1957).

Schmeiser Kurt, «Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung», Springer-Verlag, Berlin (1957).

Taylor Denis, «The Measurement of Radio Isotopes», Methuen & Co. Ltd., London (1957).

«Radioaktive Substanzen und Wasser», eine Dokumentation, R. Oldenbourg, Verlag, München (1956).

Empfehlungen der Internationalen Kommission für Strahlenschutz, veröffentlicht durch die Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig (1955).

«The hazard to man of nuclear and allied radiations», Medical Research Council, London, Her Majesty's Stationery Office (1956).

Bulletin du Service fédéral de l'hygiène publique, supplément B, No 4/1956, Berne, le 10 novembre 1956.

## Diskussion

*Prof. Högl:* Die Messungen wurden nicht schon 1954 begonnen, sondern es wurde Milchpulver aus diesem Jahr geprüft.

*A. Jaton:* Ist eine Anhäufung von  $^{90}\text{Sr}$  im Organismus möglich?

*Prof. Högl:* Die biologische Halbwertszeit des  $^{90}\text{Sr}$  im Organismus beträgt ca. 8 Jahre.

*Prof. Cherbuliez:* Bestehen Angaben aus den USA über die Aktivität von Milch?

*A. Miserez:* Die einzige in der Literatur gefundene Analyse gibt  $3,5 \mu\text{c}$  pro Liter Milch aus dem Jahre 1955 an \*).

*F. Bion, Zürich:*

### Entwässerung von Schlamm aus Kläranlagen

(Von diesem Referat wurde leider kein Manuskript zur Verfügung gestellt.)

*O. Thomann, Kantonales chemisches Laboratorium, Zürich:*

### Das Membranfilter in der Wasserbakteriologie

In einer früheren Arbeit <sup>1)</sup> wurden die Vorzüge der Membranfiltermethode beim Colinachweis besprochen. Die instruktive Wiedergabe des Befundes liess es wünschenswert erscheinen, auch den Keimzahlbefund zu illustrieren. Versuche über die Keimzahlbestimmung mit Hilfe des Membranfilters sind nicht neu. Schon *Cholodny, Barsov* und *Beling* <sup>2)</sup> befassten sich mit diesem Problem. Diesen Untersuchungen lag die direkte Zählmethode zugrunde. Es wurden bestimmte Wassermengen filtriert und die Bakterien entweder in Aufschwemmung als Präparat oder direkt auf dem Filter gefärbt und dann unter dem Mikroskop gezählt. Dass dabei gegenüber der Plattenkulturmethode höhere Zahlenwerte resultierten, ist nicht verwunderlich, denn bei der mikroskopischen Zählung werden auch tote Zellen erfasst, die keine Kolonien mehr bilden. Andererseits hängt das Wachstum von der Güte des Nährbodens ab. Das Hauptgewicht dürfte aber zweifellos im Nachweis der lebenden, entwicklungsfähigen Keime liegen. Neuerdings berichtet *Naumann* <sup>3)</sup> von einem Verfahren, wo die Filter nach Filtration auf einen Nährboden verbracht, 24 bis 36 Stunden lang bebrütet und dann auf einen Kaliumtellurit enthaltenden Nähragar gewechselt werden. Durch Tellurreduktion erscheinen die Kolonien innert 2 bis 4 Stunden tiefschwarz auf weissem Grund. Eigene Versuche gingen ebenfalls von der

\*) Inzwischen sind zahlreiche andere Angaben aus den USA und aus Europa bekannt geworden, die mit unseren Werten im Einklang stehen.



Kultivierungsmethode aus. Bestimmte Wassermengen wurden filtriert, die Filter auf einen Nährboden gebracht, bebrütet, hernach getrocknet und dann gefärbt. Zur Färbung eignen sich Methylenblau, Methylviolett, Malachitgrün, Eosin usw. in 3%iger wässriger Lösung. Als Kontrastfarbe zu den aus dem Colinachweis rot gefärbten Filtern wurde Malachitgrün gewählt. Das nach Filtration getrocknete Filter wird, Schichtseite nach oben, auf ein von Farblösung durchtränktes Filtrierpapier gelegt, und zwar so lange, bis auch die grössten Kolonien vollkommen gefärbt sind. Hierauf verbringt man es für ca. 5 Minuten auf ein mit Wasser durchtränktes Filtrierpapier und lässt es nachher trocknen. Die entwickelten und gefärbten Kolonien können dann mit der Lupe gezählt werden.

Erfahrungsgemäss bleibt die gewöhnliche Nährgelatine in der Wasserbakteriologie unentbehrlich. Die ersten Membranfilterversuche für die Keimzahlbestimmung wurden mit diesem Substrat durchgeführt. Doch zeigte sich bald, dass es sich hierfür nicht eignet wegen der Verflüssigung bei Anwesenheit von proteolytischen Keimen. Der gleiche Nachteil wirkte sich auch aus bei Vermischung von Gelatine und Agar. Nähragar allein ergab erwartungsgemäss zu niedrige Werte<sup>3)</sup>. Schliesslich fiel die Wahl auf den Difco Plate-Count-Agar (Tryptone Glucose Yeast Agar), mit dem sehr gute Resultate erzielt wurden.

Beim Vergleich der Keimzahlen zwischen Membranfilter- und Gusskulturbefund ist, wie schon vom Colinachweis her bekannt, zu berücksichtigen, dass im einen Fall nur 24 bis 48 Stunden bebrütet wird, während die Gusskulturen erst am 5. Tage der Bebrütung gezählt werden. Wo es sich um Keimzahlen von mehr als 1 pro 1 ml handelt, hat die Plattenkultur den Vorteil der grösseren Genauigkeit. Der Vorzug des Membranfilters ergibt sich aber dort, wo auf der Gusskultur kein Keimwachstum feststellbar ist und mit grösseren Wassermengen als 1 ml operiert werden muss. Solche Fälle gibt es bei natürlichem Grund- und Quellwasser wie auch bei künstlich entkeimtem Wasser. Gerade in letzterem Fall erhalten wir anhand der Membranfiltermethode die Möglichkeit, den Entkeimungseffekt besser zu studieren. Sie verfolgt nicht den Zweck der allgemeinen Anwendung bei Serienuntersuchungen, sondern soll lediglich den Rahmen der Beurteilung eines Wassers erweitern. Wo man den Befund bildlich festhalten will, wird man sich ihrer gerne bedienen.

Im folgenden seien einige Beispiele angeführt und illustriert. Die Wiedergabe wäre am eindrucklichsten in Farben, doch müssen wir uns hier mit Schwarzweiss-Aufnahmen begnügen. Die hellen Filter hat man sich rot vorzustellen (Colibefund) und die dunkeln grün (Keimzahl). Sämtliche photographische Aufnahmen verdanke ich meinem Mitarbeiter, Herrn A. Scherrer.

Für die Keimzahlbestimmung wurden nebst den Filtern auch Gusskulturen zum Vergleich angesetzt. In beiden Fällen gelangte der bereits erwähnte Plate-Count-Agar zur Anwendung. Die Bebrütung erfolgte bei 30° C während 24 bis 48 Stunden bei den Filtern, je nach Keimwachstum, und 5 Tagen bei den Plattenkulturen.

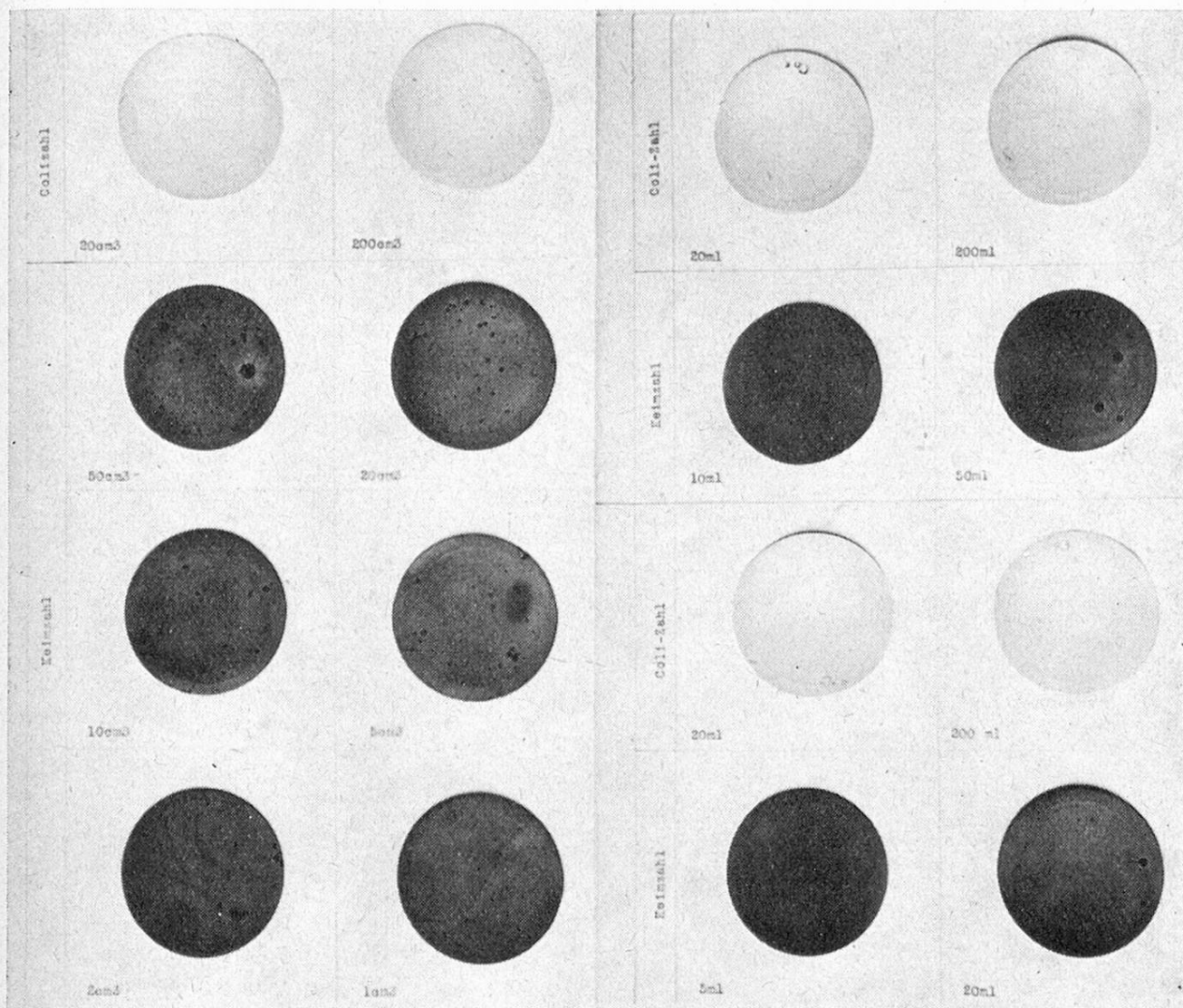


Abb. 1

Natürliches Grundwasser

Colibefund: 20ml keine typ. Coli  
 200ml keine typ. Coli  
 Keimzahl: Gusskultur 1ml: 5  
 Membranfilter 1ml: 6  
                   2 ml: 9  
                   5 ml: 62  
                   10 ml: 84  
                   20 ml: 164

Abb. 2

Natürliches Grundwasser

oben:  
 Colibefund: 20 ml kein Wachstum  
 200 ml kein Wachstum  
 Keimzahl: Gusskultur 1 ml: 1  
 Membranfilter 10 ml: 16  
                   50 ml: 88  
 unten:  
 Colibefund: 20 ml kein Wachstum  
 200 ml kein Wachstum  
 Keimzahl: Gusskultur 1 ml: 0  
 Membranfilter 5 ml: 2  
                   20 ml: 28



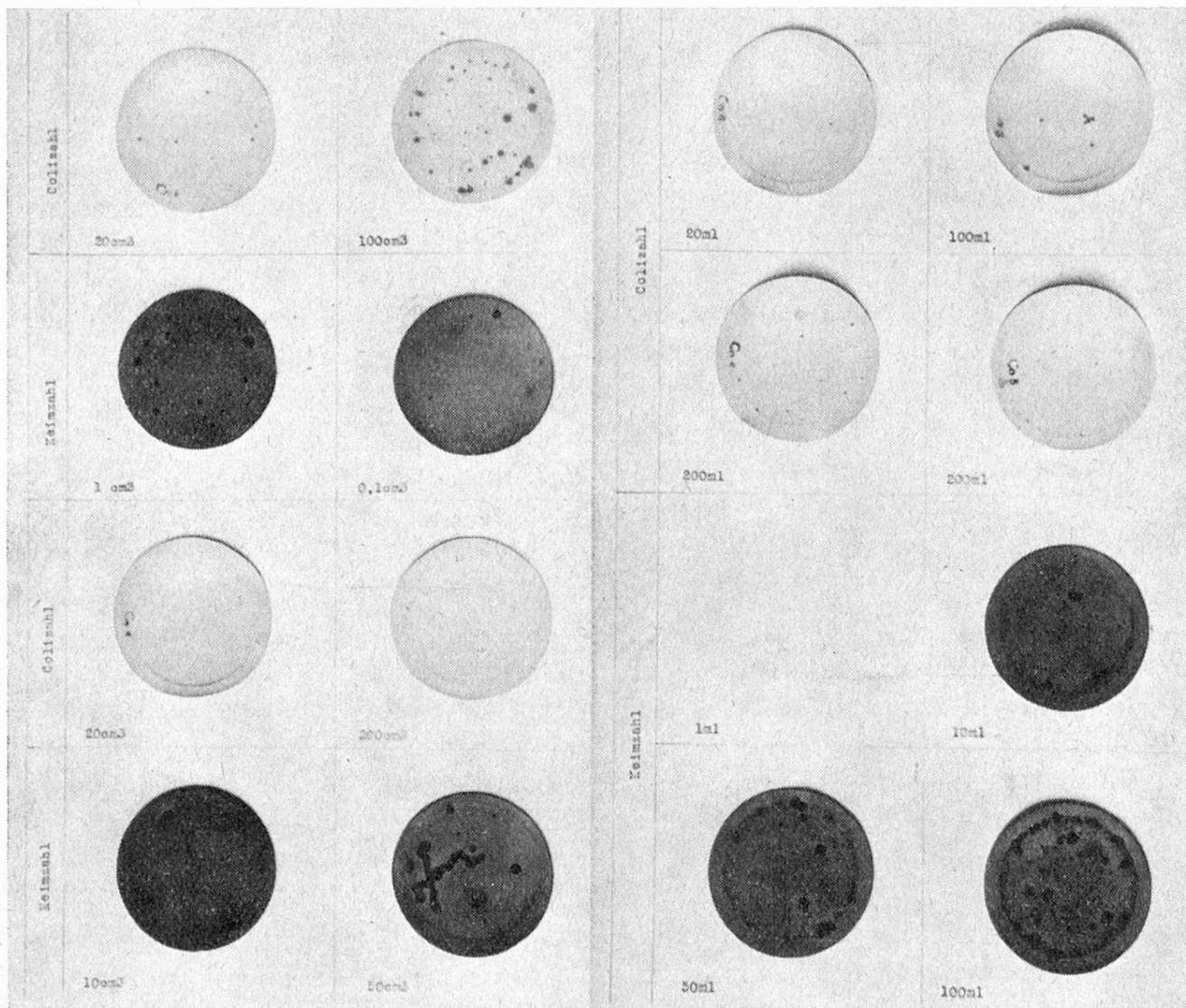


Abb. 3  
Seewasser

oben: nach Schnellfiltration  
Colibefund: 20 ml keine typ. Coli  
100 ml 15 typ. Coli  
Keimzahl: Gusskultur 1ml: 172  
Membranfilter 0,1ml: 12  
1ml: 32  
unten: nach Chlorung  
(Kontaktzeit 30 Min.)  
Colibefund: 20ml kein Wachstum  
200ml kein Wachstum  
Keimzahl: Gusskultur 1ml: 0  
Membranfilter 10ml: 4  
50ml: 12

Abb. 4  
Seewasser

nach Ozonisierung  
(Kontaktzeit 5 Min.)  
Colibefund: 20ml keine typ. Coli  
100ml keine typ. Coli  
200ml keine typ. Coli  
Keimzahl: Gusskultur 1ml: 129  
Membranfilter 10ml: 270



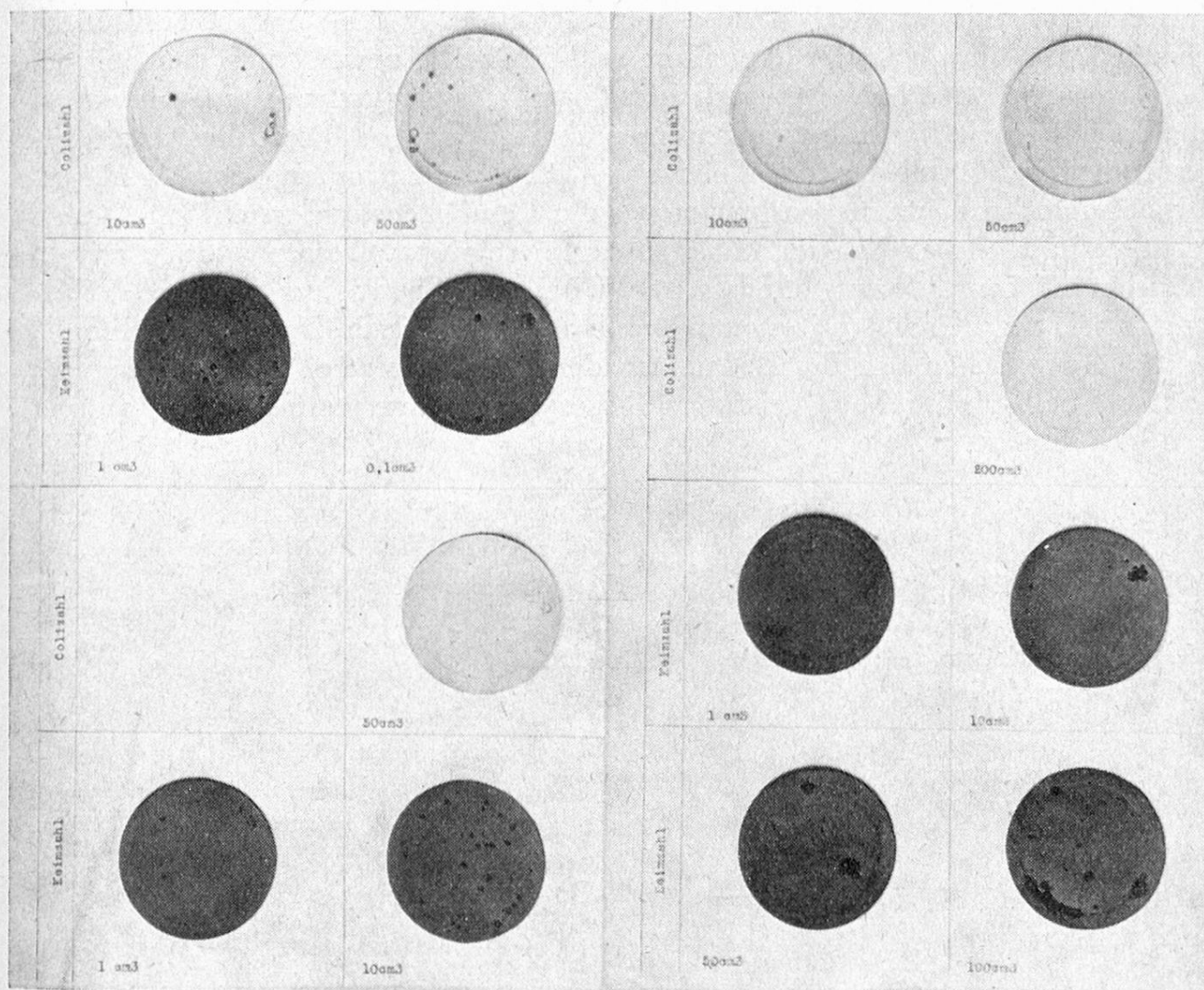


Abb. 5  
Seewasser

oben: nach Schnellfiltration  
Colibefund: 10ml 1 typ. Coli  
50ml 3 typ. Coli  
Keimzahl: Gusskultur 1ml: 64  
Membranfilter 0,1ml: 5  
1ml: 52  
unten: nach Ozonisierung  
(10 Min. Kontaktzeit)  
Colibefund: 50ml kein Wachstum  
Keimzahl: Gusskultur 1ml: 44  
Membranfilter 1ml: 5  
10ml: 132

Abb. 6  
Seewasser

gleiches wie in Abb. 5, nach Ozonisierung  
(mehr als 15 Min. Kontaktzeit)  
Colibefund: 10ml kein Wachstum  
50ml kein Wachstum  
200ml keiu Wachstum  
Keimzahl: Gusskultur 1ml: 0  
Membranfilter 1ml: 3  
10ml: 10  
50ml: 43

Wenn ein Wasser in 100 ml keine Coliorganismen enthielt und pro 1 ml die Keimzahl null aufwies, glaubte man bisweilen, es als steril betrachten zu können. Dass eine derartige Annahme nicht zutrifft, beweist uns das Beispiel in Abbildung 2. Die beiden natürlichen Grundwässer stammen aus diluvialen Schotter mit vorzüglichen Filtrationseigenschaften. Trotz Abwesenheit von Coliorganismen in 200 ml und der Keimzahl 0 pro 1 ml ist anhand des Membranfilterbefundes in höheren Wassermengen ein Keimwachstum ersichtlich. Genau gleich verhält es sich bei der künstlichen Entkeimung. Dessen werden wir in Abbildung 3 bei Chlorung eines schnellfiltrierten Seewassers gewahr. Abbildung 4 ist ein Beispiel mit ungenügendem Entkeimungseffekt. Abbildung 5 und 6 verdeutlichen uns die Bedeutung der Kontaktzeit bei Ozonisierung des Wassers. Selbst eine hoch leistungsfähige Ozonanlage vermag kein absolut steriles Wasser zu erzielen.

### *Literatur*

- <sup>1)</sup> O. Thomann: Mitt. **45**, 62 (1954).
- <sup>2)</sup> A. Beling und K. H. Maier: Vom Wasser **21**, 118 (1954).
- <sup>3)</sup> P. Naumann: Arch. Lebensmittelhyg. **8**, 218 (1957).
- <sup>4)</sup> O. Thomann: Mitt. **42**, 106 (1951).

## Mangan und andere Spurenelemente in Wiesenfutter und Futterpflanzen

Zur Aufrechterhaltung der physiologischen Funktionen benötigt der pflanzliche und tierische Organismus u.a. verschiedene Spuren- oder Mikroelemente. Zu den für das Tier unentbehrlichen Spurenelementen gehören Eisen, Mangan, Kupfer, Kobalt, Zink, Fluor und Jod. Werden diese Elemente in ungenügender Menge durch das Futter aufgenommen, so kann dies zu sogenannten Mangelkrankheiten führen, die sich unter verschiedenen Symptomen äussern (*Bachmann* 1951, *Frei* 1952). Andererseits verursachen die erwähnten Mikroelemente aber auch Vergiftungen, falls sie in zu grossen Mengen vom Tier aufgenommen werden.

Ausschlaggebend für die Mineralstoffversorgung (Makro- und Mikroelemente) des Wiederkäuers ist der Mineralstoffgehalt des Rauhfutters. Die von verschiedenen Autoren gefundenen Mineralstoffgehalte in Weide- und Dürrfutter aus gesunden und kranken Betrieben zeigen, dass eine strenge Ausscheidung des Futters in verschiedene Qualitätsklassen (wie «normal», «ungenügend» u.a.m.) anhand der chemischen Analysenergebnisse des Rauhfutters allein nicht ohne weiteres möglich ist. Tabelle 1 soll — gestützt auf Literaturangaben (*Oelschläger* und *Krieg* 1953; *Grashuis* 1955, 1957; *Hasler* und *Zuber* 1955) — einen groben Ueberblick geben über den Einfluss verschieden hoher Mangan-, Kupfer- und Kobaltgehalte des Rauhfutters auf die Gesundheit der Tiere (Rinder).

Tabelle 1

*Einfluss verschieden hoher Mangan-, Kupfer- und Kobaltgehalte (ppm) in der Trockensubstanz von Rauhfutter auf die Gesundheit von Rindern*  
(nach Angaben der Literatur)

	ungenügend	umstritten	normal	schädlich
Mn	< 20	20 — 50	50 — 250	> 600 — 1000 und mehr
Cu	< 3	3 — 6	6 — 20	? 40 und mehr
Co	< 0,02	0,02 — 0,08	0,08 — 0,3	?

Die Ansichten über die Mindestanforderungen, die an ein gutes Heu bezüglich des Gehaltes an Mikroelementen gestellt werden, gehen also ziemlich stark auseinander. Ursachen für diese unterschiedliche Bewertung sind



1. abweichende Analysenergebnisse individueller und methodischer Art;
2. Alter bzw. Reifezustand des Futters (wobei Rohfaser, Protein und Ligningehalt für die Verwertbarkeit einzelner Spurenelemente eine besondere Rolle spielen);
3. Mengenverhältnisse der einzelnen Mikro- und Makroelemente;
4. individuelle Ansprüche der einzelnen Tiere oder Rassen.

Die einzelnen Spurenelemente wurden kolorimetrisch nach folgenden Methoden bestimmt:

*Fe*: mit o-Phenanthrolin nach *B. Bencze*, Zeitschrift für analytische Chemie **128**, 179—185 (1948).

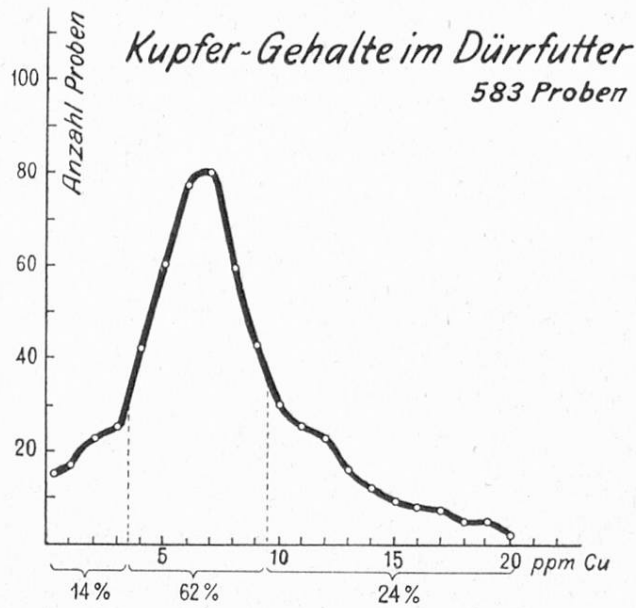
*Mn*: nach *Lemmermann-Fresenius*, 3. Beiheft zur Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, II. Teil, 72—73 (1934).

*Co*: modifizierte Methode von *Arthur und Mitarbeiter* (*Hasler und Zuber* 1955).

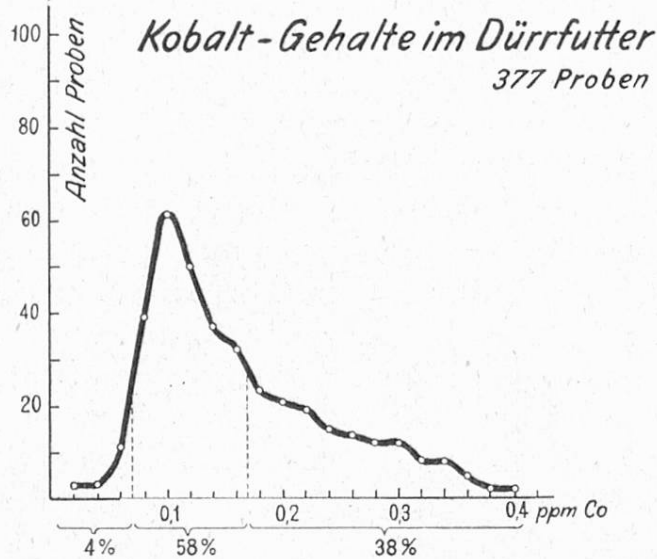
*Cu*: 5 g veraschtes Pflanzenmaterial mit 10 cm<sup>3</sup> 10 % HCl versetzt, mit heissem H<sub>2</sub>O ausgewaschen, in 100 cm<sup>3</sup>-Messkölbchen filtriert. 20 cm<sup>3</sup> (= 1 g) der Lösung in Schüttelkölbchen tropfenweise mit konz. NH<sub>4</sub>OH bis zum Umschlag (blau) von Lackmuspapier versetzt. Hierauf Lösung nacheinander mit folgenden Reagenzien unter mehrmaligem Schütteln versetzen: 0,5 cm<sup>3</sup> 50 % Ammonzitratlösung (nach *Petermann*); 1,0 cm<sup>3</sup> 2 % Natriumdiäthylthiocarbamat; 20,0 cm<sup>3</sup> Isoamylalkohol. Hierauf im Scheidetrichter während 3 Minuten schütteln und alkoholische Phase (enthaltend Cu) durch trockenes Weissbandfilter filtrieren. Auf gleiche Weise Blindlösung herstellen. Cu-Konzentration der Mess- und Blindlösung im Photokolorimeter (Lumetron, Filter 465 mμ) messen und mit Standard vergleichen.

Ueber den Gehalt des schweizerischen Wiesenfutters an Makroelementen (P, Ca, K) liegen verschiedene Untersuchungen vor (Literaturangaben *Hasler und Zuber* 1955). Um bessere Unterlagen für die Abklärung der Ursachen von Mangelkrankheiten bei den Haustieren zu erhalten, wurden in neuerer Zeit an der Agrikulturchemischen Anstalt Liebefeld in Zusammenarbeit mit der Gutsverwaltung (*H. Gutknecht*) bei der Mineralstoffbestimmung in Rauhfuttern auch verschiedene Mikroelemente in die Untersuchung miteinbezogen. Eine grössere Zahl von Rauhfutterproben aus dem Arbeitsgebiet unserer Anstalt wurde bis anhin auf Kupfer (*Zuber* 1956), Kobalt (*Zuber und Hasler* 1955) und Mangan (*Hasler und Pulver* 1957) analysiert. Die Ergebnisse sind in den Graphiken 1, 2 und 3 zusammengestellt.

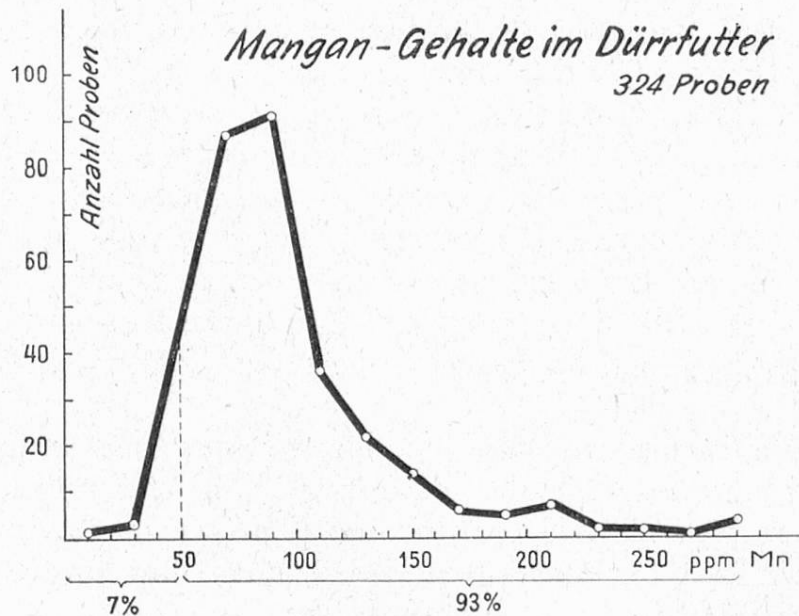
Graphik 1



Graphik 2



Graphik 3



Verschiedene der hier angeführten Mangan-, Kupfer- und Kobaltgehalte müssten, nach Angaben der Literatur beurteilt, als ungenügend oder zumindest als kritisch bezeichnet werden. In den von uns untersuchten Betrieben konnten aber bis anhin weder Kobalt- noch Kupfermangelerscheinungen bei den Tieren festgestellt werden. Die im Rauhfutter enthaltenen Kupfer- und Kobaltmengen dürfen deshalb als ausreichend taxiert werden. Dagegen ist es nach Feststellungen von *Gutknecht* (Gutsverwaltung Liebefeld) durchaus möglich, dass in gewissen Betrieben die Tiere durch das Rauhfutter ungenügend mit Mangan versorgt werden. Um Sicheres hierüber aussagen zu können, bedarf es jedoch noch weiterer Untersuchungen und Fütterungsversuche. Nach dem Stande der bisherigen Erfahrungen ist es deshalb angezeigt, das Mangan unter den Spurenelementen in den Vordergrund zu stellen.

Der Mineralstoffgehalt eines Wiesenfutters hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie Bodenbeschaffenheit, Düngung, botanischer Zusammensetzung des Pflanzenbestandes und Alter der Pflanze. Gräser, Leguminosen und Kräuter aus ein und demselben Bestande zeigen oft erhebliche Unterschiede im Gehalt an Makro- und Mikroelementen. Kräuter zeichnen sich oft durch einen relativ hohen Aschegehalt aus. Ein gewisser Prozentsatz an Kräutern eines Pflanzenbestandes vermag den Mineralstoffgehalt des Futters auszugleichen und zu ergänzen (*Hiltpoltsteiner* 1953). Hingegen dürfte die Annahme von *Klapp* (1954), dass die Kräuter ein besonderes Aneignungsvermögen für Spurenelemente besitzen, nicht allgemein zutreffen. Unsere Untersuchungen stimmen mit andern Arbeiten darin überein, dass der Mineralstoffgehalt (auch der Gehalt an Mikroelementen) der einzelnen Pflanzenarten aus ein und demselben Bestand sehr grosse Unterschiede aufweisen kann. Als Beispiel geben wir in Tabelle 2 die Gehaltszahlen von Eisen, Mangan, Kupfer und Kobalt wieder, die in den am häufigsten vertretenen Pflanzenarten einer alten Kunstwiese gefunden wurden.

Durchschnittlich enthalten die Kräuter mehr Eisen, Mangan und Kobalt als die Leguminosen oder gar die Gräser. Dagegen ist der Kupfergehalt der Leguminosen im Mittel eher etwas grösser als bei Kräutern und vor allem bei Gräsern. Die Gehalte der vier bestimmten Mikroelemente schwanken allgemein bei den untersuchten Kräutern viel stärker als bei den Leguminosen oder den Gräsern. Es darf daraus geschlossen werden, dass je nach Vorherrschen dieser oder jener Arten der Spurenelementgehalt des Futters verbessert oder gar verschlechtert wird. Mit zunehmendem Kräuteranteil eines Bestandes wird daher nicht ohne weiteres auch der Gehalt des Futters an Spurenelementen erhöht.

Da die Gräser in unsern Natur- und Kunstwiesenbeständen sehr reichlich vorhanden sind und sehr oft den Anteil an Klee oder Kräuter überwiegen, haben wir 11 verschiedene Gräser, die unter den gleichen Versuchsbedingungen gewachsen waren, auf den Gehalt an Spurenelementen untersucht. Als Vegetationsgefässe dienten grosse Blumentöpfe aus Ton, die vor dem Einfüllen der



*Tabelle 2*  
*Gehalt an Spurenelementen von Gräsern, Kleearten und Kräutern einer alten Kunstwiese \*)*  
 (ppm in der Trockensubstanz)

Pflanzenart		Fe	Mn	Cu	Co
Arrhenatherum elatius	Fromental	47	48	4,6	0,06
Dactylis glomerata	Knaulgras	86	83	6,6	0,07
Festuca pratensis	Wiesenschwingel	53	24	5,2	0,04
	Gräser im Mittel	<b>62</b>	<b>52</b>	<b>5,5</b>	<b>0,06</b>
Lotus corniculatus	Schotenklee	112	50	11,9	0,13
Trifolium pratensis	Rotklee	101	35	8,0	0,10
Trifolium repens	Weissklee	186	36	20,0	0,08
	Kleearten im Mittel	<b>133</b>	<b>40</b>	<b>13,3</b>	<b>0,10</b>
Alchemilla vulgaris	Taumantel	183	133	7,3	0,17
Ranunculus acer	Hahnenfuss	129	77	12,1	0,12
Rumex obtusifolia	Blacken	99	56	17,4	0,34
Taraxacum officinale	Löwenzahn	240	51	7,7	0,10
Gallium Mollugo	Labkraut	164	49	10,0	0,30
	Kräuter im Mittel	<b>163</b>	<b>73</b>	<b>10,9</b>	<b>0,21</b>

\*) Boden: schwach humoser, kalkhaltiger, sandiger Lehm, mässig gut bis gut mit Nährstoffen versorgt; pH = 6,8; CaCO<sub>3</sub> = 1,0%

Tabelle 3

Gehalt an Spurenelementen (Fe, Mn, Cu, Co) verschiedener Gräserarten auf demselben Boden <sup>1)</sup>

(Die Zahlen bedeuten ppm in der Trockensubstanz, Mittelwert aus 3 Parallelgefäßen)

Gräserarten		Fe	Mn	Cu	Co
		<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>
Agrostis alba	Fioringras	99 ± 1	74 ± 3	8,8 ± 0,5	0,13 ± 0,01
Alopecurus pratensis	Wiesenfuchsschwanz	54 ± 9	41 ± 3	8,9 ± 0,1	0,13 ± 0,01
Arrhenatherum elatius	Fromental	47 ± 3	28 ± 1	5,6 ± 0,3	0,09 ± 0,01
Dactylis glomerata	Knautgras	90 ± 7	62 ± 4	8,3 ± 0,5	0,12 ± 0,00
Festuca pratensis	Wiesenschwingel	94 ± 2	36 ± 5	6,4 ± 0,4	0,12 ± 0,00
Holcus lanatus	Wolliges Honiggras	102 ± 7	70 ± 6	6,1 ± 0,5	0,14 ± 0,02
Lolium italicum	Italienisches Raygras	109 ± 4	33 ± 3	7,8 ± 0,5	0,12 ± 0,01
Lolium perenne	Englisches Raygras	142 ± 12	44 ± 6	11,9 ± 0,6	0,20 ± 0,01
Phleum pratense	Timothe	95 ± 3	35 ± 3	5,7 ± 0,5	0,10 ± 0,01
Poa pratensis	Wiesenrispengras	134 ± 7	36 ± 2	11,0 ± 0,7	0,15 ± 0,02
Trisetum flavescens	Goldhafer	101 ± 8	37 ± 4	6,0 ± 0,3	0,09 ± 0,01
Grenzdifferenz 5 ‰		13	6	1,4	0,018
Grenzdifferenz 1 ‰		17	8	1,8	0,025

<sup>1)</sup> schwach humoser, schwach sandiger Lehm; pH = 6,8; CaCO<sub>3</sub> = 0,2%

<sup>2)</sup> Streuung der Einzelwerte

Erde sauber gewaschen und nach dem Trocknen an den Innenwandungen mit einer Schicht von reinstem Paraffin überzogen wurden. Damit wurde eine Abgabe von eventuell vorhandenen Spurenelementen in den Tongefässen vermieden. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Bei den analysierten einheimischen Gräsern konnten wir feststellen, dass die einzelnen Mikronährstoffe sehr unterschiedlich aufgenommen wurden. Ähnliche Feststellungen haben schon *Beeson und Mitarbeiter* (1947) bei ihren Untersuchungen an verschiedenen Gräsern des amerikanischen Kontinentes gemacht. Nach Tabelle 3 enthielt das englische Raygras und das Wiesenrispengras die höchsten Mengen an Eisen, Kupfer und Kobalt, dagegen war der Mangangehalt eher gering. Am meisten Mangan enthielten Fioringras und wolliges Honiggras. Bezüglich des Gehaltes an Spurenelementen war Fromental das schlechteste der untersuchten Gräser, gefolgt vom Goldhafer und Timotheegras. Der Gehalt an Spurenelementen in Knautgras, das im Kunstfutterbau eine wichtige Rolle spielt und auch in vielen Naturwiesen stark vertreten ist, war, verglichen mit andern Gräsern, sehr befriedigend. Diese Untersuchungen an exakten Topfversuchen bestätigen im grossen und ganzen die bisherigen Ergebnisse aus Untersuchungen an Pflanzen aus dem Freiland.

Eingangs wurde auf nicht durchwegs befriedigenden Mangangehalt des schweizerischen Wiesenfutters hingewiesen. Neben dem botanischen Bestand beeinflusst in erster Linie die Bodenreaktion den Mangangehalt des Futters bzw. der einzelnen Pflanzen. In Graphik 4 wurden die Mangangehalte von 72 Knautgrasproben aus 72 verschiedenen Wiesen mit sehr unterschiedlichen Bodeneigenschaften aufgetragen. Es zeigte sich eine sehr starke Abhängigkeit der Manganwerte der Pflanzen von der Bodenreaktion. Aus den Einzelwerten liess sich die in Graphik 4 dargestellte Regressionskurve der Formel

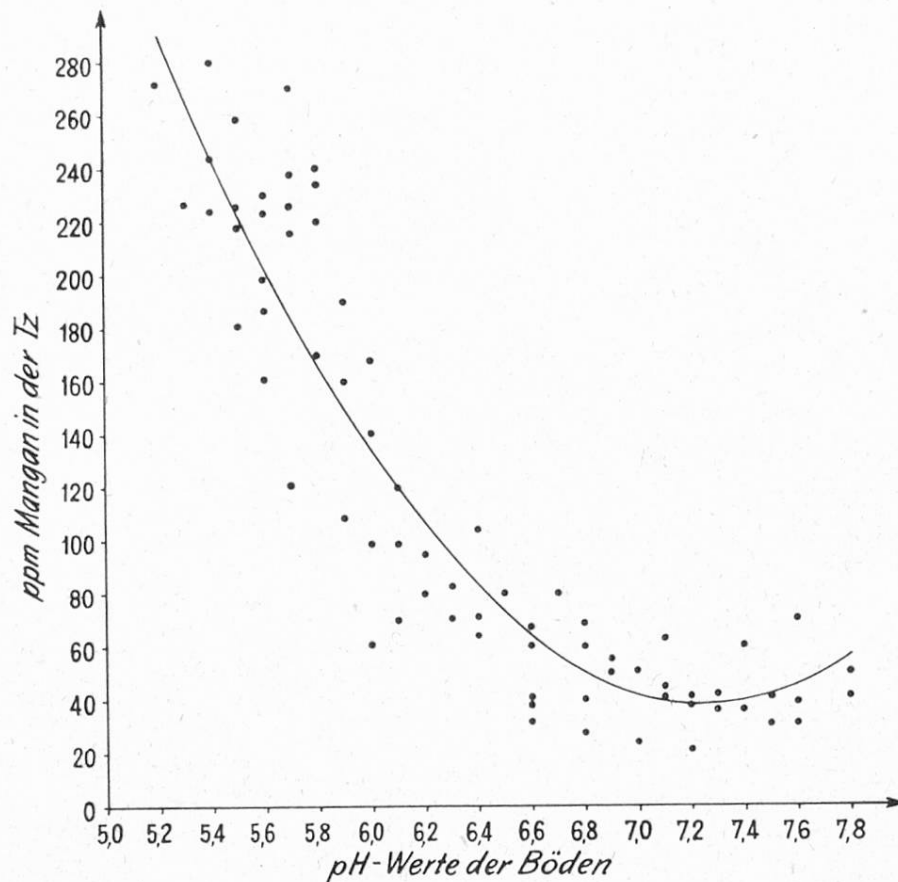
$$y = 3269,775 - 892,16 x + 61,5706 x^2$$

berechnen. Der Verlauf der Kurve bestätigt die auch von andern Versuchsanstellern schon früher bei Hafer gemachte Beobachtung, dass der Mangan-gehalt der Pflanzen bei zunehmendem pH-Wert des Bodens im alkalischen Bereich wiederum leicht ansteigt.

Die Streuung der einzelnen Mangangehalte bei einem bestimmten pH-Wert ist wohl der Verschiedenartigkeit der örtlichen Bodenverhältnisse zuzuschreiben. Es sei noch bemerkt, dass sämtliche Knautgrasproben im selben Reifestadium (kurz nach Beginn der Blüte) entnommen wurden. Eine weitere Korrelation zwischen Mangangehalt der Pflanzen und andern Bodeneigenschaften (wie Nährstoffgehalt und Bodenart) konnte anhand des vorliegenden Versuchsmaterials nicht festgestellt werden. Hingegen zeigte sich deutlich, dass Pflanzen von humusreichen Böden (mit ca. 15 % und mehr organischer Substanz) bedeutend weniger Mangan aufwiesen als von humusärmeren Böden der gleichen



Graphik 4  
Mangangehalt von Knaulgras verschiedener Kunstwiesen  
in Abhängigkeit der Bodenreaktion



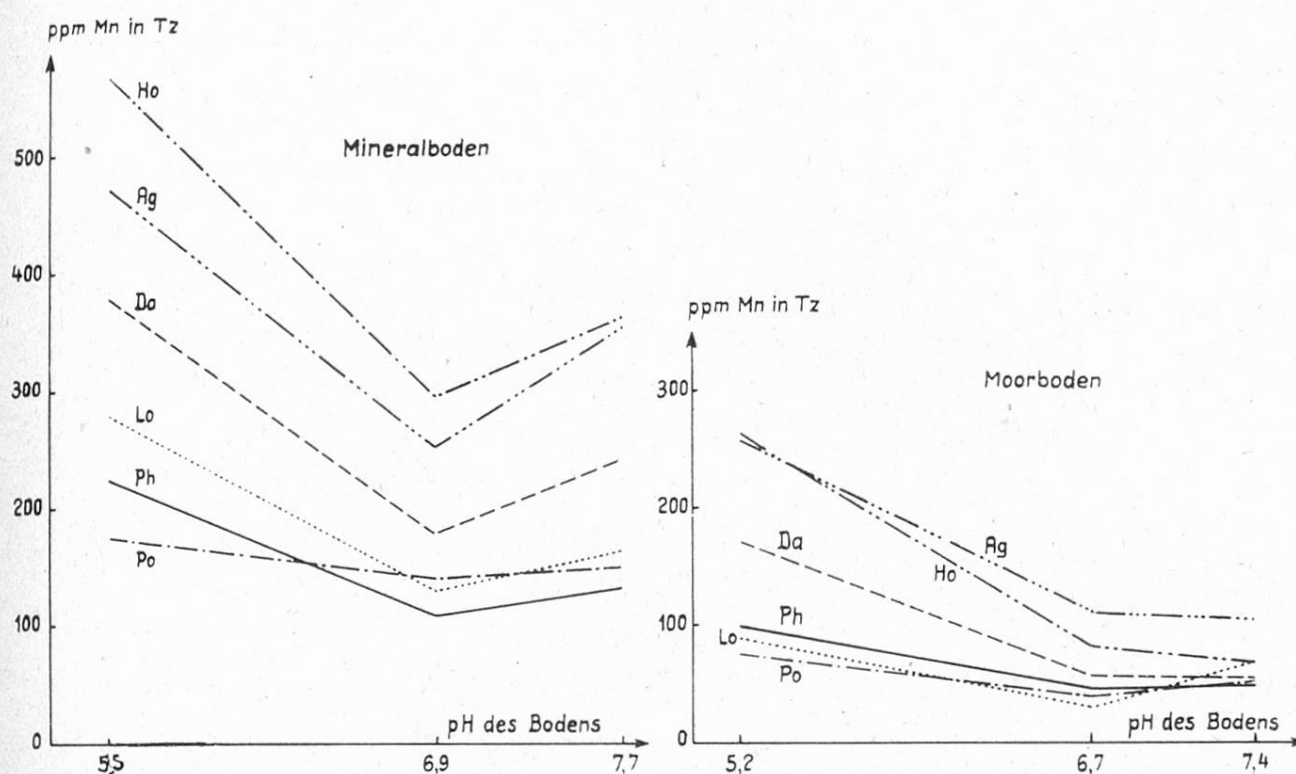
pH-Stufen. Diese Unterschiede kommen auch in Graphik 5 sehr deutlich zum Ausdruck. Es handelt sich um einen Vegetationsversuch mit den 6 folgenden Gräserarten:

Agrostis alba (Ag)	=	Fioringras
Dactylis glomerata (Da)	=	Knaulgras
Holcus lanatus (Ho)	=	wolliges Honiggras
Lolium perenne (Lo)	=	englisches Raygras
Phleum pratense (Ph)	=	Timotheegras
Poa pratensis (Po)	=	Wiesenrispengras

Als Versuchsböden dienten ein Mineralboden (humusarmer, sandiger Lehm) und ein Moorboden (ca. 40 % Humus). Durch gestaffelte Kalkgaben wurden je 3 verschiedene pH-Stufen von 5,5 bzw. 5,2, ferner 6,9 bzw. 6,7 und 7,7 bzw. 7,4 erreicht.

Sämtliche Gefässe erhielten zudem gleiche Nährstoffmengen von  $P_2O_5$  als Dikalziumphosphat, sowie N und  $K_2O$  in Form von Ammonnitrat und Kaliumnitrat.

Graphik 5  
Mangangehalt verschiedener Gräserarten (Topfversuche)



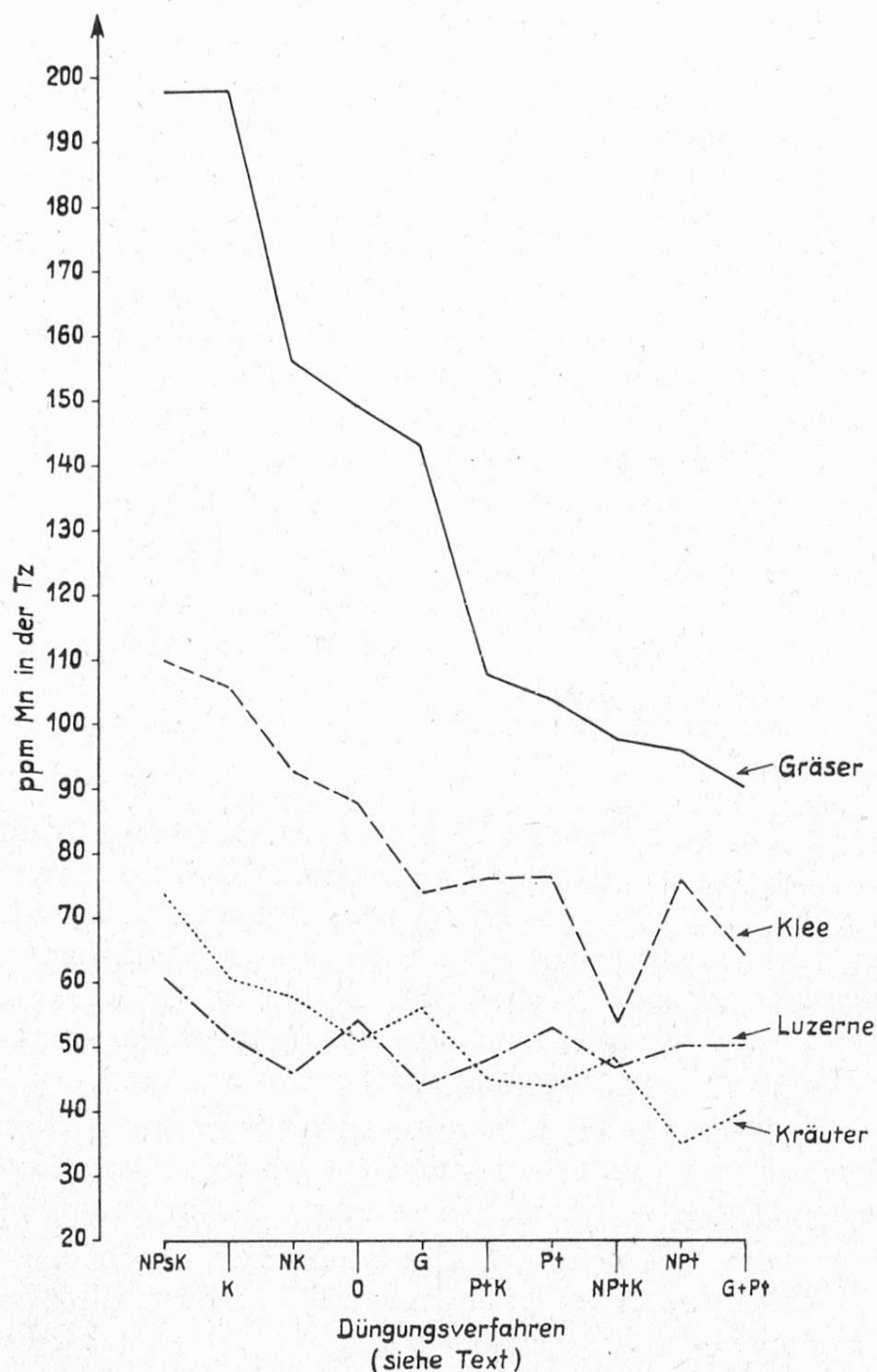
Wie Graphik 5 zeigt, haben die Gräser aus dem Mineralboden bedeutend mehr Mangan entzogen als aus dem Moorboden. Sämtliche Gräser vermochten zudem aus dem Mineralboden bei pH 7,7 mehr Mangan zu assimilieren als bei 6,9. Die Gehaltsunterschiede waren zum Teil sehr gross. Auf den sauren Böden war der Manganentzug am höchsten. Eine Erhöhung der Reaktion des Moorbodens von pH 6,7 auf 7,4 hatte keine grossen Änderungen der Manganwerte der Gräser zur Folge mit Ausnahme des englischen Raygrases (Lo).

Bei allen drei pH-Stufen des Mineralbodens enthält das Honiggras (Ho) am meisten Mangan, gefolgt vom Fioringras (Ag) und Knaulgras (Da). Auch beim Moorboden stehen Honiggras (Ho) und Fioringras (Ag) an erster Stelle.

Es ist bekannt, dass hauptsächlich Gramineen auf Moorböden, deren Reaktionen höher als ca. 6,2 ist, oft nicht genügend Mangan assimilieren können, um ein normales Gedeihen der Pflanzen zu ermöglichen. Unter den Futterpflanzen sind es bestimmte Gräserarten, die ziemlich empfindlich auf Manganmangel reagieren (Hasler 1951), während andere Gräser auf demselben Boden sich wiederum ausreichend mit Mangan versorgen können. Ähnliche Unterschiede, wenn auch in geringerem Ausmasse, haben wir ebenfalls bei verschiedenen Kleearten festgestellt (worüber bei anderer Gelegenheit berichtet werden soll).

Ueber den Einfluss von Phosphorsäure, Kali und Stickstoff auf die Manganaufnahme liegen ebenfalls verschiedene Untersuchungsergebnisse vor, die sich

Graphik 6  
Mangangehalt verschiedener Pflanzen in Abhängigkeit von der Düngung



allerdings zum Teil widersprechen. Diese Widersprüche in der Interpretation der Versuchsergebnisse dürfte darauf zurückzuführen sein, dass eine Aenderung der Bodenreaktion als Folge der Düngung nicht mitberücksichtigt wurde. Bei einem Wiesendüngungsversuch (Graphik 6) stellten wir fest, dass die Mangangehalte von Gräsern, Weissklee, Luzerne und Kräutern nach achtjähriger Nutzung weniger durch die Nährstoffgaben an und für sich, als durch die



veränderte Bodenreaktion beeinflusst wurden. Die jährlich verabreichten Düngermengen je ha betrugen 60 kg N, 60 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 90 kg K<sub>2</sub>O, und zwar in Form von Ammonsalpeter (N), Thomasmehl (Pt) bzw. Superphosphat (Ps) und Kalisalz (K). Die Gülleparzellen erhielten jährlich 900 hl verdünnte Gülle mit einem durchschnittlichen Gehalt von 111 kg N, 37 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 320 kg K<sub>2</sub>O.

Diese Nährstoffmengen, in verschiedenen Düngerformen verabreicht, bewirkten im Laufe von 8 Jahren eine mehr oder weniger deutliche Differenzierung der Bodenreaktion der einzelnen Düngerverfahren (Tab. 4).

*Tabelle 4*  
*Einfluss der Düngung auf den Reaktionszustand des Bodens*

Düngungsverfahren	pH des Bodens <sup>1)</sup> in verschiedenen Tiefen nach achtjähriger Wiesenutzung		
	0—3 cm	3—6 cm	6—10 cm
K	5,3	5,4	5,6
NP <sub>s</sub> K	5,5	5,5	5,7
NK	5,5	5,6	5,7
O	5,7	5,6	5,5
Gülle	5,8	5,7	5,7
PtK	5,8	5,8	6,0
Gülle + Pt	6,0	6,0	5,9
NPtK	6,0	6,0	6,2
Pt	6,1	6,0	5,9
NPt	6,2	6,1	6,0

<sup>1)</sup> pH des Bodens bei Anlage des Versuches: 6,2

In Gefäßversuchen konnten wir hingegen eine Abnahme des Mangangehaltes des Knaulgrases mit steigenden Phosphatgaben feststellen. Die Phosphorsäure wurde in Form von Dikalziumphosphat verabreicht. Die verschiedenen Phosphatgaben beeinflussten die Bodenreaktion praktisch kaum ( $\pm 0,1$  pH). Neben den Phosphatgaben erhielt der gleiche Boden in zwei weiteren Versuchsreihen zusätzlich noch 20 g bzw. 120 g kohlensauen Düngkalk (Schlämme Merck). Somit erhielten wir im ganzen 3 Versuchsserien mit den pH-Stufen 5,5 und 6,8 sowie 7,6. Sämtliche Gefäße erhielten zudem gleiche Mengen Kali- und Stickstoffgaben in Form von Ammonnitrat und Kaliumnitrat. Bei allen drei pH-Stufen nahm mit steigenden Phosphatgaben der Trockensubstanzertrag und der Phosphatgehalt stark zu (Tab. 5), während umgekehrt der Mangangehalt stark abnahm. Bei gleichen Phosphatgaben bewirkte eine Erhöhung des pH-Wertes von 5,5 auf 6,8 auch hier eine starke Reduktion des Mangangehaltes, wogegen bei einem weiteren Anstieg der Bodenreaktion auf 7,6 der Mangangehalt wiederum deutlich zunahm (Graphik 7).

# Graphik 7

Mangangehalt von Knaulgras als Funktion der Bodenreaktion  
und der gedüngten Phosphatmenge

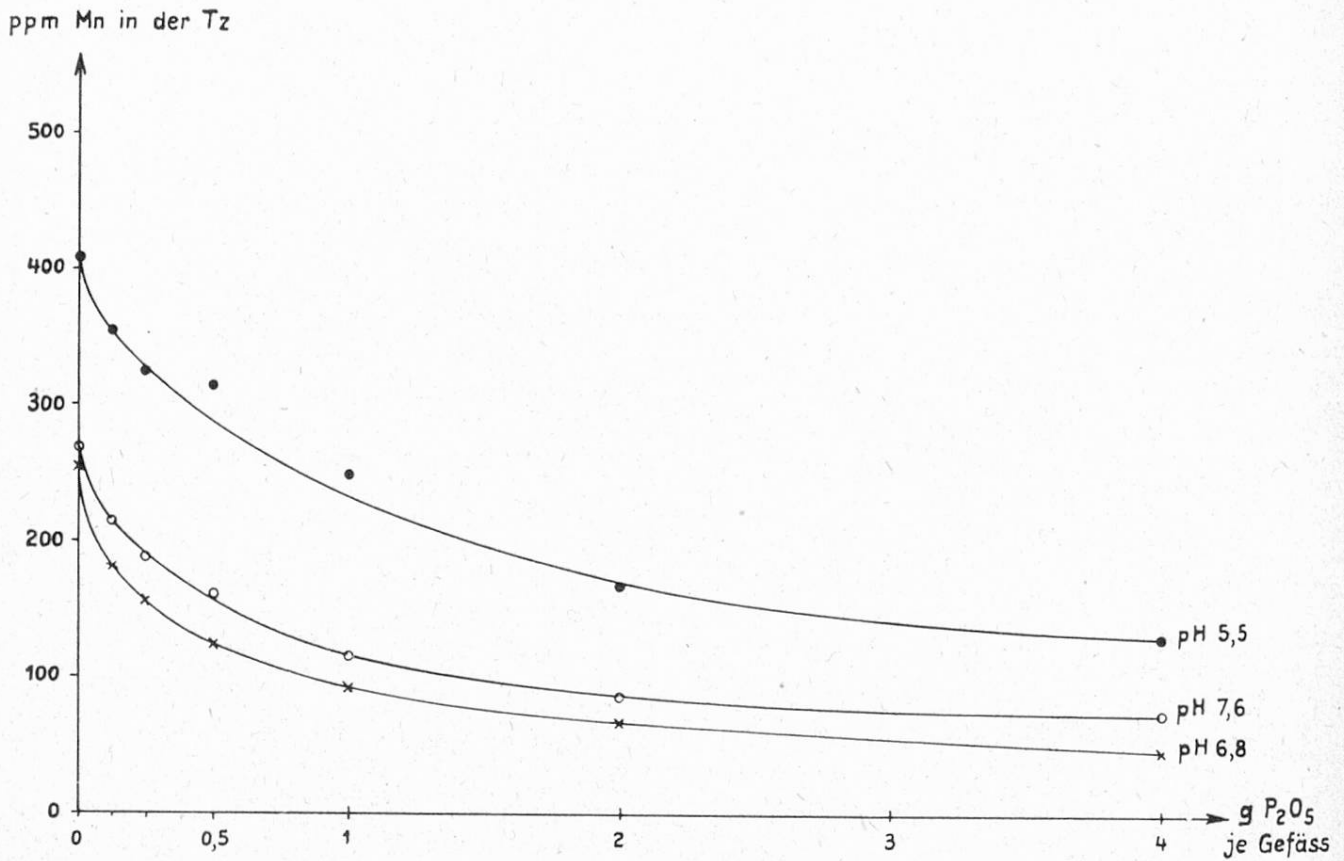


Tabelle 5

Gehalt des Knaulgrases an Trockensubstanz, Phosphor und Mangan  
bei verschiedenen Phosphorsäure- und Kalkgaben

Dün- gung je Gefäß g P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ohne CaCO <sub>3</sub> <sup>1)</sup>			+ 20 g CaCO <sub>3</sub> <sup>2)</sup>			+ 120 g CaCO <sub>3</sub> <sup>3)</sup>		
	Trocken- substanz Mittel aus 3 Gefässen g	P %	Mn ppm	Trocken- substanz Mittel aus 3 Gefässen g	P %	Mn ppm	Trocken- substanz Mittel aus 3 Gefässen g	P %	Mn ppm
0	8,6 (± 1,4)	0,101	410	10,6 (± 0,2)	0,118	255	11,8 (± 1,4)	0,106	269
0,125	19,0 (± 1,0)	0,110	355	21,3 (± 0,1)	0,116	180	21,2 (± 1,6)	0,110	222
0,25	29,0 (± 0,9)	0,130	323	25,9 (± 0,9)	0,138	164	29,5 (± 0,7)	0,125	188
0,5	34,5 (± 2,0)	0,180	290	34,7 (± 1,5)	0,166	125	37,8 (± 1,8)	0,185	168
1,0	39,8 (± 0,6)	0,287	223	41,6 (± 1,4)	0,223	94	42,9 (± 2,6)	0,233	113
2,0	40,7 (± 1,1)	0,429	171	44,4 (± 1,7)	0,310	64	45,2 (± 1,3)	0,319	87
4,0	43,4 (± 1,5)	0,484	131	43,4 (± 1,9)	0,404	48	47,3 (± 4,5)	0,418	64

<sup>1)</sup> pH des Bodens ca. 5,5    <sup>2)</sup> pH des Bodens ca. 6,8    <sup>3)</sup> pH des Bodens ca. 7,6

Was den Einfluss der Bodenreaktion auf den Mangangehalt der Pflanze anbetrifft, stehen diese Untersuchungsergebnisse in guter Uebereinstimmung mit den in Graphik 4 und 5 aufgezeichneten Untersuchungsergebnissen.

### *Zusammenfassung*

Es wurden die Ergebnisse der Kupfer-, Kobalt- und Manganbestimmungen in einer grossen Zahl von Dürrfutterproben mitgeteilt. Die Gehalte schwanken in sehr weiten Grenzen und sind zum Teil sehr niedrig. Der Gehalt an Spurenelementen eines Futters ist u.a. stark von der botanischen Zusammensetzung abhängig. Auch unter den einzelnen Gräserarten treten grössere Unterschiede auf. Bis jetzt sind jedoch noch keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen niedrigen Gehalten an Spurenelementen und dem Auftreten von Mangelkrankheiten (Lecksucht) bei den Tieren (Rindern) sichergestellt. Am ehesten dürfte der niedrige Mangangehalt für Fruchtbarkeitsstörungen mitverantwortlich sein. Einige wichtige Faktoren, die das Mangan im Futter beeinflussen, werden besprochen.

### *Résumé*

Les résultats des pourcentages en cuivre, cobalt et manganèse déterminés dans un grand nombre d'échantillons de fourrage sec sont communiqués. Les teneurs oscillent dans de grandes limites et sont parfois très basses. Les éléments mineurs d'un fourrage sec dépendent, en outre, dans une large mesure de la composition botanique. Même les diverses graminées accusent de grandes différences. Jusqu'ici il n'a cependant pas été possible de constater une relation étroite entre des teneurs basses en éléments mineurs dans le fourrage sec et l'apparition des maladies de carence chez les animaux (bovidés). Il n'est pas exclu qu'un contenu faible en manganèse soit partiellement responsable des troubles de l'appareil reproductif (fécondité). L'influence de facteurs essentiels déterminant la teneur en manganèse du fourrage sec est discutée.

### *Riassunto*

Nel presente lavoro sono riferiti i risultati delle analisi del rame, del cobalto e del manganese in un grande numero di campioni di foraggio secco. Il contenuto in tali elementi varia sino a limiti alquanto vasti e in parte i valori ottenuti raggiunsero un livello molto basso. Il tenore in elementi micronutritivi di un foraggio sta tra l'altro in correlazione evidente con la composizione botanica. Finora non sono stati notati con sicurezza dei rapporti precisi tra un tenore basso in elementi micronutritivi e l'apparizione di certe malattie da carenza (in tedesco: «Lecksucht») presso gli animali (bovini). Si pensa che un tenore basso in manganese possa essere corresponsabile per certi disturbi della fecondazione. Si discute l'esistenza di alcuni fattori importanti capaci di influenzare il tenore in manganese del foraggio.

### *Summary*

The results of copper-, cobalt- and manganese determinations of a great number of dried forages are reported. The contents have been found to vary within wide limits and to show often very low values. The trace-elements contents of forage depend among other factors to a great extent on the botanical composition of the latter. Great diffe-



rences were also found between the various species of grasses. However, no clear connections have been found so far between low trace-elements contents and the appearance of deficiency diseases (pica) in animals (cattle). The most probable cause of disturbances in fertility might be the low manganese content. In this publication some factors influencing the manganese content of forages are discussed.

### *Literatur*

- Bachmann F.*, Die Bedeutung der Spurenelemente in der Tierernährung, diese Mitt. **42**, 211—216 (1951).
- Beeson K. C., Gray L. and Adams M. B.*, The Absorption of Mineral Elements by forage plants, Joun. Americ. Soc. of Agron. **39**, 356—362 (1947).
- Frei W.*, Folgen des Mangels an Spurenelementen, Schweiz. Arch. für Tierheilkunde **94**, 431—443 (1952).
- Grashuis J.*, De betekenis van mangaan voor mens en dier, Landbouwk. Tijdschr. **69**, 642—668 (1957).
- Grashuis J.*, Klinische Lessen over Sporenelementen, Tijdschr. voor Diergeneesk. **80**, 379—399 (1955).
- Hasler A.*, Ueber die Manganbedürftigkeit einiger Gräserarten, Schweiz. Landw. Monatsheft **29**, 300—305 (1951).
- Hasler A. und Zuber R.*, Beitrag zur Kenntnis des Kobaltgehaltes im schweizerischen Wiesenfutter, Schweiz. Landw. Monatsh. **33**, 192—202 (1955).
- Hasler A. und Pulver H.*, Zur Kenntnis des Mangangehaltes im Wiesenfutter, Landw. Jahrbuch der Schweiz, Heft 5, **71** (neue Folge 6. Jg.), 457—472 (1957).
- Hiltpoltsteiner L.*, Ueber Zusammenhänge von Mangelercheinungen in Boden, Pflanze und Tier (insbesondere beim Wiederkäuer), Schriftenreihe über Mangelkrankheiten, Heft 2, Stuttgart (1953).
- Klapp E.*, Wiesen und Weiden, 2. Auflage, Berlin (1954).
- Oelschläger W. und Krieg R.*, Der Gehalt an Spurenelementen in Wirtschaftsfuttermitteln und Tierorganen, Schriftenreihe über Mangelkrankheiten, Heft 2, Stuttgart (1953).
- Zuber R.*, Spurenelement-Gehalt des Futters einiger Düngungsversuche, «Die Grüne» **84**, 627—634 (1956).

### *Diskussion*

*Prof. Crasemann:* Den Spurenelementen ist heute mehr Beachtung zu schenken als früher, wegen der Zunahme der Leistungen. Man darf aber die Resorbierbarkeit nicht vernachlässigen, die weitgehend durch den Verholungsgrad beeinflusst ist.

*Dr. Hasler:* Auch andere Spurenelemente können die Verwertung von Kupfer und Mangan beeinflussen: Ein Ueberschuss an Molybdän kann beispielsweise das Auftreten eines Kupfermangels fördern.

*Dr. Meier:* Auch in der Lebensmitteltechnologie sind die Spurenelemente in Pflanzen zu beachten. Das natürliche Kupfer in Bohnen führt beispielsweise zur Korrosion der Aluminiumdosen.

## **Einige praktische Anwendungen der Gaschromatographie**

Mannigfaltig sind die Aufgaben, welche im Rahmen des Alkoholgesetzes der Alkoholverwaltung zugeteilt sind. So muss sie verschiedene Spiritqualitäten zuhanden der Kundschaft anschaffen und lagern, bevor sie zum Verkauf gelangen. Einzelne dieser Qualitäten werden ohne Zusatz, andere denaturiert abgegeben. Zudem ist sie verpflichtet, auf allen Produkten, welche Alkohol enthalten, Monopol- oder Ausgleichsgebühren zu erheben, sowie die Abgabe der Branntweinsteuer zu überwachen.

Diesen Pflichten kann die Alkoholverwaltung nur dann nachkommen, wenn sie sich auf die Ergebnisse einer genauen Analyse stützen kann. So einfach sie auf den ersten Blick erscheint, begegnet die Untersuchung je nach Objekt sehr grossen Schwierigkeiten. So ist es u.a. der Fall bei den Lacken, zu deren Herstellung komplizierte Lösungsmittelgemische verwendet werden, wobei Ester die Hauptmenge darstellen und der Äthylalkohol nur in geringen Mengen vorhanden ist. Wie schwierig es ist, diese Alkoholsuren in einem solchen Gemisch mit den üblichen chemischen Methoden einwandfrei nachzuweisen und zu bestimmen, kann jeder Chemiker ermessen.

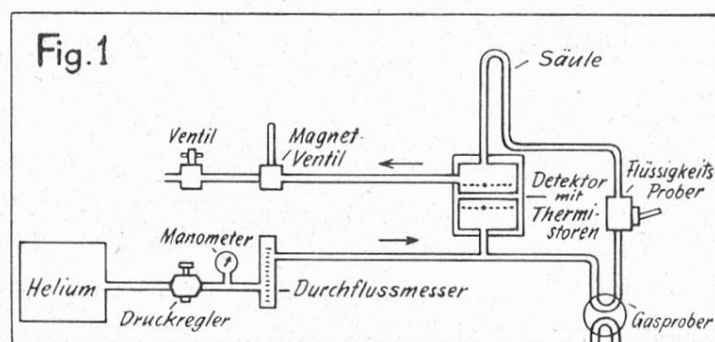
Zum Glück handelt es sich fast durchs Band um den Nachweis flüchtiger Substanzen. Dies gestattet, das neueste der chromatographischen Verfahren, die Gaschromatographie, anzuwenden. Wie jede andere Chromatographie, stellt die Gaschromatographie ein 2-Phasensystem dar, wobei die «mobile Phase» gas- oder dampfförmig, die «stationäre Phase» fest (Adsorptionschromatographie) oder flüssig (Verteilungschromatographie) ist.

Die *mobile Phase* besteht einerseits aus dem Trägergas, welches konstant den Apparat durchströmt und aus den Dämpfen der zu analysierenden Probe, welche auf einmal am Anfang der Kolonne in den Trägergasstrom eingeführt werden. Als Trägergas wird Helium verwendet, weil dieses, nebst Wasserstoff, eine Wärmeleitfähigkeit besitzt, welche am stärksten von derjenigen der zu untersuchenden Substanzen abweicht. Somit ist die Nachweisempfindlichkeit mit Helium viel grösser als z.B. mit Stickstoff, welches eine sechsmal geringere Wärmeleitfähigkeit besitzt.

Eine *feste*, stationäre Phase wird nur für die Gasanalyse verwendet. In unserem Fall ist eine *flüssige*, stationäre Phase die geeignetste, deren Wahl von den Substanzen abhängt, die zu trennen sind. Diese Trennung beruht auf der Verteilung der zu analysierenden Substanz zwischen der mobilen und der stationären Phase. Ist die Substanz in der Flüssigkeitsphase nicht oder wenig löslich, so stellt sich das Verteilungsgleichgewicht zugunsten der Gasphase ein. Daraus folgt, dass die Substanz sehr schnell aus der Säule eluiert wird. Ist hingegen der Dampf in der Flüssigkeit gut löslich, so stellt sich das Verteilungsgleichgewicht

zugunsten der stationären Phase ein, und die Substanz braucht viel mehr Zeit, um die Säule zu durchwandern. Wählt man Glycerin, welches sehr hygroskopisch ist, als Flüssigkeit, so ist es ohne weiteres möglich, Wasser einwandfrei zu isolieren. Wird z.B. ein Branntwein eingespritzt, so werden zuerst die Ester, dann die Alkohole und zum Schluss das Wasser die Säule verlassen. Verwendet man hierzu Siliconöl als flüssige Phase, so wird die Gruppe der Ester sehr gut getrennt. Wichtig ist, dass der Dampfdruck der flüssigen Phasen so niedrig wie möglich gehalten wird, und dies setzt der Arbeitstemperatur eine Grenze. Um ihren Wirkungsgrad zu erhöhen, wird die stationäre Phase als feiner Film auf einem Träger (Kieselguhr, Ziegelmehl) imprägniert.

Die zur Ausführung der später wiedergegebenen Versuche verwendete Apparatur ist ein Fraktometer Perkin-Elmer, Modell 154-B, dessen Schema aus Figur 1 ersichtlich ist. Das von der Gasflasche kommende Helium strömt am Vergleichsthermistor vorbei (in Nebenschluss, um die Wirkung von Durchflussschwankungen auf die Messung zu vermindern), passiert das Gas- und das Flüssigkeitsproben-Einlasssystem, läuft durch die Säule und den Messthermistor und gelangt ins Freie.



Die Proben werden in den Apparat eingeführt, ohne dass der Gasstrom unterbrochen wird. Flüssigkeitsproben werden in eine Verdampfungskammer mittel seiner Mikroinjektionsspritze eingespritzt. Diese Kammer ist mit einer Kautschukdichtung verschlossen. Ihre Temperatur ist, um eine möglichst momentane Verdampfung zu erreichen, höher als diejenige der Säule. Die Probenmengen betragen durchschnittlich 5—20  $\mu$ l. Sie müssen so klein als möglich gehalten werden, um beste Trennungseffekte zu erzielen. Die Flüssigkeit muss extraktfrei sein.

Gasförmige Proben werden aus einer genauen Gaspipette ohne weiteres in den Gasstrom eingeschleust. Dieses System wird verwendet, um die Destillation von extrakthaltigen Proben zu vermeiden. Dabei wird das Gut in eine Gaswaschflasche gebracht, welche mit der Gaspipette verbunden ist. Helium wird bis zum Sättigungsgleichgewicht durchgeleitet und davon eine Probe eingeführt. Diese Methode bietet zusätzlich den Vorteil, dass gesuchte, leichtflüchtige Anteile angereichert werden. Sie ist für quantitative Analysen beschränkt verwendbar.



Die Differentialmessung der Wärmeleitfähigkeit vor und nach der Säule hat sich als eines der besten Messverfahren erwiesen. Dabei entsteht ein dem Wärmeleitfähigkeitsunterschied proportionaler elektrischer Strom, der auf einen Schreiber geleitet wird. Es entstehen Kurvenbilder, welche qualitativ und quantitativ ausgewertet werden. Die Durchwanderungszeit durch die Säule ist ein spezifisches Merkmal für eine Substanz (Retentionszeit). Bei der Beurteilung eines Chromatogrammes muss man sich merken, dass es etliche Substanzen gibt, die für eine bestimmte stationäre Phase gleiche Retentionszeiten aufweisen (Coincidenz), während eine reine Substanz nur einen Kurvenberg gibt. Eine solche Coincidenz wiederholt sich nicht mit einer anderen stationären Phase. Um eine unbekannte Substanz einwandfrei zu identifizieren, müssen also mindestens zwei Gaschromatogramme mit verschiedenen stationären Phasen ausgeführt werden.

Die Kurven können nach verschiedenen Methoden quantitativ ausgewertet werden. Es lassen sich sehr gut halbquantitative Messungen ausführen, wie sich aus den unten wiedergegebenen Beispielen zeigen wird.

## Versuche

Je nach Problemstellung wird die Analyse nach verschiedenen Gesichtspunkten, die anhand einiger Beispiele illustriert werden sollen, ausgeführt.

1. Es müssen eine oder mehrere Substanzen in einem Gemisch einwandfrei nachgewiesen werden, wie z.B. der Nachweis von Äthylalkohol in einer Lackfarbe.

In diesem Falle gelingt der Nachweis des Äthylalkohols einwandfrei in weniger als 20 Minuten. Zudem gewinnt man einen Einblick in die komplizierte Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches.

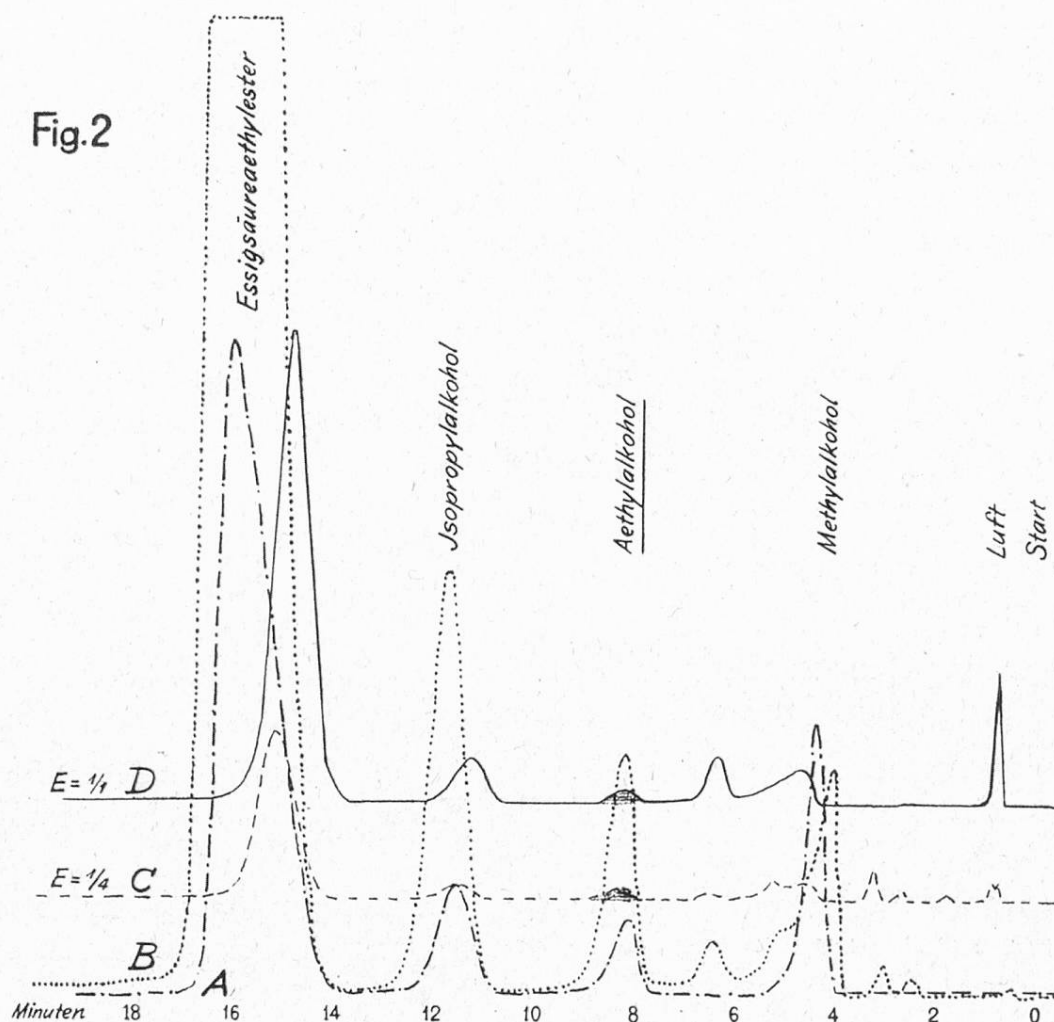
Zur Untersuchung des Destillates werden sowohl die Einspritz- als auch die oben erwähnte Gasprobenmethode zur Untersuchung des Destillates verwendet: es ergibt sich die gleiche qualitative Zusammensetzung.

Durch Anwendung der Gasprobenmethode kann die Lackfarbe ohne vorangehende Destillation untersucht werden. Dabei ergibt sich, dass einige im Destillat nachgewiesene Substanzen nicht vorhanden sind. Somit ist nachgewiesen, dass eine Verseifung bei der Destillation stattfindet. Dies ist durch den ungefähr viermal grösseren Alkoholgehalt des Destillates bekräftigt. (Die Flächen der Kurve C müssen mit dem Faktor 4 multipliziert werden.)

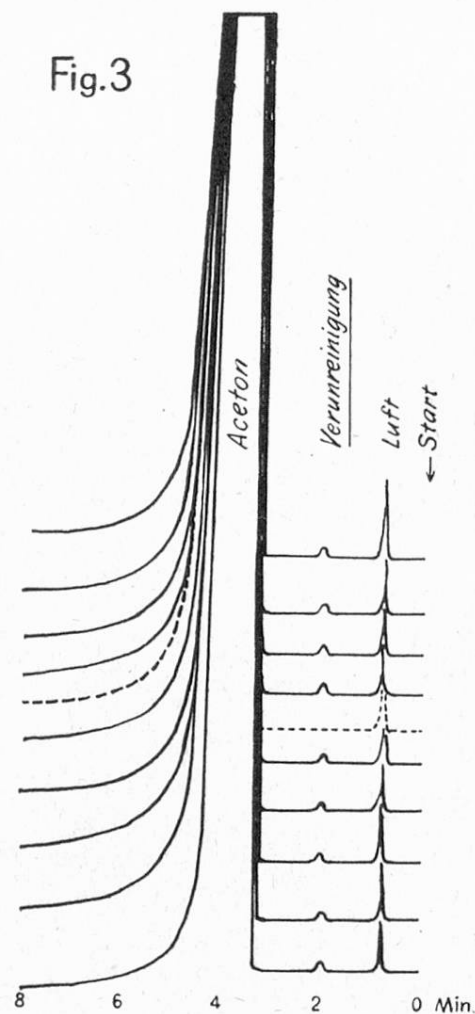
Die Aufnahme mit einer Säule, welche mit einer anderen flüssigen Phase beschickt ist, ergibt das gleiche Resultat.

2. Es muss die Reinheit einer Sendung Aceton, welches zu Denaturierungszwecken bestimmt ist, geprüft werden. In diesem Falle brauchen die even-

tuell vorhandenen Verunreinigungen nicht identifiziert zu werden, denn schon ihre Anwesenheit ist unerwünscht. Eine solche Analyse ist in Figur 3 dargestellt.



Stationäre Phase:	Di-äthyl-hexyl-Sebafensäure-Ester
Temperatur:	52° C
Gas:	Helium
Kurve A:	Testlösung, 5 µl eingespritzt
Kurve B:	Destillat, 5 µl eingespritzt
Kurve C:	5 ml Dampfphase aus Destillat, mit Gasprober eingelassen, Empfindlichkeit auf 1/4 reduziert. Alle Flächen müssen mit dem Faktor 4 multipliziert werden.
Kurve D:	5 ml Dampfphase aus Lack, mit Gasprober eingelassen, höchste Empfindlichkeit



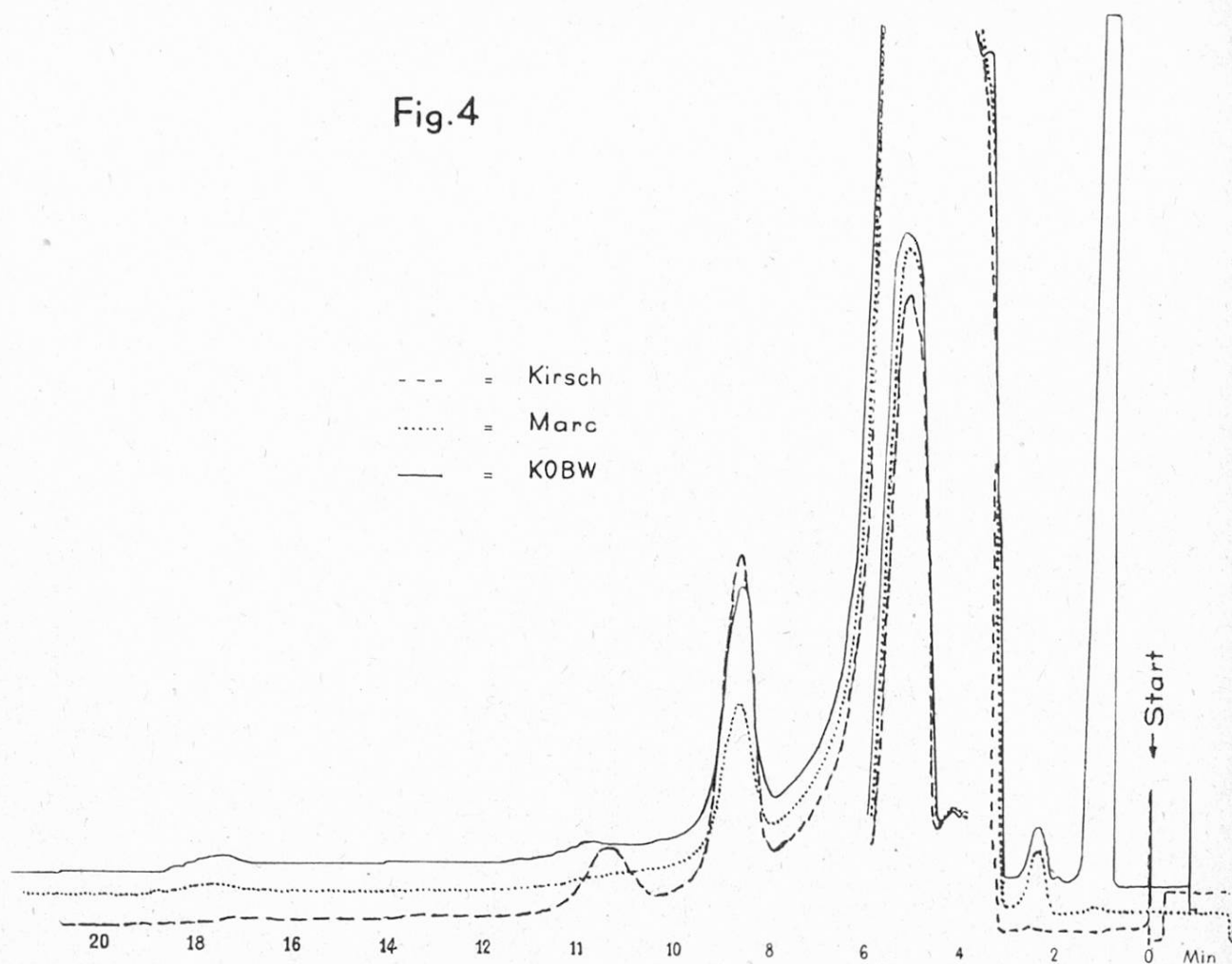
Stationäre Phase:	Di-äthyl-hexyl-Sebafensäure-Ester
Temperatur:	74° C
Gas:	He
Volle Kurven:	zu untersuchende Muster (10 µl)
Gestrichelte Kurve:	Vergleichsmuster guter Qualität (10 µl)

Das Ergebnis ist eindeutig. Alle untersuchten Muster weisen nach 2 Minuten eine Substanz auf, welche im Vergleichsmuster nicht vorhanden ist. Tatsächlich ergibt auch die Degustation einen starken Missgeruch. Hier zeigt sich die Ueberlegenheit der Gaschromatographie für Serienanalysen: ausserordentlicher Zeitgewinn bei sehr hoher Empfindlichkeit.

3. Es wird hier versucht, Branntweine auf Grund ihrer Chromatogramme zu unterscheiden. Zur Analyse gelangen ein Marc, ein Kirsch und ein Kernobstbranntwein.



Fig.4

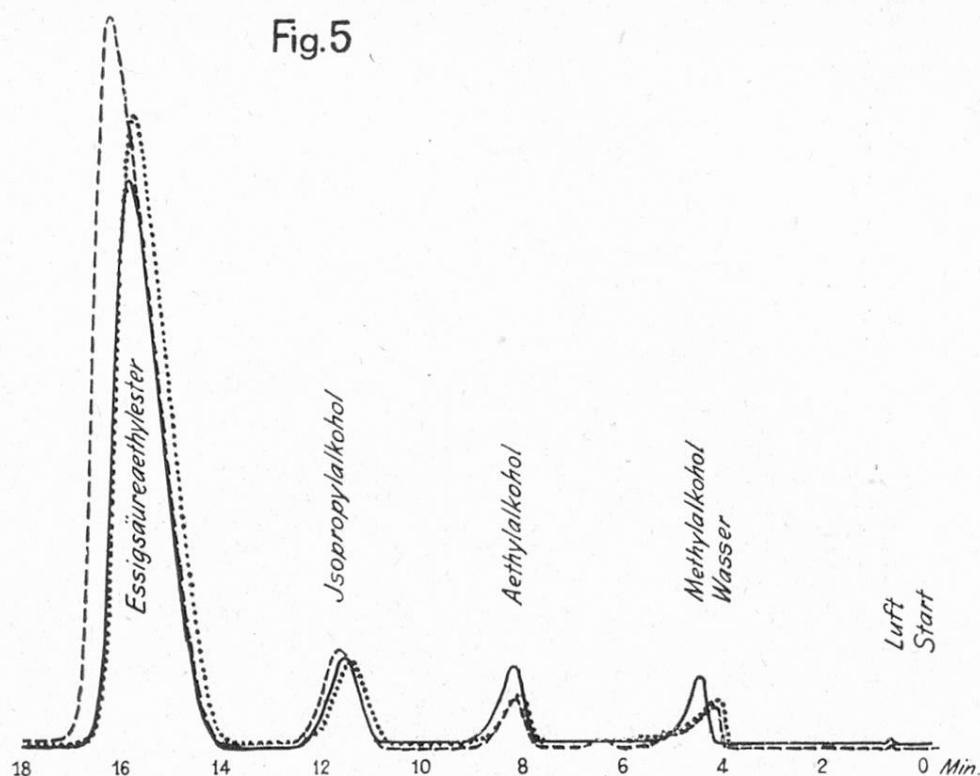


Stationäre Phase: Di-äthyl-hexyl-Sebacinsäure-Ester  
 Temperatur: 69° C  
 Gas: Helium  
 Probenmenge: 25 ml mit Dampfphase gesättigtem He

Es zeigt sich, dass innert kurzer Zeit ein sehr guter Ueberblick über die Zusammensetzung eines Branntweins erhalten wird. Um aber zu einem eindeutigen Schluss zu gelangen, inwiefern ein solches Chromatogramm arttypisch sein kann, wird es nötig sein, die Analyse an sehr vielen Branntweinen zu wiederholen. Die Versuche berechtigen zur Hoffnung, durch die Möglichkeit der Gaschromatographie Spuren nachzuweisen und Branntweinverschnitte auf eindeutigere Weise festzulegen als bis anhin.

4. Wie schon gesagt, wurden in unserem Laboratorium bis jetzt noch keine eingehenden quantitativen Versuche vorgenommen. Hingegen ist es interessant, in einigen Fällen die Zusammensetzung eines Gemisches halbquantitativ zu ermitteln. Anhand von Figur 5 soll ein Beispiel illustriert werden.

Fig.5



Gestrichelte Kurve: zu untersuchende Lösung  
 Gezogene Kurve: 1. Annäherungsversuch mit künstlicher Mischung  
 Punktierte Kurve: künstliche Mischung

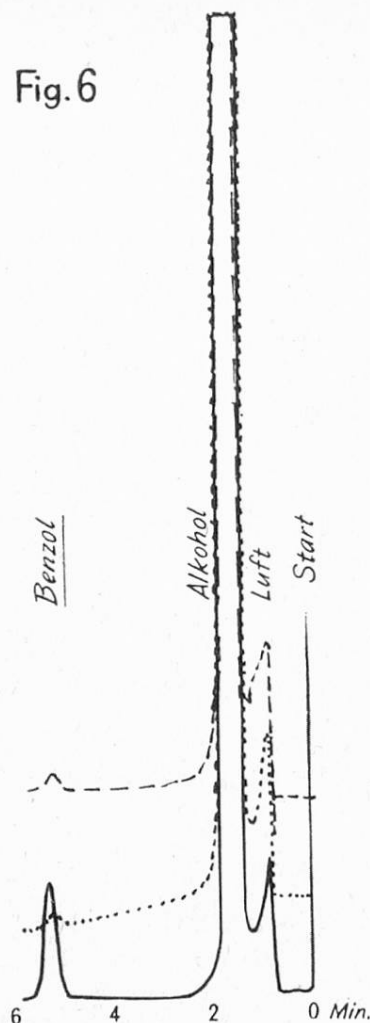
Die zu untersuchende Lösung wurde chromatographiert. Danach wurden die Kurven ausgeschnitten und jeder Berg gewogen. Die Summe aller Gewichte wurde gleich 100 % gesetzt und jede einzelne Substanz in % berechnet. Auf Grund dieser Zahlen wurde eine künstliche Mischung hergestellt und aufgenommen. Es stellte sich heraus, dass der erste Berg nicht dem Methanol, sondern dem Wasser zuzuschreiben ist und dass die Mengenverhältnisse nicht ganz stimmen. Die Mischung wurde entsprechend korrigiert und neu aufgenommen: punktierte Kurve. Die Übereinstimmung ist nun gut, und folgende Zusammensetzung kann angegeben werden:

Essigester	82 %
Isopropylalkohol	10 %
Wasser	4 %
Äthylalkohol	4 %

Diese Methode ist anwendbar, wenn die Anforderungen an Genauigkeit nicht zu hoch sind. Für höhere Ansprüche müssen andere Auswertungsmethoden verwendet werden, welche in der Literatur angegeben sind (*Keulemans, Phillips, Chovin*).

- Die Leistungsfähigkeit der Gaschromatographie im Spurennachweis soll anhand einer Benzolbestimmung in Äthylalkohol gezeigt werden.

Fig. 6



Volle Kurve: 1 % Benzol in absolutem Alkohol  
Andere Kurven: 1 ‰ Benzol in absolutem Alkohol

Es geht daraus hervor, dass 1 ‰ Benzol eindeutig nachgewiesen werden kann. Die Nachweisgrenze ist noch nicht erreicht, denn zu ihrer Steigerung stehen verschiedene Mittel zur Verfügung, wie Anwendung grösserer Proben, längere Kolonnen zwecks besserer Trennung usw. Wenn die Verunreinigung eine kürzere Rückhaltezeit als das Lösungsmittel hat, können sogar Gehalte bis zu 10 ppm noch sicher festgehalten werden.

### Zusammenfassung

Nach einer kurzen Erläuterung der Gaschromatographie wird anhand einiger Beispiele deren Anwendungsmöglichkeiten und Leistungsfähigkeit illustriert. Dieses Verfahren gestattet, mit äusserst kleinen Proben von Lösungsmitteln oder flüchtigen Substanzen sowohl qualitative als auch quantitative Analysen in sehr kurzer Zeit und mit einer bis jetzt unerreichten Sicherheit auszuführen.

### Literatur

- P. Chovin, Bull. Soc. chim. France, 83, 1957.  
C. Phillips, Gas Chromatography, Butterworth, London, 1956.  
A. I. M. Keulemans, Gas Chromatography, Reinhold, New York, 1957.



## Die Qualität einiger tierischer Eiweissfuttermittel, gemessen am wachsenden Tier

### 1. Allgemeines über die Bestimmung der Eiweissqualität

Beim wachsenden Tier kommt die Qualität der stickstoffhaltigen Nahrungsfraktion, insbesondere der in dieser Fraktion enthaltenen Proteine in den folgenden zwei messbaren Grössen zum Ausdruck:

1. in der Befähigung, den Eiweissverlust, den der Organismus als Folge seiner Lebensprozesse ständig erleidet, immer wieder zu ersetzen;
2. in der Befähigung, eine zusätzliche Bildung von Körpereiwiss sicherzustellen.

Beide Befähigungen summieren sich zur Gesamtwirkung der stickstoffhaltigen Nahrungsfraktion oder, wie man sich einfacher ausdrückt, zur *Eiweisswirkung*. Diese kann mit den in Abbildung 1 dargestellten Grössen umschrieben werden.

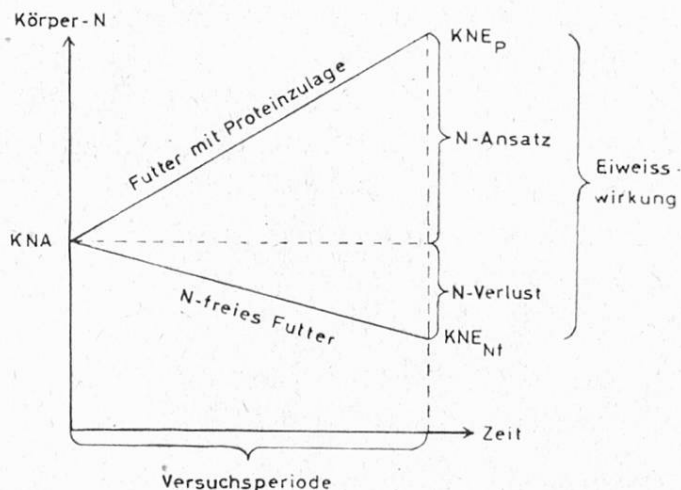


Abbildung 1

Schema der Eiweisswirkung beim wachsenden Tier

KNA = Körper-N am Anfang des Versuches

KNE<sub>P</sub> = Körper-N am Ende des Versuches mit Proteinzulage

KNE<sub>Nf</sub> = Körper-N am Ende des Versuches mit N-freiem Futter

Nach diesem Schema wird als Mass der Eiweisswirkung die *Veränderung des Bestandes an Körperstickstoff* gewählt, was wie folgt zu verstehen ist:

Zunächst werde das Tier N-frei bzw. eiweissfrei ernährt. Sein Bestand an Körpereiwiss wird dann einen bestimmten Verlust erleiden, dem eine bestimmte N-Ausscheidung in Kot und Harn entspricht. Der bei N-freier Fütterung durch

Darm und Niere zur Ausscheidung gelangende Stickstoff heisst Darmverlust-N (DVN) bzw. endogener Harn-N (EHN). Die Summe DVN + EHN ist gleich dem gesamten Verlust an Körper-N.

Anschliessend an die stickstofffreie Fütterung werde dem Tier soviel Eiweiss zugeführt, dass es nicht nur seinen Eiweissverlust kompensieren, sondern darüber hinaus seinen Bestand an Körpereiwiss vermehren kann. Die in der Veränderung des Bestandes an Körperstickstoff sich widerspiegelnde Eiweisswirkung ist dann gleich der Summe aus Körper-N-Verlust bei eiweissfreier Fütterung und dem Eiweissansatz bei Eiweisszufuhr.

Nach der hier beschriebenen Anordnung werden Stickstoffverlust bei eiweissfreiem Futter und Stickstoffansatz bei Eiweisszufuhr an ein und derselben Versuchseinheit *nacheinander* ermittelt, was bedingt, dass man die zugehörigen Stickstoffbilanzen am *lebenden* Tier bestimmt. Bei sehr homogenem Tiermaterial kann man aber auch so vorgehen, dass man Stickstoffverlust und Stickstoffansatz *gleichzeitig*, jedoch mit verschiedenen Tieren misst. In diesem Fall können die zugehörigen Stickstoffbilanzen ebenfalls am lebenden Tier bestimmt werden. Es können Stickstoffverlust und Stickstoffansatz aber auch in der Weise festgestellt werden, dass man die Versuchstiere tötet und analysiert.

Die Ermittlung der Eiweisswirkung auf Grund der Körperanalyse, die vor allem von *Miller* und *Bender* <sup>1)</sup> ausgebildet wurde, ist einfacher durchführbar und weniger zeitraubend als die Ermittlung der Eiweisswirkung auf Grund von Stickstoffbilanzversuchen am lebenden Tier, weshalb wir sie in unserem eigenen Versuch bevorzugten.

Die gemäss dem Schema in Abbildung 1 sich ergebenden Grössen führen letztendlich zur Berechnung des *Stickstoffnettowertes* (NNW) der stickstoffhaltigen Nahrungsfraction:

$$\text{NNW} = \frac{\text{N-Ansatz} + \text{DVN} + \text{EHN}}{\text{Futter-N}} \cdot 100 = \frac{\text{KNEP} - \text{KNE}_{\text{Nf}}}{\text{Futter-N}} \cdot 100$$

Mit dem Begriff Stickstoffnettowert wird die Qualität des Nahrungseiweisses als Eiweisswirkung in Prozent der *Gesamtstickstoffaufnahme* zum Ausdruck gebracht. Er wird einerseits durch die Verdaulichkeit des Nahrungseiweisses und anderseits durch die intermediäre Ausnützbarkeit dessen verdauten und resorbierten Anteils bestimmt. Die Verdaulichkeit eines Nährstoffs ergibt sich allgemein aus der Differenz zwischen verzehrter und im Kot ausgeschiedener Nährstoffmenge (Angabe der Differenz in Prozent der verzehrten Nährstoffmenge). Man spricht von der «*Wahren Verdaulichkeit*» (WV) eines Nährstoffes, wenn von der Nährstoffmenge im Kot der Teil abgezogen wird, der aus dem endogenen Stoffwechsel stammt. Für das Eiweiss bzw. für den in ihm enthaltenen Stickstoff gilt dann:

$$\text{WV} = \frac{\text{Futter-N} - (\text{Kot-N} - \text{DVN})}{\text{Futter-N}} \cdot 100$$

Die intermediäre Ausnützbarkeit des verdauten und resorbierten Nahrungseiweisses wird *Biologische Wertigkeit* (BW) genannt; sie berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$BW = \frac{N\text{-Ansatz} + DVN + EHN}{\text{Futter-N} - (\text{Kot-N} - DVN)} \cdot 100 = \frac{KNE_P - KNE_N}{\text{Futter-N} - (\text{Kot-N} - DVN)} \cdot 100$$

## 2. Eigene Versuche

An wachsenden Ratten war im Vergleich mit je einem *Dorschmehl* und einem *Fleischmehl* die Qualität *drei verschiedener Walmehlsorten* zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde, wie bereits erwähnt, die Methode der Körperanalyse verwendet.

### A. Anlage und Durchführung des Versuches

Für den vergleichenden Versuch standen 60 junge Albinoratten aus der seit vielen Jahren am Institut für Haustierernährung ingezüchteten Kolonie zur Verfügung. Die Tiere waren alle weiblichen Geschlechts. Sie wurden im Alter von 21 Tagen entwöhnt und kurz darauf in Einzelkäfige auf 7 Gruppen verteilt. Die Aufteilung erfolgte in der Weise, dass zwischen den Gruppen bezüglich Alter, Gewicht und Verwandtschaft der Tiere weitgehende Ausgeglichenheit herrschte. Die Bezeichnung der einzelnen Gruppen, ihre Tierzahl und ihre Fütterung sind nachfolgend angegeben:

Gruppe K	8 Tiere, annähernd stickstoffreies Futter *)
Gruppe F	8 Tiere, Futter mit Fleischmehl
Gruppe D	8 Tiere, Futter mit Dorschmehl
Gruppe W I	8 Tiere, Futter mit Walmehl I
Gruppe W II	8 Tiere, Futter mit Walmehl II
Gruppe W III	8 Tiere, Futter mit Walmehl III
Gruppe O	12 Tiere, zu Beginn des Versuches im Alter von 25 bis 29 Tagen getötet und auf Trockensubstanz und Stickstoff analysiert

Bezüglich der geprüften tierischen Eiweissträger seien folgende Anmerkungen gemacht:

<i>Fleischmehl</i>	59,5 % Rohprotein	} Beide Proben wurden uns in verdankenswerter Weise von der Schweiz. Geflügelzuchtschule, Zollikofen-Bern, zur Verfügung gestellt.
<i>Dorschmehl</i>	57,5 % Rohprotein	
<i>Walmehl I</i>	61,8 % Rohprotein	Nach dem «Wet Rendering»-Verfahren aus Fleisch und Knochen hergestellt. Bei diesem Verfahren wird das Material 3 bis 5 Stunden bei etwa 3 atü gekocht. Alsdann wird es während rund 3 Minuten bei 190 bis 200° C getrocknet.

\*) Das Kontrollfutter war nicht völlig frei von stickstoffhaltiger Substanz, was bei der Berechnung der Eiweisswirkung berücksichtigt wurde.



Walmehl II 71,9 % Rohprotein

Nach dem gleichen Verfahren wie Walmehl I vorwiegend aus Fleisch hergestellt.

Walmehl III 83,8 % Rohprotein

Aus einem Abfallprodukt der Fleischextraktfabrikation, d.h. aus reinem Fleisch hergestellt. Zwecks Koagulation des Eiweisses wurde das Material auf 90 bis 95° C erhitzt, abgepresst und hierauf wie die Walmehle I und II bei 190 bis 200° C rasch getrocknet.

Die 3 Walmehlproben erhielten wir aus Norwegen zugestellt. Es handelte sich um Erzeugnisse, die künftig unter der Markenbezeichnung «Nirigo» in den Handel kommen sollen.\*

Von allen 5 Eiweissträgern wurde dem Futter der Ratten so viel beigemischt, dass das in ihnen enthaltene Rohprotein rund 10 % der Gesamtration oder rund 90 % des verfütterten Gesamtrohproteins ausmachte.

Die Zusammensetzung der für die verschiedenen Gruppen verwendeten Futtermischungen gestaltete sich wie folgt:

*Tabelle 1*  
*Zusammensetzung der Futtermischungen*

Gruppe	K	F	D	W I	W II	W III
	%	%	%	%	%	%
Fleischmehl	—	16,8	—	—	—	—
Dorschmehl	—	—	17,4	—	—	—
Walmehl I	—	—	—	16,2	—	—
Walmehl II	—	—	—	—	13,9	—
Walmehl III	—	—	—	—	—	11,9
Maisstärke	63,0	46,2	45,5	46,8	49,1	51,1
Zucker			15,0	} alle 6 Mischungen		
Speiseöl			15,0			
Zellulose			2,0			
Mineralstoffmischung			4,0			
Vitaminzusatz *)			1,0			
Rohproteingehalt	1,17	11,07	11,10	10,65	10,88	11,05

\*) Der Zusatz enthielt die Vitamine A, D, E, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>6</sub>, B<sub>12</sub>, Pantothensäure und Nicotinsäure.

Für jedes Tier dauerte der Versuch 10 Tage. Er wurde in der Weise durchgeführt, dass die einzelnen Tiere erst mit dem Tage, an welchem sie das Gewicht von 55 g erreicht oder überschritten hatten, in die Prüfung genommen wurden.

Dadurch war es möglich, die mit gewissen Fehlern behaftete Korrektur für nicht vermeidbare Unterschiede im Anfangsgewicht der Tiere möglichst klein zu halten.

Die Tiere erhielten das Futter zur freien Aufnahme, wobei die Bestimmung des verzehrten Futters am Ende des dritten und zehnten Tages erfolgte.

Zwecks Ermittlung der Eiweissverdaulichkeit bestimmten wir die Stickstoffausscheidung im Kot, den wir vom vierten bis zum zehnten Tag sammelten.

Nach 10 Tagen wurden die Tiere mit Aether getötet und in einem «Turmix» unter Zusatz der etwa anderthalbfachen Menge Wasser zu einem feinen Brei zerkleinert. Alsdann erfolgt die Gewichtsbestimmung des Gesamtbreis, worauf drei bis vier aliquote Teile zu je 10 bis 15 g für die Bestimmung des darin enthaltenen Stickstoffes abgewogen wurden.

### *B. Die Ergebnisse*

Zwecks Charakterisierung der geprüften Eiweissträger werden nachfolgend die erhaltenen Durchschnittswerte der drei in Abschnitt 1 diskutierten Grössen (Stickstoffnettowert, «Wahre» Verdaulichkeit und Biologische Wertigkeit) angegeben.

*Tabelle 2*

*Durchschnittswerte für den Stickstoffnettowert, die Wahre Verdaulichkeit und die Biologische Wertigkeit der geprüften Eiweissträger*

	Stickstoff- nettowert	Wahre Verdaulichkeit	Biologische Wertigkeit
	%	%	%
Fleischmehl	27,8	79,4	36,5
Walmehl I	37,9	82,1	46,3
Walmehl II	39,7	78,9	50,5
Dorschmehl	55,2	93,1	59,2
Walmehl III	72,4	98,1	74,0

Die Zuverlässigkeit dieser Angaben geht aus der folgenden Abbildung hervor: In ihr sind die in Tabelle 2 enthaltenen Durchschnittswerte mit den dazugehörigen 5 %igen Vertrauensbereichen eingezeichnet.

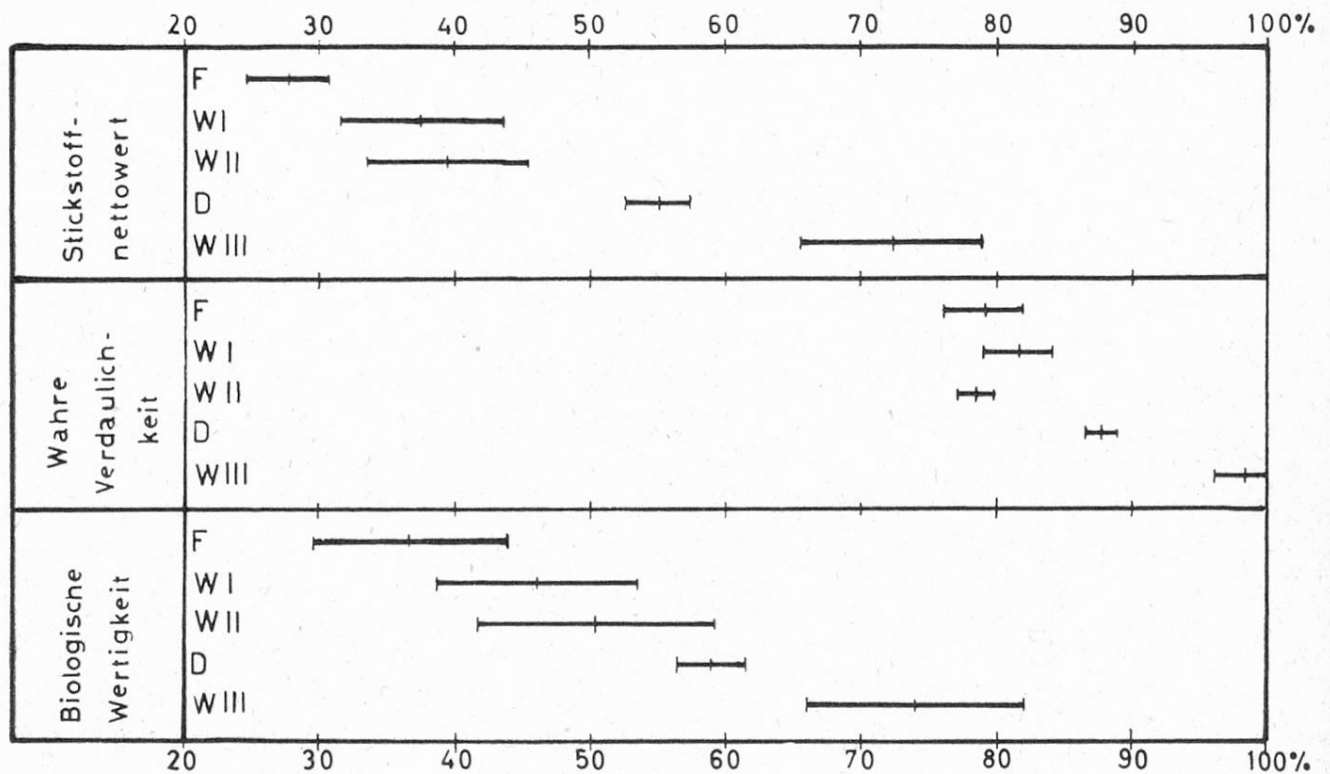


Abbildung 2

Darstellung der Durchschnittswerte mit den zugehörigen Vertrauensbereichen ( $p=0,05$ )

F = Fleischmehl D = Dorschmehl W = Walmehl

Die Balken, in denen die Durchschnittswerte eingezeichnet sind, geben den Bereich an, innerhalb dessen der «wahre Mittelwert» mit 95 % Wahrscheinlichkeit liegt. Wenn sich die Vertrauensbereiche zweier Durchschnittswerte nicht überschneiden, darf angenommen werden, dass diese Durchschnittswerte mit 95 % Sicherheit wesentlich voneinander abweichen; überschneiden sich dagegen die Vertrauensbereiche zweier Durchschnittswerte, kann deren Unterschied ebenso gut zufälliger wie wesentlicher Natur sein.

Wie aus Bild 2 ersichtlich ist, liegt der Stickstoffnettowert, d.h. die auf die Gesamtaufnahme sich beziehende Ausnützbarkeit des Eiweisses beim Fleischmehl signifikant niedriger als bei allen übrigen untersuchten Eiweißträgern. Die Stickstoffnettowerte der Walmehle I und II sind unter sich nicht wesentlich verschieden, sie sind aber signifikant besser als beim Fleischmehl und signifikant schlechter als beim Dorschmehl und Walmehl III. Hervorzuheben ist das Ergebnis für Walmehl III, dessen Stickstoffnettowert denjenigen aller andern Proben eindeutig übertrifft.

Bezüglich ihrer wahren Verdaulichkeit sind Fleischmehl, Walmehl I und Walmehl II gleich; Dorschmehl erweist sich als wesentlich besser verdaulich, liegt aber immer noch signifikant hinter Walmehl III zurück, dessen Eiweiß zu annähernd 100 % verdaut wurde.



Die Durchschnittswerte für die Biologische Wertigkeit zeigen eine ähnliche Verteilung wie diejenigen für den Stickstoffnettowert, wenn sie im Vergleich zu diesen auch etwas näher beisammen liegen. Im Gegensatz zum Stickstoffnettowert sind aber die Unterschiede der Biologischen Wertigkeit zwischen dem Fleischmehl einerseits und den Walmehlen I und II anderseits, sowie zwischen Walmehl II und Dorschmehl statistisch nicht gesichert.

### *C. Besprechung der Ergebnisse*

Von den die Qualität des Futtereiweisses charakterisierenden Grössen kommt dem Stickstoffnettowert praktisch die wichtigste Bedeutung zu, da er mit einer einzigen Zahl die Ausnützbarkeit des gesamten Futtereiweisses angibt. Die Aufteilung dieser Ausnützbarkeit in Verdaulichkeit und Biologische Wertigkeit ist immerhin insofern sehr aufschlussreich, als sie zu zeigen vermag, inwiefern Differenzen im Stickstoffnettowert durch eine unterschiedliche Verdauung oder durch eine unterschiedliche intermediäre Ausnützung des Eiweisses bedingt wurden. Im übrigen bestätigen die in Tabelle 2 enthaltenen Angaben, dass die Eiweissqualität durch die Bestimmung der Verdaulichkeit allein nur ungenügend charakterisiert wird und dass somit zwei Proteine mit der gleichen Verdaulichkeit nicht gleichwertig zu sein brauchen, selbst wenn sie Futtermitteln der gleichen Kategorie (z.B. tierischer Herkunft) angehören.

Im allgemeinen wird angenommen, dass tierische Eiweisse hochwertig und den Proteinen pflanzlicher Herkunft überlegen seien. Es mag daher etwas erstaunen, dass bei drei der fünf hier geprüften Futtermittel das Eiweiss zu weniger als 40 % ausgenützt wurde. Doch haben auch andere Autoren stark variierende und zum Teil niedrige Ausnutzungswerte für verschiedene tierische Eiweisse festgestellt (*Miller und Bender*<sup>1)</sup> und *Bender*<sup>2)</sup>). Angesichts dieser Variabilität scheint es ratsam zu sein, die zu sehr verallgemeinernde These: «tierisches Eiweiss gut — pflanzliches Eiweiss weniger gut» nicht ohne Vorbehalt hinzunehmen.

Hinsichtlich der in Tabelle 2 wiedergegebenen Daten sind die Qualitätsunterschiede zwischen den drei verschiedenen Walmehlen von besonderem Interesse. Als Grund für diese Unterschiede kommen einmal das verschiedene Ausgangsmaterial (Walmehl I wurde aus einem Rohmaterial mit einem beträchtlichen Knochenanteil hergestellt, das Rohmaterial für das Produkt II enthielt nur wenig Knochen, dasjenige für das Produkt III bestand sogar aus reinem Fleisch), dann aber auch das unterschiedliche Herstellungsverfahren in Betracht. Da der Unterschied im Rohmaterial zwischen den Mehlen I und II nicht in einer unterschiedlichen Eiweissausnützbarkeit zum Ausdruck kam, ist man geneigt anzunehmen, dass die gegenüber dem Produkt III stark abfallende Qualität der ersten zwei Mehle vor allem auf die intensive und langdauernde Erhitzung bei der Herstellung zurückzuführen sei.

### *Zusammenfassung*

In einem ersten Abschnitt wird der Begriff Eiweissqualität diskutiert. Es wird dargestellt, in welcher Weise dieser Begriff durch die Grössen Stickstoffnettowert (NNW), Wahre Verdaulichkeit (WV) und Biologische Wertigkeit (BW) erfasst werden kann.

In einem zweiten Abschnitt wird über eigene Versuche mit wachsenden Ratten berichtet, an welchen in Stickstoffbilanzversuchen nach der Methode der Körperanalyse von *Miller* und *Bender* die Qualität des Eiweisses von drei verschiedenen Walmehlen, Walmehl I, II und III, und im Vergleich dazu die Qualität des Eiweisses eines Fleisch- und eines Dorschmehles bestimmt wurde. Diese Bestimmung zeitigte teilweise grosse Unterschiede. Walmehl III und das Dorschmehl wurden gut bis sehr gut, die restlichen Walmehle I und II dagegen nur mässig gut und das Fleischmehl sogar ziemlich schlecht ausgenützt. Der Versuch bestätigt die Ergebnisse anderer Autoren, wonach auch tierische Eiweisstoffe in ihrer Wertigkeit grosse Unterschiede aufweisen können.

Solche Unterschiede werden nicht zuletzt durch die Art der Aufbereitung der Eiweissträger bedingt. So scheint sich die langdauernde Einwirkung hoher Temperaturen auf das Rohmaterial der Walmehle I und II auf die Qualität des Eiweisses sehr nachteilig ausgewirkt zu haben.

### *Literatur*

- <sup>1)</sup> *D. S. Miller* und *A. E. Bender*: The determination of the net utilization of proteins by a shortened method. *Brit. J. Nutr.* **9**, 382 (1955).
- <sup>2)</sup> *A. E. Bender*: Relation between protein efficiency and net protein utilization. *Brit. J. Nutr.* **10**, 135 (1956).

## Ueber die Bereitung von Silage aus frischen Malztrebern

### I. Einleitung

Malztreber (Biertreber) sind bekanntlich ein Abfallprodukt, das in Bierbrauereien und in gewissen Nahrungsmittelfabriken nach dem Abläutern und Nachwaschen der im Maischprozess aus Malzschrot gewonnenen Würze im Läuterbottich zurückbleibt. Sie werden meistens als Nasstreber verwertet und eignen sich besonders als Ergänzungsfutter für Milchkühe. Nach den Artikeln 13 und 20 des Schweizerischen Milchlieferungsregulatives vom 1. Februar 1955 ist die Verabreichung von frischen, nicht in Gärung befindlichen Malztrebern als Beifutter an Milchkühe in Betrieben, in denen Konsum- oder Buttereimilch produziert wird, das ganze Jahr hindurch gestattet.

Frische Malztreber sind, namentlich während der warmen Jahreszeit, leider schlecht haltbar; sie geraten manchmal schon nach einigen Tagen in Gärung. Nach unseren Feststellungen entsteht dabei fast immer Buttersäure, die infolge ihres widerlichen Geruches besonders unangenehm auffällt (siehe Tab. 1).

*Tabelle 1*  
*Einfluss der Aufbewahrungsdauer frischer Malztreber*  
*auf den Gehalt an Gesamtbuttersäure*

(auf Grund der an 16 Malztreberproben aus 7 landwirtschaftlichen Betrieben ermittelten Untersuchungsergebnisse zusammengestellt)

Dauer der Aufbewahrung frischer Malztreber	Gehalt der Malztreber an Gesamtbuttersäure
frisch	0,0 ‰
6 — 8 Tage	bis 0,2 ‰
11 — 13 Tage	bis 0,4 ‰
17 — 20 Tage	bis 0,6 ‰
28 — 50 Tage	bis 0,9 ‰

Es ist daher nicht verwunderlich, dass gelegentlich befürchtet wird, die Verfütterung von Malztrebern, die während zwei Wochen oder sogar länger aufbewahrt wurden, könne den Geruch und Geschmack der Milch der Kühe, die sie verzehren, beeinträchtigen.

Dieses Problem ist, in Anbetracht seiner Bedeutung für die Erhaltung und Förderung des Milchkonsums, auf Anregung des Schweizerischen Bierbrauervereins vor einigen Jahren an der Eidg. Milchwirtschaftlichen Versuchsanstalt



in Liebfeld in zwei Versuchsserien bearbeitet worden. Dabei wurden einerseits im Winter, andererseits im Sommer wiederholt Milchproben in jeweils 9 Versuchs- und 4 Kontrollbetrieben entnommen, mit Decknummern bezeichnet und daraufhin von 5 geübten Experten in getrennten Arbeitsräumen sowohl in kaltem als auch in warmem Zustand auf Geruch und Geschmack geprüft und nach einem bewährten Punktierrschema beurteilt. Die Versuchsleiter *Flückiger* und *Binz* <sup>1)2)</sup> kamen auf Grund der statistischen Auswertung der Beurteilungsergebnisse zum Schluss, dass in diesen Versuchen, bei deren Durchführung die in der Praxis üblichen Verhältnisse berücksichtigt wurden, die Milchqualität durch Beifütterung selbst buttersäurehaltiger Malztreber in Mengen von 3 bis 8 kg je Kuh und Tag nicht ungünstig beeinflusst wurde.

In den letzten Jahren machte sich in manchen landwirtschaftlichen Betrieben vor allem im Sommer und im Herbst immer mehr das Bedürfnis geltend, frische Malztreber nicht nur während einiger Tage, sondern vielmehr während mehrerer Wochen oder Monate aufzubewahren bzw. zu silieren, um dadurch die Verwertung dieses Futters vor allem oder ausschliesslich im Winter zu ermöglichen. Im allgemeinen wurde bisher dabei so vorgegangen, dass die Malztreber mit einem Kochsalzzusatz von 0,2 bis 0,3 % ihres Gewichtes versetzt und in massive oder hölzerne Behälter eingestampft wurden. Die Untersuchung von 17 in dieser Weise hergestellter Malztrebersilagen, die wahllos in landwirtschaftlichen Betrieben entnommen wurden, ergab, dass nach einem von uns aufgestellten Beurteilungsschema (siehe Tab. 2) drei Viertel der analysierten Proben wegen ihres Gehaltes an Buttersäure von unbefriedigender und schlechter Qualität waren (siehe Tab. 3). Aus diesem Befunde mussten wir den Schluss ziehen, dass bei Anwendung dieses Silierungsverfahrens kein zuverlässiger Konservierungserfolg zu erwarten ist.

*Tabelle 2*  
*Schema zur Beurteilung der Qualität von Malztrebersilagen*  
*auf Grund des Gehaltes an Gesamtbuttersäure*

Gesamtbuttersäure		Qualität der Malztrebersilage
in der entnommenen Malztrebersilage	in der Trockensubstanz der Malztrebersilage	
bis 0,03 %	bis 0,1 %	sehr gut
bis 0,15 %	bis 0,5 %	gut
bis 0,45 %	bis 1,6 %	befriedigend
bis 0,80 %	bis 2,8 %	unbefriedigend
mehr als 0,80 %	mehr als 2,8 %	schlecht

*Tabelle 3*  
*Qualität von Malztrebersilagen aus landwirtschaftlichen Betrieben*  
 (Konservierung mit Kochsalzzusatz)

Gehalt der untersuchten Malztrebersilagen an Gesamtbuttersäure	Silagequalität	Silageproben	
		Anzahl	Anteil in %
0,00 %	sehr gut	1	6
0,37 — 0,42 %	befriedigend	3	18
0,52 — 0,75 %	unbefriedigend	4	23
0,85 — 1,29 %	schlecht	9	53
Total		17	100

Nach dieser eindeutigen und enttäuschenden Feststellung bat uns nun der Schweizerische Bierbrauerverein, wir möchten versuchen abzuklären, unter welchen Bedingungen qualitativ einwandfreie Malztrebersilagen bereitet werden können, und ausserdem zu prüfen, ob sich die Einhaltung der dabei erforderlichen Massnahmen für den Landwirt lohnt.

## II. Prüfung einiger Möglichkeiten zur Bereitung qualitativ einwandfreier Malztrebersilagen

Auf Grund der bei der Silierung von Grünfutter gesammelten Erfahrungen sowie einiger weniger Hinweise aus der Fachliteratur schien es uns von Interesse zu sein, die daraufhin geplanten vergleichenden Silierungsversuche so durchzuführen, dass uns die daraus gewonnenen Ergebnisse zunächst auf folgende Fragen eine Antwort zu geben vermöchten:

1. Wie wirkt sich eine Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes der silierten Futtermasse, z.B. durch Beimischen von Trockenschnitzeln (bei der Zuckerfabrikation gewonnenen, getrockneten Diffusionsschnitzeln) zu den nassen Malztrebern, auf den Konservierungserfolg aus?
2. Gelingt es, durch Zugabe eines zuckerhaltigen Produktes, z.B. von Obsttrockentrestern, zu den zu silierenden Malztrebern die Milchsäurebildung anzuregen und dadurch die Entwicklung der Buttersäurebazillen bzw. die Entstehung von Buttersäure zu hemmen oder gar zu unterdrücken?
3. Lässt sich durch den Zusatz einer auf Buttersäurebazillen bakterizid wirkenden Lösung, z.B. einer 1,1-normalen Ameisensäurelösung, zu den zu silierenden Malztrebern, ähnlich wie bei der Silagebereitung aus Grünfutter, das Auftreten einer Buttersäuregärung verhindern?

4. Kann durch sofortige Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration in den zu silierenden Malztrebern auf einen zwischen 3,5 und 4,0 liegenden pH-Wert durch Zusatz von Säurelösung, z.B. von 2-normaler AIV-Lösung (einer nach *Virtanen*, Helsinki, benannten Salzsäure-Schwefelsäure-Lösung, die sich bis heute als zuverlässigster Silierungszusatz zu Grünfütter bewährt hat), die Entwicklung von Buttersäurebazillen unterdrückt und dadurch die Entstehung von Buttersäure in der Silage vermieden werden?

In jedem Versuch, den wir zur Beantwortung dieser Fragen durchführten, wurde die Qualität einer oder mehrerer, mit den erwähnten Zusätzen konservierten Versuchssilagen jeweils mit derjenigen einer gleichzeitig hergestellten Kontrollsilage, die ohne Zusatz oder mit einem Kochsalzzusatz bereitet worden war, verglichen. In den Sommermonaten der Jahre 1954 und 1955 wurden 12 derartige Versuchs- und Kontrollsilagen im Betriebe unserer Anstalt hergestellt; gleichzeitig konnten weitere 21 Malztrebersilagen dank dem Entgegenkommen einiger Landwirte in auswärtigen Betrieben bereitet werden. Das Volumen der verwendeten Silos betrug je nach dem Versuchsort 0,8; 2,5; 4,0; 5,0; 7,0; 10,0 oder 15,0 m<sup>3</sup>. Einige Silagen wurden vergleichsweise auch in Steinguttöpfen bereitet. Der Schweizerische Bierbrauerverein stellte uns zur Durchführung dieser Versuche insgesamt 134 Tonnen frische, helle Malztreber zur Verfügung.

Die Entnahme von mindestens zwei für die Untersuchung bestimmten Durchschnittsproben aus jedem Silo wurde jeweils während des Abfütterns der Malztrebersilagen vorgenommen und erfolgte drei bis neun Monate, nachdem die Treber in die Behälter eingefüllt worden waren. Als Masstab für die Qualitätsbeurteilung diente vor allem der Gehalt der Malztrebersilagen an Gesamtbuttersäure (siehe Tab. 2), in allen Proben wurden aber ausserdem auch der pH-Wert sowie der Gehalt an Trockensubstanz, Ammoniak, Gesamtessigsäure und Gesamtmilchsäure bestimmt.

Die an den verschiedenen Versuchsorten erzielten Ergebnisse über die konservierende Wirkung der einzelnen für die Haltbarmachung der Malztreber verwendeten Zusätze zeigten durchwegs gleichartige Tendenzen. Es mag daher zur Erleichterung der Uebersicht genügen, lediglich die daraus berechneten Mittelwerte, die in Tabelle 4 eingetragen sind, wiederzugeben; aus dieser Tabelle sind auch die Mengen an Silierungszusätzen, die in unseren Versuchen je 100 kg Malztreber zugegeben wurden, zu ersehen.

Verglichen mit den selbst an gut geratenen Grünfüttersilagen jeweils bestimmten Gehaltszahlen fällt bei diesen an Malztrebersilagen ermittelten Werten zunächst besonders auf, dass der Gehalt an *Ammoniak*, trotz des ansehnlichen Rohproteingehaltes ( $= N \cdot 6,25$ ) der frischen Malztreber (im Mittel = 25,04 % Rohprotein in der Trockensubstanz), auch bei buttersäurereichen Silagen recht niedrig ist. Während der Ammoniakstickstoff in guten Grünfüttersilagen etwa 5 bis 10 % und in schlechten Silagen 20 % und mehr des Gesamtstickstoffes ausmacht, beträgt nach unseren Feststellungen der entsprechende Anteil in



Tabelle 4

*Einfluss verschiedener beim Silieren von Malztrebern verwendeter Zusätze  
auf die Qualität der Silagen*

Mittelwerte aus vergleichenden Versuchen, Liebfeld 1954/55

Anzahl Silagen	Zusatz je 100 kg Malztreber bei der Silagebereitung	Mittelwerte der Ergebnisse der Silageuntersuchungen					
		Trocken- sub- stanz *) 0/0	pH	Am- moniak 0/0	Gesamt- essig- säure 0/0	Gesamt- butter- säure 0/0	Gesamt- milch- säure 0/0
9	Ohne Zusatz	27,98	4,36	0,026	0,54	0,82	0,23
5	200 bis 270 g Kochsalz	28,60	4,32	0,029	0,51	0,69	0,28
2	4,2 bis 8,4 kg Trockenschnitzel	28,98	4,33	0,017	0,45	0,70	0,21
4	4 bis 5 kg Birnentrecktrester	28,81	4,48	0,015	0,27	0,53	0,34
2	10 kg Birnentrecktrester	30,52	4,15	0,013	0,18	0,35	0,63
2	10 kg Apfeltrockentrester	30,03	3,90	0,018	0,28	0,07	0,85
3	15 kg Apfeltrockentrester	30,87	3,99	0,007	0,25	0,04	0,96
5	5 Liter 1,1-normale Ameisen- säurelösung	27,05	4,32	0,008	0,07	0,03	0,35
4	5 Liter 2-normale AIV-Lösung	27,36	3,97	0,011	0,17	(0,10)	0,22

\*) Bei offener Saftabflussöffnung im Siloboden.

Malztrebersilagen guter bis schlechter Qualität nur 0,14 bis 3,16 %, im Mittel 1,08 %. Der durchwegs niedrige Ammoniakgehalt der Malztrebersilagen ist wohl darauf zurückzuführen, dass die löslichen und von den Mikroorganismen bis zur Stufe des Ammoniaks leicht zersetzbaren N-haltigen Verbindungen des Malzschrotes während des Maischens gelöst und anschliessend ausgewaschen werden und daher in den Malztrebern praktisch nicht mehr enthalten sind. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Grünfuttersilagen gibt uns somit der nur in engen Grenzen variierende Ammoniakgehalt der Malztrebersilagen bzw. der Anteil des Ammoniakstickstoffes am Gesamtstickstoff keinen augenfälligen und zuverlässigen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Silagequalität.

Nach unsern Analysenergebnissen wurde die Qualität der Malztrebersilagen auch nur in wenigen Fällen allein wegen eines hohen Gehaltes an *Essigsäure* beeinträchtigt. Während der Gehalt von Grünfuttersilagen unbefriedigender Qualität auf 1 % und wesentlich darüber ansteigen und den Verzehr dieser Futterkonserven durch die Tiere herabsetzen kann, stellten wir in einigen wenigen missratenen Malztrebersilagen Gehalte an Gesamteessigsäure fest, die höchstens 0,8 % erreichten. Wenn auch ein derartiger Essigsäuregehalt als etwas hoch bezeichnet werden muss, gibt er doch nach unseren Erfahrungen noch zu keiner einschneidenden Deklassierung der Silagequalität Anlass.

Da Malztreber nur geringe Mengen an löslichen Kohlehydraten enthalten, ist die in unseren Versuchen und in den vorangegangenen Erhebungen gemachte

Feststellung, wonach der Gehalt an *Milchsäure* der aus diesem Futter hergestellten Silagen recht niedrig ist, nicht überraschend. Wie zu erwarten war, konnte der Milchsäuregehalt unserer Malztrebersilagen durch Verwendung zuckerhaltiger Obsttrockentrester als Silierungszusatz erhöht werden.

Der Gehalt an *Gesamtbuttersäure* erwies sich bei unseren Erhebungen und in unseren Versuchen, ähnlich wie bei Grünfuttersilagen, als der auffallendste und zuverlässigste Indikator für die Qualitätsbeurteilung der entnommenen Malztrebersilagen. Dies veranlasste uns, das bereits weiter oben erwähnte Beurteilungsschema auf Grund des Buttersäuregehaltes dieser Silagen (Tab. 2) aufzustellen, bei dessen Anwendung eine gute Uebereinstimmung mit den Befunden der Sinnenprüfung erzielt wird.

Nach unsern oben angeführten Feststellungen (Tab. 3) war es nicht verwunderlich, dass die in unseren Versuchen hergestellten Kontrollsilagen, die aus Malztrebern *ohne Zusatz* oder mit einem *Kochsalzzusatz* von 0,20 bis 0,27 % ihres Gewichtes bereitet wurden, infolge ihres hohen Gehaltes an Gesamtbuttersäure als qualitativ schlecht oder unbefriedigend beurteilt werden mussten. Auch mit einem Zusatz von 4,2 oder 8,4 kg *Trockenschnitzeln* je 100 kg Malztreber, mit dem der Trockensubstanzgehalt der silierten Futtermasse bereits beim Einfüllen in den Silo von durchschnittlich 23,7 % (Malztreber allein) auf 26,3 bzw. 28,5 % erhöht wurde, vermochten wir keine Qualitätsverbesserung der gewonnenen Silagen zu erzielen. Das gründliche Mischen der voluminösen Trockenschnitzel mit den Malztrebern erwies sich bereits bei der von uns verwendeten Zusatzmenge von 8,4 kg je 100 kg Treber als umständlich und zeitraubend; es erübrigte sich daher, den Malztrebern noch grössere Mengen an Trockenschnitzeln beizumischen, da ein derartiges Vorgehen für praktische Verhältnisse sowohl aus wirtschaftlichen als auch aus arbeitstechnischen Gründen nicht mehr in Frage gekommen wäre.

Es war zu erwarten und wurde durch die Ergebnisse unserer Versuche bestätigt, dass bei Verwendung von *Obsttrockentrestern* als Zusatz zu Malztrebern ein besserer Konservierungserfolg erzielt werden kann als bei einer Zugabe von Trockenschnitzeln. Die in unseren Versuchen mit diesem Vorgehen erzielte Verbesserung der Silagequalität war namentlich dem in den Trockentrestern enthaltenen Zucker (zur Hauptsache Fructose) und den dadurch für die Milchsäurebakterien geschaffenen günstigen Entwicklungsbedingungen zuzuschreiben; dies kann daraus geschlossen werden, dass mit zunehmender Zuckermenge, die den Malztrebern mit den Trockentrestern zugesetzt wurde, der Milchsäuregehalt der gewonnenen Silagen anstieg. In Silagen, denen kein Zusatz, bzw. 5 kg Birnentrockentrester = im Mittel 0,7 kg Zucker, bzw. 10 kg Birnentrockentrester = im Mittel 1,5 kg Zucker, bzw. 10 kg Apfeltrockentrester = im Mittel 1,7 kg Zucker, bzw. 15 kg Apfeltrockentrester = im Mittel 2,7 kg Zucker je 100 kg Malztreber zugemischt worden sind, wurden mittlere Milchsäuregehalte von 0,23 % bzw. 0,34 % bzw. 0,63 % bzw. 0,85 % bzw. 0,96 % bestimmt. Der durchschnittliche Buttersäuregehalt dieser Silagen betrug demgegenüber in

der gleichen Reihenfolge 0,82 % bzw. 0,53 % bzw. 0,35 % bzw. 0,07 % bzw. 0,04 % und konnte somit mit zunehmender Trockentrester- bzw. Zuckermenge je 100 kg Treber deutlich gesenkt werden (Tab. 4).

Infolge ihres höheren Zuckergehaltes waren die gemahlenen *Apfeltrockentrester* als Konservierungszusatz besser wirksam als die gemahlenen *Birnentrockentrester*. Von den Apfeltrockentrestern liessen sich im Silo bei entsprechender Sorgfalt bis zu 15 kg, von den voluminöseren Birnentrockentrestern dagegen höchstens 10 kg mit je 100 kg Malztreber zuverlässig mischen. Da diese für praktische Zwecke als Höchstmenge zu betrachtende Zugabe an Birnentrockentrestern nicht ausreichte, um gute oder sehr gute Malztrebersilagen zu gewinnen, kommen unseres Erachtens nur die gemahlenen *Apfeltrockentrester* in Mengen von 10 bis 15 kg je 100 kg Malztreber als wirksamer Sicherungszusatz in Frage. Dabei ist zu beachten, dass die beiden Silagekomponenten gründlich durchmischt, zur Vermeidung der Entstehung von Schimmelnestern im Silo fortlaufend gehörig festgestampft sowie nach beendetem Einfüllen dicht zugedeckt und gut belastet werden.

Aus Tabelle 4 geht weiterhin hervor, dass sich auch die Verwendung von *Säurezusätzen* bei der Bereitung qualitativ einwandfreier Silagen als erfolgreich erwies. Um gute Malztrebersilagen herzustellen, ist es nach unseren Befunden nötig, je 100 kg frischer Malztreber 5 Liter 1,1-normaler Ameisensäurelösung (Lösung von 5 Liter 85 %iger Ameisensäure, z.B. «Amasil» oder «Norsil», in 100 Liter Wasser) oder aber 5 Liter 2-normaler AIV-Lösung (Lösung von 1 Flasche AIV-Säure oder «Silomin» = 40 Liter Schwefelsäure-Salzsäuregemisch in 260 Liter Wasser) in gleichmässiger Verteilung zuzusetzen. Bei der Zugabe dieser Flüssigkeitsmengen wird die Beschaffenheit der Malztreber beim Silieren derart, dass ein Feststampfen im Silo kaum mehr möglich und, wie unsere Versuche zeigten, bei einwandfreiem Saftabfluss auch nicht notwendig ist; die so konservierten Malztreber lagern sich bei richtiger Belastung nach dem Einfüllen in den Silo auch ohne Festtreten dicht genug.

Bereits früher war in *Dänemark* <sup>3)</sup> wie auch in *Norwegen* <sup>4)</sup> festgestellt worden, dass ein Zusatz von AIV-Lösung bei der Silagebereitung aus Malztrebern eine zuverlässige konservierende Wirkung ausübt. Neuerdings konnte *Zimmer* <sup>5)</sup> in Deutschland Malztreber, denen Ameisensäurelösung zugesetzt wurde, einwandfrei silieren.

Der Vollständigkeit halber soll erwähnt werden, dass eine unserer AIV-Silagen eine Fehlgärung erlitt; während 3 dieser Silagen Buttersäuregehalte von 0,00, 0,03 und 0,08 % aufwiesen, enthielt die vierte Silage 0,30 % Buttersäure. Es konnte nicht ermittelt werden, welches die Ursache dieses abweichenden Buttersäuregehaltes war. Der in Tabelle 4 eingesetzte Mittelwert dieser vier Buttersäuregehalte (0,10 %) ist daher eingeklammert worden.

Die eingangs gestellte Frage, ob es gelinge, qualitativ einwandfreie Malztrebersilagen herzustellen, kann auf Grund unserer Versuche bejaht werden; es gelingt dies, wenn beim Einfüllen in die Silos je 100 kg frischer Malztreber



entweder 10 bis 15 kg Apfeltrockentrester (entsprechend 1,7 bis 2,7 kg Gesamtzucker) beigemischt oder aber 5 Liter 1,1-normaler Ameisensäurelösung bzw. 5 Liter 2-normaler AIV-Lösung in gleichmässiger Verteilung zugegeben werden.

### III. Ueber die Zusammensetzung, die Verdaulichkeit der Nährstoffe und den Futterwert von Malztrebern und Malztrebersilagen

Um die weitere Frage abklären zu können, ob sich die Verwendung der erwähnten Silierungszusätze vom wirtschaftlichen Gesichtspunkte aus rechtfertigen lasse, mussten wir uns zunächst über die Zusammensetzung, die Verdaulichkeit der Nährstoffe und den Futterwert von Malztrebern und Malztrebersilagen Rechenschaft zu geben versuchen. Zu diesem Zweck wurden 22 Malztreberproben sowie 33 Malztrebersilageproben auf ihre Zusammensetzung untersucht sowie die Verdaulichkeit der Nährstoffe frischer Malztreber in 2 Stoffwechselversuchen und diejenige von Malztrebersilagen in 3 Stoffwechselversuchen an je 2 Hammeln ermittelt und daraus der Futterwert der Malztreber und Malztrebersilagen nach *Kellner* in Stärkeeinheiten berechnet.

Die durchschnittliche *Zusammensetzung* der von uns untersuchten Malztreber und Malztrebersilagen ist aus Tabelle 5 zu ersehen. Die bei dem für die Analyse notwendigen Trocknen der Silagen im Trockenschrank aufgetretenen Verluste an flüchtigen Säuren und Basen wurden, analog dem für Grünfuttersilagen von uns vorgeschlagenen Vorgehen<sup>6)</sup>, bei der Ermittlung der Trockensubstanz- und Nährstoffgehalte berücksichtigt.

Da die frischen Malztreber durchwegs eine recht ausgeglichene Zusammensetzung hatten, begnügten wir uns damit, nur die Mittelwerte unserer Analyseergebnisse und die Standardabweichungen *s* in der erwähnten Tabelle anzuführen. Ebenso hatten die ohne Zusatz sowie die mit einer Kochsalzbeigabe bzw. mit einem Zusatz von Ameisensäure- oder AIV-Lösung bereiteten Malztrebersilagen eine so ähnliche Zusammensetzung, dass die Mittelwerte der Nährstoffgehalte dieser Silagen eine zuverlässige Orientierung ermöglichen.

Aus dem Vergleich dieser Mittelwerte und der Standardabweichungen *s* geht hervor, dass die Zusammensetzung der Trockensubstanz der erwähnten Silagen von derjenigen der Trockensubstanz frischer Malztreber nicht wesentlich verschieden ist.

Die Zusammensetzung der mit einem Zusatz von Obsttrockentrestern hergestellten Malztrebersilagen wies, je nach der verwendeten Trestermenge, gewisse Schwankungen auf. Mit zunehmendem Trockentresteranteil nahm, wie zu erwarten war, vor allem der Gehalt der Silagetrockensubstanz an Roh- und Reinprotein ab und derjenige an stickstofffreien Extraktstoffen zu. Der Rohfasergehalt der Trebersilagen stieg bei Verwendung von Birnentrockentrestern und in geringerem Masse auch bei Benützung von Apfeltrockentrestern als Silierungszusatz gegenüber demjenigen der übrigen Silagen sowie der frischen Malztreber etwas an.

*Tabelle 5*  
*Mittlere Zusammensetzung von Malztrebern und Malztrebersilagen*  
 Liebefeld 1954/56

Malztreber und Malztrebersilagen	Trocken- substanz in den ent- nommenen Proben*) 0/0	In der Trockensubstanz						
		Rohasche 0/0	Organ. Substanz 0/0	Rohprotein 0/0	Reinprotein 0/0	Rohfett 0/0	Rohfaser 0/0	N-freie Extr.-Stoffe 0/0
1. <i>Frische Malztreber</i> (22 Proben)	22,37	4,73	95,27	25,04	23,86	8,94	19,96	41,33
Standardabweichung s	± 1,22	± 0,29	± 0,29	± 0,92	± 1,33	± 1,13	± 0,81	± 2,27
2. <i>Malztrebersilagen</i> , die ohne Zusatz oder mit einem Koch- salz- bzw. einem Säurezusatz bereitet wurden (24 Proben)	27,73	5,09	94,91	26,05	22,78	8,28	19,92	40,66
Standardabweichung s	± 0,82	± 0,20	± 0,20	± 1,32	± 0,67	± 1,36	± 0,69	± 2,66
3. <i>Malztrebersilagen</i> , bei deren Bereitung je 100 kg Malztre- ber zugesetzt wurden:								
5 kg Birnentrocentrester (4 Proben)	28,81	4,53	95,47	24,15	21,71	8,27	22,10	40,95
10 kg Birnentrocentrester (2 Proben)	30,52	4,20	95,80	22,44	19,19	7,64	22,73	42,99
10 kg Apfeltrockentrester (1 Probe)	30,03	4,03	95,97	20,92	19,34	7,04	20,77	47,24
15 kg Apfeltrockentrester (2 Proben)	30,87	4,14	95,86	18,67	17,67	7,02	21,54	48,63

\*) Die Trockensubstanzgehalte gelten für Malztreber, die bei ihrer Ankunft im landwirtschaftlichen Betrieb, und für Malztrebersilagen, die aus Silos mit Saftabflussöffnung entnommen wurden.

Die in Stoffwechselversuchen (Differenzversuchen) in achttägigen Vorperioden und zehntägigen Versuchsperioden an je 2 Hammeln bestimmten *Verdauungskoeffizienten* der Nährstoffe von Malztrebern und Malztrebersilagen wurden in Tabelle 6 zusammengestellt. Die beiden mit frischen Malztrebern durchgeführten Versuche, die zeitlich mehr als einen Monat auseinanderlagen, ergaben jeweils bei beiden Tieren wie auch von einem Versuch zum andern sehr gut übereinstimmende Verdauungskoeffizienten, so dass es angezeigt erschien, für unsere weiteren Berechnungen von den aus beiden Versuchen sich ergebenden Mittelwerten auszugehen.

In Anbetracht des Umstandes, dass die Verdauungskoeffizienten in Differenzversuchen ermittelt wurden, wiesen auch die an Malztrebersilagen bestimmten Resultate eine befriedigende Uebereinstimmung auf, obgleich es sich dabei um Silagen handelte, die mit verschiedenen Zusätzen (ohne Zusatz, bzw. mit Zusatz von Ameisensäure- oder AIV-Lösung) bereitet worden waren. Für unsere nachfolgenden Untersuchungen haben wir daher auch in diesem Fall die aus allen drei Stoffwechselversuchen berechneten Mittelwerte benützt.

Es soll aber gleichwohl darauf hingewiesen werden, dass bei der durchschnittlichen Verdaulichkeit der Rohfaser und der stickstofffreien Extraktstoffe der ohne Zusatz bereiteten Malztrebersilage, verglichen mit den entsprechenden Mittelwerten der mit Säurezusätzen hergestellten Futterkonserven, die Tendenz zu einer leichten Senkung festzustellen war. Diese Silage war auch am schlechtesten geraten und enthielt 0,71 % Gesamtbuttersäure. In einem von *Dijkstra* <sup>7)</sup> durchgeführten vergleichenden Versuch wurde die Verdaulichkeit aller Nährstoffe, insbesondere aber der Rohfaser und der stickstofffreien Extraktstoffe einer ausserordentlich schlecht geratenen Malztrebersilage, die 1,50 % Buttersäure enthielt, noch viel augenfälliger beeinträchtigt, als dies bei unserem Versuch der Fall war. Die Verdauungskoeffizienten der Rohfaser und der stickstofffreien Extraktstoffe betrugen dort in der schlechten Silage 38,3 % bzw. 44,3 %, während sie in der Vergleichssilage, die von befriedigender Qualität war und 0,24 % Buttersäure enthielt, Werte von 51,0 % bzw. 57,9 % aufwiesen und somit auch unseren Feststellungen entsprachen. Die in der zuletzt genannten Silage ermittelten Verdauungskoeffizienten der übrigen Nährstoffe stimmten ebenfalls mit den in unseren Versuchen gefundenen Mittelwerten sehr gut überein.

Vergleichen wir die aus unseren Versuchsergebnissen berechneten Mittelwerte (Tab. 6) miteinander, so stellen wir fest, dass in den Malztrebersilagen gegenüber den an frischen Malztrebern gemachten Befunden die Verdaulichkeit des Roh- und Reinproteins gar nicht, diejenige der stickstofffreien Extraktstoffe nur wenig und die Verdauungskoeffizienten der Rohfaser und des Rohfettes deutlich beeinträchtigt wurden.

Aus den in Tabelle 5 angegebenen Gehaltszahlen und den in Tabelle 6 eingetragenen Mittelwerten der Verdauungskoeffizienten konnte nun der Gehalt an verdaulichen Nährstoffen und daraus der Futterwert, ausgedrückt in Stärkeeinheiten, der frischen Malztreber und der Malztrebersilagen berechnet werden.



Tabelle 6

## Verdaulichkeit der Nährstoffe von Malztrebern und Malztrebersilagen

(in Stoffwechselversuchen an Hammeln mit Zulage von gemahlenem Trockengras bestimmt \*)

Liebefeld 1955/56

Versuche und Versuchsfutter	Hammel	Verdauungskoeffizienten					
		Organ. Substanz 0/0	Rohprotein 0/0	Reinprotein 0/0	Rohfett 0/0	Rohfaser 0/0	N-freie Extr.-Stoffe 0/0
1. <i>Frische Malztreber</i>							
1. Versuch	R	68,42	83,91	83,60	92,61	56,64	59,62
	V	68,14	81,83	81,57	90,82	59,78	59,12
Mittel		68,28	82,87	82,59	91,72	58,21	59,35
2. Versuch	R	68,33	81,90	81,53	90,45	59,69	61,03
	V	66,33	76,58	76,83	87,68	58,92	60,36
Mittel		67,33	79,29	79,18	89,07	59,31	60,71
Mittelwerte aus beiden Versuchen		<b>67,81</b>	<b>81,06</b>	<b>80,88</b>	<b>90,39</b>	<b>58,76</b>	<b>60,10</b>
Standardabweichung s		± 0,99	± 3,14	± 2,87	± 2,04	± 1,46	± 0,84
2. <i>Malztrebersilagen</i>							
1. Versuch	L	64,45	82,22	80,84	86,58	51,43	56,81
(Treber ohne Zusatz konserviert)	F	59,58	79,67	79,22	80,16	44,24	51,96
Mittel		62,02	80,95	80,03	83,37	47,84	54,39
2. Versuch	L	66,09	82,88	82,91	87,80	53,37	58,89
(Treber mit Ameisensäurelösung konserviert)	F	64,62	81,88	82,34	86,35	51,89	57,14
Mittel		65,36	82,38	82,63	87,08	52,63	58,04
3. Versuch	L	69,67	83,45	82,87	88,55	60,20	63,48
(Treber mit AIV-Lösung konserviert)	F	60,87	77,64	77,00	79,82	43,92	56,43
Mittel		65,27	80,55	79,94	84,19	52,06	59,95
Mittelwerte aus allen drei Versuchen		<b>64,21</b>	<b>81,29</b>	<b>80,86</b>	<b>84,88</b>	<b>50,84</b>	<b>57,47</b>
Standardabweichung s		± 3,64	± 2,21	± 2,37	± 3,87	± 6,14	± 3,74

\*) Die Trockensubstanz der Tagesrationen bestand zu rund  $\frac{2}{3}$  aus Malztrebern bzw. Malztrebersilage und zu rund  $\frac{1}{3}$  aus Trockengras, dessen Nährstoffverdaulichkeit in einem früheren Versuch bestimmt worden war.

Tabelle 7

Mittlerer Gehalt an verdaulichem Roh- und Reinprotein sowie durchschnittlicher Futterwert in Strkeeinheiten von Malztrebern und Malztrebersilagen

Liebefeld 1954/56

Malztreber und Malztrebersilagen	Trocken- substanz in den ent- nommenen Proben %	In der Trockensubstanz		
		verdaul. Rohprotein %	verdaul. Reinprotein %	Stärke- einheiten *) %
1. <i>Frische Malztreber</i> (22 Proben) Standardabweichung s	22,37 ± 1,22	20,30 ± 0,75	19,30 ± 1,08	65,70 ± 1,35
2. <i>Malztrebersilagen</i> , die ohne Zu- satz oder mit einem Kochsalz- bzw. einem Säurezusatz bereitet wurden (24 Proben) Standardabweichung s	27,73 ± 0,82	21,17 ± 1,07	18,42 ± 0,54	58,37 ± 0,67
3. <i>Malztrebersilagen</i> , bei deren Bereitung je 100 kg Malztreber zugesetzt wurden:				
5 kg Birnentrockentrester (4 Proben)	28,81	18,95	16,88	54,03
10 kg Birnentrockentrester (2 Proben)	30,52	16,95	14,31	49,52
10 kg Apfeltrockentrester (1 Probe)	30,03	15,55	14,21	58,15
15 kg Apfeltrockentrester (2 Proben)	30,87	13,46	12,55	57,84

\*) Bei der Berechnung der Strkeeinheiten wurden eingesetzt:

0,94 Strkeeinheiten je 1 kg verdauliches Reinprotein

2,12 Strkeeinheiten je 1 kg verdauliches Rohfett

1,00 Strkeeinheiten je 1 kg verdauliche Rohfaser

1,00 Strkeeinheiten je 1 kg verdauliche N-freie Extraktstoffe.

Der vorgenommene Rohfaserabzug betrug, entsprechend dem Rohfasergehalt der wasserhaltigen Substanz, bei Malztrebern 0,29 Strkeeinheiten, bei Malztrebersilagen 0,33 Strkeeinheiten je 1 kg Rohfaser.

In Tabelle 7 sind, in gleicher Anordnung wie in Tabelle 5, die wichtigsten diesbezuglichen Ergebnisse, nämlich die mittleren Gehalte an *verdaulichem Roh- und Reinprotein* sowie die *Strkeeinheiten* der Trockensubstanz von Malztrebern und Malztrebersilagen zusammengestellt worden.

Zur Berechnung der verdaulichen Nährstoffe und des Futterwertes der Malztrebersilagen, bei deren Bereitung Obsttrockentrester als Zusatz verwendet wurden, zogen wir zusätzlich die Mittelwerte von Verdauungskoeffizienten

heran, die von *Rothen*<sup>8)</sup> an Apfeltrockentrestern und Birnentrockentrestern in je 3 Verdauungsversuchen an Hammeln bestimmt wurden. Wir berücksichtigten dabei, dass der Zucker der Obsttrockentrester in unseren Silagen vergoren war und berechneten die in Tabelle 7 für diese Konserven gültigen Werte auf Grund des jeweiligen Anteils der Malztreber und der Trockentrester in den Silagen. Dieses Vorgehen schien uns umso eher zulässig zu sein, als *Crasemann*<sup>9)</sup> in früheren Versuchen zeigen konnte, dass die Verdaulichkeit von frischen oder getrockneten oder aber eingesäuerten Obsttrestern nur geringfügige Schwankungen aufweist.

Verglichen mit den frischen Malztrebern, machte sich bei den mit einem Zusatz von Obsttrockentrestern bereiteten Malztrebersilagen ein Rückgang des Gehaltes der Trockensubstanz an verdaulichem Roh- und Reinprotein bemerkbar, der umso deutlicher zum Ausdruck kam, je grösser der Tresteranteil in den Silagen war.

Der durchschnittliche *energetische Futterwert* der Trockensubstanz der Malztrebersilagen war, namentlich infolge der beeinträchtigten Verdaulichkeit des Rohfettes und der Rohfaser, durchwegs niedriger als derjenige der Trockensubstanz frischer Malztreber. Er betrug in 100 kg Trockensubstanz der ohne Zusatz oder mit einem Zusatz von Kochsalz, Ameisensäurelösung oder AIV-Lösung bereiteten Silagen im Mittel 58,37 Stärkeeinheiten gegenüber 65,70 Stärkeeinheiten in der Trockensubstanz frischer Malztreber. Zum Vergleich sei angeführt, dass *Zimmer*<sup>5)</sup> in der Trockensubstanz einer Malztrebersilage, die mit einem Zusatz von Ameisensäurelösung hergestellt wurde, einen Futterwert von 58,43 Stärkeeinheiten angibt. *Land Jensen* und *Steensberg*<sup>3)</sup> rechnen in der Trockensubstanz von guter Malztrebersilage, die mit einem Zusatz von AIV-Lösung bereitete wurde, mit 57,85 Stärkeeinheiten. *Dijkstra*<sup>7)</sup> fand auf Grund der Ergebnisse von Stoffwechselversuchen in der Trockensubstanz einer qualitativ befriedigenden Malztrebersilage, die ohne Zusatz hergestellt wurde, 57,8 Stärkeeinheiten, während eine qualitativ sehr schlechte Malztrebersilage in der Trockensubstanz nur 48,1 Stärkeeinheiten aufwies.

In unseren Versuchen wurde die stärkste, durch das Silieren bedingte Abnahme des Futterwertes der Trockensubstanz in den Malztrebersilagen, die mit einem Zusatz von 10 kg Birnentrockentrestern je 100 kg Malztreber bereitete wurden, festgestellt (49,52 Stärkeeinheiten). Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Futterwert der Trockensubstanz unserer den Trebern beigemischten Birnentrockentrester (22,2 Stärkeeinheiten) sehr gering war; die Trockensubstanz der Apfeltrockentrester hatte einen wesentlich höheren Futterwert (51,8 Stärkeeinheiten) und beeinträchtigte dementsprechend den Futterwert der damit bereiteten Silagen nur wenig.

Zusammenfassend kann somit aus diesen Ergebnissen gefolgert werden, dass durch die Silierung von Malztrebern ohne Zusatz bzw. mit einem Zusatz von Kochsalz, Ameisensäurelösung, AIV-Lösung oder Apfeltrockentrestern Silagen gewonnen wurden, deren Trockensubstanz, verglichen mit derjenigen von fri-



schen Malztrebern, durchschnittlich einen um rund 12 % niedrigeren Futterwert aufwies; bei Verwendung von Birnentrockentrestern als Silierungszusatz hatte die Trockensubstanz der Malztrebersilagen dagegen einen um 18 bis 25 % niedrigeren Futterwert als die Trockensubstanz frischer Malztreber.

#### IV. Ueber die beim Silieren von Malztrebern auftretenden Verluste und ihre Beziehungen zur Silagequalität

Um den quantitativen Konservierungseffekt der angeführten Verfahren zur Haltbarmachung von Malztrebern zuverlässig beurteilen zu können, war es notwendig, die während des Silierungsprozesses aufgetretenen Verluste an Trockensubstanz, verdaulichem Rohprotein, verdaulichem Reinprotein sowie namentlich an Stärkeeinheiten zu bestimmen. Bei der Bereitung und Verfütterung von insgesamt 12 der bereits erwähnten Silagen wurden zu diesem Zwecke einerseits die zu konservierenden frischen Malztreber und anderseits die aus den Silos entnommenen Silagen gewogen und untersucht sowie die ausgeflossenen Silagesäfte gemessen und analysiert. Die dabei geprüften Malztrebersilagen wurden ohne Zusatz oder aber mit einem Zusatz von Kochsalz, Birnentrockentrestern, Apfeltrockentrestern, Ameisensäurelösung oder AIV-Lösung in Silos von 0,8 oder 5 m<sup>3</sup> Volumen bereitet. Die in diesen Versuchen bestimmten prozentualen Verluste an Trockensubstanz, verdaulichem Roh- und Reinprotein sowie an Stärkeeinheiten wurden in Tabelle 8 eingetragen.

Die grössten *Verluste* wurden in den Malztrebersilagen festgestellt, die ohne Zusatz oder mit einem Kochsalzzusatz bereitet worden sind. Auch *Dijkstra* <sup>7)</sup> bestimmte in 2 Malztrebersilagen, die ohne Zusatz hergestellt wurden, Verluste von ähnlicher Grössenordnung; sie betrugen für die Trockensubstanz 14,51 bis 18,36 %, für das verdauliche Rohprotein 12,2 bis 29,8 %, für das verdauliche Reinprotein 17,6 bis 36,6 % und für die Stärkeeinheiten 13,7 bis 31,0 %. *Kringstad* und *Ulvesli* <sup>4)</sup> stellten in einer ohne Zusatz bereiteten Malztrebersilage Trockensubstanzverluste von 17,5 % fest.

Demgegenüber hatte die Verwendung eines Zusatzes von Obsttrockentrestern sowie von Säurelösungen in jedem unserer Versuche eine mehr oder weniger deutliche Erniedrigung der Silierungsverluste zur Folge. Auch *Kringstad* und *Ulvesli* <sup>4)</sup> ermittelten in Malztrebersilagen, die mit verschiedenen Mengen eines Zusatzes von AIV-Lösung bereitet wurden, Trockensubstanzverluste von 6,4 bis 11,6 %, während *Zimmer* <sup>5)</sup> in einer Malztrebersilage, die mit einem Zusatz von Ameisensäurelösung haltbar gemacht wurde, je nach dem dabei eingeschlagenen Vorgehen, Verluste von 6,25 bzw. 11,8 % der Trockensubstanz und 10,05 % der Stärkeeinheiten feststellte. Unsere Ergebnisse stimmen somit auch mit diesen Angaben gut überein.

Bei der Durchführung unserer Versuche stellten wir uns unter anderem auch die Frage, ob es zweckmässig sei, den *Silagesaft* vom Beginn des Silierens an abfliessen zu lassen, oder ob ein Verschliessen der Abflussöffnung im Siloboden

Tabelle 8

*Während der Konservierung von Malztrebern aufgetretene Verluste an Trockensubstanz, verdaulichem Roh- und Reinprotein sowie an Stäركeeinheiten bei Verwendung verschiedener Silierungszusätze*

Liebefeld 1954/55

Silos		Versuchsjahr	Zusatz je 100 kg Malztreber	Prozentuale Verluste an			
Nr.	Volumen m <sup>3</sup>			Trockensubstanz	Verdaul. Rohprotein	Verdaul. Reinprotein	Stärke-einheiten
1*)	5	1954	Ohne Zusatz	12,49	7,77	18,52	21,76
2*)	5	1954	5 kg Birnentroockentrester	7,04	5,74	9,31	11,11
3**)	5	1954	Ohne Zusatz	20,90	16,43	28,91	30,75
4**)	5	1954	5 kg Birnentroockentrester	15,01	8,97	15,65	20,10
1**)	0,8	1954	Ohne Zusatz	17,15	11,07	24,74	27,68
2**)	0,8	1954	220 g Kochsalz	15,43	7,19	26,19	24,13
3**)	0,8	1954	5 kg Birnentroockentrester	10,35	0,00	9,76	16,88
4**)	0,8	1954	10 kg Birnentroockentrester	7,22	0,00	1,96	15,26
1*)	0,8	1955	Ohne Zusatz	11,17	9,20	14,14	19,45
2**)	0,8	1955	15 kg Apfeltrockentrester	6,44	0,00	0,00	10,82
3*)	0,8	1955	4,5 Liter 1,1-normale Ameisensäurelösung	4,70	1,74	3,44	11,16
4*)	0,8	1955	4,5 Liter 2-normale AIV-Lösung	3,41	2,86	5,16	9,61

\*) Abflussöffnung im Siloboden offen.

\*\*) Abflussöffnung im Siloboden geschlossen.

eine Verminderung der Konservierungsverluste bewirken könnte. Um diese Frage abzuklären, führten wir in unseren vier Silos von 5 m<sup>3</sup> Volumen zwei vergleichende Versuche durch, in denen je 2 Silos mit in gleicher Weise konservierten Malztrebern gefüllt wurden; die Abflussöffnung des einen Silos blieb jedoch offen, während diejenige des andern dicht verschlossen wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche, die bereits in Tabelle 8 zu finden sind, wurden in Tabelle 9 nochmals gesondert zusammengestellt.

Es geht daraus hervor, dass, verglichen mit den Verhältnissen in den Silos mit geschlossener Abflussöffnung, durch das Abfließenlassen des Silagesaftes die Konservierungsverluste sehr deutlich vermindert werden konnten. Ähnliche Tendenzen sind auch aus Tabelle 8 an den ohne Zusatz im 0,8 m<sup>3</sup>-Silo 1, in zwei verschiedenen Jahren (1954 und 1955) bereiteten und daher nicht streng vergleichbaren Silagen zu erkennen. Wir ziehen aus diesen Resultaten den Schluss,

Tabelle 9

*Während der Konservierung von Malztrebern aufgetretene Verluste an Trockensubstanz, verdaulichem Roh- und Reinprotein sowie an Stärkeeinheiten bei offener und bei geschlossener Abflussöffnung der Silos*

(Liebefeld 1954)

Silos		Versuchsjahr	Abflussöffnung der Silos	Prozentuale Verluste an			
Nr.	Volumen m <sup>3</sup>			Trockensubstanz	Verdaul. Rohprotein	Verdaul. Reinprotein	Stärkeeinheiten
3 *)	5	1954	geschlossen	20,90	16,43	28,91	30,75
1 *)	5	1954	offen	12,49	7,77	18,52	21,76
4 **)	5	1954	geschlossen	15,01	8,97	15,65	20,10
2 **)	5	1954	offen	7,04	5,74	9,31	11,11

\*) Malztreber ohne Zusatz siliert.

\*\*\*) Malztreber mit Zusatz von 5 kg Birnentrockentrestern je 100 kg Treber siliert.

dass es zur Herabsetzung der Verluste angezeigt ist, Malztreber in Silos zu konservieren, aus denen ein einwandfreier Abfluss des auftretenden Silagesaftes gewährleistet ist.

Unsere Versuche ergaben weiterhin, dass aus Malztrebern, die ohne Zusatz oder mit einem Zusatz von Ameisensäure- bzw. von AIV-Lösung hergestellt wurden, insgesamt rund 20 bis 25 % des eingefüllten Trebergewichtes in Form von Saft ausflossen. Mit diesem Saft gingen nur 1,03 bis 1,43 % der in die Silos eingefüllten Trockensubstanz verloren.

In einem Versuch von Zimmer <sup>5)</sup> machte die Saftmenge 22,55 % des Einfüllgewichtes aus, wobei 2,18 % der Trockensubstanz des Ausgangsmaterials verloren gingen. Aus dem schon erwähnten Versuch von Dijkstra <sup>7)</sup> kann berechnet werden, dass aus der in einem Silo eingemachten Malztrebersilage etwa 18,3 % des Trebergewichtes an Saft ausflossen und damit ein Verlust von 1,2 % der silierten Trockensubstanz auftrat.

Mit steigendem Zusatz und je nach der Art der Obsttrockentrester, die zur Haltbarmachung von frischen Malztrebern verwendet wurden, nahm in unseren Versuchen die Menge des abfließenden Silagesaftes ab; nach unseren Ermittlungen ist damit zu rechnen, dass bei Zugabe von etwa 10 kg Birnentrockentrestern oder von bereits 5 bis 6 kg Apfeltrockentrestern je 100 kg Malztreber praktisch kein Saft mehr aus den Silos abfließt.

Da uns eine ansehnliche Anzahl von Versuchsergebnissen zur Verfügung stand, war es naheliegend, zu prüfen, ob in Bestätigung und Ergänzung früher gemachter Feststellungen <sup>10)</sup> eine *Beziehung zwischen den gemessenen Konservierungsverlusten einerseits und der Qualität bzw. dem Buttersäuregehalt oder*



Tabelle 10

*Beziehungen zwischen den prozentualen Verlusten an Trockensubstanz, verdaulichem Roh- und Reinprotein sowie an Stürkeeinheiten und dem Gehalt der Malztrebersilagen an flüchtigen Fettsäuren*

Liebefeld 1954/55

(Reihenfolge nach abnehmenden Trockensubstanzverlusten)

Silos		Ver- suchs- jahr	In den Silagen waren enthalten		In der Trockensubstanz der Silagen waren enthalten		Prozentuale Verluste an			
Nr.	Volumen m³		Gesamt- butter- säure  0/0	Gesamt- butter- säure + Gesamt- essig- säure  0/0	Gesamt- butter- säure  0/0	Gesamt- butter- säure + Gesamt- essig- säure  0/0	Trocken- sub- stanz	Verdaul. Roh- protein	Verdaul. Rein- protein	Stärke- ein- heiten
3	5	1954	0,91	1,42	4,32	6,75	20,90	16,43	28,91	30,75
1	0,8	1954	0,58	1,23	2,50	5,31	17,15	11,07	24,74	27,68
2	0,8	1954	0,59	1,22	2,73	5,65	15,43	7,19	26,19	24,13
4	5	1954	0,64	0,95	2,61	3,87	15,01	8,97	15,65	20,10
1	5	1954	0,77	1,54	2,71	5,42	12,49	7,77	18,52	21,76
1	0,8	1955	0,71	1,14	2,65	4,26	11,17	9,20	14,14	19,45
3	0,8	1954	0,56	0,83	2,25	3,34	10,35	0,00	9,76	16,88
4	0,8	1954	0,35	0,54	1,27	1,95	7,22	0,00	1,96	15,26
2	5	1954	0,18	0,38	0,62	1,31	7,04	5,74	9,31	11,11
2	0,8	1955	0,05	0,27	0,17	0,91	6,44	0,00	0,00	10,82
3	0,8	1955	0,03	0,08	0,11	0,30	4,70	1,74	3,44	11,16
4	0,8	1955	0,30	0,49	1,09	1,78	3,41	2,86	5,16	9,61

dem Gehalt an einem andern Gärungsprodukt der Malztrebersilagen andererseits bestehe. Um die diesbezüglichen Verhältnisse besser überblicken zu können, ordneten wir die in Tabelle 8 enthaltenen Ergebnisse nach abnehmenden prozentualen Trockensubstanzverlusten in Tabelle 10 ein und stellten ihnen die zugehörigen Gehalte der Silagen bzw. der Silagetrockensubstanzen an Gesamtbuttersäure sowie an Gesamtessigsäure + Gesamtbuttersäure (Summe der flüchtigen Fettsäuren) gegenüber. Bereits eine oberflächliche Durchsicht der so zusammengestellten Untersuchungsergebnisse lässt erkennen, dass nicht nur die ermittelten prozentualen Verluste an Trockensubstanz, verdaulichem Roh- und Reinprotein sowie an Stürkeeinheiten in grossen Zügen gleichsinnig verlaufen, sondern auch offensichtlich zum Gehalt der Malztrebersilagen bzw. der Silagetrockensubstanzen an Gesamtbuttersäure bzw. an flüchtigen Fettsäuren (Gesamtessigsäure + Gesamtbuttersäure) in Beziehung stehen.

Auf Grund der mathematisch-statistischen Auswertung dieser in Tabelle 10 eingetragenen Ergebnisse konnten wir den Nachweis erbringen, dass eine Ab-

hängigkeit der erwähnten prozentualen Konservierungsverluste sowohl vom Gehalt an Gesamtbuttersäure als auch vom Gehalt an Gesamtelessigsäure+Gesamtbuttersäure der Silagen besteht, die durch lineare Beziehungen gut darstellbar ist <sup>11)</sup><sup>12)</sup>.

Allgemein lautet die Gleichung:

$$y = a + b \cdot x,$$

mit  $x$  = Gehalt der Silage oder der Silagetrockensubstanz an Gesamtbuttersäure oder an Gesamtbuttersäure+Gesamtelessigsäure.

$y$  = Prozentualer Verlust an Trockensubstanz, verdaulichem Rohprotein, verdaulichem Reinprotein oder an Stärkeeinheiten.

In Tabelle 11 wurden einige Gleichungen mit den berechneten beiden Regressionsparametern  $a$  und  $b$  eingetragen. Die Korrelationskoeffizienten  $r$  geben über die Verbundenheit der Wertepaare  $(x, y)$  Aufschluss, und ihre Grösse bestätigt die Zuverlässigkeit des gewählten linearen Regressionsansatzes. Auf dem «t-Test» beruhende Prüfungsverfahren zeigten, dass sowohl die Regressionskoeffizienten  $b$  aller wiedergegebenen Gleichungen als auch die Korrelationskoeffizienten  $r$  statistisch sehr stark gesichert sind (Sicherheitsschwelle von 0,1 % bzw.  $P(t) \leq 0,001$ ).

Ausserdem wurden in Tabelle 11 auch die Standardabweichungen  $s$  der experimentell bestimmten Verluste von der Ausgleichsgeraden angegeben. Es geschah dies, um damit darauf hinzuweisen, dass die angeführten Regressionsgleichungen zur Berechnung der durchschnittlichen Konservierungsverluste mit Bedacht anzuwenden sind; bei aller Zuverlässigkeit der festgestellten Beziehungen sind diese Gleichungen doch kaum geeignet, auf Grund des in der Silage bestimmten Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren *im Einzelfall* exakte Aussagen über die aufgetretenen Silierungsverluste zu machen.

Zur Veranschaulichung dieser rechnerisch ermittelten Abhängigkeiten wurden in den Figuren 1 und 2 die Beziehungen zwischen den gemessenen Verlusten an Trockensubstanz und an Stärkeeinheiten sowie an verdaulichem Roh- und Reinprotein einerseits und dem analytisch bestimmten Gehalt der Trockensubstanz der Malztrebersilagen an Gesamtelessigsäure+Gesamtbuttersäure anderseits als Beispiel graphisch dargestellt.

Tabelle 11

Regressionsgleichungen zur Berechnung der in Malztrebersilagen aufgetretenen mittleren Konservierungsverluste in Prozent

Prozentuale Verluste an	Regressionsgleichungen *)	Korrelationskoeffizienten r *)	Standardabweichungen s von den Regressionsgeraden
<i>Trockensubstanz</i>	$= 3,475 + (15,805 \cdot \% \text{ B in der Silage})$	0,836	$\pm 3,113$
oder	$= 3,536 + (3,859 \cdot \% \text{ B in der Trockensubstanz der Silage})$	0,903	$\pm 2,441$
oder	$= 2,965 + (2,343 \cdot [\% \text{ E} + \% \text{ B}] \text{ in der Trockensubstanz der Silage})$	0,922	$\pm 2,197$
<i>verdaulichem Rohprotein</i>	$= (3,277 \cdot \% \text{ B in der Trockensubstanz der Silage}) - 0,376$	0,803	$\pm 3,235$
oder	$= (1,962 \cdot [\% \text{ E} + \% \text{ B}] \text{ in der Trockensubstanz der Silage}) - 0,765$	0,808	$\pm 3,195$
<i>verdaulichem Reinprotein</i>	$= 0,071 + (6,814 \cdot \% \text{ B in der Trockensubstanz der Silage})$	0,874	$\pm 5,025$
oder	$= (4,358 \cdot [\% \text{ E} + \% \text{ B}] \text{ in der Trockensubstanz der Silage}) - 1,687$	0,940	$\pm 3,520$
<i>Stärkeeinheiten</i>	$= 8,547 + (5,043 \cdot \% \text{ B in der Trockensubstanz der Silage})$	0,912	$\pm 3,005$
oder	$= 7,585 + (3,126 \cdot [\% \text{ E} + \% \text{ B}] \text{ in der Trockensubstanz der Silage})$	0,951	$\pm 2,268$

\*) Alle Regressions- und Korrelationskoeffizienten sind statistisch sehr stark gesichert (Sicherheitsschwelle = 0,1 %, bzw.  $P(t) \leq 0,001$ ).

Abkürzungen: B = Gesamtbuttersäure; E = Gesamtessigsäure.



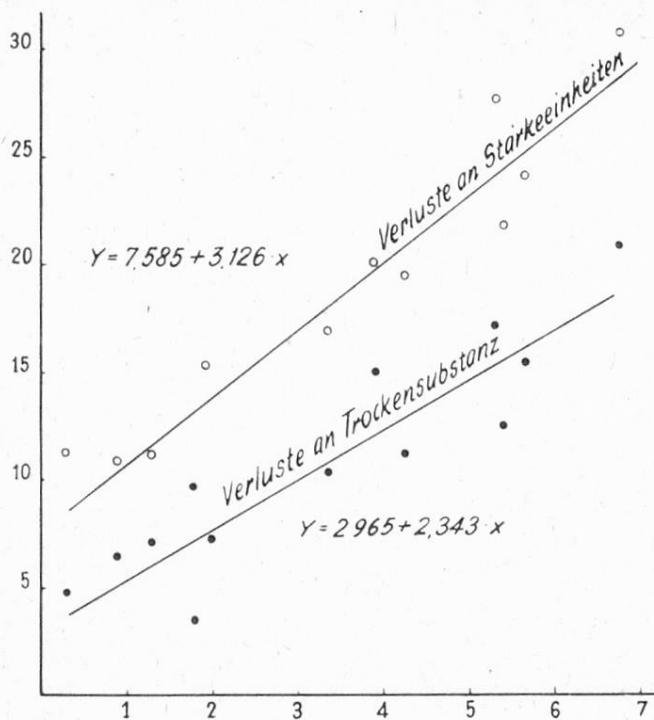


Fig. 1

Beziehungen zwischen den prozentualen Konservierungsverlusten an Trockensubstanz bzw. an Störkeeinheiten und dem Gehalt der Trockensubstanz von Malztrebersilagen an Gesamteisigsäure + Gesamtbuttersäure

$x$  = % Gesamteisigsäure + % Gesamtbuttersäure in der Trockensubstanz von Malztrebersilagen  
 $y$  = Prozentuale Verluste an Trockensubstanz bzw. an Störkeeinheiten

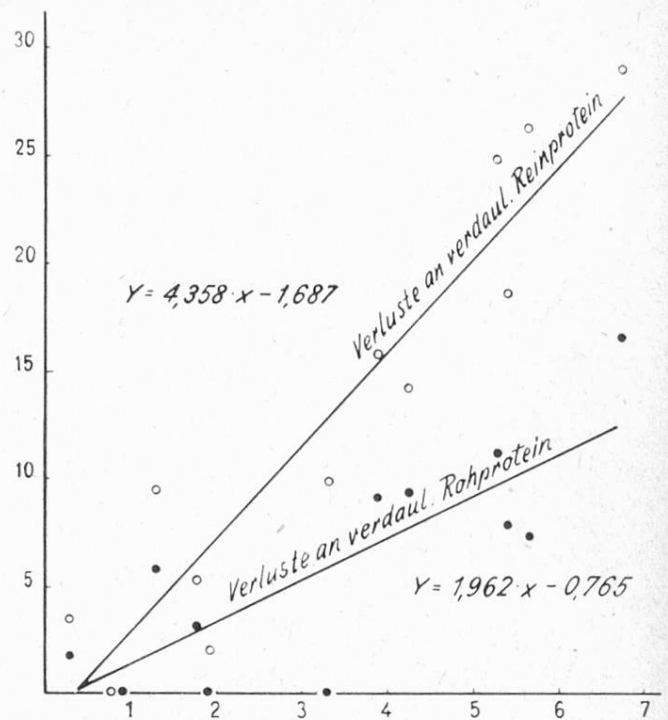


Fig. 2

Beziehungen zwischen den prozentualen Konservierungsverlusten an verdaulichem Rohprotein bzw. an verdaulichem Reinprotein und dem Gehalt der Trockensubstanz von Malztrebersilagen an Gesamteisigsäure + Gesamtbuttersäure

$x$  = % Gesamteisigsäure + % Gesamtbuttersäure in der Trockensubstanz von Malztrebersilagen  
 $y$  = Prozentuale Verluste an verdaulichem Rohprotein bzw. an verdaulichem Reinprotein

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Grösse der in unseren Malztrebersilagen aufgetretenen Verluste an Trockensubstanz, verdaulichem Roh- und Reinprotein und an Störkeeinheiten weitgehend von der Art und Intensität der in diesen Futterkonserven erfolgten Gärungen abhängig war, wobei sich die Buttersäuregärung als besonders nachteilig erwies. Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren und insbesondere an Gesamtbuttersäure ist demnach nicht nur, wie weiter oben ausgeführt wurde, ein vorzügliches Merkmal zur Beurteilung der Qualität von Malztrebersilagen, sondern er gibt uns zudem einen guten Anhaltspunkt zur Ermittlung der Grössenordnung der im Verlauf des Konservierungsprozesses aufgetretenen Silierungsverluste. Nach unseren Versuchsergebnissen kann angenommen werden, dass in qualitativ guten Malztrebersilagen mit durchschnittlichen Verlusten an Trockensubstanz von 3 bis 6 %, an verdaulichem Rohprotein von 0 bis 2 %, an verdaulichem Reinprotein von 0 bis 4 % und an Störkeeinheiten von 8 bis 12 % zu rechnen ist; in qualitativ

unbefriedigenden oder schlechten Malztrebersilagen steigen die Verluste an Trockensubstanz auf etwa 10 bis 21 %, an verdaulichem Rohprotein auf 7 bis 16 %, an verdaulichem Reinprotein auf 10 bis 28 % und an Stäärkeeinheiten auf 17 bis 31 % an.

## V. Ueber die Wirtschaftlichkeit der Verwendung zuverlässig wirksamer Silierungszusätze bei der Bereitung von Malztrebersilagen

Nachdem wir uns über die Silierungsverluste und ihre Beziehungen zum Gehalt der Malztrebersilagen an Buttersäure bzw. an Essigsäure+Buttersäure orientiert hatten, konnten wir endlich an die Beantwortung der eingangs gestellten Frage gehen, ob sich die für die Bereitung qualitativ einwandfreier Malztrebersilagen zu beachtenden Massnahmen und einzuhaltenden Bedingungen lohnen. Um unsere Antwort auf Grund eines möglichst umfassenden Untersuchungsmaterials geben zu können, gingen wir bei unseren weiteren Berechnungen von den Mittelwerten der Ergebnisse aus, die wir an allen von uns mit verschiedenen Zusätzen bereiteten und auf ihre Qualität geprüften Malztrebersilagen bestimmt hatten (siehe Tab. 4); die mit einem Zusatz von Trockenschnitzeln bereiteten Silagen wurden dabei nicht berücksichtigt, da sie auch in unseren quantitativen Versuchen nicht mit einbezogen waren und somit nicht belegt werden konnte, dass die gefundene Abhängigkeit der Silierungsverluste von der Qualität der Silagen auch für sie volle Geltung hat.

Ausgehend vom mittleren Gehalt der Silagetrockensubstanzen an Gesamt-essigsäure+Gesamtbuttersäure berechneten wir zunächst die durchschnittlichen Konservierungsverluste, die in diesen verschiedenen Malztrebersilagen aufgetreten sind; diese Werte wurden in Tabelle 12 zusammengestellt. Da es uns darum ging, die Produktionskosten je Stäärkeeinheit der gewonnenen Malztrebersilagen als Grundlage für einen Vergleich der Wirtschaftlichkeit der einzelnen Silierungsverfahren zu ermitteln, waren die Konservierungsverluste an Stäärkeeinheiten für uns von besonderem Interesse.

Bei der Berechnung dieser Produktionskosten berücksichtigten wir die für die Malztreber und die einzelnen Silierungszusätze gegenwärtig geltenden Preise, die durchschnittlichen Kosten für die Amortisation, die Verzinsung und den Unterhalt der Silos, die Handarbeitskosten für die Silagebereitung, die Stäärkeeinheiten je 100 kg Malztreber sowie die prozentualen Konservierungsverluste an Stäärkeeinheiten; die je nach der zurückzulegenden Distanz und den verwendeten Transportmitteln stark variierenden Transportkosten wurden in unserer Berechnung nicht einbezogen.

Es mag zur Orientierung erwähnt werden, dass der Malztreberpreis im allgemeinen nach dem Gewicht des für das Maischen eingewogenen Malzschrotes (Schüttung) festgesetzt wird. Auf Grund von insgesamt 14 Wägungen konnten wir feststellen, dass die Ausbeute an Malztrebern aus 100 kg Malz (Schüttung)

unmittelbar nach dem Austrebern 116 bis 125 kg, im Mittel 121 kg, und nach erfolgtem Transport zum landwirtschaftlichen Betrieb infolge des Wasserverlustes nur 109 bis 115 kg, im Mittel 113 kg, betrug. Bei unseren Kostenberechnungen sind wir davon ausgegangen, dass aus 100 kg Schüttung für den Landwirt 113 kg Malztreber anfallen.

Mit dem Silieren der Malztreber waren bei der Durchführung unserer Versuche meistens 2, manchmal auch 3 Männer beschäftigt. Bei der Bereitung von Silagen ohne Zusatz oder mit einem Kochsalz- bzw. Säurezusatz wurden durchschnittlich 3000 kg Malztreber je Stunde in den Silo eingefüllt; die Verwendung von Obsttrockentrestern als Silierungszusatz verursachte einige Mehrarbeit (Mischen, Feststampfen), so dass dabei nur etwa 1700 kg frische Malztreber je Stunde siliert werden konnten. Dies wurde bei der Berechnung der Handarbeitskosten berücksichtigt.

1 m<sup>3</sup> vergorener Malztrebersilage hatte in Silos, aus denen der Saft einwandfrei abfließen konnte, ein Gewicht von 800 bis 840 kg, im Mittel von 820 kg.

Zum Vergleich der je Stärkeeinheit berechneten Produktionskosten der nach verschiedenen Verfahren bereiteten Malztrebersilagen wurden in der letzten Kolonne von Tabelle 12 nicht die absoluten, sondern die relativen Kosten eingetragen; dabei wurden die je Stärkeeinheit ermittelten Produktionskosten der ohne Zusatz hergestellten Silagen als Vergleichsgrundlage mit dem Wert 100 eingesetzt. Aus den Zahlen dieser Kolonne geht zunächst hervor, dass gegenüber den ohne Zusatz bereiteten Silagen keiner der verwendeten Silierungszusätze zu einer Erhöhung der Produktionskosten je Stärkeeinheit führte. Diese Kosten wurden, verglichen mit denjenigen der ohne Zusatz hergestellten Silagen, bei Verwendung von Kochsalz oder Birnentrockentrestern als Silierungszusätze, d.h. bei der Bereitung von Silagen von unbefriedigender oder gerade befriedigender Qualität, praktisch nicht oder nur unwesentlich herabgesetzt; eine auf geringere Konservierungsverluste zurückführende Senkung der Produktionskosten je Stärkeeinheit konnte jedoch dann erzielt werden, wenn qualitativ gute Malztrebersilagen durch einen Zusatz von 10 bis 15 kg Apfeltrockentrestern oder von 5 Litern 1,1-normaler Ameisensäurelösung bzw. 2-normaler AIV-Lösung je 100 kg Malztreber hergestellt wurden.

Auf die uns vom Schweizerischen Bierbrauerverein zur Prüfung vorgelegten Fragen kann somit geantwortet werden, dass es gelingt, qualitativ einwandfreie Malztrebersilagen zu bereiten; die Anschaffung und Verwendung der dazu erforderlichen Silierungszusätze führen, verglichen mit der Konservierung frischer Malztreber ohne Zusatz, nicht zu einer Erhöhung, sondern vielmehr zu einer Senkung der Produktionskosten je Stärkeeinheit der Silagen.



Tabelle 12

*Einfluss verschiedener Silierungszusätze bzw. der durch ihre Verwendung erzielten Silagequalität auf die Konservierungsverluste sowie auf die Kosten je Stäärkeinheit der Malztrebersilagen (berechnete Mittelwerte)*

Zusatz je 100 kg Malztreber bei der Silagebereitung	Durch- schnittliche Silage- qualität	Mittlerer Gehalt der Silage- trocken- substanz <sup>1)</sup>		Berechnete mittlere Konservierungsverluste in % <sup>2)</sup>				Relative Kosten je Stärke- einheit der Malz- treber- silagen (ohne Zusatz = 100)
		Gesamt- buttersäure  %	Gesamt- essig- säure + Gesamt- buttersäure  %	Trocken- substanz	Verdau- liches Roh- protein	Verdau- liches Rein- protein	Stärke- ein- heiten	
Ohne Zusatz	schlecht	2,93	4,90	14,4	8,9	19,7	22,6	<b>100</b>
200 bis 270 g Koch- salz	unbefrie- digend	2,41	4,20	12,8	7,5	16,6	20,6	98
5 kg Birnen- trockentrester	unbefrie- digend	1,84	2,78	9,5	4,7	10,4	16,4	98
10 kg Birnen- trockentrester	befrie- digend	1,15	1,74	7,0	2,6	5,9	13,2	97
10 kg Apfel- trockentrester	gut	0,23	1,17	5,7	1,5	3,4	11,7	87
15 kg Apfel- trockentrester	gut	0,13	0,94	5,2	1,1	2,4	11,0	85
5 l 1,1n Ameisen- säurelösung	gut	0,11	0,36	3,8	0,0	0,0	9,3	90
5 Liter 2-n AIV- Lösung	gut	0,15	0,77	4,8	0,7	1,7	10,5	91

<sup>1)</sup> Aus den in Tabelle 4 zusammengestellten Mittelwerten berechnet.

<sup>2)</sup> Auf Grund des Gehaltes der Silagetrockensubstanz an Gesamtessigsäure + Gesamtbuttersäure berechnet.

### *Zusammenfassung*

Nach den Ergebnissen unserer Erhebungen und vergleichenden Versuche über die Bereitung von Malztrebersilagen kann zusammenfassend folgendes gesagt werden:

1. Frische Malztreber stellen ein nur beschränkt haltbares Futtermittel dar; sie unterliegen, namentlich in der warmen Jahreszeit, schon nach ein bis zwei Wochen einer Buttersäuregärung (Tab. 1) und sollten daher möglichst rasch nach ihrem Bezug verfüttert werden.
2. Bei einer länger dauernden Aufbewahrung bzw. Silierung frischer Malztreber ohne Zusatz oder mit einem Zusatz von Kochsalz werden in den meisten Fällen qualitativ unbefriedigende oder schlechte Futterkonserven gewonnen (Tab. 3 und 4). Als Massstab für die Beurteilung der Qualität von Malztrebersilagen erweist sich der Buttersäuregehalt als besonders geeignet (Tab. 2).

3. Auch Trockenschnitzel oder Birnentrockentrester haben als Silierungszusätze zu Malztrebern keine oder eine nur ungenügende konservierende Wirkung (Tab. 4).
4. Ein gleichmässig verteilter Zusatz von 10 bis 15 kg Apfeltrockentrestern oder von 5 Litern 1,1-normaler Ameisensäurelösung bzw. 2-normaler AIV-Lösung je 100 kg Malztreber bietet Gewähr für die Bereitung qualitativ guter Malztrebersilagen (Tabelle 4).
5. Die auf Grund der Zusammensetzung (Tab. 5) und der Verdaulichkeit der Nährstoffe (Tab. 6) berechneten Stärkeeinheiten von Malztrebern und Malztrebersilagen (Tab. 7) ergeben eine durch die Silierung bedingte Beeinträchtigung des Futterwertes der Trockensubstanz, die bei Verwendung von Birnentrockentrestern als Silierungszusatz am ausgeprägtesten ist.
6. Bei der Bereitung von Malztrebersilagen sind etwa folgende prozentualen Verluste zu erwarten (Tab. 8 und 10):

Verluste an	in qualitativ guten Malztrebersilagen	in qualitativ unbefriedigenden und schlechten Malztrebersilagen
Trockensubstanz	3 — 6 ‰	10 — 21 ‰
verdaulichem Rohprotein	0 — 2 ‰	7 — 16 ‰
verdaulichem Reinprotein	0 — 4 ‰	10 — 28 ‰
Stärkeeinheiten	8 — 12 ‰	17 — 31 ‰

7. Das Abfliessenlassen des Silagesaftes aus dem Silo vom Beginn des Silierens an trägt dazu bei, die während des Konservierungsprozesses auftretenden Verluste zu vermindern (Tab. 9).
8. Zwischen den während des Silierungsprozesses auftretenden Verlusten an Trockensubstanz, verdaulichem Roh- und Reinprotein sowie an Stärkeeinheiten einerseits und dem Gehalt der Malztrebersilagen an Gesamtbuttersäure oder an Gesamteisigsäure + Gesamtbuttersäure (Summe der flüchtigen Fettsäuren) andererseits bestehen statistisch stark gesicherte lineare Beziehungen (Tab. 11; Fig. 1 und 2).
9. Die Verwendung eines Zusatzes von 10 bis 15 kg Apfeltrockentrestern oder von 5 Litern 1,1-normaler Ameisensäurelösung bzw. 2-normaler AIV-Lösung je 100 kg Malztreber ermöglicht nicht nur die Bereitung qualitativ einwandfreier Silagen, sondern, verglichen mit den übrigen geprüften Silierungsverfahren, vielmehr auch eine durch die Verminderung der Konservierungsverluste bedingte Senkung der Produktionskosten je Stärkeeinheit der Malztrebersilagen (Tab. 12).

Den Herren Direktor *W. Diethelm*, Wabern/Bern, Präsident der Treberkommission des Schweizerischen Bierbrauervereins, und PD Dr. *A. Hauser*, Zürich, Sekretär des Schweizerischen Bierbrauervereins, sind wir für ihre Anregungen und ihr freundliches Entgegenkommen bei der Durchführung der besprochenen Versuche zu besonderem Dank verpflichtet. Wir danken auch den Herren *M. Roulet*, Chemiker, und *P. Werfeli*, Laborant, für ihre zuverlässige Mitarbeit bei der Untersuchung der Malztreber und Malztrebersilagen.

## Literatur

- <sup>1)</sup> E. Flückiger und M. Binz, Schweiz. Milchzeitung, Nr. 39, 1953 (Separatabdruck).
- <sup>2)</sup> E. Flückiger und M. Binz, Schweiz. Milchzeitung, Nr. 17, 1954 (Separatabdruck).
- <sup>3)</sup> H. Land Jensen und U. Steensberg, Ensilering og Ensilage, 3. Aufl., S. 39 und 114; Kopenhagen 1954.
- <sup>4)</sup> H. Kringstad und O. Ulvesli, «Norsk Landbruk», 17. Jg., Nr. 14, S. 260; Oslo 1951.
- <sup>5)</sup> E. Zimmer, Futterkonservierung, Nr. 2/3, 112; 1957.
- <sup>6)</sup> W. Schoch, diese Mitt. **40**, 170; 1949.  
170; 1949.
- <sup>7)</sup> N. D. Dijkstra, Versl. Landbouwk. Onderz., No 61.4; 's-Gravenhage 1955.
- <sup>8)</sup> E. Rothen, Versuchsbericht des Instituts für Haustierernährung an der ETH, Zürich, z.Hd. der Eidg. Alkoholverwaltung, Bern; 1949.
- <sup>9)</sup> E. Crasemann, Landw. Vers. Stationen **109**, 49; 1929.
- <sup>10)</sup> W. Schoch, Schweiz. Landw. Monatshefte, 34. Jg., Nr. 1, 13; 1956.
- <sup>11)</sup> A. Linder, Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure, 2. Aufl; Basel 1951.
- <sup>12)</sup> G. W. Snedecor, Statistical Methods; fourth edition. Ames, Iowa 1948.

Um 11.30 Uhr wurde der wissenschaftliche Teil der Tagung abgeschlossen. Die Teilnehmer wurden darauf in Autobussen ins Hotel Hermitage, Luzern-Seeburg, gefahren, wo ein ausgezeichnetes Mittagessen ihrer wartete. Anschliessend fand eine Seerundfahrt bis in die Gegend von Vitznau statt, die dank Einsehens des Wettergottes viele schöne Ausblicke auf die pittoresken Gestade des Vierwaldstättersees bot. Damit fand die wohlgelungene Jahresversammlung in Luzern ihren Abschluss. Unserem Kollegen Dr. Adam gebührt für deren vortreffliche Organisation unser grosser Dank.

Der Sekretär: A. Schürch