

<b>Zeitschrift:</b>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
<b>Herausgeber:</b>	Bundesamt für Gesundheit
<b>Band:</b>	55 (1964)
<b>Heft:</b>	6
<b>Rubrik:</b>	Bericht über die 76. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 4. und 5. September 1964 in Solothurn = Compte-rendu de la 76e assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 4 et 5 septembre 1964 à Soleure

#### 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:** 28.01.2026

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

**MITTEILUNGEN**  
AUS DEM GEBIETE DER  
**LEBENSMITTELUNTERRSUCHUNG 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. 19.— per Jahrgang (Ausland Fr. 24.—)	Preis einzelner Hefte Fr. 3.50 (Ausland Fr. 4.50)
Suisse fr. 19.— par année (étranger fr. 24.—)	Prix des fascicules fr. 3.50 (étranger fr. 4.50)

BAND – VOL. 55

1964

HEFT – FASC. 6

**Bericht über die 76. Jahresversammlung  
der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte  
Chemie**

am 4. und 5. September 1964 in Solothurn

**Compte-rendu de la 76<sup>e</sup> Assemblée annuelle  
de la Société suisse de chimie analytique et appliquée**

les 4 et 5 septembre 1964 à Soleure

**Teilnehmer - Participants**

*A. Gäste - Invités*

Regierungsrat Dr. *U. Dietschi* mit Gemahlin, Solothurn  
Stadtammann *R. Kurt*, Solothurn

Bürgerammann Dr. *E. Moll* mit Gemahlin, Solothurn

Dr. *E. Abramson*, Stockholm

Regierungschemiedirektor *E. Benk*, Sigmaringen

Prof. Dr. *K. Bergner*, Stuttgart

Dr. *E. Bosset*, Lausanne

Präsident der Gesellschaft schweiz. Lebensmittelinspektoren

Herr und Frau Prof. Dr. *R. Casares*, Madrid

Prof. *E. Cherbuliez*, Genève  
Président du Comité Suisse de la Chimie  
Dr. *Drews*, Berlin  
Dr. *E. Lenherr*, Zürich  
Eidg. Weinhandelskommission  
Dr. *R. Morf*, Basel  
Internationale Union für reine und angewandte Chemie  
Herr und Frau Dr. *R. Müller*, Basel  
Präsident des Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker der Schweiz  
*J. Ruffy*, Bern  
Eidg. Gesundheitsamt, Delegierter des Departementes des Innern  
Monsieur et Madame *R. Souverain*, Paris  
Prof. Dr. *H. Thaler*, Braunschweig

*B. Ehrenmitglieder - Membres d'honneur*

Herr und Frau Prof. Dr. *E. Crasemann*, Zürich  
Prof. Dr. *O. Högl*, Bern

*C. 158 Einzel- und Kollektivmitglieder - 158 membres individuels et collectifs*

46 Damen haben uns mit ihrer Teilnahme geehrt.

Die Ambassadorenstadt Solothurn hat uns dieses Jahr zum viertenmal seit Bestehen unserer Gesellschaft Gastrecht geboten. Zum erstenmal tagten wir im September 1890 in dieser schönen Stadt unter Vorsitz unseres 2. Präsidenten Dr. *Ambühl*. Dann durften wir wiederum im Mai 1919 unter dem Präsidium von Prof. *Evéquoz* und im September 1946 unter Dr. *Viollier* die Gastfreundlichkeit der Solothurner beanspruchen. Der herzliche Empfang, der uns von Stadt und Kanton bereitet wurde, wird uns noch lange in Erinnerung bleiben.

Als Hauptreferenten für die wissenschaftliche Tagung konnten wir Prof. Dr. *W. Wilbrandt*, Pharmakologisches Institut der Universität Bern, gewinnen, der uns in anschaulicher Weise in die Probleme des biologischen Stofftransportes einführte. Sein inhaltsreiches Referat wurde durch einen hochinteressanten Film illustriert. Auf den Hauptvortrag folgten am Freitag 4 und am Samstag 6 Kurvvorträge unserer Mitglieder. Allen Referenten gebührt unser bester Dank für ihre Beiträge.

Unser Dank gilt auch dem Regierungsrat des Kantons Solothurn, den Behörden der Stadt Solothurn und der Bürgergemeinde Solothurn, sowie den nachfolgend aufgeführten Spendern für ihre Unterstützung und großzügigen Gaben:

Cellulosefabrik Attisholz AG  
Eclatin AG, Solothurn  
Howeg Einkaufsgenossenschaft für das Hotel- und Wirtegewerbe,  
Grenchen  
Konsumgenossenschaft Solothurn  
Meltinger Mineral- und Heilquellen AG, Meltingen  
Mineralquelle Lostorf AG

Nago Nährmittel AG, Olten  
R. Nußbaum & Co., AG, Olten  
Papierfabrik Balsthal  
Urs Saladin AG, Nuglar  
Schweizerische Isolawerke, Breitenbach  
Sunlight AG, Olten  
Verbandsmolkerei, Olten  
Vogt-Schild AG, Solothurn  
Von Roll AG, Gerlafingen  
Gebrüder Wernli, Trimbach

Am Freitagvormittag fanden gut besuchte Besichtigungen der Cellulosefabrik Attisholz AG und der von Roll AG, Gerlafingen, statt, die einen Eindruck vom hohen Stand der industriellen Entwicklung im Kanton Solothurn vermittelten. Für die ausgezeichneten Führungen und die anschließend offerierten Erfrischungen sei den Direktoren der Werke bestens gedankt.

Die Damen hatten Gelegenheit, am Freitagnachmittag nach Wahl einen historischen Rundgang durch die Stadt Solothurn unter kundiger Führung von Frau Dr. Burkard zu unternehmen, den Domschatz und die historische Waffensammlung zu besichtigen oder das Kunstmuseum Solothurn und das historische Museum Schloß Blumenstein zu besuchen. Anschließend versammelten sie sich zum Tee im Hotel Astoria.

### 1. Sitzung - 1<sup>ère</sup> séance

Freitag, den 4. September 1964, in der Aula des Berufsschulhauses Solothurn

14.15 Uhr eröffnet Dr. Potterat die Jahresversammlung mit dem geschäftlichen Teil. Er begrüßt die Gäste und Mitglieder mit folgenden Worten:

*Mesdames et Messieurs,*

Faisant suite à l'aimable invitation de M. le chimiste cantonal, nous sommes aujourd'hui réunis ici pour tenir nos 76<sup>èmes</sup> assises annuelles. Permettez-moi, chers Hôtes et chers Membres, de Suisse et de l'étranger, de vous souhaiter une très chaleureuse bienvenue dans l'ancienne résidence des Ambassadeurs du roi de France. Laissez-moi vous dire merci pour l'intérêt que vous portez à nos efforts et merci de venir si nombreux renouer les liens de l'amitié.

De même j'aimerais remercier dès maintenant les orateurs qui se sont mis spontanément à notre disposition, nous permettant de vous offrir un programme scientifique qui, nous l'espérons, vous satisfera entièrement.

Je voudrais aussi exprimer toute notre reconnaissance au maître de céans, à M. le Dr. Robert Burkard, qui n'a craint aucune peine pour recevoir dignement notre société, allant même jusqu'à faire pavoiser, en notre honneur, une ville déjà si jolie et si hospitalière. A ce sujet toute notre gratitude est acquise aux autorités du canton et de la ville de Soleure.

Sur ce je déclare ouverte la 76<sup>ème</sup> assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée.

## Rapport annuel

Le procès-verbal de la 75<sup>ème</sup> Assemblée annuelle, qui s'est tenue à Romanshorn l'an passé, a été publié dans le fasc. No 6 du volume 54 des «Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène». Personne n'ayant présenté d'amendement ou d'observation jusqu'à ce jour, le rapport peut être considéré comme accepté à l'unanimité. Qu'il me soit permis de remercier sincèrement notre dévoué secrétaire, M. le Prof. *Alfred Schürch*, pour son travail expéditif et consciencieux.

### Mouvement des membres

Cette année nous avons à regretter le décès, le 24 novembre 1963, du Professeur *Robert Flatt*, directeur de l'institut de chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne et membre de notre société depuis 1943.

### Nécrologie

Robert Flatt  
(1897—1963)

Né le 1<sup>er</sup> juillet 1897 à Bâle, il obtint dans cette ville son diplôme de maturité en 1916. Il commence ses études de chimie à l'Ecole polytechnique fédérale avec le professeur Treadwell père et le contact avec ce maître de la chimie analytique classique l'a profondément marqué.

Après avoir obtenu son diplôme d'ingénieur-chimiste, *R. Flatt* élabora une thèse de doctorat «Über Atomvolumen und Löslichkeit» sous la direction du professeur Treadwell fils, un des promoteurs de l'application des méthodes physico-chimiques en chimie analytique. De 1923 à 1925, il travaille pour le compte de la Société chimique des Usines du Rhône. En 1925, il est appelé comme professeur de chimie minérale et analytique à l'Ecole de chimie de Mulhouse où il enseignera jusqu'en 1939. Dès 1934, il donne également des cours à titre de privat-docent à l'Université de Bâle. En 1939, il est nommé professeur extraordinaire à l'Université de Berne et y enseigne la chimie analytique et la technologie chimique. L'Université de Lausanne l'appelle en 1944, en qualité de professeur ordinaire, pour occuper la chaire de chimie minérale et analytique.

*Robert Flatt* avait reçu le prix de la Société suisse de chimie en 1939. Il était membre du Comité de rédaction des «Analytica Chimica Acta». Peu avant sa mort, on lui avait demandé de faire partie du Comité de rédaction d'un nouveau périodique de chimie minérale. Atteint gravement dans sa santé en 1950 déjà, il n'avait pu accepter ni le décanat de la Faculté des sciences, ni la présidence de la Société suisse de chimie.

Le Professeur *Flatt* a publié de nombreux travaux qui traitent essentiellement de l'application de la règle des phases à de nombreux problèmes et, plus particu-

lièrement, à la préparation des engrais chimiques. La qualité de ses travaux a valu au professeur *Flatt* une grande réputation dans les milieux scientifiques.

Homme de haute culture et de caractère aimable, *Robert Flatt* s'était fait apprécier de tous, tant des jeunes que des anciens. Sa mort nous prive d'un membre précieux qui, par sa science et son renom, jetait un éclat particulier sur notre société.

Messieurs, je vous demande de vous lever pour honorer la mémoire de notre collègue disparu et de lui dédier une pensée d'amitié.

Durant l'année écoulée nous avons eu le plaisir de voir entrer dans nos rangs 7 nouveaux membres. Je me fais un plaisir de leur souhaiter la bienvenue parmi nous et de former nos vœux les meilleurs pour leur avenir. Permettez-moi de vous citer leurs noms. Ce sont:

le Dr. *U. Fröhlicher*, Bellach SO  
le Dr. *A. Hofstetter*, Zürich  
le Dr. *K. Imhof*, Liebefeld  
le Dr. *W. Jutzi*, Dübendorf  
M. *F. Lenz*, Zürich  
M. *E. Nyàri*, Kriens  
M. *H.-P. Pfirter*, Zürich

L'effectif des membres s'établit comme suit:

	1963	1964
membres d'honneur	8	8
membres individuels	293	299
membres collectifs	<u>122</u>	<u>122</u>
	<u>423</u>	<u>429</u>

Parmi les membres individuels il y a 20 membres libres, 258 membres qui habitent la Suisse et 21 qui habitent l'étranger.

Il peut être intéressant de comparer ces chiffres avec les effectifs de la société lors des précédentes assemblées qui se sont tenues à Soleure. En 1919, la Société comptait 185 membres et, en 1946, 292. De 1919 à 1946 l'augmentation moyenne est de 4 membres par année et de 1946 à 1964 de 7,5. Ces chiffres sont réjouissants. Unissons tous nos efforts pour que cette progression continue.

Le Comité s'est réuni 4 fois au cours de cet exercice pour préparer la présente assemblée. Autrement il n'y a rien de spécial à signaler.

Au cours de l'année écoulée, notre Société a été représentée  
— au congrès de l'Association internationale des experts-chimistes à Marseille, dont le but est d'essayer de créer une unité d'appréciation, sinon de juridiction entre les différents pays européens (*Potterat*).

- au banquet du bureau de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (*Potterat*).
- à l'assemblée annuelle de la Société suisse pour l'industrie chimique (*Potterat*).

Parmi les événements de l'année écoulée il en est un qui mérite toute notre attention: c'est la remise, en une séance solennelle à Berne, de la médaille et du prix *Werder* à notre membre Monsieur le Dr. *Miserez*, adjoint au service fédéral de l'hygiène publique. Permettez-moi, en votre nom à tous, de lui adresser nos félicitations les plus vives.

### Kassabericht

Im Jahre 1963 betragen die Einnahmen Fr. 20 362.52, die Ausgaben Fr. 18 767.50, so daß die Rechnung mit einem Einnahmenüberschuß von Fr. 1 595.02 abschließt. Hierzu ist allerdings zu bemerken, daß bisher für das Jahr 1963 kein Beitrag an das Schweizerische Komitee für Chemie bezahlt werden mußte.

Das Gesellschaftsvermögen betrug am 31. Dezember 1963 Fr. 25 972.92.

Nach Verlesung des Berichtes der Revisoren *M. Salvisberg* und Dr. *J. Wyttensbach* 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. *E. Cherbuliez*, Genève

I. *Composition*: Les 5 sociétés groupées au sein du Comité sont représentées par les délégués suivants (les présidents des sociétés-membres faisant partie du Comité avec voix consultative s'ils ne sont pas désignés par leur société respective comme délégués):

Société Suisse de Chimie: les prof. *A. Guyer* (EPF, Zurich) et *E. Cherbuliez* (Genève); président de la Société: Prof. *C. Grob* (Bâle).

Société Suisse des Industries chimiques: Ing. *Sieber* (Attisholz), Dr. *Barrelet*, Zofingue; président de la Société: *E. Junod* (Hoffmann-La Roche, Bâle).

Société Suisse de Chimie analytique et appliquée: Dr. *F. Achermann* (Neuchâtel), Prof. *O. Högl* (Berne); président de la Société: Dr. *M. Potterat* (Berne).

Société Suisse de Biochimie: Prof. *P. Favarger* (Genève), en même temps président de la Société.

Société Suisse de Chimie clinique: Dr. *E. Sanz* (Genève), en même temps président de la Société.

Président du Comité: *M. Cherbuliez*; vice-président: *M. Barrelet*; secrétaire: *M. Achermann*.

II. *Activité en relation avec l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA) et l'Union Internationale de Biochimie (UIB)*. — Le Comité, qui

agit pour ces deux Unions comme organisme adhérent, n'a eu que des questions de routine à traiter, qui ont été réglées par voie de correspondance. Signalons parmi celles-ci, pour l'UICPA, la désignation d'un expert à la disposition du Comité de l'enseignement de la chimie, Comité chargé spécialement de l'examen des problèmes de l'enseignement de la chimie à tous les niveaux, tout particulièrement en ce qui concerne l'aide qui pourrait être apportée dans ce domaine aux pays en voie de développement. Ce Comité a été constitué en mars 1964 et travaillera en liaison avec l'UNESCO. Signalons encore que le Bureau de l'UICPA s'est réuni à Bâle du 23 au 25 mars 1964 et qu'à cette occasion le Comité a reçu le Bureau à dîner. — Le prochain Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, organisé par l'Académie des Sciences de l'URSS, aura lieu du 12 au 18 juillet 1965 à Moscou, et sera consacré essentiellement à la chimie minérale, analytique et physique. Ce Congrès sera précédé de la XXIII<sup>e</sup> Conférence de l'UICPA qui aura lieu à Paris du 2 au 9 juillet 1964. — Quant à l'UIB, elle vient de réunir son Congrès International de Biochimie à New York. Le Comité n'a pas eu à s'occuper de la préparation de ce Congrès.

III. *Activités nationales.* — Les affaires courantes ont été liquidées par correspondance à côté de l'unique réunion du Comité durant la période sous revue. Rien de particulier n'est à signaler, si ce n'est que grâce à l'intérêt que portent les Sociétés affiliées au Comité Suisse de la Chimie, sa situation financière a été consolidée, le montant global des participations des Sociétés affiliées ayant été porté par elles à fr. 1000.— par an.

### Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

Rapporteur: *R. Morf*, Bâle

Lors de la réunion du Conseil au mois de juillet à Londres (il s'agit en quelque sorte de l'Assemblée Générale de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), Lord *Todd* a été élu Président de l'IUPAC.

1. Le Conseil a également décidé de charger un petit Comité de travail de l'étude des possibilités de l'IUPAC pour intensifier ses relations avec l'industrie chimique. Lord *Todd* a désigné ce Comité comme suit:

- Dr. *Ralph Connor* (Etats-Unis) Chairman of the Board of Directors of the Rohm and Haas Co., Ltd.
- Prof. O. *Bayer* (Allemagne)
- Sir R. *Holroyd* (Royaume-Uni)
- Dr. P. *Piganiol* (France)
- Dr. A. *Wettstein* (Suisse)

Ce Comité de travail a tenu deux réunions et a fait, en date du 31 juillet 1964, un rapport final fort intéressant, qui sera diffusé aux membres du Bureau et aux membres adhérents de l'IUPAC.

Le Président Lord *Todd* a décidé de surseoir à la décision définitive relative à la mise en application des propositions faites par ce Comité de travail. Il préfère que le Conseil de l'Union en 1965 en discute à fond et prenne lui-même les décisions nécessaires.

2. *Formation des chimistes.* L'IUPAC a abordé ce problème très important et urgent, qui est nécessairement lié au paragraphe 1 ci-dessus. Il s'agit d'étudier s'il est utile ou souhaitable, sur le plan international, de coordonner les activités pour trouver les méthodes nouvelles et les moyens de formation des jeunes chimistes. Cette tâche est confiée à un Comité présidé par *M. Nyholm*, du Royaume-Uni, tâche abordée non sans beaucoup d'hésitation, parce qu'on sait très bien que les Universités de renommée mondiale font leur devoir et n'attendent ni n'acceptent de conseils de n'importe quelle source, encore moins des milieux internationaux.

Le Comité Exécutif n'a pas voulu imposer de cahier des charges à ce Comité de travail qui a toute liberté d'action et doit faire des propositions pour améliorer la situation générale de la formation des chimistes. Tous les membres de l'IUPAC ont été invités eux-mêmes à faire des suggestions, à soulever des questions et à désigner des membres correspondants.

Ce Comité a siégé pour la première fois à Bâle au mois de juillet et nous attendons tous avec le plus vif intérêt la suite qui sera donnée à ses délibérations.

3. *Coopération avec d'autres organisations internationales.* L'Organisation Mondiale de la Santé à Genève (OMS), de nombreuses agences des Nations Unies et d'autres organisations internationales, ont fréquemment invité l'IUPAC à coopérer et à donner des conseils, qu'il s'agisse des questions de
  - nomenclature
  - symboles et terminologie
  - unités et étalons ou
  - des méthodes d'analyse.

Afin de faire face à ces demandes, l'IUPAC devra instituer un mécanisme pour trouver les personnalités ou les laboratoires compétents pour donner les réponses.

Pour ces questions, les membres adhérents de l'IUPAC, ainsi que les Instituts de chimie etc. sont cordialement invités à coopérer, surtout en nommant des experts dans les différentes branches de Chimie pure et appliquée qui seront compétents et désireux de répondre à ces questions, ou qui pourraient être consultés le cas échéant.

4. *Programme d'activité future.* La plus importante réunion en 1965 sera la *XXIII<sup>e</sup> Conférence Internationale de Chimie Pure et Appliquée* (Assemblée Générale) qui se tiendra à Paris du 2 au 9 juillet.

Cette Conférence, qui traitera surtout des problèmes administratifs et d'organisation, sera suivie d'un Congrès scientifique, le *XX<sup>e</sup> Congrès International*

*de Chimie Pure et Appliquée*, qui se tiendra sous la Présidence du Prof. V. N. Kondratiev, du 12 au 18 juillet à Moscou, à la suite d'une invitation de l'Académie des Sciences de Moscou. Le programme scientifique de ce Congrès comporte six sections:

- Chimie physique des phénomènes aux interfaces et des systèmes disperses
- Chimie des radiations
- Chimie cosmique
- Chimie inorganique
- Chimie analytique
- Principes de technologie chimique.

Aux Etats-Unis, en Pennsylvanie, la Division de Chimie Analytique tiendra un Symposium, présidé par *M. A. Steyermark*, sur la technique de la micro-analyse, du 22 au 27 août.

A Copenhague, le Prof. *B. Bak*, présidera le 8<sup>ème</sup> Congrès Européen sur la Spectroscopie Moléculaire, du 14 au 20 août.

A Prague, du 30 août au 4 septembre aura lieu un Symposium sur la Chimie Macromoléculaire, présidé par *M. B. Sedlacek*.

5. *Activité interne des Commissions.* En Chimie minérale, la Commission de Nomenclature terminera ses travaux sur le phosphore.

En chimie organique, nous espérons avoir sous peu un rapport définitif sur les hydrocarbures.

En Chimie appliquée, où de nombreux problèmes se posent, des efforts tout particuliers seront faits dans les domaines de l'alimentation, des industries de fermentation, des pesticides, et surtout dans le vaste domaine de la toxicologie et de l'hygiène industrielle.

Pour terminer, il suffit de mentionner le projet de tenir un Congrès International de Chimie Analytique en 1967, la dernière manifestation de ce genre remontant à 1956 à Lisbonne.

### Lebensmittelbuch-Kommission

Berichterstatter: Prof. Dr. O. Högl, Bern

#### 1. Band

Bei der deutschen Auflage ist zum letztjährigen Bericht nur so viel beizufügen, daß die Arbeiten unsererseits seit längerer Zeit abgeschlossen sind. Die Drucklegung hat viel längere Zeit erfordert, als wir ursprünglich annahmen. Der letzte Umbruch und der Druck des Registers haben ziemlich lange auf sich warten lassen. Korrekturen sind nur noch am Register nachzutragen, worauf alles zur endgültigen Ausgabe bereit ist.

*Der französische Text* hat bei der Übersetzung mancher Teile beträchtliche Schwierigkeiten bereitet. Unser Ehrenmitglied, Herr Prof. Chardonnens, Fribourg, hat mit seinem Mitarbeiter, Herrn Rotzetter, die Freundlichkeit gehabt, die kompliziertesten Texte in Angriff zu nehmen. Sie sind heute größtenteils übersetzt.

Unmittelbar nach Ausgabe der deutschen wird die französische Auflage in Angriff genommen. Die notwendigen Kredite für 1965 wurden bereitgestellt.

## 2. Band

Die Fortschritte an diesem Band sind sehr erfreulich. 14 provisorische Ringbücher, umfassend 29 Kapitel (von 55), sind meist vollständig, zum Teil noch nicht ganz komplett zusammengestellt.

Der Sinn der provisorischen Ringbücher ist es, daß die darin enthaltenen Methoden, die durch den Verfasser oder die Subkommissionsmitglieder bearbeitet wurden, nun in einem größeren Kreise auf Brauchbarkeit in den verschiedensten Fällen geprüft und wenn notwendig korrigiert werden. Einige Kapitel sind schon vor längerer Zeit an die übrigen Mitglieder verschickt worden. Es liegen dazu kritische Äußerungen vor, so daß sie nun, nach meist kleinen Korrekturen, als endgültig formuliert gelten können. Leider sind die kritischen Bemerkungen nicht sehr zahlreich und es hat sich gezeigt, daß die Umstellung auf eine neue Methode in manchem Laboratorium offenbar auf ein gewisses Beharrlichkeitsvermögen stößt, so daß vielfach an den früher eingelaufenen Methoden festgehalten wird. Die Erprobung der neuen Methoden bleibt damit aus. Ich möchte hier sehr eindringlich an alle Mitarbeiter appellieren, daß doch diese so dringlich notwendige Arbeit mit Elan möglichst überall betrieben wird. Es braucht aber in der Regel eine klare Weisung des Chefs, daß nach den neuen Methoden zu arbeiten sei.

Da der 2. Band, gemäß Beschuß der Kommission, in Ringbuchform herauskommen soll, kann mit der Drucklegung der fertig bearbeiteten Kapitel — es werden Ende dieses Jahres etwa 6 sein — baldigst begonnen werden. Weitere Kapitel werden rasch folgen.

## Schweizerische Milchkommission

Berichterstatter: O. Dönz, Chur

Im Berichtsjahr hielten die beiden *Spezialkommissionen für amtliche Kontrolle der Milch und Milchprodukte* (Präsident: Dr. J. Wicki, Luzern) und *für Konsummilch* (Präsident: Dr. P. Ritter, Liebefeld-Bern) zwei gemeinsame Sitzungen ab. Es wurde beschlossen, dem Eidg. Gesundheitsamt verschiedene Anträge zur Anpassung der Lebensmittelverordnung zu unterbreiten. Es handelt sich dabei um Vorschriften für *pasteurisierte Milch* in bezug auf Datierung, die Aufbewahrung, die Einfüllmasse und die bakteriologische Beschaffenheit bei der Abgabe an den Konsumenten. Ferner um die Ablehnung der Bewilligung des *Alkoholzusatzes* zu *Milchprodukten*. Die Bestimmungen über *Speiseeis* wurden in einem einheitlichen Kapitel zusammengefaßt. Es wurde dabei der maximal zulässige Gesamtkeim- und Coligehalt festgelegt. Im weiteren wurden die verschiedenen Speiseeisarten, wie Rahmeis, Milcheis, Glace, Sorbet, Wassereis und halbgefrorenes Eis (Softeis) genau definiert und ihre Zusammensetzung festgehalten. Für den Artikel über *Rahm* sind die maximalen Gesamtkeim- und Colizahlen sowohl beim Verlassen des Erzeugerbetriebes als auch bei der Abgabe an den Konsumenten aufgestellt

worden. Zwei Arbeitsgruppen haben einen Entwurf über die Technik der Bestimmung der Gesamtkeim- und Colizahl in Rahm und Speiseeis ausgearbeitet. In Art. 44, Abs. 2 und 3 der Lebensmittelverordnung sind Vorschriften für eine einfache *Milchverkaufsstelle* und für eine *Molkerei* enthalten. Prof. Dr. P. Kästli hat den beiden Kommissionen in einem Referat diese beiden Milchsammel- und Vertriebsstellen genau definiert und daraus ihre Kontrollpflichten und Verantwortlichkeiten festgelegt. Diese Arbeit wird dem Eidg. Gesundheitsamt zu Handen der Organe der Lebenmittelkontrolle zur Verfügung gestellt.

In Behandlung stehen in beiden Kommissionen noch die Fragen über die Verteilung des *Endgemelkes* gleichmäßig auf verschiedene Kannen in Melkmaschinenbetrieben, über den Erlaß einer Vorschrift für *einheitliche Gewichte* bei Yoghurt, Butter und Rahm.

Die Spezialkommission für *Ernährungsfragen* befaßte sich an einer Tagung über die Phosphat- und Calciumversorgung beim Genuss von Milch und Milchprodukten.

Die Spezialkommissionen des Internationalen Milchwirtschaftsverbandes, in denen Delegierte der Schweiz. Milchkommission mitarbeiten, entfalteten auch im abgelaufenen Jahre eine rege Tätigkeit. So sind von der *Kommission für chemische Analysenmethoden* nächstens die Veröffentlichung folgender internationaler Standardmethoden zu erwarten: Die Bestimmung des Fett- und Wassergehaltes in eingesottener Butter; des Saccharosegehaltes von gezuckerter Kondensmilch; des Wassergehaltes von Milchpulver; der Beimischung von Fremdfetten zu Milchfett und des Fettgehaltes in Milchprodukten mit der Methode nach *Röse-Gottlieb*.

### Kommission für Seifen und Waschmittel

Berichterstatter: *Dr. H. Sturm*, Zürich

(Verlesen durch *Dr. E. Jaag*)

Der Kommission oblag im Berichtsjahr die Herausgabe der französischen Fassung des vor Jahresfrist fertiggestellten Ergänzungsteils der 2. Auflage des Buches «Seifen und Waschmittel». In diesem Ergänzungsteil sind bekanntlich die neuesten Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung der einfachen und kondensierten Phosphate sowie die Trennung und Bestimmung von waschaktiven Substanzen dargelegt worden. Diese Übersetzungsarbeiten haben sich mehr als erwartet in die Länge gezogen, wobei die Verzögerung in erheblichem Maße auf das Konto der Druckerei geht. Nun liegt aber das Supplement vor und wir hoffen von ihm, daß es den Verkauf der französischen Ausgabe, «Savons et Détergents», in mindestens ebenso günstigem Ausmaße stimuliert, wie es der deutsche Ergänzungsteil zum Seifenbuch getan hat.

Der nun vorliegende französische Text weist gegenüber dem deutschen Ergänzungsteil insofern eine minime Änderung auf, als beim Abschnitt über Trennung und Bestimmung von waschaktiven Substanzen, die bekanntlich von Herrn Dr. Blumer der Firma Sandoz bearbeitet worden war, sich im Berichtsjahr gezeigte Erkenntnisse mitberücksichtigt worden sind.

Über den Verkauf an Büchern ist Folgendes zu melden:

Von der deutschen Ausgabe lagen vor Jahresfrist beim Verlag Huber noch 385 Exemplare. Verkauft wurden 107, abgegeben wurde 1 Werbeexemplar, so daß am 21. August 1964 noch 277 deutsche Bücher vorlagen. Daneben ist der Verkauf des deutschen Ergänzungsteils von Herrn Dr. *Potterat* besorgt worden und von den 590 ihm vor Jahresfrist zur Verfügung gestellten Exemplaren sind 108 an Mitglieder unserer Gesellschaft und 95 Exemplare an Nichtmitglieder verkauft worden, was einem Erlös von Fr. 907.— entspricht.

Von der französischen Ausgabe waren vor Jahresfrist noch 850 Exemplare vorrätig, zum Verkauf gelangten ganze 17 Stück, so daß noch 833 Bücher zur Verfügung stehen. Die 17 verkauften Exemplare brachten der Vereinskasse Fr. 21.—. Es ist, wie bereits erwähnt, sehr zu hoffen, daß das nun erscheinende Supplement den notwendigen Auftrieb im Verkauf bringen wird.

Die Übersetzung des deutschen Ergänzungsteils ins Französische wurde von den Herren Dr. *Wanger* und unserem Präsidenten, Herrn Dr. *Potterat*, besorgt. Die Übersetzung auf einem derart speziellen Gebiet ist ausgesprochen schwierig, und die Gesellschaft schuldet den beiden Herren großen Dank. Ebensolchen Dank verdient wiederum Herr Dr. *Wyler*, ohne dessen ununterbrochenen Druck auf Korrektoren und Druckerei wir heute nicht im Besitze der französischen Fassung des Ergänzungsteils wären.

### Schweizerische Tabakkommission

Da diese Kommission nur noch aus einem Mitglied besteht und deshalb neu gebildet werden muß, liegt kein Bericht vor.

### Elections

En ce qui concerne le comité, aucune élection n'est nécessaire.

Par contre la Commission du tabac ne comprend plus que M. le Dr. C. *Mosca*, d'Aarau. En effet, en 1962, nous avons eu à déplorer le décès du Dr. *Huter*. Fin 1963 c'est le président de cette Commission, M. le Dr. *Staub*, chimiste cantonal zurichois, qui a donné sa démission. En votre nom je lui ai adressé la lettre suivante:

*Cher Monsieur Staub,*

Permettez-moi de vous adresser les remerciements les plus sincères de la Société suisse de chimie analytique et appliquée pour le grand travail que vous avez accompli comme président de la Commission du tabac. D'un compétence au-dessus de tout éloge, vous avez su, par votre dynamisme et votre énergie, imprimer à cette commission un allant et une vie peu commune. Il n'y a qu'à consulter les rapports de cette commission pour voir le chemin qui a été parcouru dans ce domaine.

Mais bien que connaissant les dangers du tabac, cela ne vous a pas empêché de jouir par ci par là d'un bon cigare. C'est pourquoi je crois me faire l'interprète de tous en agrémentant nos remerciements d'une petite attention à laquelle j'ai donné la forme d'un caisson de cigarettes.

Puis-je, cher Monsieur *Staub*, vous le faire parvenir maintenant et vous souhaiter de trouver facilement les instants propices pour les déguster. Encore une fois merci et nos vœux vous accompagnent.

Il s'agit de reformer cette commission. Sur la proposition du président sortant, les personnalités suivantes se sont mises à notre disposition:

D'une part M. le Prof. Dr. *K. Grob*, Riedenerstraße 42, Wallisellen, et d'autre part M. le Dr. *Ch. Corbaz*, du Centre de recherche de la SOTA aux Stations fédérales d'essais agricoles à Lausanne, successeur du Dr. *Huter*. De par leur formation et leur activité, l'un et l'autre de ces messieurs sont aptes à apporter, au sein de la commission du Tabac, une collaboration précieuse.

L'assemblée a reçu par des applaudissements nourris ces deux propositions et ainsi élu ces deux membres. Enfin l'assemblée a réélu reviseurs des comptes, pour la période 1964/1965, *M. Wyttensbach* et *Salvisberg*.

### Assemblée annuelle 1965

Sur l'aimable invitation de M. le Dr. *J. Venetz*, chimiste cantonal, la prochaine assemblée annuelle se tiendra dans le canton du Valais. Que M. *Venetz* trouve ici l'expression de notre reconnaissance anticipée.

### Divers

Après 35 ans de participation à nos travaux trois de nos amis deviennent membres libres de notre société. Ce sont les messieurs

*J. Lutz*, Flawil  
le Dr. *J. Terrier*, Genève  
le Dr. *E. Wieser*, St-Gall.

En votre nom je leur adresse nos félicitations et nos vifs remerciements pour leur fidélité et leur contribution scientifique. Je leur souhaite du fonds du cœur de jouir encore longtemps d'une bonne santé et de continuer à pouvoir venir à nos assemblées renouer les liens d'amitié qu'ils y ont tissés.

## Wissenschaftlicher Teil

Hauptvortrag: Prof. Dr. W. Wilbrandt, Pharmakologisches Institut der Universität Bern:

### Probleme des biologischen Stofftransports

Die Stoffbewegung in lebenden Organismen benützt verschiedene Prinzipien. Bei kleinsten einzelligen Lebewesen genügt die Diffusion, bei vielzelligen höheren Organismen tritt dazu die Konvektion (Atmung, Blutzirkulation usw.).

Grundlage dieses Organisationsprinzips ist nicht so sehr die allgemeine Langsamkeit der Diffusion, als die für sie charakteristische besondere Beziehung zwischen Zeit und zurückgelegtem Weg: die beiden sind nicht proportional, sondern die Zeiten wachsen mit dem Quadrat der Distanz, so daß sie für große Distanzen außerordentlich lang werden. Anderseits werden sie bei sehr kleinen Distanzen in der Größenordnung von Zellen und Zellteilen sehr kurz, so daß die Einheit der Zelle sich durch Diffusion, sofern kein Hindernis dafür bestünde, im Bruchteil einer Sekunde auflösen würde. Darin liegt die biologische Begründung der Notwendigkeit einer Zellmembran.

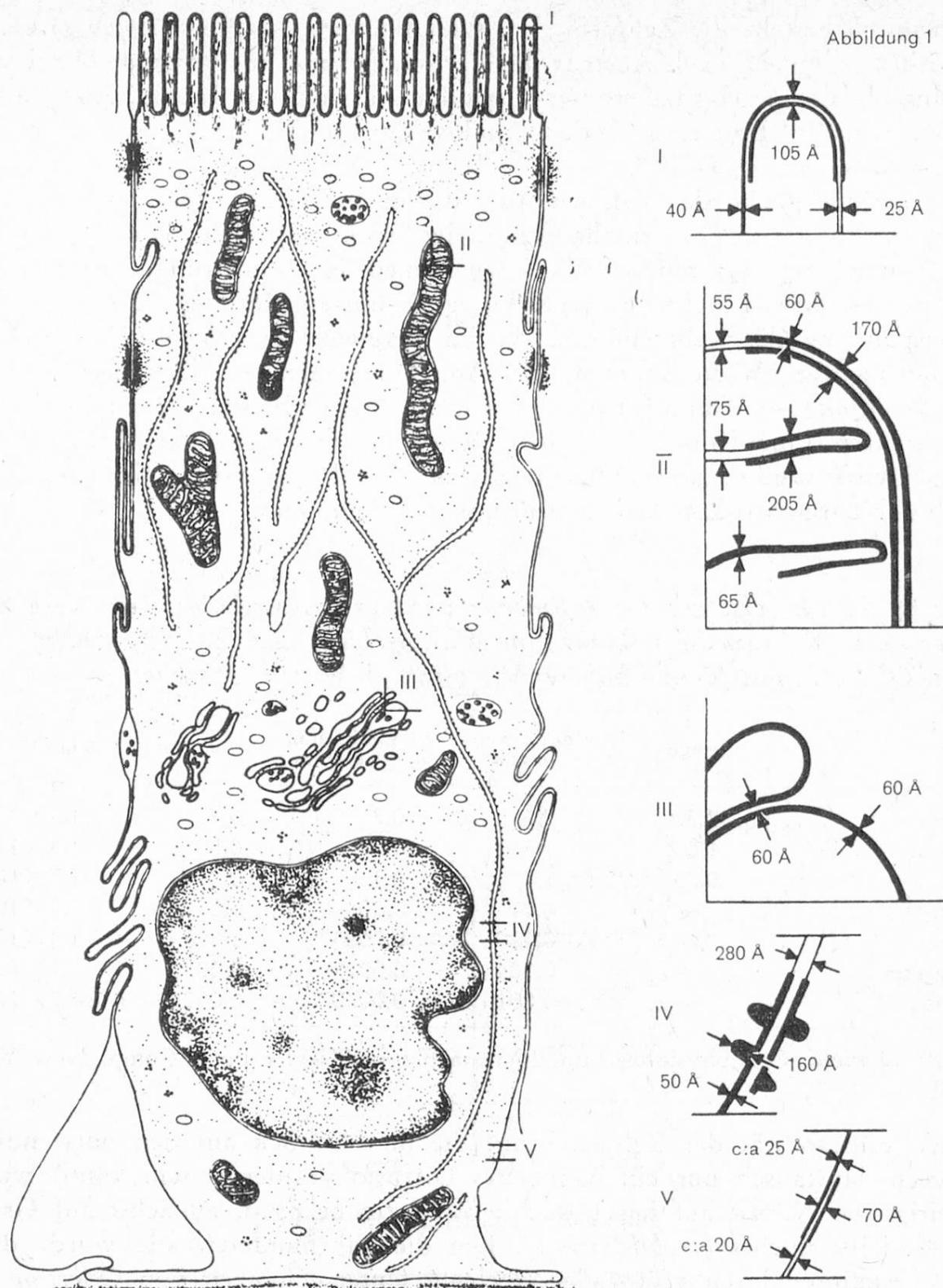
Die zuerst von Botanikern auf Grund der Beobachtungen über Plasmolyse angenommene Zellmembran, deren Existenz lange umstritten war, unter anderem weil sie sich dem lichtmikroskopischen Nachweis entzieht, ist heute durch zahlreiche elektronenmikroskopische Aufnahmen sichergestellt. Sie hat nach neueren Bildern mit gutem Auflösungsvermögen eine geschichtete Struktur, indem zwei etwa 20 Å dicke dichte Schichten durch eine mittlere weniger dichte von etwa 35 Å getrennt ist (sog. «unit membrane»). *Abbildung 1* zeigt als Beispiel das elektronenoptische Bild einer Darmepithelzelle.

Die Zellmembran ist nicht nur an allen Pflanzen- und Tierzellen nachgewiesen, sondern auch an Bakterien und Hefezellen, wo sie gegen die Zellwand abgegrenzt werden kann. Funktionelle Spezialisierungen sind u. a. die Membran der Nervenfasern (*Abbildung 2*) und der elektrischen Organe bei gewissen Fischen.

*Tabelle 1*

*Lipoidgehalt pro Zelle bei roten Blutkörperchen (Blutschatten) nach Weed 1963*

Lipoide	Gehalt
Gesamt-Lipoid, g $\times 10^{-3}$	4,95 $\pm$ 0,33
Gesamt-Cholesterin, g $\times 10^{-1}$	1,08 $\pm$ 0,06
Gesamt-Lipoid-Phosphor, $\mu\text{g} \times 10^{-9}$	11,47 $\pm$ 0,85
Individuelle Phospholipoide, $\mu\text{g P} \times 10^{-9}$	
Sphingomyelin	2,91 $\pm$ 0,26
Lecithin	3,28 $\pm$ 0,22
Phosphatidyl Serin	1,84 $\pm$ 0,09
Phosphatidyl Äthanolamin	2,31 $\pm$ 0,23
Andere	1,13 $\pm$ 0,07



Aus Wilson, Intestinal Absorption, Verlag Saunders, Philadelphia und London 1962, S. 4, ist aber offenbar von Zetterqvist, Karolinska Institutet Aktiebolaget Godvil, übernommen.

Schematisches Bild einer Darm-Epithelzelle nach elektronenoptischen Aufnahmen. Die Zellmembran ist als begrenzende Struktur am ganzen Umfang der Zelle erkennbar. Die in der Figur erkennbare Doppelstruktur ist nicht diejenige der sogenannten Einheitsmembran, sondern besteht aus 2 Zellmembranen benachbarter Zellen. Oberhalb V und auf der symmetrischen Seite links ist das Auseinanderweichen der beiden Membranen zu erkennen. Die Doppelstruktur der Einheitsmembran ist in der schematischen Darstellung des Ausschnittes V erkennbar. Sie ähnelt, wie die weiteren Ausschnitte aus anderen membranösen Zellstrukturen (I—IV) zeigen, diesen Strukturen im prinzipiellen Aufbau, jedoch mit Differenzen in den Dimensionen.

Chemisch besteht die Zellmembran, wie Analysen an Blutschatten (Rest der roten Blutkörperchen nach Austritt des Farbstoffs) und an isolierten Membranen von Muskelzellen gezeigt haben, vorwiegend aus Eiweiß und Lipoid, etwa im Verhältnis 2:1 bis 3:1. Eine eingehendere Analyse der Lipoide der Membran der roten Blutkörperchen gibt *Tabelle 1*.

Die geringe Dicke der Zellmembran, die in molekularen Dimensionen liegt, zwang von Anfang an zur Annahme spezieller Strukturen nach Art der gerichteten Molekülanordnungen in monomolekularen Filmen. Nach ursprünglicher Annahme eines bimolekularen Lipoidfilms (*Abbildung 3*) führten Messungen über die Oberflächenspannung der Zellmembran, die im Vergleich zu reinen Lipoiden überraschend niedrige Werte ergaben, zur Annahme einer oberflächlichen Eiweißlage (*Abbildung 4*). Darauf basiert die heute weitverbreitete Vorstellung eines bimolekularen Lipoidfilmes mit einer äußeren Lage von kugelförmigen oder abgeflachten Eiweißmolekülen, der möglicherweise die Grundlage der elektronenoptisch sichtbaren Struktur der «unit membrane» sein kann.

*Tabelle 2*

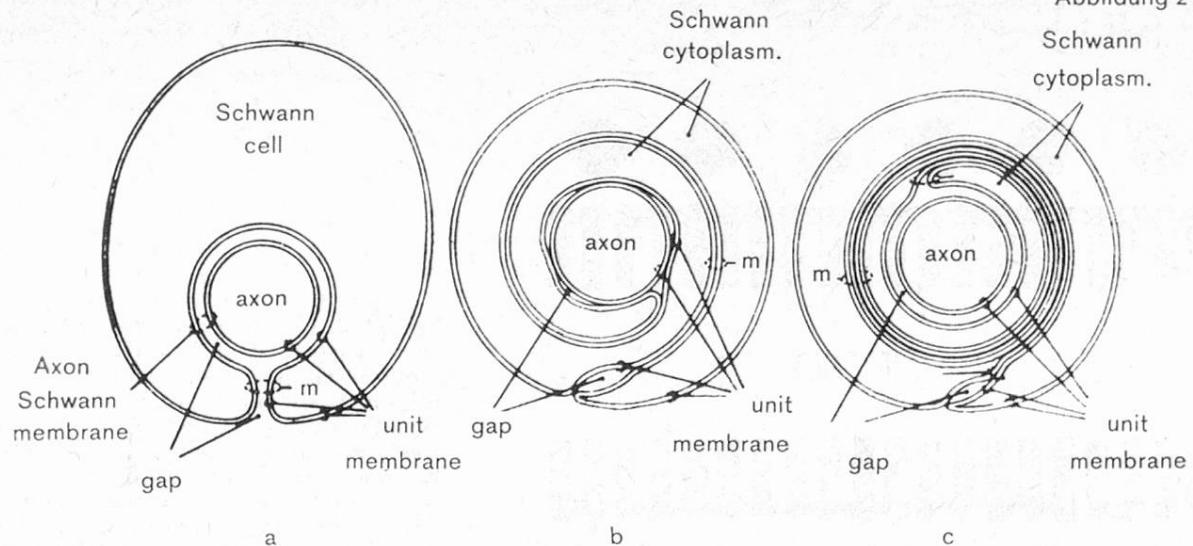
*Die Permeabilität verschiedener Zellmembranen für gewisse Substanzen, verglichen mit der Permeabilität, die sich für eine Wasserschicht aequivalenter Dicke, bzw. für eine Ölschicht mit 100mal höherer Viscosität als Wasser errechnet.*

	Seeigelei	Characerato-phylla	Plagiothecium denticulatum	5 m $\mu$ Öl	5 m $\mu$ Wasser
Propionamid	2,3	3,6	0,2	3,8	$1,4 \times 10^9$
Acetamid	1,0	1,5	0,7	0,8	$1,8 \times 10^9$
Glycol	0,73	1,2	0,3	0,7	$1,7 \times 10^9$
Harnstoff	—	0,11	0,004	0,002	$1,8 \times 10^9$
Glycerin	0,005	0,02	0,0003	0,005	$1,4 \times 10^9$
Malonamid	—	0,004	0,0008	0,002	$1,4 \times 10^9$
Erythrit	—	0,001	0,00007	0,00007	$1,2 \times 10^9$

Aus J. F. Danielli, Cell physiology and Pharmacology. Elsevier Publ. Comp. New York, 1950.

Die Permeabilität der Zellmembran (die im Hinblick auf den notwendigen Stoffwechselaustausch nur ein begrenztes Diffusionshindernis sein kann) wurde frühzeitig von Nernst auf das Löslichkeitsprinzip bezogen, zunächst auf Grund eines Modellversuches (*Abbildung 5*). Um die Jahrhundertwende wurde dann diese Vorstellung durch großzügig angelegte Untersuchungen von Overton mit einer großen Zahl chemischer Verbindungen gestützt: nach den Overton'schen Permeabilitätsregeln penetrieren Substanzen die Membranen um so leichter, je besser lipoidlöslich sie sind (d. h. löslich z. B. in Äther oder Olivenöl). Quantitative spätere Messungen ergaben angenäherte Proportionalität zwischen der gemessenen Permeabilität an Pflanzenzellen und dem Verteilungskoeffizienten zwischen Öl und Wasser oder Äther und Wasser (*Abbildung 6*). Zur Deutung der Proportionalität wurde Verteilungsgleichgewicht auf den beiden Membranseiten angenom-

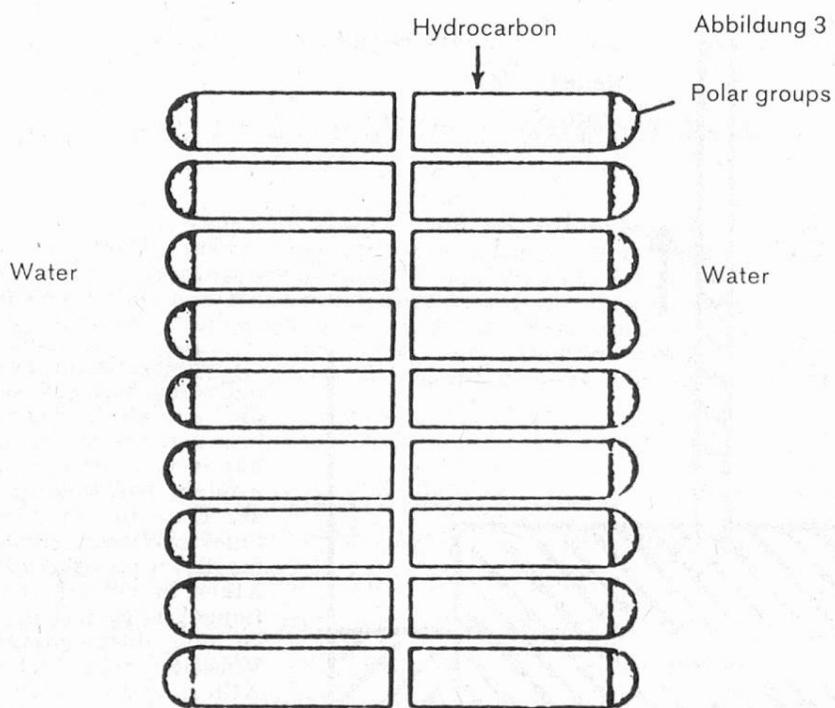
Abbildung 2



Aus Michael Locke (editor), Cellular Membranes in Development, Verlag Academic Press New York and London 1964, aus dem Beitrag J. D. Robertson, Unit Membranes: A Review with Recent New Studies of Experimental Alterations and a New Subunit Structure in Synaptic Membranes. Seite 2, Figur 1.

Ein Spezialfall der Verwendung der Zellmembran für bestimmte Partialleistungen lebender Zellen: Die Bildung der Markscheide einer Nervenfaser aus der Zellmembran der sie umgebenden Zelle (der sogenannten Schwann'schen Zelle). Die als Axon bezeichnete Nervenfaser umhüllt sich zunächst durch Einbuchtung mit einer einzelnen Lage der Zellmembran (a), die dann durch Rotationsbewegungen (b, und c) zur Umhüllung der Nervenfaser mit mehrfachen Lagen Zellmembran (in grober Analogie zu einer Omelette) führt.

Abbildung 3

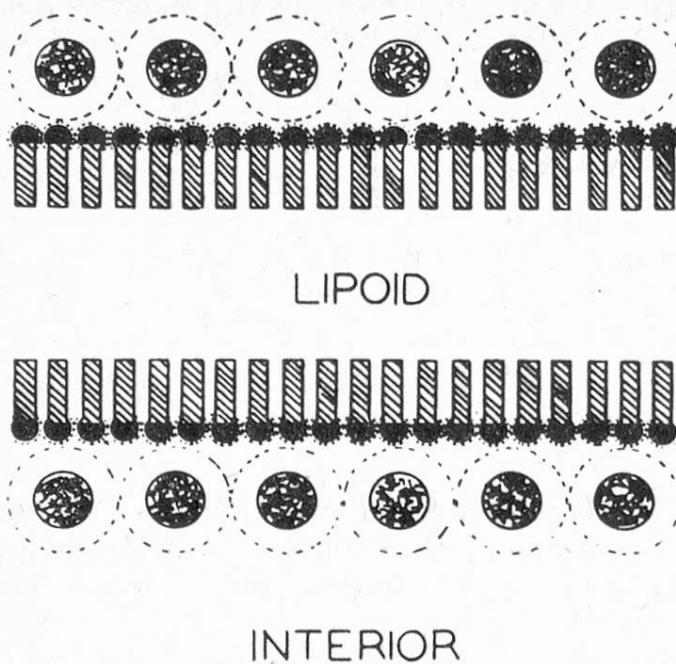


Aus Davson und Danielli, The Permeability of Natural Membranes. Cambridge University Press 1952.

Ursprüngliche Vorstellung der Struktur der Zellmembran in Form einer bi-molekularen Schicht von Lipoid. Diese Vorstellung basierte auf Bestimmungen des Lipidgehaltes von roten Blutkörperchen durch Gorter und Grendel, nach denen der Lipidgehalt der Zelle gerade ausreicht, um die Zelloberfläche mit einem bimolekularen Film zu decken.

# EXTERIOR

Abbildung 4

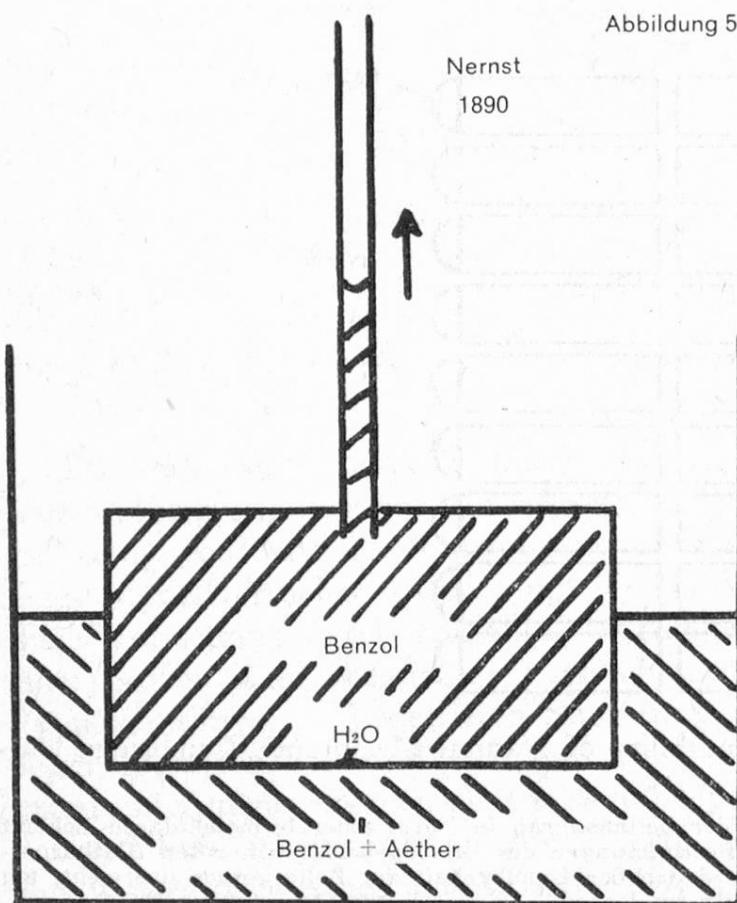


Aus Dawson und Danielli, The Permeability of Natural Membranes. Cambridge University Press 1952.

Erweiterte Vorstellung der Zellmembranstruktur in Form eines bi-molekularen Lipoidfilms mit aufgelagerten Eiweißmolekülen (durch großen kugelförmigen Strukturen). Diese Vorstellung wurde durch Danielli entwickelt, nachdem sich gezeigt hatte, daß die Zellmembran sich durch sehr niedrige Grenzflächenspannung auszeichnet und daß ferner ein intracellulärer Öltropfen ähnlich niedrige Grenzflächenspannung zeigt wenn er mit Eiweißlösung in Kontakt ist, während am isolierten Öl hohe Spannungen gemessen wurden. Die Annahme einer Eiweißschicht wird auch notwendig nach den chemischen Analysen reiner Zellmembranen (vgl. Text).

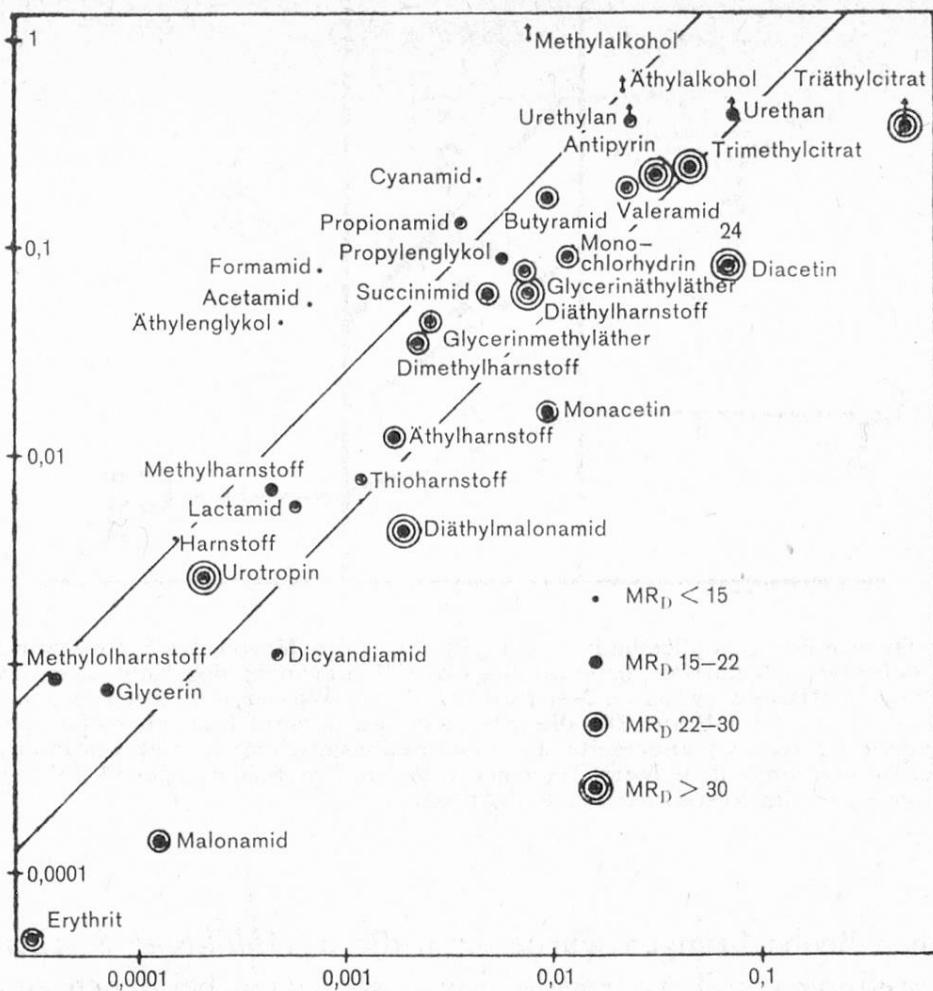
Abbildung 5

Nernst  
1890



Schematische Darstellung des Modellversuchs, auf den Nernst 1890 die Annahme begründete, die Membranpenetration an lebenden Zellen hänge von der Löslichkeit der penetrierenden Moleküle in der Zellmembran ab. Eine in eine Schweinsblase eingesetzte Wasserschicht trennt zwei Räume, deren unterer mit einer Lösung von Äther in Benzol, der obere mit reinem Benzol angefüllt ist. Der obere Raum ist mit einem Steigrohr versehen. Die Wasserschicht ist durchlässig für Äther, nicht aber für Benzol, weil Äther im Gegensatz zu Benzol eine, wenn auch beschränkte, Wasserlöslichkeit zeigt. Infolgedessen dringt Äther durch die Schweinsblase in den oberen Raum ein und führt zu einem Anstieg des Meniskus im Steigrohr. Die Wasserschicht symbolisiert die Zellmembran der Äther die lipoidlöslichen penetrierenden Substanzen.

Abbildung 6



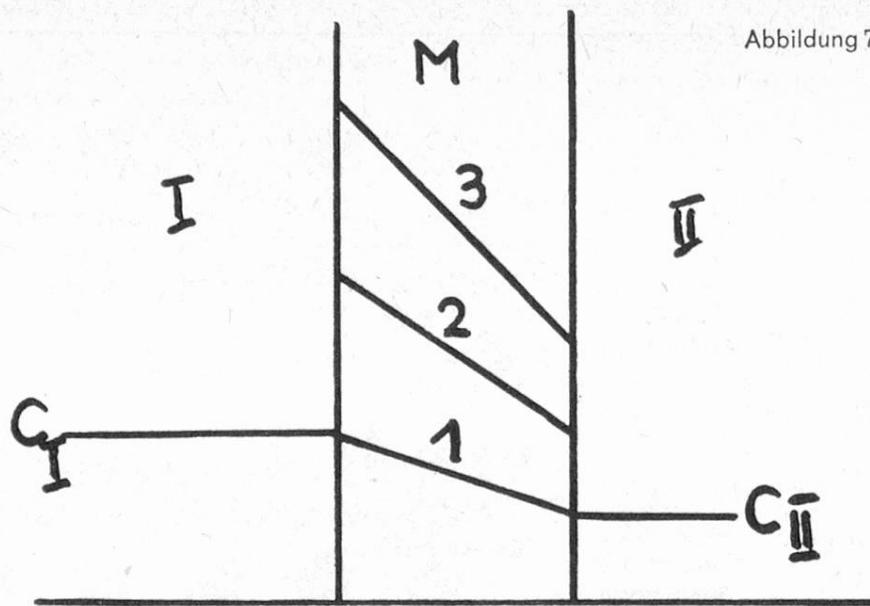
Aus Dawson und Danielli, The Permeability of Natural Membranes. Cambridge University Press 1952.

Die Versuche von Collander und Bärlund an Pflanzenzellen (*Chara ceratophylla*). Es sind die gemessenen Permeabilitäten einer größeren Anzahl von Testsubstanzen gegen den Verteilungskoeffizienten dieser Substanzen zwischen Öl und Wasser, beides im logarithmischen Maßstab, aufgetragen. Die größere Zahl der Meßpunkte fällt innerhalb eines Bandes mit  $45^\circ$  Neigung, d. h. zeigt in erster Annäherung Proportionalität zwischen Permeabilität und Verteilungskoeffizient (relativer Lipoidlöslichkeit). Abweichungen nach oben (höhere Permeabilität) zeigen vor allem kleine Moleküle, Abweichungen nach unten vor allem größere Moleküle. Die Molekülgröße ist in Form der Molekularrefraktion angegeben.

men, was in der Membran Gradienten ergibt, deren Steilheit dem Verteilungskoeffizienten proportional wird (Abbildung 7), Tabelle 2 zeigt erstens, daß verschiedene Zellarten sich quantitativ ähnlich verhalten und zweitens, daß die auf der eben diskutierten Basis aus dem Verteilungskoeffizienten berechneten Permeabilitäten verschiedener Substanzen gut mit der Beobachtung übereinstimmen.

Eine wachsende Zahl von Beobachtungen ließ sich aber unter die genannten Prinzipien nicht unterordnen, so eine unerwartet hohe Strukturspezifität der Permeabilität in zahlreichen Fällen, ferner die Beobachtung von Konkurrenzerscheinungen zwischen verwandten Molekülarten und eine nicht der Diffusion entsprechende Abhängigkeit von der Konzentration (Sättigungskinetik), die beide auf das Bestehen von Mechanismen mit begrenzter Transportkapazität hinwiesen.

Abbildung 7



Schema zur Theorie der Lipoidlöslichkeit. Das die Membran M von der Seite I zur Seite II passierende Substrat befindet sich auf den beiden Seiten der Membran in der Konzentration  $C_I$  und  $C_{II}$ . Je nach Verteilungskoeffizient zwischen Membranolipid und Wasser, ergeben sich mehr oder weniger steile Gradienten in der Membran. Da die Steilheit des Gradienten einerseits dem Verteilungsquotienten proportional ist und andererseits die Penetrationsgeschwindigkeit bestimmt, variiert diese Geschwindigkeit proportional dem Verteilungskoeffizienten. Im Schema der Abbildung sind Koeffizienten angenommen, die im Verhältnis 1:2:3 absteigen.

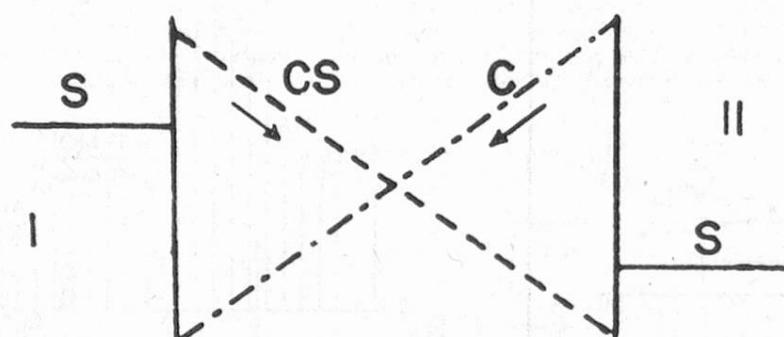
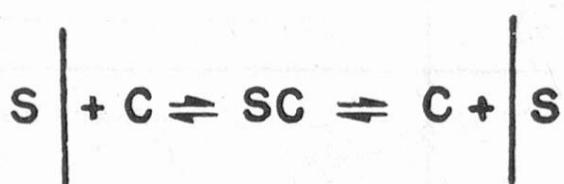
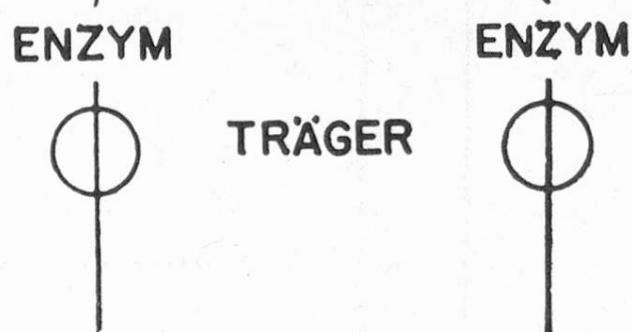
Aus solchen Beobachtungen wurde dann die in *Abbildung 8* schematisch dargestellte Vorstellung von Trägermechanismen abgeleitet, bei denen zu den genannten Prinzipien der Diffusion und der Konvektion als weiteres Element die chemische Reaktivität treten würde: reversible Bindung eines Substrats (für das die Membran undurchlässig ist) mit einem «Träger», Passage des Komplexes durch die Membran und Freigabe des Substrats auf der andern Seite. Solche Mechanismen würden hohe Spezifität erlauben, eine begrenzte Transportkapazität besitzen und außerdem eine Reihe von Eigentümlichkeiten voraussagen lassen, die experimentell bestätigt werden konnten. (*Abbildung 9* zeigt einige Beispiele).

Eine weitere Komplikation bildeten Beobachtungen über Stoffverschiebungen entgegen dem Konzentrationsgefälle («bergauf»), für die zusätzliche pumpenartige Einrichtungen angenommen werden müssen. So akkumulieren zahlreiche lebende Zellen Aminosäuren (die sie für die Synthese von Eiweiß benötigen), in manchen Zellen werden Zuckerarten akkumuliert (vor allem bei Bakterien), Schilddrüsenzellen akkumulieren Jodid, und die Mehrzahl der lebenden Zellen haben im Innern eine höhere Kaliumkonzentration als im umgebenden Medium, was anfänglich auf Undurchlässigkeit der Membran für Kalium bezogen wurde, nach den Ergebnissen von Isotopenversuchen aber auf dieser Basis nicht mehr gedeutet werden kann.

Für alle diese Beobachtungen müssen «Membranpumpen» verantwortlich gemacht werden, deren Mechanismus noch unbekannt ist. *Abbildung 10* zeigt Versuche an roten Blutkörperchen, die für Natrium und Kalium gleichzeitige «Pump-

# MEMBRAN

Abbildung 8



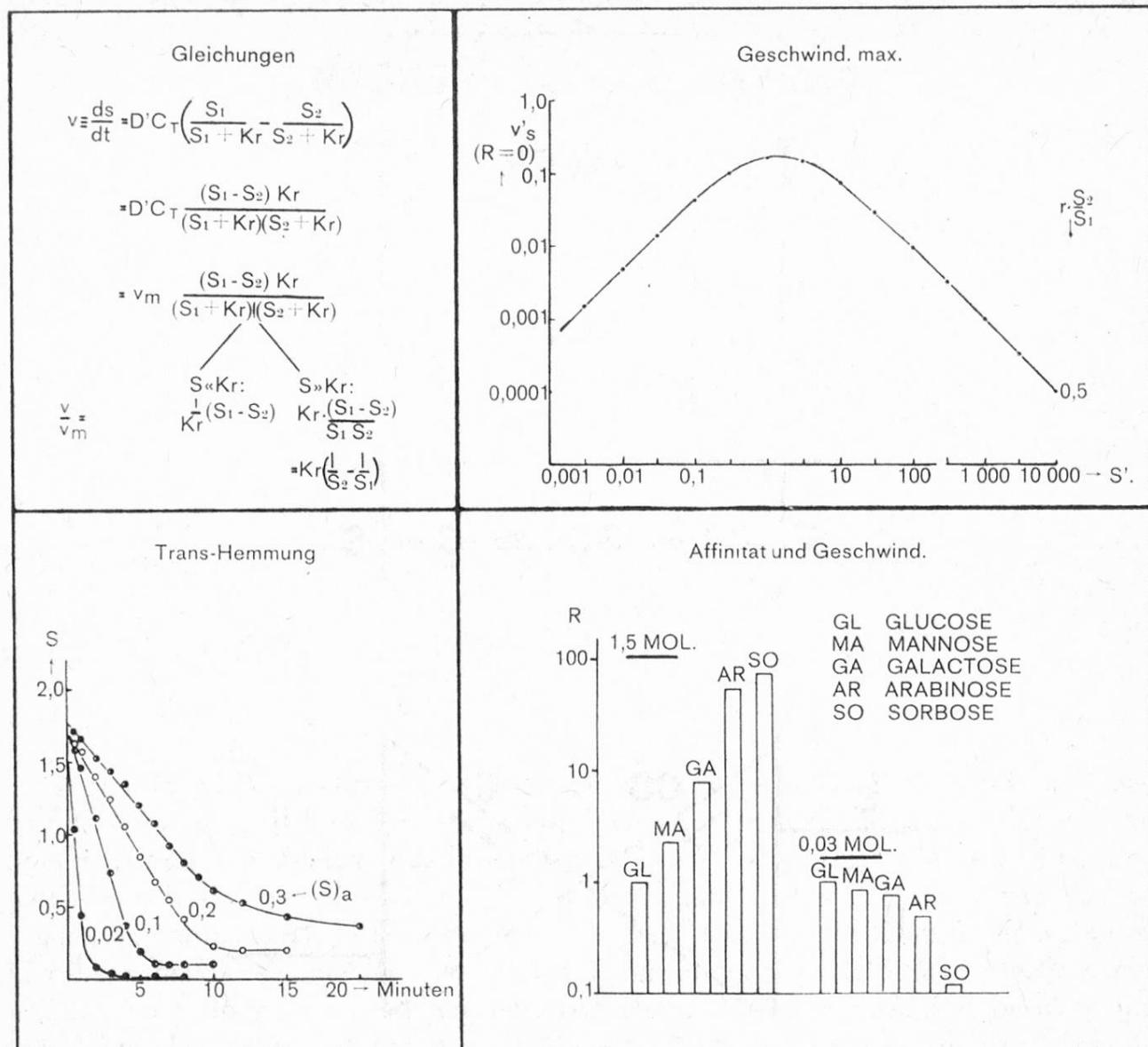
Aus Funktionelle und morphologische Organisation der Zelle, Wissenschaftliche Konferenz der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte 1962, Springer Verlag 1963.

Schema eines Trägermechanismus. Der Membranbestandteil C bildet mit dem penetrierenden Substrat S einen penetrationsfähigen Komplex SC, während das Substrat S selbst die Membran nicht passieren kann. Solange eine Konzentrationsdifferenz für S auf den Seiten I und II der Membran besteht, bilden sich die im Schema dargestellten Gradienten für den Komplex CS und für den freien Träger C (der aus der Spaltung des Komplexes auf der Seite II entsteht). Die Reaktion zwischen S und C kann (aber muß nicht notwendigerweise) durch Enzyme auf den beiden Seiten der Membran katalysiert sein, wie es im obigen Teil des Schemas angenommen ist. Der Mechanismus ist an eine Konzentrationsdifferenz für S gebunden, führt also als solcher nur zu einem Konzentrationsausgleich. Es handelt sich, wenn nicht zusätzliche Faktoren hinzutreten (siehe Abbildung 14) um einen Passagemechanismus, nicht um eine Pumpe.

transporte» und «passive» Verschiebungen (entsprechend dem Schema in Abbildung 11) wahrscheinlich machen, die unter bestimmten Versuchsbedingungen (hier Variation der Temperatur) getrennt werden können.

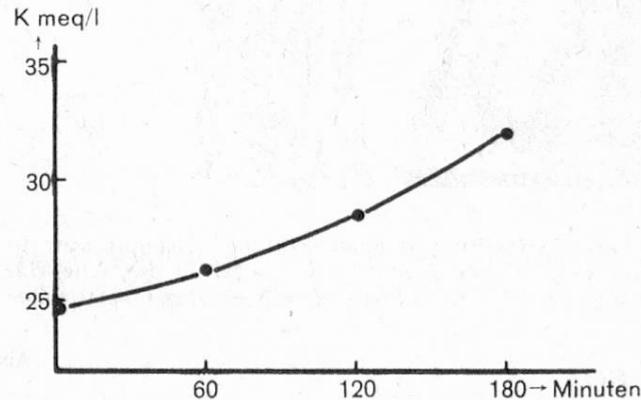
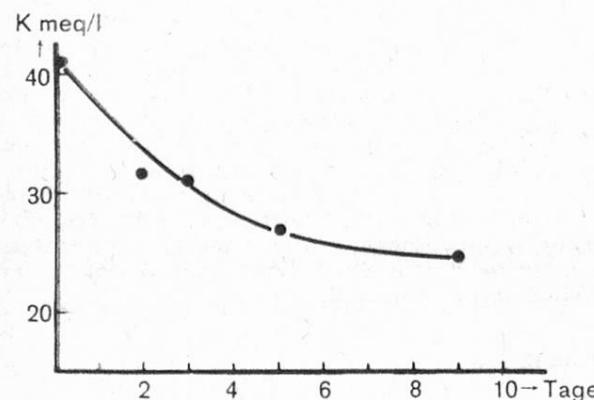
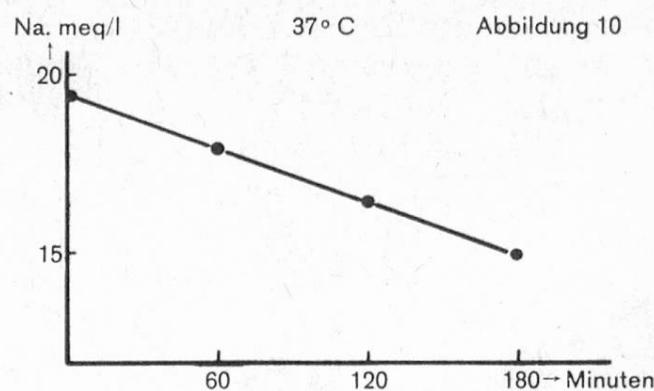
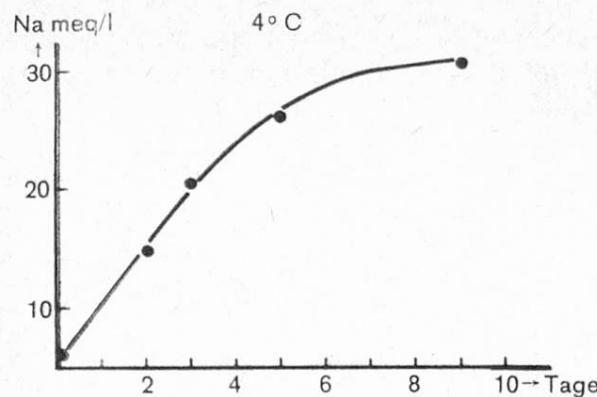
Auch transzelluläre Transporte können bergauf erfolgen. Ein seit langem bekanntes Beispiel ist die Säuresekretion im Magen, bei der Wasserstoffionen entgegen einem Gradienten von 1:1 Millionen transportiert werden.

Abbildung 9



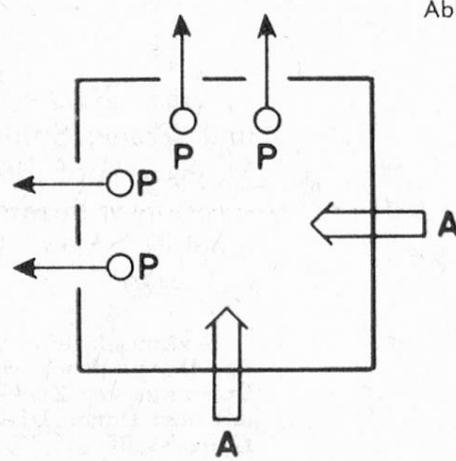
Zusammenstellung einiger Konsequenzen aus dem Trägermechanismus für die Membranpassage. Die links oben angegebenen kinetischen Gleichungen gelten unter der Voraussetzung, daß die Reaktion zwischen S und C wesentlich rascher ist, als die Bewegung des Komplexes durch die Membran, d. h. daß für diese Reaktion Gleichgewicht angenommen werden kann. Aus den Gleichungen ergibt sich 1., daß bei konstantem Konzentrationsverhältnis auf den beiden Seiten der Membran die Passagesgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der absoluten Substratkonzentration einer Maximumkurve folgt (rechts oben), 2., daß die Konzentration aus der Transseite der Membran (auf der Seite der niedrigeren Konzentration) die Geschwindigkeit viel stärker beeinflußt als bei einem Diffusionsprozeß (unten links): Zuckeraustritt aus Erythrozyten, Innenkonzentration ca. 1,8, Außenkonzentrationen 0,02; 0,1; 0,2 und 0,3). 3., daß Substrate mit höherer Affinität nur bei niedriger Konzentration schneller, bei höherer dagegen langsamer wandern als nieder affine Substrate (unten rechts: Zuckereintrittsversuche an Erythrozyten bei 2 Konzentrationen. R = relative Penetrationsgeschwindigkeit).

Andere Fälle dienen den biologischen Zwecken der Sekretion, Exkretion, Resorption oder Osmoregulation, so die Resorption von Zuckern und Aminosäuren aus dem Darm, die Rückresorption wichtiger Bestandteile aus dem Primärharn in der Niere, die Salzsekretion in Salzdrüsen von Meeresvögeln, die Salzaufnahme durch die Haut von Amphibien u. a.

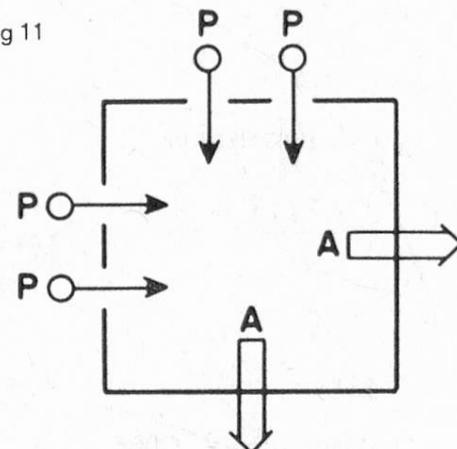


Versuche an roten Blutkörperchen des Menschen, die zeigen, daß bei tiefer Temperatur (wenn praktisch kein energieliefernder Stoffwechsel besteht) die Zellen Natrium aufnehmen und Kalium verlieren, wie es den Diffusionstendenzen entspricht, wogegen sie später bei hoher Temperatur ( $37^{\circ}\text{C}$ ) und Anwesenheit von Zucker als Substrat des energieliefernden Stoffwechsels das aufgenommene Natrium wieder herauspumpen und, ebenfalls, entgegen der Diffusionstendenz, Kalium aufnehmen.

Abbildung 11



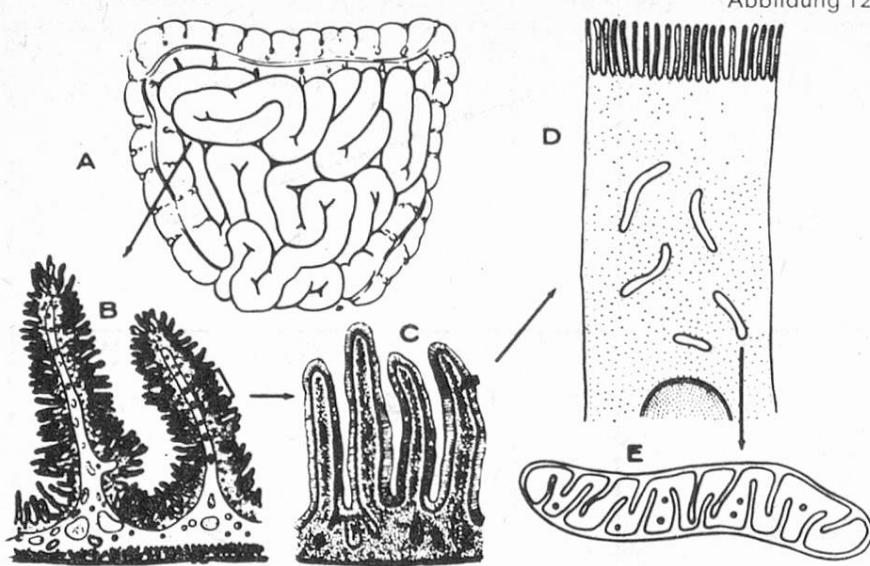
Kalium



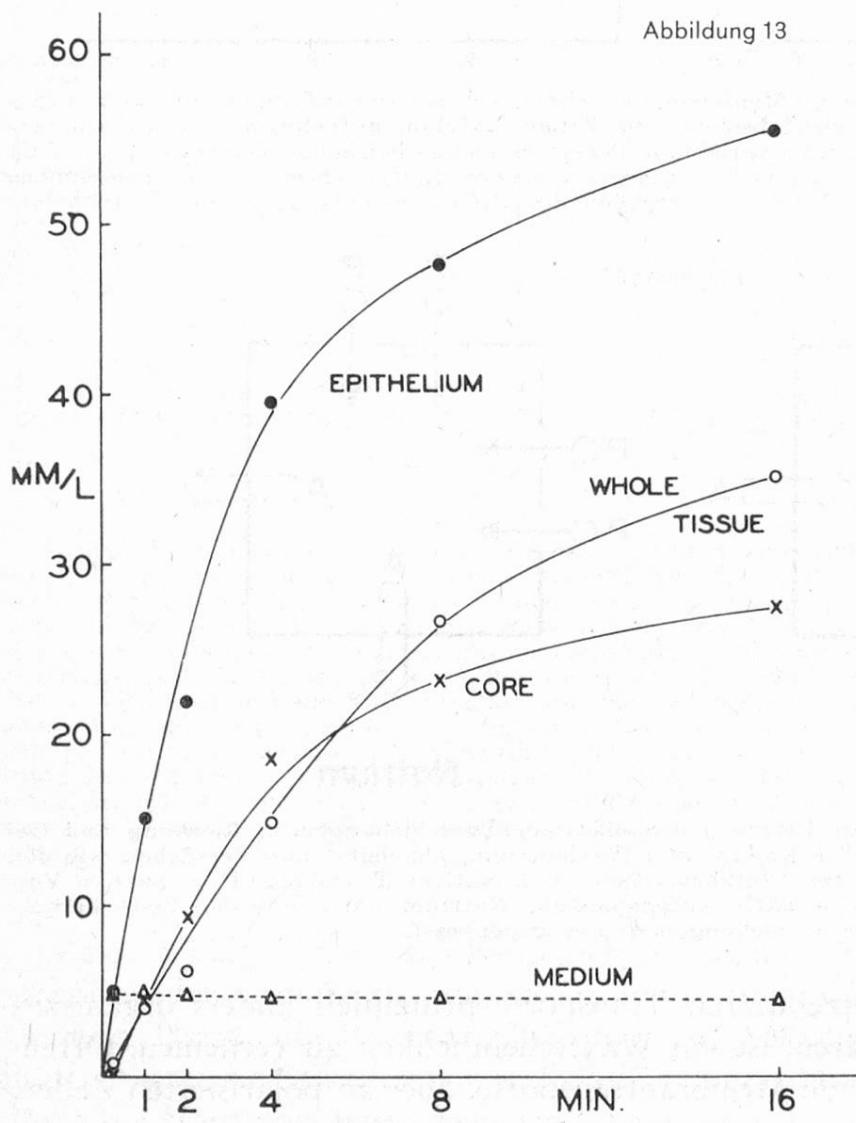
Natrium

Vorstellung über das gleichzeitige Bestehen gegenläufiger Verschiebungen in Richtung und Ge- genrichtung der Diffusionstendenz für Kalium und für Natrium, abgeleitet aus Versuchen wie den in Abbildung 10 dargestellten an roten Blutkörperchen. A = aktiver Transport, P = passive Ver- schiebung (Diffusion?). Kalium wird aktiv aufgenommen, Natrium aktiv aus der Zelle herau- gepumpt. Die Richtungen der Passivverschiebungen sind entgegengesetzt.

Die Frage, ob diese transzellulären Transporte prinzipiell anders organisiert sind als die genannten zellulären, ist mit Wahrscheinlichkeit zu verneinen. Offen- bar handelt es sich auch hier um Membrantransporte, aber an polarisierten Zellen, d. h. in verschiedenartiger Weise auf den beiden Seiten der Zelle.



weitere Aufteilung der Oberfläche, diesmal auf der Ebene Zellmembran, unter Bildung von zottenähnlichen Strukturen. Die Fortsetzung der Oberflächenvergrößerung auf der Ebene der Zellmembran deutet darauf hin, daß die Membran der Ort der Resorptionspumpe sein muß.



Crane 1960

The Plasma Membrane.  
circulation, Supplement zu  
Band 26, K. 62.

Die Abbildung zeigt schematisch die verschiedenen Ebenen, auf denen die Vergrößerung der resorbierenden Oberfläche im Darm erreicht wird: A Schlängelung des langen Darmrohres, B Bildung von Schleimhautfalten im Inneren des Darmrohres; C Weitere Faltung der Oberfläche auf den Darmfalten in Form von Darmzotten; D «Mikrozotten» an der resorbierten Oberfläche der Zotten in C bedeckenden Epithelzellen. Die früher mit dem Lichtmikroskop nicht weiter auflösbare Struktur des sog. «Stäbchensaums» oder «Bürstensaum» erweist sich im elektronenoptischen Bild als eine

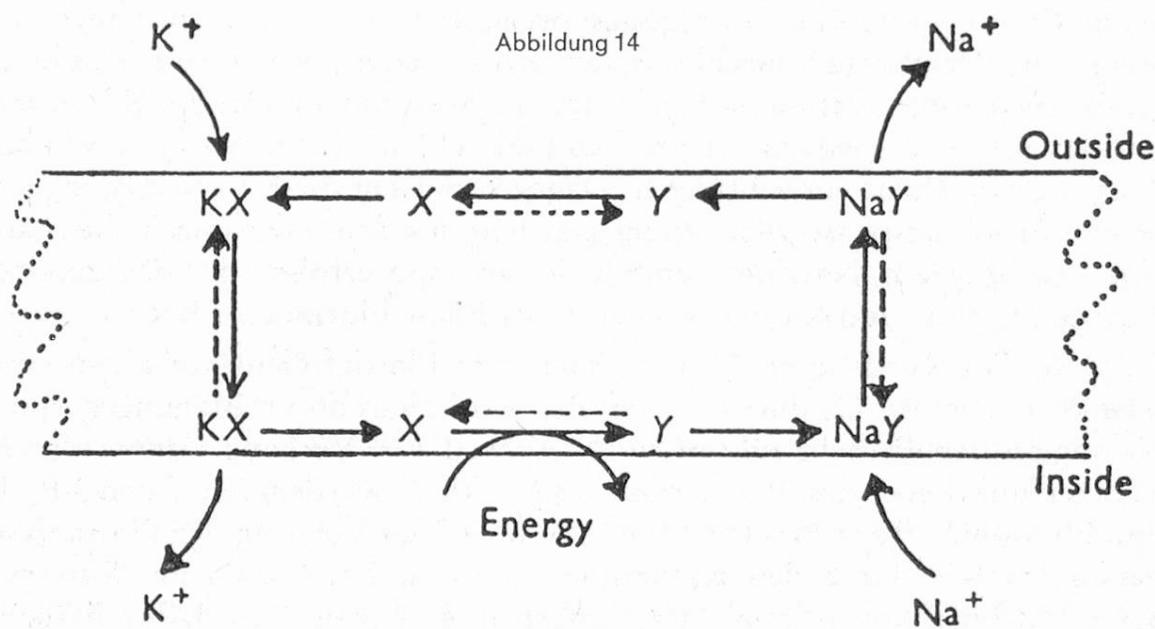
Aus McDougal, Little und Crane, Studies on the Mechanism of intestinal Absorption of Sugars. Biochim. biophys. Acta 45 (1960), 483—489.

Akkumulation von Zucker im Darmepithel während des Vorgangs der Zuckeresorption aus dem Darm. Die gestrichelte Linie stellt die Zuckerkonzentration im Darmlumen dar, die Kreuze die Konzentration im Innern der Darmzotten, die Kreise die durchschnittliche Gesamtkonzentration in der Darmwand und die Punkte die Konzentration in den Epithelzellen. Die Abbildung zeigt, daß die Konzentration in der Darmwand erheblich höher ansteigt als im Darmlumen, am höchsten in den Epithelzellen. Der Zucker wird also zunächst in diese Zellen hineingepumpt und die Pumpvorrichtung muß an der Oberfläche dieser Zellen lokalisiert sein.

Hinweise in dieser Richtung sind zunächst die auffällige, insbesondere durch neuere elektronenoptische Bilder eindrücklich gemachte Oberflächenvergrößerung bei resorbierenden und sezernierenden Zellen, die nicht nur auf der Ebene der Zellschicht wahrzunehmen ist, sondern sich auf der Ebene der Zellmembran in prinzipiell gleicher Weise fortsetzt, insbesondere bei spezialisierten Transportzellen (*Abbildung 12*).

Außerdem ist in einigen Fällen bei transzellulären Transporten eine intrazelluläre Akkumulation nachgewiesen, so bei der Zuckerresorption im Darm (*Abbildung 13*). Die beiden Transportarten sind also wahrscheinlich allgemein als prinzipiell gleichartig zu betrachten.

Der Mechanismus dieser Pumpen ist in keinem Fall definitiv klargestellt. Vorstellungen stützen sich vielfach auf modifizierte Trägermechanismen, bei denen beispielsweise durch den Stoffwechsel der Zelle eine Asymmetrie des Systems herbeigeführt wird, indem die Trägermoleküle durch Stoffwechselreaktionen ihre Affinitäten verändern und zwar verschieden auf den beiden Seiten der Membran. *Abbildung 14* zeigt eine vielbenützte Vorstellung dieser Art für die Deutung der Kalium-Natrium-Austauschpumpe (vgl. *Abbildungen 10 und 11*).



Aus *Glynn, The Ionic Permeability of the Red Cell Membrane, Progress in Biophysics, 8, 241—307, 1957.*

Vorstellung einer «Träger-Pumpe» für den gekoppelten Transport von Natrium und Kalium, wie er in dem in Abbildung 10 rechts dargestellten Versuch nachgewiesen wird. Sowohl K als Na passieren die Membran nur in Form von Komplexen mit Trägern, K als KX, Na als NaY. Der Träger Y (mit Na-Affinität wandelt sich an der Außenfläche der Membran in den kaliumaffinen Träger X um, der Kalium in die Zelle führt und nach Freigabe des Kaliums an der Innenfläche durch einen energie liefernden, mit dem Stoffwechsel verbundenen chemischen Prozeß in die natriumaffine Form Y rückverwandelt wird, die Na aufnimmt und nach außen befördert.

Ein anderer Mechanismus, der von *Lewis* vor 30 Jahren beobachtet wurde, dann aber für längere Zeit in Vergessenheit geriet, hat in den letzten Jahren vermehrte Aufmerksamkeit auf sich gelenkt: die sog. Pinocytose. Bei diesem Mechanismus werden Flüssigkeitstropfen in ähnlicher Weise durch Umschließung mit

der Zellmembran und Abschnürung eines Bläschens ins Innere der Zelle transportiert, wie das für feste Bestandteile bei der Phagocytose bekannt ist. Direkte lichtmikroskopische Beobachtungen über diesen Mechanismus liegen vor allem vor an Amoeben, ferner an Tumorzellen und Embryonalzellen (Filmdemonstration). Elektronenoptische Befunde sind eindrücklich am Darm. Die Zahl der Zellarten, die diesen Mechanismus besitzen, sind jedoch beschränkt und die Abgrenzung seiner biologischen Bedeutung gegenüber den erwähnten «Membranpumpen» ist noch nicht abgeschlossen.

### *Diskussion*

Prof. Högl: Dem Verhältnis zwischen K und Na während der Muskelkontraktion innerhalb und außerhalb der Muskelfaser kommt große Bedeutung zu. Die Änderung dieses Verhältnisses tritt rasch ein. Ist hier ein «Pumpvorgang» wie er von Ihnen in anderen Fällen genannt wurde, auch anzunehmen?

Prof. Wilbrandt: In der Theorie der Erregungsvorgänge an Muskeln und Nerven, für die der diesjährige Nobelpreis erteilt worden ist, spielen in der Tat Verschiebungen von Natrium und Kalium durch die Zellmembran eine entscheidende Rolle. Während des Erregungsvorganges kommt es zu einer hochgradigen Steigerung der Natriumdurchlässigkeit, etwas später auch zu einem geringgradigeren Anstieg der Kaliumpermeabilität. Es tritt Natrium in die Zellen ein und Kalium aus, beides jedoch entsprechend den Diffusionstendenzen, also ohne Beteiligung von Pumpvorrichtungen. Dagegen müssen diese Verschiebungen dann in der Erholungsphase rückgängig gemacht werden, was durch die Tätigkeit einer gekoppelten Natrium- und Kaliumpumpe erfolgt, die das eingetretene Natrium heraus- und Kalium wieder in die Phase hineinbefördert.

Prof. Mohler: Es wurde darauf hingewiesen, daß Plasticfolien (vor allem vom Typus Polyester) für O<sub>2</sub> durchlässiger als für N<sub>2</sub>, was durch Blähungen von unter N<sub>2</sub> abgefüllten Beuteln führen kann. Auch dieser Vorgang könnte durch eine «Trägerfunktion» (des Plasticmaterials) erklärt werden (G. Lyssy, P. Hieke und H. Mohler, Tara Nr. 181 [1964] A 477). Den Vorgang der Plasmolyse verfolgten wir durch den Kaliumionenaustritt in Funktion zum Wasserverlust beim Trocknen von pflanzlichen Stoffen und zeigten, daß dadurch auch zwischen Blanchierung mit heißem Wasser oder heißem Wasserdampf unterschieden werden kann (H. Sulser und H. Mohler, Mitt. 55 [1965] 134).

Prof. Wilbrandt: Ihre Beobachtung ist außerordentlich interessant. Ich würde mich fragen, ob das Prinzip der Löslichkeit für die Deutung der Beobachtung nicht mit gleichem Erfolg herangezogen werden könnte, wie das Trägerprinzip, bei dem die Wahl des anzunehmenden Trägermoleküls vielleicht Schwierigkeiten bereiten könnte.

Prof. Cherbuliez: Sind die Arbeiten von Kuhn über die Funktion der Nieren bestätigt oder widerlegt worden?

Prof. Wilbrandt: Das Haarnadelprinzip ist heute weitgehend akzeptiert worden. Es stellt allerdings nur einen Verstärkungsmechanismus dar.

T. Senshu und J. Landis, Institut für Tierernährung, Eidg. Technische Hochschule, Zürich:

## Über die Proteinsynthese von Pansenmikroorganismen in vitro

### 1. Einleitung

Die Gärtätigkeit der Mikroorganismen des Pansens ist für die Ernährung des Wiederkäuers von größter Bedeutung, indem das von ihm aufgenommene Futter durch diese Tätigkeit weitgehend ab- und umgebaut wird, bevor die tiereigenen Verdauungsfermente in Labmagen und Darm zur Wirksamkeit gelangen. Neben einer weitgehenden Vergärung der Kohlehydrate sind es vor allem die im Pansen vor sich gehenden Umsetzungen der *N-haltigen Futtersubstanz*, die besonderes Interesse verdienen.

Der mikrobielle Stickstoffumsatz im Pansen ist in den letzten Jahren verschiedentlich zusammenfassend dargestellt worden, so z. B. von Annison und Lewis (1959), Crasemann (1961, 1964), Kolb (1963) und Phillipson (1964).

Die Wirkung der Pansenmikroorganismen auf die N-haltige Futtersubstanz besteht einerseits in einem partiellen *Abbau der Proteine*, wobei zunächst Aminosäuren freigesetzt werden, die ihrerseits einer mehr oder weniger raschen Vergärung unter Freisetzung des Stickstoffes in Form von Ammoniak anheim fallen. Anderseits bedingt die laufende Erneuerung der Mikrobenpopulation eine umfangreiche *Proteinneusynthese*. Nach australischen Untersuchungen (Weller, Gray und Pilgrim [1958], Weller, Pilgrim und Gray [1962]) ergab sich, daß die das Vormagensystem verlassende und in die späteren Abschnitte des Verdauungstraktes gelangende N-haltige Substanz zu rund 80 % in Mikroorganismen fixiert war, woraus sich ergibt, daß unter den Bedingungen dieser Versuche der größte Teil der Futterproteine in Mikrobeneeiß umgewandelt und als solches von den Tieren verwertet wurde. Jedenfalls steht auf Grund dieser und anderer Versuche fest, daß die mikrobielle Proteinsynthese im Pansen den Stickstoffhaushalt des Wiederkäuers ausschlaggebend zu beeinflussen vermag.

Die Frage der mikrobiellen Proteinsynthese im Pansen wurde bis anhin vorwiegend im Hinblick auf die Möglichkeit einer Verwertung des Harnstoffes und anderer einfacher Stickstoffverbindungen durch den Wiederkäuer untersucht, während über die Bedeutung der beim Eiweißabbau im Pansen zunächst anfallenden Aminosäuren und Peptide für das Mikrobenwachstum verhältnismäßig noch wenig bekannt ist. Im folgenden soll über einige Versuche berichtet werden, in denen *in vitro* die Eiweißsynthese durch Pansenmikroben vergleichend einerseits aus Harnstoff-N, anderseits aus Aminosäuren untersucht wurde.

### 2. Experimentelles

Die Durchführung dieser Versuche gestaltete sich im allgemeinen in folgender Weise:

Die Nährsubstrate, bestehend aus je 2 g Stärke und Strohmehl sowie aus Harnstoff bzw. Aminosäuren bzw. Kombinationen von Harnstoff und Aminosäuren als

Stickstoffquelle (die gesamte N-Menge in den Substraten betrug 187 mg), wurden mit 150 bis 180 ml Mineralstofflösung in einen Erlenmeyerkolben gebracht und im temperaturkonstanten Wasserbad bei 39 °C mit CO<sub>2</sub> gesättigt. Hierauf wurden die Ansätze mit frisch gewonnenem Pansensaft (20 bis 50 ml) beimpft und weiter bei 39 °C unter Durchleitung von CO<sub>2</sub> bebrütet. Die Mineralstofflösung diente einerseits zur Aufrechterhaltung eines für die Entwicklung der Mikroorganismen günstigen, den Verhältnissen im Pansen ungefähr entsprechenden pH-Wertes, andererseits sollte sie die Bedürfnisse der Mikroorganismen an Mineralstoffen decken. Sie wurde in Anlehnung an Angaben von Warner (1956) wie folgt zusammengesetzt (vgl. Tabelle 1).

*Tabelle 1  
Zusammenstellung der Mineralstofflösung*

	mg/100 ml		mg/100 ml
KCl	145,4	FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	1,00
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90,7	MnSO <sub>4</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	0,41
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	580,3	ZnCl <sub>2</sub>	0,21
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	283,3	CoCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,54
CaCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	54,8	CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	0,13
MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	61,6		

Nach Ablauf der festgesetzten Gärzeit wurde der Kohlensäurestrom unterbrochen und der Gefäßinhalt zur Unterbrechung der Mikrobentätigkeit zum Sieden erhitzt oder sofort tief gekühlt.

Als Kriterien für die Umsetzungen während der Vergärung wurden im zur Beimpfung verwendeten Pansensaft sowie in aliquoten Teilen des Inhaltes der Gärgefäß nach der Bebrütung der Gesamt-N, der Protein-N (Fällung der Proteine mit Trichloressigsäure) und der Ammoniak-N bestimmt.

### 3. Ergebnisse

Darstellung 1 zeigt die zeitlichen Verschiebungen im Gehalt der Gäransätze an proteingebundenem sowie an Ammoniak-N während der Bebrütung eines proteinfreien Substrates mit Harnstoff als alleiniger Stickstoffquelle.

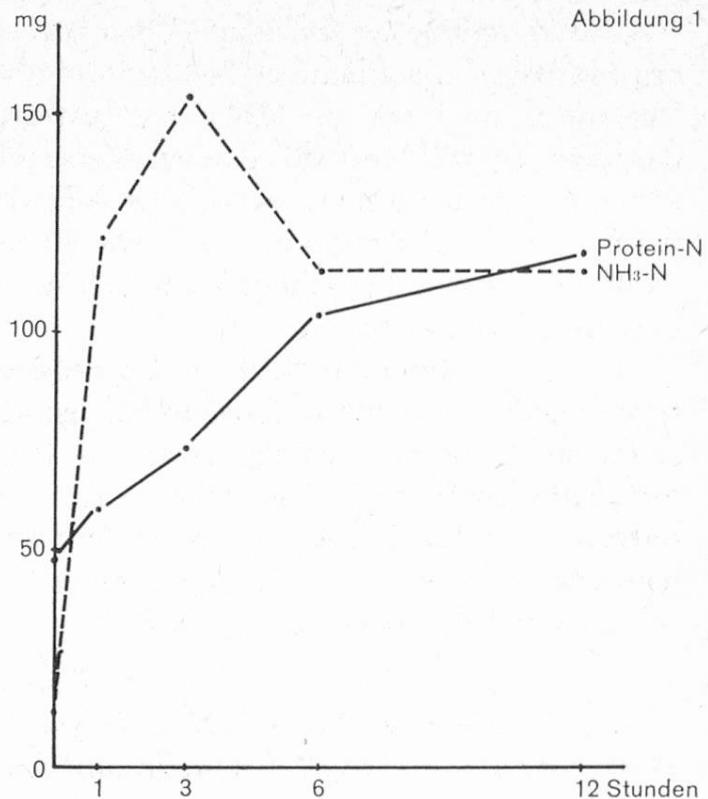
Wie aus der Kurve für den Protein-N zu ersehen ist, stieg die gesamte Proteinmenge während der 12stündigen Bebrütung etwa auf das 2,5fache der im zugesetzten Pansensaft vorhandenen Menge an.

Der Verlauf der Kurve für den Ammoniak-N lässt erkennen, daß der Harnstoff sehr rasch zersetzt worden ist. Nach 3 Stunden scheint er vollständig abgebaut worden zu sein. Der Abfall der Ammoniakkonzentration im weiteren Verlauf der Gärung entspricht ungefähr der Menge neusynthetisierter Proteine; sie blieb jedoch während der ganzen Versuchsdauer recht hoch (höher als 50 mg NH<sub>3</sub>-N/100 ml).

Darstellung 1

Die Veränderungen im Gehalt an Protein-N und an Ammoniak-N während der Vergärung eines Substrates mit Harnstoff als alleiniger Stickstoffquelle durch Pansenmikroorganismen.

Abbildung 1

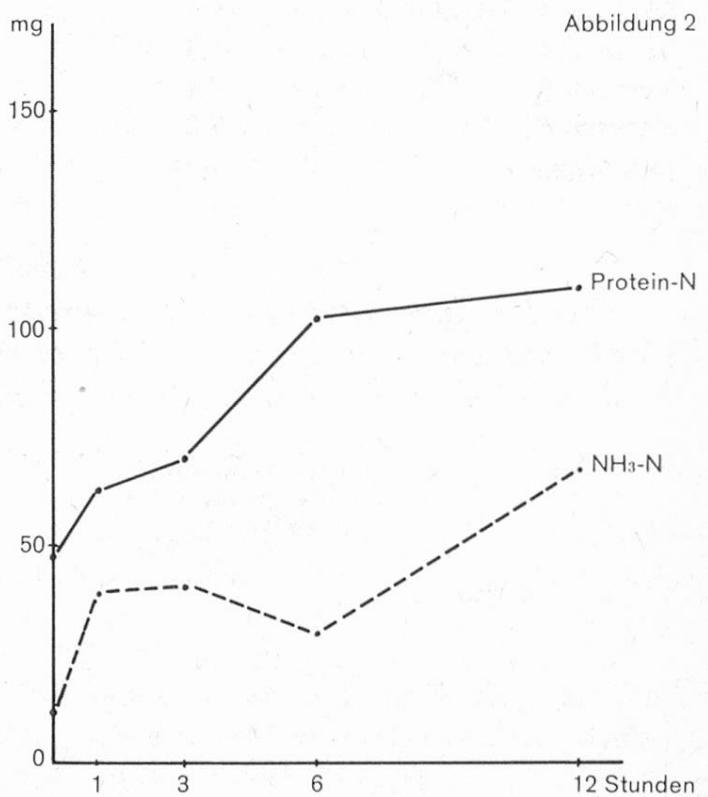


Die Ergebnisse eines gleichzeitig durchgeföhrten Versuches, in welchem die gleiche N-Menge zu 90 % in Form einer Aminosäuremischung (enthaltend 18 Aminosäuren nach Maßgabe des Aminosäuremusters von Mikrobeneiweiß) und zu 10 % in Form von Harnstoff eingesetzt wurde, finden sich in Darstellung 2 aufgezeichnet.

Abbildung 2

Darstellung 2

Die Veränderungen im Gehalt an Protein-N und an Ammoniak-N während der Vergärung eines Substrates mit einer zu 90 % aus Aminosäuren und zu 10 % aus Harnstoff bestehenden N-Quelle.



Die Zunahme an Protein-N war derjenigen im zuvor besprochenen Versuch mit Harnstoff als alleiniger N-Quelle durchaus ähnlich, sowohl was den zeitlichen Verlauf als auch was die Höhe des Anstieges betrifft. Die Ammoniakkonzentration dagegen lag während des ganzen Versuches viel niedriger; sie stieg während der ersten 6 Stunden kaum über 20 mg NH<sub>3</sub>-N pro 100 ml und erst nach 12 Stunden wurde eine Konzentration von etwa 60 mg pro 100 ml erreicht. Der Abbau der Aminosäuremischung scheint demnach in diesem Versuch verhältnismäßig langsam vor sich gegangen zu sein.

An den eben besprochenen Ergebnissen war für uns überraschend, daß die Proteinsynthese beim aminosäurehaltigen Substrat nicht nur nicht höher, sondern sogar noch etwas niedriger war als bei Einsatz von Harnstoff als alleiniger N-Quelle. In früheren Versuchen hatten wir nämlich durchwegs eine höhere Proteinzunahme festgestellt, wenn der nur in Form von Harnstoff im Substrat vorhandene N zu 50 % durch Stickstoff in Form der erwähnten Aminosäuremischung ersetzt worden war (vgl. Tabelle 2).

*Tabelle 2*

*Die Zunahme an Protein-N während 8stiündiger Vergärung von Substraten mit Harnstoff als alleiniger N-Quelle und bei Substraten mit Harnstoff und Aminosäuren.*

	Protein-N vor der Vergärung mg	Protein-N nach der Vergärung aminosäurefreies Substrat mg	Protein-N nach der Vergärung aminosäurehaltiges Substrat mg
Versuch 1	6,6	19,3	22,5
Versuch 2	8,3	58,4	64,5
Versuch 3	8,3	48,8	61,8
Versuch 4	7,3	34,5	46,7
Versuch 5	7,4	28,4	34,2
Versuch 6	9,2	28,3	33,9
Durchschnitt	7,85	36,3	43,9

*Tabelle 3*

*Die Zunahme an Protein-N während der Vergärung (8 Stunden) von Substraten mit unterschiedlichem Gehalt an einer Aminosäuremischung bei gleichbleibendem Gehalt an Gesamt-N (Ausgleich durch Harnstoff).*

Anteil der Aminosäure- mischung am gesamten Substrat-N %	Zunahme an Protein-N (Durchschnittswerte aus 2 Ansätzen) mg
0	48,4
25	56,9
50	57,6
75	50,7
100	51,7

Wir haben in der Folge bei sonst gleichen Versuchsbedingungen das Verhältnis von Harnstoff- und Aminosäure-N variiert und dabei die in Tabelle 3 wiedergegebenen Ergebnisse erhalten.

Lagen 25 oder 50 % des Stickstoffes in Form der Aminosäuremischung vor, so war die Proteinsynthese wie in den Versuchen gemäß Tabelle 2 deutlich höher (rund 19 %) als bei Verwendung von Harnstoff als alleiniger Stickstoffquelle. Wenn aber der Anteil der Aminosäuren weiter auf 75 % erhöht oder wenn ausschließlich Aminosäuren eingesetzt wurden, so ergaben sich Werte für die Proteinsynthese, die nur noch wenig über denjenigen bei aminosäurefreien Substraten lagen. Demnach haben sowohl Harnstoff bzw. das aus diesem rasch freigesetzte Ammoniak neben Aminosäuren als auch Aminosäuren neben Harnstoff die Entwicklung der Mikroorganismen gefördert. Während die positive Wirkung der Aminosäuren wohl mit einem spezifischen Aminosäurebedarf bestimmter Mikrobenarten in Zusammenhang stehen dürfte, ergibt sich aus der positiven Wirkung des Harnstoffes ein Hinweis für die Bedeutung einer genügend hohen Ammoniakkonzentration für das Wachstum derjenigen Bakterienarten, die ausschließlich oder bevorzugt Ammonium-N für die Proteinsynthese verwerten.

### Zusammenfassung

In einfachen Gärversuchen wurden Substrate, die Stärke, Strohmehl und Mineralstoffe sowie als N-Quelle Harnstoff bzw. eine Aminosäuremischung bzw. eine Kombination von Harnstoff und Aminosäuren enthielten, mit Pansenflüssigkeit beimpft und unter anaeroben Bedingungen bei 39 ° C bebrütet.

Harnstoff wurde durch die Wirkung der Pansenmikroorganismen unter Ammoniakkbildung rasch zersetzt. Auch aus Aminosäuren wurde Ammoniak gebildet, doch erfolgte dieser Abbau viel langsamer als derjenige des Harnstoffes.

Die Vermehrung der Pansenmikroorganismen, gemessen an der Zunahme des Protein-N während der Bebrütung, lag höher, wenn sowohl Harnstoff als auch eine Aminosäuremischung im Substrat vorhanden war, als wenn die eine oder andere N-Quelle allein verwendet wurde. Die Anwesenheit von Aminosäuren im Substrat hat demnach die mikrobielle Proteinsynthese stimuliert, jedoch nur dann, wenn eine genügende Ammoniakkonzentration im Medium vorlag.

### Literatur

- Annison E. F. und Lewis D. (1959): Metabolism in the rumen, London.  
Crasemann E. (1961): Schweiz. Landw. Monatshefte **39**, 342.  
Crasemann E. (1964): Ztschr. Tierphysiol., Tierernährg. u. Futtermittelkde. **19**, 68.  
Kolb E. (1963): Arch. Tierernährg. **13**, 264.  
Phillipson A. T. (1964): In «Mammalian protein metabolism» Bd. 1. Ed. H. N. Munro und J. B. Allison, New York.  
Weller R. A., Gray F. V. und Pilgrim A. F. (1958): Brit. J. Nutr. **12**, 421.  
Weller R. A., Pilgrim A. F. und Gray F. V. (1962): Brit. J. Nutr. **16**, 83.

### Diskussion

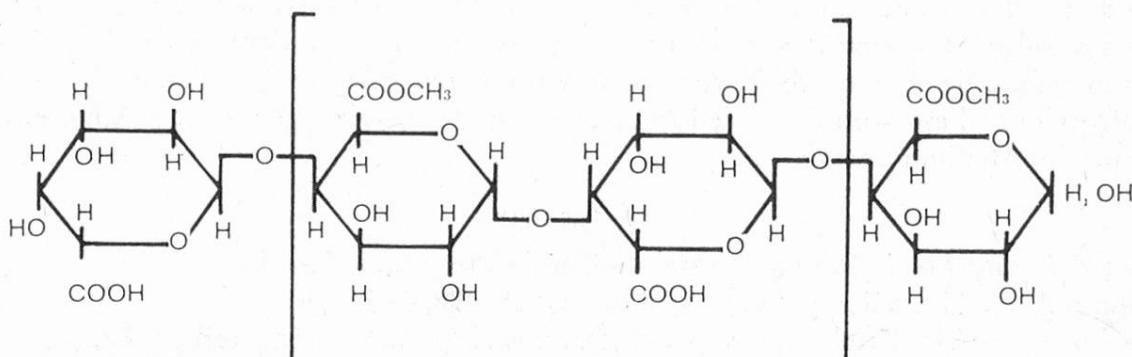
Prof. Crasemann erläutert einige praktische Aspekte, die sich aus den Versuchen von Senshu und Landis ergeben können, z. B. die Verwendung einfacher stickstoffhaltiger Verbindungen, wie Harnstoff, in der Tierernährung.

## Über Veränderungen der Pektinstoffe von Äpfeln und Birnen während des Reifeprozesses

Die chemische Zusammensetzung und damit auch die Qualität von Früchten wird durch mancherlei Faktoren beeinflußt, wie etwa durch Boden, Klima, Dünung, Fruchtbehang, Belichtung, Witterung, Schädlinge, Spritzmittel u. a. Infolge der Interaktion dieser Komponenten läßt sich kaum ein Faktor einzeln prüfen und nur ihre Summe wird manifest; darauf sind z. T. die oft unterschiedlichen Resultate der Literatur betreffend der chemischen Zusammensetzung zurückzuführen. Während des Reifeprozesses der Früchte am Baum oder später bei der Lagerung treten tiefgreifende Änderungen in der chemischen Zusammensetzung ein, wobei sich die in bezug auf Farbe, Aroma, Konsistenz und Nährwert erwünschten Qualitätsmerkmale herausbilden.

Für eines dieser Qualitätsmerkmale, nämlich für die Konsistenz, sind vor allem die Pektinstoffe verantwortlich. Sie dienen im Zellverband der Pflanze als Kittsubstanz zwischen den Zellen. Obschon bereits verschiedene Arbeiten über Veränderungen der Pektinstoffe beim Reifeprozeß vorliegen, sind noch viele Fragen offen. Man weiß generell, daß während der Reife das unlösliche Protopektin z. T. in wasserlösliches Pektin umgewandelt wird, dadurch wird das Weichwerden bedingt. unreife Früchte enthalten demnach praktisch kein wasserlösliches Pektin, während bei reifen Früchten durch partiellen Abbau des Zellwandprotopektins lösliches Pektin gebildet wird. Über den Mechanismus dieser Protopektin-Pektin-Umwandlung, welche unmittelbar mit dem Reifeprozeß verknüpft ist, ist man aber noch völlig im Unklaren.

Abbildung 1



Konstitutionsformel des Pektinmoleküls

Der Begriff «Pektine» oder besser «Pektinstoffe» umfaßt die Zellwandpolysaccharide, die im wesentlichen aus linearen,  $\alpha$ -(1,4)-glycosidisch verknüpften Polygalacturonsäureketten bestehen (Abbildung 1). Die Carboxylgruppen der Uronsäurebausteine des Makromoleküls liegen teilweise frei vor und zeigen somit Säureeigenschaften; die restlichen Carboxylgruppen sind verestert mit Methanol. Der Prozentsatz der veresterten Gruppen bezüglich aller Säuregruppen bildet den Veresterungsgrad, der je nach der Pflanzenart und dem Reifezustand ver-

schieden hoch sein kann. Durch vollständige Verseifung der Methylestergruppen kommt man zur Pektinsäure.

Die Pektine treten immer in Verbindung mit Begleitpolysacchariden (Hexosane und Pentosane) auf, die vorwiegend aus Arabinose und Galactose aufgebaut sind. Ein Teil dieser sogenannten Ballaststoffe ist vom Pektin nicht abtrennbar und man nimmt deshalb heute an, daß sie integrierende Bestandteile der Pektinstoffe darstellen. Über die Art der Bindung weiß man nichts.

Die Pektinstoffe liegen in der Pflanze in unlöslicher Form als Protopektin vor und dienen als Kittsubstanz zwischen den einzelnen Zellen, wie aus der vornehmlichen Lokalisation in der Mittellamelle und der daran angrenzenden Primärwand zu schließen ist. Der Grund der Unlöslichkeit ist nicht sicher bekannt, doch liegt die Vermutung nahe, daß die Ursache entweder eine Verknüpfung mit andern Zellwandpolysacchariden oder eine Vernetzung der einzelnen Pektinmoleküle durch mehrwertige Kationen wie  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{Mg}^{++}$  sei (1). Im Verlaufe des Reifeprozesses variiert der Gesamturonsäuregehalt nur wenig, während der Protopektингehalt fast immer sinkt und parallel meist der Anteil der gelösten Pektinstoffe entsprechend steigt.

Bei der industriellen Herstellung von Pektin wird der Übergang des Protopektins zu löslichem Pektin nachgeahmt, indem Apfel- oder Citrustrester in der Hitze mit verdünnten Säuren behandelt wird. Durch eine teilweise Hydrolyse der Protopektine entstehen die löslichen Pektine des Handels. Durch die Einwirkung der Säure werden vor allem die leicht hydrolysierbaren Ballaststoffe gespalten, welche im Endprodukt daher nicht mehr in ihrer ursprünglichen Art erhalten sind. Diese «Reinigung» ist bei der Pektinherstellung erwünscht, da nur das Pektin Geliereigenschaften aufweist. Um die Abspaltung der neutralen Polysaccharide klein zu halten, kann alkalisch extrahiert werden, d. h. das Protopektin wird im Mark mit Lauge vollständig verseift und dann als Pektat extrahiert und gefällt. Auf diese Weise lassen sich ballastreichere Präparate als mit der Säuremethode herstellen, wodurch das ursprüngliche Protopektin besser erhalten bleibt.

In den vorliegenden, noch nicht abgeschlossenen Versuchen sind an bestimmten Apfel- und Birnensorten Veränderungen im Mark, dessen Pektingehalt, sowie der aus dem Mark extrahierten Na-Pektate untersucht worden. Auf diese Weise sollte versucht werden, die Veränderungen des Protopektins während der Reifung zu erfassen.

*Resultate:* In Tabelle 1 sind die Ergebnisse betreffend das Mark und in Tabelle 2 betreffend das daraus extrahierte Pektat zusammengefaßt.

Die Früchte wurden für die Untersuchungen zuerst zu haltbarem Mark verarbeitet, das dann auf den Pektingehalt und dessen Veresterungsgrad geprüft wurde. Aus dem Mark wurde alkalisch Na-Pektat extrahiert und dessen Reinheitsgrad und Viskosität bestimmt.

a) *Mark:* Die wasserunlöslichen Bestandteile bilden bei Früchten des Mark. Betrachtet man die Markgehalte in Tabelle 1, so kann allgemein mit fortschreitender Reifung ein Rückgang festgestellt werden. Deutlich ist die Abnahme bei den

Tabelle 1  
Untersuchungen der Pektinstoffe im Mark von Äpfeln und Birnen verschiedener Reifestadien

Proben	Pflückdatum 1962	Lagerung		Reifezustand	Mark bez. gerüst. Früchte % %	Pektin		
		Dauer Tage	Temp. ° C			im Mark %	in gerüst. Früchten %	Veresterungs- grad %
Bartlettbirne								
B 1	21. 8.	2	20	ganz unreif	2,74	17,8	0,489	70,5
B 2	4. 9.	—	—	unreif	2,14	20,3	0,433	72,2
B 3	7. 9.	—	—	pflückreif	2,21	19,2	0,425	70,1
B 4	13. 9.	—	—		1,93	19,6	0,378	72,0
B 5	13. 9.	7	20	eßreif	0,87	7,2	0,062	49,2
B 6	13. 9.	92	0	teilweise hart	1,50	15,4	0,230	58,6
Cox Orange								
C 1	21. 8.	7	2	ganz unreif	2,69	14,4	0,387	72,1
C 2	20. 9.	1	2	unreif	2,77	11,8	0,324	72,0
C 3	28. 9.	—	—	pflückreif	2,21	13,4	0,296	71,4
C 4	5. 10.	—	—		2,28	12,8	0,292	70,8
C 5	5. 10.	18	20	eßreif	1,20	17,5	0,210	64,7
C 6	5. 10.	73	20	überreif	1,21	19,4	0,235	66,0
Jonathan								
J 1	21. 8.	—	—	ganz unreif	2,19	14,4	0,315	70,3
J 2	28. 9.	—	—	unreif	2,06	15,6	0,320	70,3
J 3	5. 10.	—	—	pflückreif	1,48	17,5	0,259	69,8
J 4	19. 10.	—	—		1,37	22,2	0,304	71,2
J 5	19. 10.	35	20	eßreif	1,28	25,1	0,321	58,7
J 6	19. 10.	55	20	überreif	1,18	22,2	0,261	55,9

beiden Apfelsorten kurz vor der Pflückreife. Eine starke Markgehaltabnahme bei Bartlettbirnen und Cox Orange ist ferner mit dem Eintritt der Eßreife zu beobachten, wo der Anteil wasserunlöslicher Substanz auf etwa die Hälfte des Standes bei der Pflückreife zurückgeht. Der Übergang bei den Äpfeln zur Überreife macht sich in keiner Weise im Markgehalt bemerkbar.

*Tabelle 2*  
*Ausbeute und Eigenschaften der extrahierten Na-Pektate*

Bezeichnung der Proben	Extrahiertes Na-Pektat		
	Ausbeute bez. total Anhydro- galacturonsäure %	Reinheitsgrad %	Zähigkeitszahl $\eta_{\text{spez.}}/c$
B 1	54,1	53,2	2,35
B 2	43,7	57,2	2,98
B 3	57,2	56,9	2,53
B 4	54,3	59,5	2,56
B 5	41,1	47,2	1,40
B 6	43,6	62,1	2,65
C 1	72,5	53,3	2,03
C 2	57,4	50,3	3,42
C 3	70,8	59,4	2,67
C 4	69,4	54,4	2,82
C 5	61,9	66,4	1,50
C 6	38,5	74,7	1,25
J 1	74,7	67,8	3,05
J 2	68,5	59,4	2,82
J 3	69,1	65,2	2,61
J 4	54,6	73,2	3,27
J 5	15,6	73,3	2,28
J 6	14,8	74,6	2,00

c: mäq Anhydrogalacturonsäure in 100 ml Lösung

In früheren Arbeiten wurde der Markgehalt während der Reifung nicht untersucht, so daß keine Vergleiche mit der Literatur angestellt werden können. Für den Trockensubstanzgehalt fand *Eggenberger* (2) bei Apfelsorten mit fortschreitender Entwicklung am Baum und auch während der Lagerung leicht zunehmende Werte. Gleichzeitig wurde auch das durchschnittliche Apfelgewicht bestimmt und *Eggenberger* zeigte, daß die Zunahme während der Lagerung nur durch den Wasserverlust bedingt war.

b) *Pektингehalt*: Da aus arbeitstechnischen Gründen die frischen Früchte zu Mark verarbeitet werden mußten und dabei alle wasserlöslichen Bestandteile, auch das gelöste Pektin, entfernt wurden, kann hier nur eine Aussage über die unlöslichen Pektinstoffe, die Protopektine gemacht werden.

Vergleichen wir zunächst den Protopektингehalt bezogen auf das Mark. Für Äpfel und Birnen zeigt sich dabei nicht dasselbe Bild. In den Marken der beiden Apfelsorten steigt der Gehalt bis zur Eßreife langsam an, während er in der Bartlettbirne bis kurz vor der Eßreife konstant bleibt, dann aber in wenigen Tagen rapide abfällt. Bei überreifen Äpfeln ist der Protopektингehalt gegenüber eßreifen im einen Fall etwas größer (Cox Orange), im andern etwas kleiner (Jonathan).

Etwas klarer wird das Bild, wenn das Frischgewicht als Bezugsgröße dient. Die Birne zeigt dann einen stetigen, deutlichen Rückgang im Protopektингehalt, wobei auch hier ein großer Abfall mit dem Eintritt der Eßreife verbunden ist. Dasselbe Bild zeigt schwächer auch Cox Orange, während der Gehalt in Jonathan fast ganz stabil ist.

*Hulme* (3) weist in einer Literaturarbeit über die Veränderungen der Pektinstoffe auf einen bedeutenden Rückgang des Gesamtpektингhaltes während der Periode der Zellteilungen hin, nachher aber bleibt der relative Anteil der Pektinstoffe auf das Frischgewicht bezogen fast konstant. Über den Gesampektinsäuregehalt beim Reifeprozeß stehen sich widersprechende Ergebnisse gegenüber. So wurde einerseits bei Birnen, u. a. auch der Bartlettbirne, während der Lagerung vorübergehend eine Zunahme sowohl des Gesamtpektингhaltes als auch des Protopektins gefunden (4) und sogar von der Möglichkeit einer Protopektinbildung zu Beginn der Lagerung gesprochen (4). Anderseits wurde sonst allgemein eine Abnahme des Gesamtpektингhaltes, beispielsweise in Pfirsichen (5), oder keine wesentlichen Veränderungen, ebenfalls an Pfirsichen (6), beobachtet. Eine gute Übereinstimmung der Protopektinabnahme mit der Zunahme der löslichen Pektine wurde von verschiedenen Autoren (5, 6, 7, 8) nachgewiesen. In Büchsen eingemachte Bartlettbirnen ließen während der Reifung einen langsamen Pektinabbau erkennen, wobei der wasserlösliche Anteil bis auf fast 100 % des Gesamtpektингhaltes anstieg (9).

Die in unsrern Untersuchungen erhaltenen Resultate stimmen mit solchen für Pfirsiche (5, 6) recht gut überein. Ebenfalls eine Abnahme im Gesamtpektin gehalt auf Frischgewicht bezogen hatte *Eggenberger* (2) in Äpfeln während der Entwicklung am Baum nachgewiesen, bei der Lagerung dagegen zeigten sich fast keine Änderungen mehr.

c) *Veresterungsgrad*: Solange die Früchte am Baum hängen, lassen sich auf fallenderweise keine Veränderungen des Veresterungsgrades im Protopektin beobachten, sowohl bei der Birne als auch bei den Äpfeln; der Veresterungsgrad bleibt mit ca. 71 % konstant. Vom Baume getrennte Früchte dagegen zeigen in allen Fällen einen niedrigeren Methoxylgehalt. Besonders deutlich ist dies bei der Birne. Im Veresterungsgrad besteht ein wesentlicher Gegensatz zu Ergebnissen anderer Autoren, welche Veränderungen im Veresterungsgrad bereits am Baume

feststellten (2, 5). Der Methoxylgehalt, und damit der Veresterungsgrad, wird in der Literatur für verschiedene Früchte (von Äpfeln [10], von Birnen und Avocado-Früchten [11], von Äpfeln und Tomaten [12]) mit fortschreitender Reifung als abnehmend angegeben. Diese Abnahme setzt im Unterschied zu unsrern Resultaten schon am Baume ein. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß die Ergebnisse dieser Autoren meist am Gesampektin ermittelt wurden. Anderseits wird auf Grund histochemischer und histologischer Analysen berichtet, daß der Veresterungsgrad bei Pfirsichen kurz vor der Reife fast 100 % erreicht, der dann mit dem Übergang zur Saftigkeit oder Mehligkeit aber wieder stark abnimmt (13).

d) *Alkalische Extraktion:* Alkalische Extraktionen wurden bisher kaum gemacht und so sind direkte Literaturvergleiche nicht möglich.

*Tabelle 3*

*Verteilung der Pektinsäure bei der alkalischen Extraktion von Apfelmark*

	C 6		J 5	
In 10 g Mark vorhandene Pektinsäure	1 840 mg	100 %	2 390 mg	100 %
Im Rückstand noch vorhandene Pektinsäure	850 mg	46 %	1 230 mg	51 %
Im Pektat gefundene Pektinsäure	805 mg	44 %	450 mg	19 %
Zurückbestimmte Pektinsäure (Rückstand + Pektat)	1 655 mg	90 %	1 680 mg	70 %
Differenz (Verluste)	185 mg	10 %	710 mg	30 %
Reinheitsgrad des Pektates	72,5 %		63,1 %	

1. *Ausbeute:* Solange die Früchte am Baume hängen, variiert die Ausbeute an extrahierbarem Pektat nur wenig. Bei vom Baume getrennten Früchten macht sich jedoch bei allen Proben ein deutlicher Rückgang bemerkbar. Besonders sei hingewiesen auf die Werte bei Jonathan, wo aus den beiden letzten Mustern nur etwa 15 % extrahiert werden konnte. Solch kleine Ausbeuten stellen keine repräsentativen Werte mehr dar für die Pektinstoffe. Wodurch der Rückgang der Pektatausbeute bedingt ist, kann nicht ohne weiteres gesagt werden. Um die Verlustquellen zu suchen, wurde nachträglich eine separate Extraktion von zwei Apfelmarken vorgenommen und das nichtextrahierte Pektat im Mark bestimmt. Die Tabelle 3 zeigt die Verhältnisse. Der Hauptanteil des im Präparat nicht wiedergefundenen

Pektates ist somit noch im Mark vorhanden. Bei der Probe der Apfelsorte Jonathan (J 5) sind aber auch die Verluste, die einfach als Differenz berechnet wurden, beträchtlich (30 % der im Mark vorhandenen Pektinsäure). Es kann allerdings nicht gesagt werden, bei welcher Operation der Extraktion diese Verluste eintreten.

Ganz im Gegensatz zu diesen Befunden stehen die Ergebnisse der sauren Extraktion (pH 3,1—3,2) in Gegenwart von Natriumhexametaphosphat. Dabei konnte aus dem Trester der Apfelsorte Waldhöfler bis zur Ernte steigende Anteile, bis 76 % des Gesampektins, extrahiert werden, während der Lagerung der Apfel ging der beobachtete Anstieg teilweise wieder zurück. Für die Sorte Boskoop wurde mit derselben Extraktionsmethode ein kontinuierlicher Anstieg bis zum Ende der Lagerung festgestellt (bis 90 % der möglichen Ausbeute) (2). Es ist zu diesen Werten zu bemerken, daß auch die wasserlöslichen Pektinstoffe mitextrahiert wurden. An Pfirsichen hingegen wurde für den versen-löslichen Anteil (pH 6,0) des Protopektins verglichen mit dem Gesampektингehalt mit zunehmender Reife keine Änderung gefunden (6).

2. Reinheitsgrad: Der Reinheitsgrad der extrahierten Pektate unserer Versuche nimmt mit der Reife zu. Eine Ausnahme macht nur die Birne im eßreifen Zustand, wo der Reinheitsgrad plötzlich zurückgeht. Auch Eggenberger (2) hat für seine calgonextrahierten Pektine eine kontinuierliche Zunahme des Reinheitsgrades mit zunehmender Reife gefunden; es wurden dabei sogar Werte bis gegen 90 % gemessen.

Der steigende Reinheitsgrad legt die Vermutung nahe, daß die Begleitpolysaccharide (Ballaststoffe) durch den Reifeprozeß so verändert werden, daß in den Früchten einerseits reineres Pektin, bzw. Protopektin vorliegt, welches extrahierbar ist, während anderseits die ballastreicheren Anteile offenbar noch stärker verankert und daher nicht extrahierbar sind.

3. Viskosität: Die Zähigkeitszahl der Na-Pektate weist mit zunehmender Reife die erwartete Abnahme auf. Die Werte für die beiden letzten Proben bei Jonathan (J 5 und J 6) sind infolge der allzu kleinen Ausbeute an Na-Pektat nicht mehr repräsentativ.

Zu Beginn der Untersuchungen zeigten die Bartlettbirne und die Apfelsorte Cox Orange einen beträchtlichen Anstieg der Viskosität, eine Beobachtung, die schon früher an Apfelpektinen gemacht wurde (2). Die kaltgelagerte Birnenprobe weist eine sehr hohe Viskosität auf, eine Erscheinung, die auf Kälteschäden hinweisen könnte, wie sie bereits in falsch kältegelagerten Pflaumen beobachtet wurden (14).

Der Rückgang der Viskosität von extrahiertem Pektin bei fortschreitender Reife ist schon vielfach bestimmt worden (u. a. 6, 11, 12). In einzelnen Fällen konnte sogar freie Uronsäure nachgewiesen werden, so in Pfirsichen (15), wie auch in Äpfeln und Tomaten (16). Es muß daher angenommen werden, daß sowohl die eigentlichen Pektinstoffe als auch die oben erwähnten neutralen Begleitpolysaccharide während des Reifeprozesses einem enzymatischen Abbauprozess unterliegen.

*Schlußbemerkungen:* Bei den Untersuchungen des Marks und der Protopektine ist klar zu Tage getreten, daß sich zwei Wachstumsphasen deutlich voneinander trennen lassen: einerseits die Zeit der Entwicklung am Baum und anderseits die Periode der Lagerung. Dies geht deutlich sowohl aus den Veränderungen des Veresterungsgrades des Pektins im Mark wie auch der Ausbeute an extrahierbarem Na-Pektat und dessen Viskosität hervor. Beim Veresterungsgrad besteht ein wesentlicher Unterschied zu Angaben der Literatur, da sonst auch Änderungen des Methoxylgehaltes am Baume auftraten (so für säurelösliches Pektin [5]). Anderseits konnten frühere Resultate bestätigt werden (Rückgang des Gehaltes an Protopektin, steigender Reinheitsgrad des Pektates und Abnahme der Viskosität mit fortschreitender Reifung).

In weiteren Untersuchungen soll vor allem abgeklärt werden, was für Enzymsysteme für die wichtige Protopektin-Pektin-Transformation verantwortlich sind.

### *Experimenteller Teil*

*Material:* Die untersuchten Bartlettbirnen (Williams Christbirne) und Äpfel der Sorten Cox Orange und Jonathan wurden uns freundlicherweise durch Herrn Dr. Stoll von der Eidg. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil zur Verfügung gestellt, wo auch die Lagerung erfolgte.

In Tabelle 1 sind die Pflückdaten und die Lagerbedingungen zusammengestellt, ferner wird eine subjektive Angabe des Reifezustandes gemacht.

Die Dauer der Untersuchungen erstreckte sich von Ende August bis Mitte September bei der Birne, wozu noch eine kaltgelagerte und Kälteschäden aufweisende Probe im Dezember kommt, bei den Apfelsorten ebenfalls von Ende August bis Mitte Dezember, wobei hier die Lagertemperatur nach der Ernte gegenüber normaler Lagerung erhöht war zur rascheren Reifung.

*Markherstellung:* Die geschälten, von Fliege und Kerngehäuse befreiten Früchte werden in einer Turmix-Saftpresse geraffelt und gleichzeitig zentrifugiert. Der Rückstand wird auf einer Müllereigaze mehrmals mit Wasser gewaschen zur Entfernung gelöster Stoffe. Das wasserunlösliche Mark wird abschließend mit Aethanol befeuchtet und am Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur während 2 Tagen getrocknet (die Probe B 5 wurde wegen ihrer feinen, musigen Struktur lyophilisiert).

*Pektinbestimmung im Mark:* Durch titrimetrische Bestimmung der Carboxylgruppen (17) vor und nach der Verseifung läßt sich der Pektингehalt und der Veresterungsgrad berechnen.

2,50 g Mark werden auf einer Glasfilternutsche G 3 zuerst 3mal mit je 50 ml alkoholischer HCl (100 ml Alkohol 80%ig und 10 ml HCl konz.) angesäuert und mit 70%igem Alkohol Cl<sup>-</sup>-frei gewaschen. Anschließend wird eine Na-Acetatlösung (10,25 g Na-Acetat gelöst in 125 ml Alkohol 60%ig) durch das Mark in fünf gleichen Portionen perkoliert. Vor jeder neuen Zugabe von Na-Acetatlösung wird mit dem Wasserstrahlvakuum abgesogen. Die Essigsäure wird im Perkolat elektrometrisch mit 0,1 n-NaOH titriert.

Darauf verschließt man die untere Öffnung der Nutsche und röhrt den Rückstand in 50 ml alkoholischer NaOH (60 ml Alkohol 96%ig und 40 ml NaOH 1-n) auf und läßt über Nacht stehen. Die Lauge wird abfiltriert, der Rückstand einmal mit 60%igem Alkohol und 10mal mit je 50 ml alkoholischer HCl (wie oben) gewaschen und die Carboxylgruppen wie oben bestimmt. Die Titration des Perkolates gibt die Gesamtcarboxylzahl.

Die Berechnung erfolgt nach *Deuel* (18):

$$\text{Pektin in \%} = (\text{mäg freie COOH} \cdot 176 + \text{mäg veresterte COOH} \cdot 90) \cdot \frac{40}{1000}$$

$$\text{Veresterungsgrad in \%} = (\text{mäg veresterte COOH}/\text{mäg Gesamt-COOH}) \cdot 100.$$

*Extraktion:* Die Methode der alkalischen Extraktion wurde von *Overney* (19) übernommen und vereinfacht. Das Mark wird dabei zuerst mit NaOH behandelt zur vollständigen Verseifung des Pektins. Das Pektat wird in Lösung gebracht, filtriert und in Alkohol als Na-Pektat gefällt.

Separat auf 2,5 °C vorgekühltes Mark (10 g) und 1-n NaOH (200 ml) werden gut gemischt und zur Verseifung des Pektins während 2 Tagen bei 2,5 °C stehen gelassen. Es wird dann durch eine Glasfilternutsche G 3 filtriert und das Mark auf dieser Nutsche 10mal mit je 200 ml NaCl 0,1-m gewaschen; die Filtrate werden verworfen. Der Rückstand wird quantitativ in einen Drehalskolben gebracht, der mit Rückflußkühler, Thermometer und einem kräftigen Rührwerk versehen ist. Zur Extraktion werden 500 ml siedendes Wasser in den Kolben gegeben und auf einem siedenden Wasserbad sofort kräftig gerührt. Bei starker Quellung (bei C 5, J 4, J 5, J 6) werden weitere 250 ml siedendes Wasser zugefügt. Unter ständigem Rühren wird die Temperatur im Extraktionsgut während 15 Minuten auf mindestens 90 °C gehalten. Es wird möglichst heiß durch eine große Nutsche G 3 filtriert und im Rückstand noch gelöste Stoffe mit weiteren 250 ml siedendem Wasser extrahiert und filtriert. Der Rückstand wird verworfen und das Filtrat gekühlt und unter Rühren langsam in 1,5 l Alkohol gefällt (Alkoholendkonzentration mindestens 60%ig). Der Niederschlag wird filtriert oder zentrifugiert und auf der Nutsche oder im Zentrifugalglas 3mal mit je 200 ml Alkohol 60%ig gewaschen. Anschließend wird 2mal mit je 200 ml Alkohol und zuletzt noch mit 250 ml Alkohol über Nacht entwässert. Das Pektat wird bei 45 °C während 2 Tagen am Wasserstrahlvakuum getrocknet.

*Reinheitsgrad der Na-Pektate:* In den extrahierten Pektaten wurde die vorhandene Uronsäure nach der Methode von *Dische* (20) bestimmt:

In einem Reagenzglas werden zu 0,5 ml der zu analysierenden Lösung unter ständigem Kühlen in Eiswasser 3 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. (p. a. *Merck*) tropfenweise zugesetzt und dauernd gut geschüttelt. In einem stark siedenden Wasserbad wird 20 Minuten erhitzt, dann sofort in Eiswasser gekühlt, 0,1 ml einer 0,1%igen methanolischen Carbazollösung zugegeben, kräftig geschüttelt und 2 Stunden stehen gelassen. Die Färbung wird mit einem *Beckman-Spektralphotometer B* bei 540 m $\mu$  gegen Wasser als Blindwert gemessen. Aus einer Eichkurve mit reiner Galakturonsäure wird die Uronsäuremenge abgelesen.

Im Anschluß an diese Untersuchungen mit Früchten wurde festgestellt, daß die Verwendung einer 0,15%igen Carbazollösung, wie sie von *McComb* und *McCready* (21) vorgeschlagen wurde, einfacher ist, da schon nach 30 Minuten gemessen werden kann, gleichzeitig ist die Reproduzierbarkeit besser.

*Viskosität:* Die Viskosität des Na-Pektates wurde mit einem Durchflußviskosimeter nach *Ubbelohde* gemessen.

100 mg Na-Pektatpräparat werden in einem 50 ml Kölbchen mit Aethanol befeuchtet und in etwa 40 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 5 ml NaCl-Lösung 0,5-m wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird durch eine Nutsche G 3 filtriert und in einem Viskosimeter nach *Ubbelohde* (Wasserwert 116 Sekunden) gemessen. Aus der spezifischen Viskosität ( $\eta_{\text{spez}}$ ) wird nach *Deuel* und *Weber* (22) die Zähigkeitszahl (Z) berechnet:

$$Z = \eta_{\text{spez}}/c$$

$$c = \text{mäg Gesamt-COOH des Pektins pro 100 ml Lösung.}$$

## Literatur

1. Henglein F.: Mod. Meth. d. Pflanzenanalyse (Herausg. K. Paech und M. V. Tracey), Band 2, 226, Berlin, Springer (1955).
2. Eggenberger W.: Ber. Schweiz. Bot. Gesellschaft **59**, 91 (1949).
3. Hulme A. C.: Advances Food Res. **8**, 297 (1958).
4. Date W. B. und Hansen E.: Proc. Ind. Acad. Sci., Sec. B, **39**, 171 (1954).
5. Sterling Clarence und Kalb A. J.: Bot. Gazette **121**, 111 (1959).
6. Postlmayr H. L. et al: Food Technol. **10**, 618 (1956).
7. Ulrich R. et al: Rev. Gén. Froid **31**, 675 (1954).
8. de Haan I.: S. Afr. Ind. Chemist **11**, 26 (1957).
9. Dame Ch. et al: Food Technol. **10**, 28 (1956).
10. Schlubach H. H. und Hoffmann-Walbeck H. P.: Makromol. Chem. **4**, 5 (1949).
11. McCready R. M. und McComb Elizabeth A.: Food Res. **19**, 530 (1954).
12. Woodmansee C. W. et al: Food Res. **24**, 503 (1959).
13. Reeve R. M.: Amer. J. Botany **46**, 241 (1959).
14. Hanes C. S. und Morris T. N.: Dept. Sci. Ind. Res., Ann. Rpt. Food Invest. Board **1938**, 129, H. M. Stationary Office.
15. Ash A. S. F. und Reynolds T. M.: Austral. J. Biol. Sci. **7**, 435 (1954).
16. McClendon J. H. et al: Plant Physiol. **34**, 389 (1959).
17. Deuel H. et al: Mitt. Lebensm. Unters. Forsch. **45**, 509 (1954).
18. Deuel H.: Mitt. Lebensm. Unters. Forsch. **34**, 41 (1943).
19. Overney C.: Persönliche Mitt.
20. Dische Z.: Meth. Biochem. Anal. (Herausg. D. Glick) Band 2, New York, Interscience Publishers, Inc. 313 (1955).
21. McComb Elizabeth A. und McCready R. M.: Anal. Chem. **24**, 1630 (1952).
22. Deuel H. und Weber F.: Helv. Chim. Acta **28**, 1089 (1945).

H. L. Schnetzer, Eidg. Agrikulturchemische Versuchsanstalt Liebefeld-Bern:

### Über die proteolytische Aktivität von Handelspepsin

Die Fermente sind nicht nur weitgehend substrat-spezifisch, ihre Wirksamkeit ist außerdem an bestimmte Bedingungen ihres Milieus gebunden, insbesondere dann, wenn die Reaktionen, die sie katalysieren, in optimaler Weise ablaufen sollen. Dabei sind vorab der Wasserstoffionenkonzentration und der Temperatur relativ enge Grenzen gesetzt. Es gibt jedoch, anders als bei der  $[H^+]$ , keine eigentlichen Temperaturoptima, weil sich die Fermentwirksamkeit nicht nur nach der Höhe der Temperatur, sondern auch nach der Dauer der Einwirkung richtet. Auch die Fermentreaktionen folgen der RGT- (Reaktions-Geschwindigkeits-Temperatur)-Regel, d. h. die Fermentaktivität kann durch Temperaturerhöhung gesteigert werden. Da die Inaktivierungsgeschwindigkeit bei Temperaturerhöhung aber bei weitem schneller ansteigt als die Reaktionsgeschwindigkeit, werden die Enzyme durch längere Hitzeeinwirkung irreversibel geschädigt. Es kann als nahezu allgemeines Gesetz gelten, daß die Enzyme Temperaturen bis  $60^\circ C$  ohne Einbuße ihrer Aktivität ertragen. Bei etwa  $80^\circ C$  tritt jedoch eine fast vollständige Zerstörung der

meisten Fermente ein. Die Hitze-Inaktivierung ist eine natürliche Folge der Denaturierung des Fermenteiweißes.

In elektrochemischer Hinsicht verhalten sich die Enzyme ganz analog den Proteinen. Das zeigt sich deutlich in der sehr ausgeprägten Abhängigkeit der Fermentaktivität von der Wasserstoffionenkonzentration. Wird die Aktivität in Abhängigkeit von der  $[H^+]$  dargestellt, so ergeben sich Kurven mit einem Wirkungs optimum bei einem bestimmten pH-Wert. Die auf diese Weise erhaltenen Kurven werden als Aktivitäts-pH-Kurven bezeichnet, und das pH-Optimum ist unter festgelegten Versuchsbedingungen (Substrat, Reinheitsgrad des Fermentes, Temperatur) so charakteristisch, daß es mit zur Kennzeichnung eines Enzyms dienen kann. Die pH-Optima sind an sehr verschiedenen Stellen der pH-Skala zu finden. So werden zum Beispiel die pH-Optima, um nur einige bekannte Proteininasen herauszutragen, mit folgenden pH-Werten angegeben (1):

Pepsin 1,5—2,5; Kathepsin 4—5; Papain 5—7,2; Trypsin 8.

Mit seinem tiefen Aktivitäts-pH-Optimum ist das Pepsin gut auf die Verhältnisse an seinem Wirkungsort, dem Magen, eingestellt. Es ist somit nicht sonderlich überraschend, daß es von Schwann auch im Magensaft, der in reiner Form ein pH zwischen 1,0 bis 1,5 besitzt, entdeckt wurde. Seither wurde das Pepsin als das einzige eiweißspaltende Enzym im Magensaft angesehen, obwohl Willstätter und Bamann 1929 in der Magenschleimhaut ein weiteres proteolytisch wirksames Ferment aufgefunden hatten. Dieses war jedoch im schwach sauren Gebiet wirksam und hatte große Ähnlichkeit mit dem Organkathepsin, weshalb seine Entdecker es zu den Gewebsproteininasen rechneten, in der Meinung, es handle sich um ein Endo-Enzym, das nur auf endozellulären Eiweißumsatz eingestellt sei. Auch die Tatsache, daß es im ganzen tierischen Organismus weit verbreitet ist und sich nicht nur in der Magenschleimhaut findet, sondern u. a. in der Milz, der Leber, der Niere und auch im Gehirn nachgewiesen worden ist, sprach für Willstätter's Auffassung. Trotz zahlreicher Versuche konnte das Willstätter'sche «Magenkathepsin» bisher nicht kristallisiert werden, vermutlich deshalb, weil es sich nicht um einen einheitlichen Stoff handelt, sondern um ein Gemisch von Enzymen mit der gleichen proteolytischen Wirkung. Das pH-Optimum (s. o.) wird bei pH 4—5 angegeben; es sind jedoch in der menschlichen Placenta auch katheptische Proteininasen mit einem pH-Optimum zwischen 3,7—5,4 gefunden worden.

#### *Das Vorhandensein von Kathepsin im Magensaft und in aus Magenschleimhaut gewonnenen Pepsin-Präparaten*

Das Problem des Eiweißabbaues im Magen beschäftigt die neuere Forschung schon rund 50 Jahre lang, und es ist eigentlich erstaunlich festzustellen, daß seit der Entdeckung des Pepsins durch Th. Schwann im Jahre 1836 mehr als 100 Jahre vergingen, bis man auf die Anwesenheit auch des Kathepsins im Magensaft aufmerksam wurde. Erst 1940 wies nämlich E. Freudenberg (2) darauf hin, daß das Willstätter'sche Magenkathepsin nicht nur in den Gewebszellen wirksam ist, sondern auch extrazellulär in den Verdauungssäften des Magen-Darmkanals vor kommt und für die Eiweißverdauung im schwach sauren Gebiet von Bedeutung

ist. Daß das Kathepsin bis dahin im Magensaft von den älteren Forschern übersehen worden ist, führt *S. Buchs* (3) auf das unglückliche Zusammentreffen altergebrachter Anschauungen und unzureichender Versuchsbedingungen zurück. *R. Merten* (4) hingegen macht mehr den wechselnden Gehalt an Kathepsin in der Magenschleimhaut dafür verantwortlich. Wie dem auch immer sei, für das Nichtauffinden des Kathepsins im Magensaft mag sicher nicht unwesentlich gewesen sein, daß *Willstätter* das Kathepsin als Gewebsprotease ansprach und sein Vorhandensein demzufolge von der älteren Forschung im Magensaft gar nicht vermutet und folglich auch nicht dort gesucht worden war. In Weiterführung der *Freudenberg'schen* Untersuchungen konnte *Buchs* (l. c.) dann nachweisen, daß jeder Magensaft und jeder Extrakt aus Magenschleimhaut mindestens gleichviel, wenn nicht sogar größere Mengen an Kathepsin als an Pepsin enthält. Auch alle Pepsin-Handelspräparate, unabhängig von Fabrikationsprozeß und Provenienz, sollen sich hinsichtlich des Kathepsingehaltes ähnlich verhalten. *Buchs* schreibt dazu in seiner Monographie (l. c.) auf Seite 51: . . . «Die Bezeichnung der Handelspräparate als „mit Kathepsin verunreinigtes Pepsin“ ließe sich mit dem gleichen Recht in „mit Pepsin verunreinigtes Kathepsin“ umändern». Diese Bemerkung nahmen wir zum Anlaß, einmal nachzuprüfen, ob sie für die heute üblicherweise zur Bestimmung des sog. «verdaulichen Rohproteins» verwendeten Handelspepsine auch noch gilt. Die im Zuge der Entwicklung wesentlich verfeinerte Technik der Enzymgewinnung legte den Gedanken nahe, daß auch auf dem Gebiet der Pepsindarstellung ein Wandel zum einheitlichen reinen Pepsinpräparat eingetreten sein könnte. Der einfachste Weg, um möglichst rasch zu vergleichbaren Ergebnissen zu kommen, wurde in der Aufnahme von pH-Aktivitätskurven nach der von *S. Buchs* (l. c.) angegebenen Methode der nephelometrischen Messung des Substratschwundes erblickt. Als Substrat wird dabei Edestin verwendet. Die Methodik, nach der die nachfolgend dargestellten Kurvenbilder erhalten wurden, soll zuvor kurz beschrieben werden.

#### *Methodik der Aufnahme von Aktivitäts-pH-Kurven durch nephelometrische Messung des Substratschwundes*

##### *Apparate:*

1. Photometer mit Einrichtung für nephelometrische Messungen (zum Beispiel Photometer «Eppendorf»);
2. pH-Meter (zum Beispiel *Metrohm-E 350* mit Glaselektrode M 405/1);
3. Thermostat.

##### *Reagenzien:*

1. Substrat: Edestin\*, 0,5%ige Lösungen von bestimmter  $[H^+]$ ;
2. Enzym: käufliches Pepsin, 0,5%ige wäßrige Lösung;
3. Gummiarabikum, 0,5%ige Lösung;
4. Sulfosalicylsäure, 20%ige Lösung.

\* Edestin purum, aus Hanfsaat 1  $\times$  kristallisiert, der Firma «FLUKA».

Die Edestin-Lösungen mit abnehmender H-Ionenkonzentration werden folgendermassen bereitet:

Je 125 mg Edestin, gelöst in 25 ml Säure nachstehender Normalitäten, ergeben Lösungen mit den folgenden pH-Werten:

*Salzsäure:*

n:	0,2	0,1	0,066	0,03	0,02	0,01
pH:	0,9	1,15	1,35	1,70	1,90	2,40

*Essigsäure:*

n:	1,0	0,5	0,143	0,04	0,02	0,01	0,005	0,002
pH:	2,55	2,80	3,18	3,58	3,70	4,10	4,36	4,75

Die Edestin-Lösungen und die Gummiarabikum-Lösung werden im Wasserbad auf 90 °C erhitzt und danach filtriert (Filter S & S 589). Sie sind dann im Kühlschrank mehrere Tage haltbar. Die Pepsinlösung wird am besten jeden Tag frisch bereitet. Die Sulfosalicylsäure kann als fertige 20%ige Lösung im Chemikalienhandel bezogen werden.

*Ausführung:*

Für jeden Verdauungsansatz werden 5 ml Edestinlösung der jeweiligen pH-Stufe (auf 40 °C vorgewärmt) in einem Reagenzglas mit 0,2 ml Pepsinlösung versetzt und genau 10 Minuten lang in einen Thermostaten von 40 °C eingestellt. Danach wird in vorbereitete Nephelometer-Meßgläser mit je 8 ml Gummiarabikum-Lösung 1,0 ml aus dem Verdauungsansatz abpipettiert und sofort 1 ml 20%ige Sulfosalicylsäure zugegeben (für reproduzierbare Werte ist es wichtig, daß zwischen dem Zugeben der verdauten Lösung zum Gummiarabikum und dem Ausfällen des nicht umgesetzten Eiweißes mit Sulfosalicylsäure immer die gleiche Zeitspanne eingehalten wird). Das nicht gespaltene Edestin gibt mit dem als Schutzkolloid wirkenden Gummiarabikum eine gleichmäßig-milchige Trübung ohne Flockenbildung. Immer nach 10 Minuten wird die Trübung bzw. die Durchlässigkeit D im Nephelometer gemessen. Vorher wird das Nephelometer mit einer Blindlösung aus den Reagenzien ohne Edestin auf 100 % Durchlässigkeit eingestellt.

Es wurde davon abgesehen, das Photometer auf absolute Eiweißwerte zu eichen. Als Maß für den Grad der Verdauung wird stattdessen die Transparenz (Durchlässigkeit D) der verdauten Edestin-Ansätze gewählt, die ja dem effektiven Eiweißumsatz (bzw. dem gemessenen aliquoten Teil davon) direkt entspricht. Zudem interessiert bei Aufnahme der pH-Aktivitätskurven weniger der absolute Eiweißgehalt der verdauten Lösung als vielmehr der Verlauf des sich aus den einzelnen Meßwerten ergebenden Kurvenzuges. Anders ausgedrückt: Je größer die Durchlässigkeit (je geringer also die Trübung) eines Verdauungsansatzes ist, desto aktiver ist die proteolytische Wirkung des Pepsins.

## Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 1 stellt das mittlere Kurvenbild die typische pH-Aktivitätskurve eines hoch aktiven Handelspepsins dar. Ein derartiger Kurvenverlauf ergibt sich, wenn die Transparenz-Meßwerte der mittleren Spalte der Tabelle 1 als Funktion der zugehörigen pH-Werte aufgezeichnet werden. Es handelt sich hierbei um das Pepsin «Merck» Nr. 7189, dessen Verdauungskraft (proteolytische Aktivität) mit 1:3500 angegeben ist, d. h. 1 Teil dieses Pepsins vermag 3500 Teile Substrat zu verdauen, wenn die proteolytische Wirksamkeit nach der Methode des DAB VI bestimmt wird.

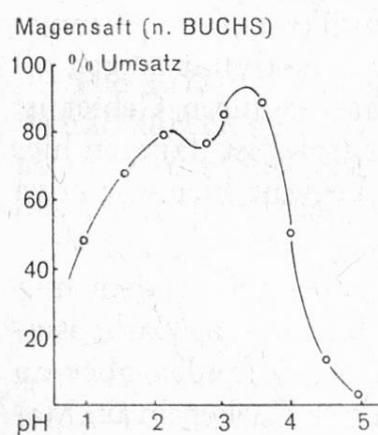
Tabelle 1

pH-Aktivität von Pepsin «Merck» Nr. 7189 bei  $40^{\circ}\text{C}$  und bei  $65^{\circ}\text{C}$

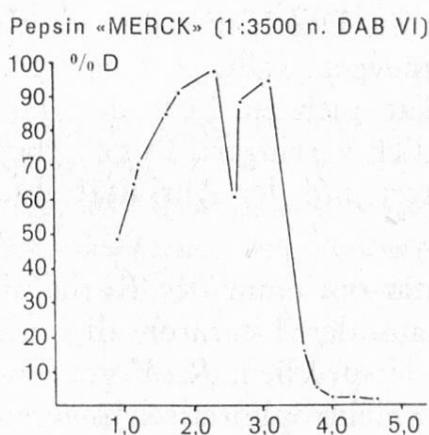
pH	Durchlässigkeit D % bei	
	$40^{\circ}\text{C}$	$65^{\circ}\text{C}$
0,90	49,0	6,3
1,15	65,8	10,2
1,35	70,5	16,5
1,70	85,0	39,8
1,90	91,2	94,2
2,40	97,4	96,0
2,55	61,8	57,2
2,80	88,4	97,5
3,18	94,5	96,0
3,58	16,4	94,0
3,70	5,7	92,0
4,10	3,2	53,2
4,36	3,0	4,1
4,75	2,5	2,5

pH-Aktivitäts-Kurven

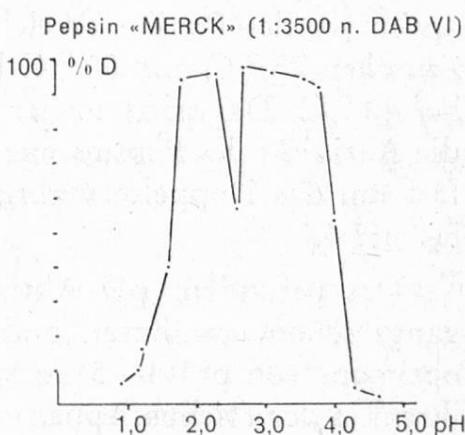
Abbildung 1



Substrat: Edestin  
Verdauung: 10 Minuten  
Temperatur: 40 Grad



Substrat: Edestin  
Verdauung: 10 Minuten  
Pepsin-Konz.: 0,5%ige Lösung  
Temperatur: 40 Grad



Substrat: Edestin  
Verdauung: 10 Minuten  
Pepsin-Konz.: 0,5%ige Lösung  
Temperatur: 65 Grad

Auf der Abscisse ist der pH-Wert angegeben und auf der Ordinate ist jeweils die Durchlässigkeit D des verdauten Ansatzes aufgetragen. Die  $[H^+]$  nimmt von links nach rechts ab. Das Diagramm links stammt von *S. Buchs* und gibt den pH-Aktivitätsverlauf eines genuinen Magensaftes wieder, aufgenommen unter den gleichen Bedingungen wie die beiden Kurven rechts davon. Magensaft- und Pepsinkurve zeigen ein sehr ähnliches Bild: Die Enzym-Aktivität nimmt vom stärker zum schwächer sauren Gebiet zunächst allmählich zu und erreicht ein Maximum bei pH 2,2 (Magensaftkurve) bis 2,4 (Pepsinpräparatkurve). Bei der Pepsinkurve tritt dann innerhalb von  $\frac{2}{10}$  pH-Einheiten ein plötzlicher Abfall der Aktivität gegen pH 2,55 ein, um danach aber sofort wieder rasch anzuwachsen und bei pH 3,18 ein zweites Optimum zu durchlaufen. Beim weiteren Fortschreiten gegen das schwach saure Gebiet hin bricht die proteolytische Wirksamkeit dann sehr rasch wieder ab und verschwindet oberhalb von etwa pH 4 praktisch völlig. Die Pepsin-pH-Aktivitätskurve lässt also zwei typische Gipfel mit einem deutlichen Einschnitt dazwischen hervortreten, von denen der erste Gipfel der reinen Pepsinwirkung und der zweite dem Kathepsin angehört. Daß zwischen den beiden Wirkungen bei pH 2,55 eine so markante Trennung zu beobachten ist, scheint ein anschauliches Beispiel dafür zu sein, wie empfindlich die Fermente auf pH-Änderungen reagieren. Der beobachtete Einschnitt in der Aktivitätskurve tritt bei allen untersuchten Pepsinen regelmäßig an der gleichen Stelle auf. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß die pH-Intervalle genügend klein gewählt werden. Wenn dieser Einschnitt an der *Buchs'schen* Magensaftkurve nur andeutungsweise in Erscheinung tritt, kann das seinen Grund nur darin haben, daß die einzelnen Meßpunkte auf der pH-Skala zu weit auseinander liegen. Das *Buchs'sche* Pepsinoptimum liegt bei pH 2,2 und die nächstfolgende Aktivitätsmessung wurde erst wieder bei pH 2,73 vorgenommen, so daß die pH-Stufe bei pH 2,55 gerade übersprungen wurde. Dadurch kommt in der Magensaftkurve kein Einschnitt, sondern an der Stelle nur ein kleines Tal zustande.

Das rechte Diagramm zeigt die Aktivität desselben Pepsinpräparates bei höherer Temperatur und zwar bei  $65^\circ C$ , womit schon die Grenze des Temperaturoptimums des Pepsins erreicht ist. Das Kathepsin mit einem Temperaturoptimum zwischen  $75^\circ C$  und  $80^\circ C$  hingegen, sollte hier eine größere Aktivität zeigen als bei  $40^\circ C$ . Das trifft in der Tat auch zu. Besonders im stärker sauren Gebiet ist die Aktivität des Pepsins merklich verringert. Der Kathepsingipfel ist dagegen hier fast um das Doppelte verbreitert und der Aktivitätsabfall beginnt hier erst etwa bei pH 4.

Das gefundene pH-Aktivitätsoptimum des Kathepsins scheint hier dem eingangs schon erwähnten und aus der Literatur allgemein bekannten Kathepsinoptimum von pH 4—5 zu widersprechen. *R. Merten et al.* (l. c) fanden aber an ihrem in der Tiselius-Apparatur elektrophoretisch angereicherten Kathepsin aus Magenschleimhaut auch schon das Aktivitätsoptimum bei pH 3,5 bei einem Verhältnis von Pepsin zu Kathepsin = 0,37:1. Zwischen pH 3,5 und 4 nahm die Aktivität wieder stark ab und hörte etwa bei pH 4,2 praktisch völlig auf. Unser Befund deckt sich somit ziemlich genau mit dem von *Merten* gefundenen Ergebnis. Dem

Reinheitsgrad des Präparates kommt hinsichtlich des pH-Optimums offenbar auch eine gewisse Bedeutung zu. Übertragen auf das untersuchte Pepsin «Merk» Nr. 7189 hieße das, daß ein reines Pepsin-Kathepsinpräparat vorliegen würde.

Wenn bei einigen bestimmten pH-Werten auch die Temperatur-Aktivität auf die gleiche Weise ermittelt wird (Tabelle 2), kommt deutlich die größere Temperaturstabilität des Kathepsins zum Ausdruck. Im übrigen werden aber die Befunde bei der pH-Aktivitätskurve insofern bestätigt, als Optimalumsätze auch erst beim jeweiligen pH-Optimum erzielt werden. Die  $[H^+]$  ist also von größerer Bedeutung für die Enzymaktivität als die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung.

*Tabelle 2*

*Temperatur-Aktivität von Pepsin «Merck» Nr. 7189 (1:3500)  
bei steigendem pH-Wert*

Temp. $t^\circ C$	0,89	% Durchlässigkeit des verdauten Ansatzes bei pH-Wert:			
		2,00	2,40	2,51	3,12
30	7,5	18,2	19,5	13,8	13,9
35	—	22,2	30,2	—	18,1
40	21,0	31,7	52,2	26,8	35,2
45	—	44,2	64,5	—	63,0
50	36,0	55,8	89,5	45,8	90,0
55	32,2	70,0	94,5	44,2	—
60	10,0	76,8	94,0	50,0	97,5
65	3,8	63,0	94,8	28,4	98,0
70	—	16,0	45,2	11,0	96,0
75	—	5,8	7,8	—	93,5
80	—	—	2,7	4,2	9,0

*Die pH-Aktivitätskurve als Kennzeichen der proteolytischen Wirksamkeit*

Die Erfahrungen, die im Laufe der Versuche bei der Aufnahme der pH-Aktivitätskurven gemacht werden konnten, ließen die Methode der nephelometrischen Messung des Substratschwundes als ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Bestimmung der Verdauungskraft irgendeines Pepsinpräparates erscheinen.

Wenn nach den schon beschriebenen Versuchsbedingungen vorgegangen und mit 0,5%igen Lösungen von Edestin und Pepsin gearbeitet wird, ergeben sich je nach dem Gehalt an wirksamem Pepsin im betreffenden Präparat ganz charakteristische Kurven, die bestimmte Aussagen über die proteolytische Aktivität des Pepsins zu machen gestatten. Dazu ist jedoch nötig, zunächst mit einem Pepsin von bekannter Verdauungskraft pH-Aktivitätskurven, nach abnehmender Verdauungskraft gestaffelt, aufzunehmen. Mit diesen Standardkurven wird dann die Kurve des zu prüfenden Pepsins verglichen. Da hierbei der Kathepsingipfel nicht interessiert, genügt es, an 5 pH-Punkten, beispielsweise bei pH 1,3; 1,75; 2,0; 2,4

und 2,55 (Normalität der Säure s. S. 458) die Transparenz des verdauten Ansatzes zu messen und die entsprechende Kurve zu zeichnen. Daraus lässt sich dann ohne weiteres ablesen, ob es sich um ein Pepsin mit geringer (z. B. 1:100), mittlerer oder starker (z. B. 1:2500 bis 1:3500) Verdauungskraft handelt. In Abbildung 2 sind 5 solcher Standard-pH-Aktivitätskurven wiedergegeben.

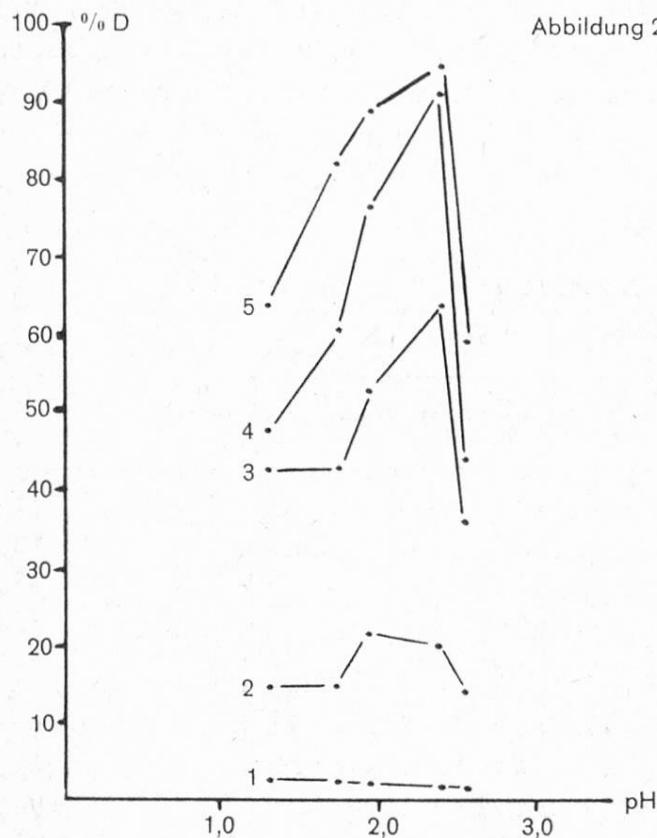


Abbildung 2

*Standard-pH-Aktivitätskurven mit  
Pepsin «Merck» Nr. 7189  
(1 : 3500 n. DAB VI)*

Bezeichnung	mg Pepsin in 25 ml	entsprechend Verd.-Kraft
Kurve 1	3,6	1 : 100
Kurve 2	36,0	1 : 1000
Kurve 3	72,0	1 : 2000
Kurve 4	90,0	1 : 2500
Kurve 5	125,0	1 : 3500

Von den Pepsinen, die bisher zur Verfügung standen, erwies sich das Pepsin «Merck» Nr. 7189 als das aktivste. Seine Verdauungskraft (1:3500 nach DAB VI) wurde deshalb als Ausgangsbasis für die Standardkurven angenommen. Dabei wurden 125 mg Pepsin in 25 ml (= 0,5%ige Lösung) einer Verdauungskraft von 1:3500 gleichgesetzt und die übrigen Pepsin-Einwaagen entsprechend der Legende neben den Kurven berechnet. 3,6 mg Pepsin/25 ml (der 35. Teil von 125) entsprechen dann einer Verdauungskraft von 1:100 (Kurve 1) u. s. f.

Die alteingeführte Angabe der Verdauungskraft in Verhältniszahlen ist bewusst beibehalten worden, weil sie für praktische Belange genügend über die proteolytische Wirksamkeit des untersuchten Pepsins aussagt. Es erübrigt sich somit, auf die Pepsin-Einheiten von *Northrop* (5) oder auf die von *Anson* und *Mirsky* (6) vorgeschlagenen Hämoglobin-Pepsineinheiten abzustellen.

Für die praktische Überprüfung des Wirkungswertes unbekannter Pepsinpräparate, wo es darauf ankommt, möglichst rasch die proteolytische Aktivität des Pepsins festzustellen, empfiehlt sich folgende vereinfachte Arbeitsweise: In Abbildung 3 sind die Maxima der Standard-pH-Aktivitätskurven aus Abbildung 2 bei pH 2,40 zu der dargestellten Kurve vereinigt.

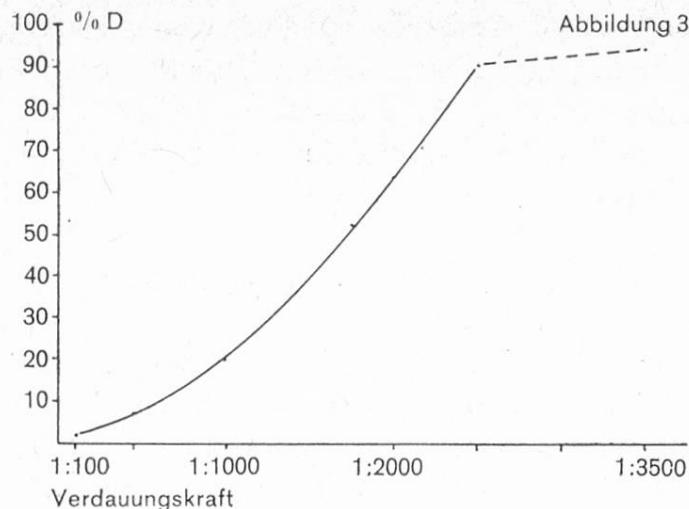


Abbildung 3 Standardkurve zur Bestimmung der Verdauungskraft von Pepsin bei pH 2,4 und 40 °C. Substrat: Edestin

Hierin ist auf der Abscisse anstelle des pH-Wertes die Verdauungskraft in Beziehung zur Lichtdurchlässigkeit D gesetzt. Zur Ermittlung der Verdauungskraft braucht nun nur die Transparenz eines Verdauungsansatzes bei pH 2,40 gemessen und anhand dieser Kurve die entsprechende Verdauungskraft abgelesen zu werden. Bei Pepsinen mit hoher Aktivität, deren Verdauungsansatz über 90 % Transparenz zeigt, kann die Verdauung mit einer 0,25%igen Pepsinlösung angesetzt werden, wenn die Angabe der Verdauungskraft zwischen den Werten 1:2500 und 1:3500 genauer gewünscht wird. Der der Transparenz analoge Wert der Verdauungskraft ist dann zu verdoppeln.

Auf diese Weise können, wenn man von der Inkubationszeit von 10 Minuten absieht, recht genaue Angaben über den Wirkungswert eines Pepsinpräparates in weniger als 15 Minuten erhalten werden. Das bedeutet gegenüber der Methode des DAB VI und der PhH V einen ganz erheblichen Zeitgewinn und ergibt überdies Resultate, die nach genauen nephelometrischen Messungen erhalten werden.

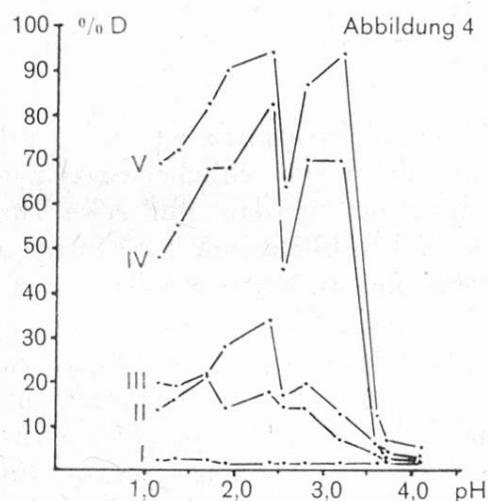


Abbildung 4 pH-Aktivität und Stickstoffgehalt von Pepsin mit verschiedenen starker Verdauungskraft

Bezeichnung	untersuchtes Pepsin	angegebene Verd.-Kraft n. DAB VI	Stickstoffgehalt %
I	Merck Nr. 7180	1 : 100	0,46
II	Merck Nr. 7183	1 : 1000	15,40
	Merck Nr. 7182	1 : 2500	4,34
III	Siegfried	1 : 2500	15,40
IV	Difco	1 : 10 000*	12,96
V	Merck Nr. 7189	1 : 3500	14,50

\* n. N. F. X

Abschließend sei noch ein Beispiel dafür gegeben, wie die proteolytische Wirkung (angegebene Verdauungskraft) von im Handel erhältlicher Pepsinpräparate mit Hilfe der Standard-pH-Aktivitätskurven überprüft werden kann. In

Abbildung 4 sind die Aktivitätskurven von 5 Pepsinen wiedergegeben, deren Verdauungskraft den Verhältniszahlen in der danebenstehenden Tabelle entsprechen sollte. Diese Tabelle enthält ebenfalls Angaben über den Gesamt-Stickstoffgehalt der einzelnen Präparate (äußere rechte Spalte). Diese sollten zeigen, ob eventuell auch aus der Höhe des N-Gehaltes gewisse Rückschlüsse auf die Verdauungskraft möglich sind.

Die Graphik zeigt nun im Vergleich mit den Standard-pH-Aktivitätskurven (Abbildung 2) folgendes:

Die Kurven der «Merck»-Pepsine Nr. 7180 (1:100) und Nr. 7183 (1:1000) nehmen den gleichen Verlauf wie die entsprechenden Standard-Kurven. Es besteht gute Übereinstimmung zwischen der angegebenen Verdauungskraft und der proteolytischen Wirkung. Beim Pepsin Nr. 7182 (Kurve nicht eingezeichnet, weil praktisch gleich wie II) kann es sich nach der Aktivitätskurve nicht um ein Pepsin mit einer Verdauungskraft von 1:2500, zumindest nicht nach DAB VI, handeln. Wird beispielsweise auch der Stickstoffgehalt von 7180 mit dem Stickstoffgehalt von 7182 verglichen, so ist letzterer ziemlich genau zehnmal größer, was auf eine Verdauungskraft von 1:1000 hindeutet und nach dem Verlauf der Aktivitätskurve zu schließen, auch eher zutreffen würde (siehe Kurve II).

Das *Siegfried*-Pepsin (1:2500) dürfte nach der Aktivitätskurve eine Verdauungskraft von 1:1400 haben. Das Pepsin DIFCO (1:10000 nach N. F. X) gehört in die Größenordnung mit einer Verdauungskraft um 1:2500 nach DAB VI, ist also zu den konzentrierten Pepsinen zu rechnen. Der hohe Stickstoffgehalt beim «Merck»-Präparat Nr. 7183, der interessanterweise in einer Arbeit von *R. Bassler* (7) in gleicher Höhe angegeben wird, sowie der ebenfalls gleichgroße N-Gehalt beim *Siegfried*-Pepsin ist vorläufig schwer zu deuten. Es könnte sich um relativ unreine Präparate handeln, die noch etwa  $\frac{2}{3}$  enzyminaktives Begleiteiweiß enthalten. Zur Verdauungskraft scheint er offenbar in keiner Beziehung zu stehen. Aus dem Stickstoffgehalt eines Pepsinpräparates ist also kein eindeutiger Rückschluß auf die Verdauungskraft zulässig.

### Zusammenfassung

Mit der Darstellung dieser pH-Aktivitätskurven von Handelspepsinen sollte einmal in Erinnerung gerufen werden, daß die Pepsinpräparate, die heute üblicherweise zur Bestimmung des Pepsinsalzsäure-löslichen Rohproteins verwendet werden, nur etwa zur Hälfte aus proteinaspaltendem Pepsin bestehen. Die andere Hälfte bildet eine katheptische Proteinase, deren beträchtliche proteolytische Aktivität bei der *in vitro*-Eiweißverdauung nicht ausgenutzt werden kann.

Zum andern sollte gezeigt werden, daß die Bestimmung des Wirkungswertes käuflichen Pepsins durch Aufnahme von pH-Aktivitätskurven, die mit Pepsinkurven bekannter Verdauungskraft verglichen werden, einfach, rasch und genau durchzuführen ist. Für praktische Belange genügt es, von einem Verdauungsansatz mit 0,5%igen Lösungen von Edestin und Pepsin bei pH 2,40 die Transparenz zu messen und den entsprechenden Wert der Verdauungskraft an einer Standardkurve abzulesen. Die Methode der nephelometrischen Messung des Substratschwundes bei Edestinverdauung mit Pepsin (nach *S. Buchs*) wird kurz beschrieben und Standardkurven angegeben. Die pH-Aktivitätskurven von 5 Handelspepsinen werden den Standardkurven gegenübergestellt. Die Methode wird in der

beschriebenen Form für die Bestimmung der proteolytischen Aktivität von käuflichen Pepsinpräparaten vorgeschlagen.

Herrn J. C. Dafflon danke ich für die gewissenhafte Mithilfe bei der praktischen Durchführung der Versuche.

### Literatur

1. Ammon R. und Dirscherl W.: Fermente, Hormone, Vitamine, 3. Aufl. Bd. I (Fermente), Stuttgart, G. Thieme 1959.
2. Freudenberg E.: Enzymologia **8**, 385 (1940).
3. Buchs S.: Die Biologie des Magenkathepsins, Basel und New York, S. Karger 1947.
4. Merten R., Schramm G., Graßmann W. und Hannig K.: Untersuchungen zur Rein-darstellung des Magenkathepsins, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **289**, 173 (1952).
5. Northrop J. H.: Pepsin activity units and methods for determining peptic activity, J. Gen. Physiol. **16**, 41 (1932).
6. Anson M. L. and Mirsky A. E.: The estimation of pepsin with hemoglobin, J. Gen. Physiol. **16**, 59 (1932).
7. Bassler R.: Bestimmung der Pepsinsalzsäure-Löslichkeit des Roheiweißes in Futtermitteln. Jahresbericht **79/80**, 67 (1964), Staatsinstitut für angew. Botanik, Hamburg.

### Diskussion

Dr. Jaag: Wurde neben der Aktivitäts- auch die Stabilitätskurve bestimmt?

Dr. Schnetzer: Es wurden Temperaturaktivitätskurven im Bereich von 30—80 °C bestimmt.

J. Bäumler, Gerichtlich-medizinisches Institut, Basel:

### Einfache Methode zur Bestimmung kleiner Fluormengen

(Publiziert in diesen Mitt., **55**, 250—264, 1964).

### Diskussion

Dr. T. Emmenegger: Fluorid-Ionen im Trinkwasser der Stadt Basel werden seit 1960 regelmäßig wöchentlich einmal zusammen mit dem Laboratorium des Wasserwerks mit der Spadns-Methode (E. Bellack und P. J. Schouboe, Anal. Chem. **30**, 2032—2034, 1958) in verschiedenen Wasserproben der Stadt durchgeführt. Seit Mai 1962 kontrollieren wir den Fluoridgehalt des fluoridierten Trinkwassers der Stadt.

Die erhaltenen Fluorid-Meßwerte beider Laboratorien ergaben bisher eine maximale Abweichung vom Mittelwert von 0 bis  $\pm 6,7\%$  bei einem Sollwert des Fluorids von 0,8—1,0 mg/l. Da der Phosphatgehalt des Basler Trinkwassers sehr niedrig ist (0,006—0,066 mg/l) und Aluminium-Ionen fehlen, wird die Fluorbestimmung im Trinkwasser mit Hilfe der Spadns-Methode durch Fremd-Ionen nicht beeinflußt.

Um 20.00 Uhr trafen sich die Gäste und Mitglieder mit ihren Damen zum Bankett im prächtigen Saal des Landhauses an der Aare. Als Vorspeise servierte der Präsident eine spritzige Begrüßungsansprache, die gefolgt war von nicht minder wohl gelungenen kulinarischen Genüssen. Anschließend übermittelte Stadtammann *R. Kurt* in einer geistreichen Ansprache die Grüße von Stadt und Kanton Solothurn.

Zur Unterhaltung trugen vor allem die Darbietungen des begabten Nachwuchskabaretts «Zwiebel», sowie die Klänge eines ausgezeichneten Tanzorchesters bei, die den schönen Abend nur allzuschnell vorübergehen ließen.

## 2. Sitzung — 2<sup>e</sup> séance

Samstag, den 5. September, 08.15 Uhr

Kurzvortrag: *S. Gal*, Haco AG, Gümligen

### Untersuchungen über den Chlorgehalt von Kaffee

Wird später publiziert.

*A. Hasler* und *H. Pulver*, Eidg. Agrikulturchemische Versuchsanstalt Liebefeld-Bern:

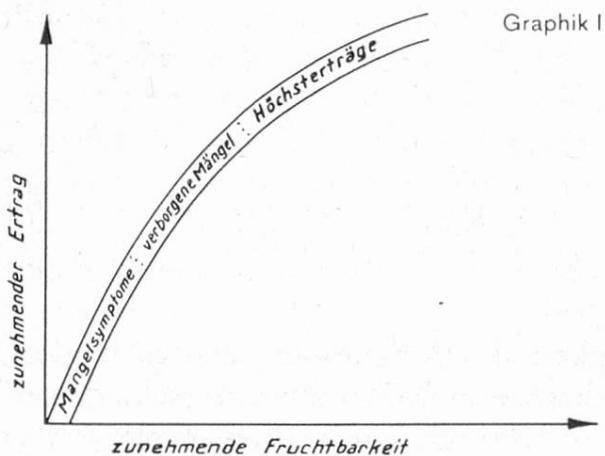
### Über die Magnesiumernährung landwirtschaftlicher Nutzpflanzen

Magnesium ist für alle grünen Pflanzen ein unentbehrlicher Nährstoff. Die Entdeckung von *Willstätter* und *Stoll* (1913), daß das Magnesium ein zentraler Baustein des Chlorophylls darstellt, erlaubte erstmals eine Erklärung für die grundlegende Bedeutung dieses Erdalkalimetalles im Leben der grünen Pflanze. Nach den genannten Forschern enthält reines Chlorophyll 2,7 % Magnesium. Der Gesamtgehalt an Magnesium der Pflanzen schwankt zwischen 0,1 % und 0,5 % bezogen auf die Trockensubstanz, wobei die einzelnen Teile (Wurzel, Stengel, Blätter, Samen) ein und derselben Pflanze bedeutende Unterschiede im Magnesiumgehalt aufweisen. Nach neuern Untersuchungen von *Todd* (1961) beträgt der Anteil an azetonlöslichem Magnesium (= Chlorophyll-Mg) am Gesamt镁nesium bei Gräsern mit wenigstens 0,2 % Magnesium in der Trockensubstanz nur ungefähr 10 % und weniger. Ungefähr 90 % oder mehr des gesamten Magnesiums in der Pflanze sind an Chlorophyll gebunden und erfüllen andere Funktionen im Pflanzenleben.

Die visuellen Erscheinungen von Magnesiummangel äußern sich als Folge gestörter Stoffwechselvorgänge in den Zellen und einer ungenügenden Chloro-

phyllproduktion im allgemeinen durch Bildung fahler, hellgelber Flecken oder Streifen auf den Blättern. In andern Fällen färben sich diese bunt oder sterben ab. Wallace (1951) sowie Stenuit und Piot (1954) haben Magnesiummangelsymptome vieler landwirtschaftlicher und gärtnerischer Kulturpflanzen anhand von farbigen Abbildungen dargestellt. Die Symptome des Magnesiummangels sind als solche jedoch nicht immer leicht und eindeutig festzustellen, besonders wenn zugleich noch andere Mangelerscheinungen oder durch Parasiten verursachte Krankheiten auftreten. Selbst bei nahe verwandten Kulturen ist die Empfindlichkeit gegenüber Magnesiummangel oft sehr verschieden. Unter den Getreidearten z. B. nimmt der Bedarf an Magnesium in der Reihenfolge Roggen-Weizen-Gerste-Hafer zu. Nach Nelson und Stanford (1958) kann jedoch eine Pflanze Nährstoffmangel aufweisen, bevor mikroskopisch sichtbare Mangelerscheinungen auftreten (Graphik I). Das Stadium, in welchem Mangelsymptome sichtbar werden, ist vom Optimum durch ein Stadium des verdeckten Mangels getrennt. Dadurch können Ausfälle ohne sichtbare äußere Mangelerscheinungen sowohl an gewissen Stoffen (z. B. Kohlenhydrate, Karotin) wie an Gesamtrockensubstanz stattfinden. Die Grenzen zwischen den verschiedenen Versorgungsstadien, namentlich zwischen dem Stadium der sichtbaren und dem der verdeckten Mängel, sind jedoch von Fall zu Fall mehr gegen die eine oder andere Seite hin verschoben. Ob bei einer ungenügenden Magnesiumversorgung Mängel sichtbar oder nur verdeckt vorhanden sind, hängt nach Bussler (1963) von verschiedenen Größen ab, nämlich:

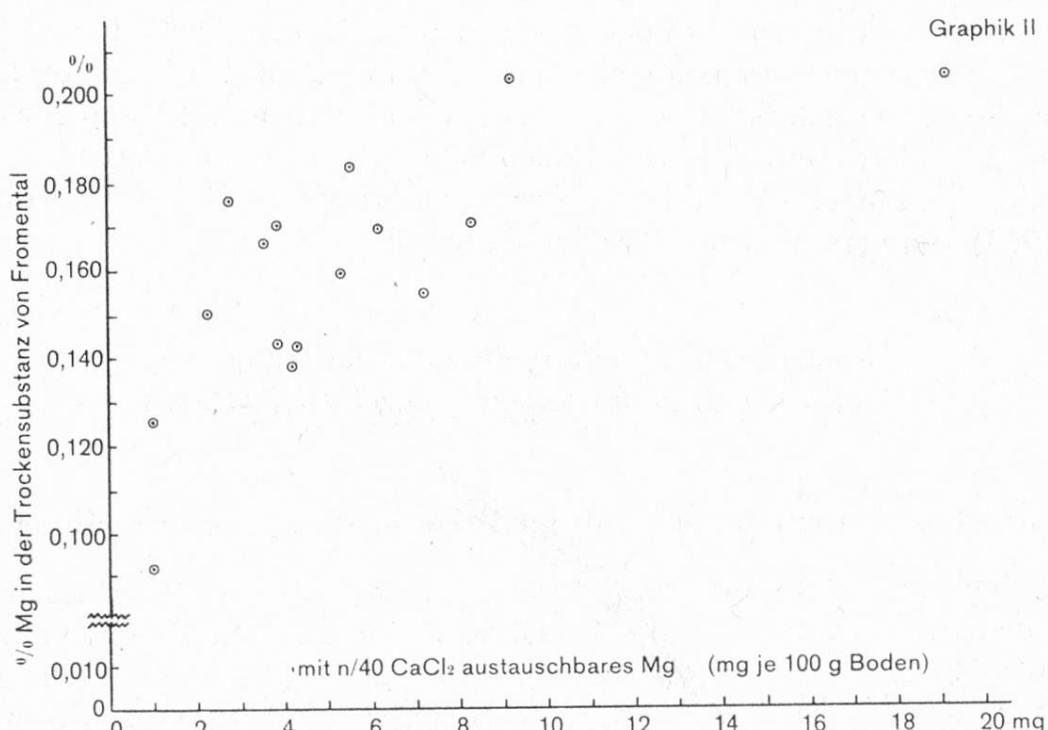
*Schematische Darstellung über das Auftreten von  
sichtbarem und verborgenem Mangel bei Kulturen*



1. von der Pflanzenart (tolerante Pflanzen zeigen selbst bei extrem abweichenden Nährstoffverhältnissen keine Schadensymptome im Gegensatz zu Zeigerpflanzen, die beim Fehlen eines oder mehrerer Nährstoffe schnell Mangelsymptome aufweisen);
2. vom Zustand der Entwicklung der Pflanze beim Einsetzen des Mangels;
3. von verschiedenen Wachstumsfaktoren wie Witterung, Mengenverhältnis und Konzentration einzelner Nährstoffe u. a. m.

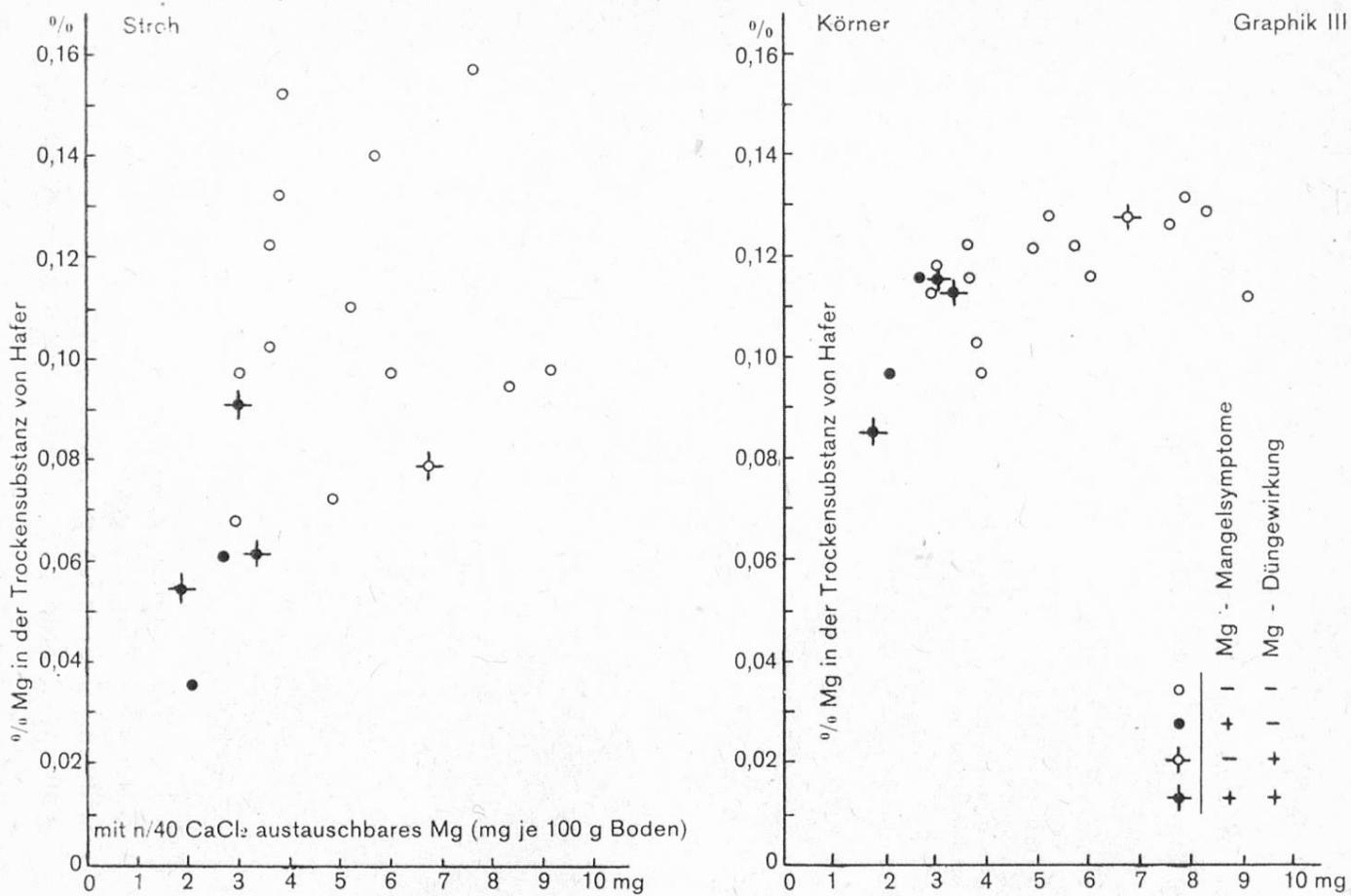
Eine ausreichende Magnesiumversorgung der Pflanze ist nur gewährleistet, wenn der Boden genügend Magnesium in pflanzenaufnehmbarer Form enthält. Nach Schachtschabel (1954) vermögen die Pflanzen nur denjenigen Anteil von Magnesium im Boden aufzunehmen, der in Salzform vorliegt oder als austauschbares  $Mg^{++}$  gebunden ist, während das nicht austauschbare Magnesium nach Ansicht des genannten Autors, im Gegensatz zu Kalium, für die Pflanzen nicht aufnehmbar ist. Das aufnehmbare Magnesium lässt sich durch Ausschütteln des Bodens mit einer n/40  $CaCl_2$  bestimmen. Die nach Schachtschabel für die Pflanze direkt verwertbare Menge Magnesium ist ganz allgemein sehr gering, wogegen die Reserven an austauschbarem und leicht mobilisierbarem Magnesium nach Tabelle 1 erheblich größer sind.

*Magnesiumgehalt von Fromental in Abhängigkeit des Gehaltes  
an austauschbarem Mg verschiedener Böden*



Über die Abhängigkeit des Magnesiumgehaltes in der Pflanze und den Gehalt an pflanzenaufnehmbarem Magnesium verschiedener Böden geben die Ergebnisse eines Vegetationsversuches mit Fromental (*Arrhenaterum elatior*) Auskunft (Graphik II). Die 16 Versuchsböden wurden vor der Aussaat mit Dicalciumphosphat und Kaliumsulfat so gedüngt, daß sie ungefähr über gleiche und ausreichende Mengen an Kali und Phosphorsäure verfügten. Zudem erhielt jedes Gefäß in zwei zeitlich getrennten Gaben je 0,5 g N als Ammonnitrat. Ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt des Bodens an aufnehmbarem Magnesium und dem Magnesiumgehalt der Pflanzentrockensubstanz ist nicht zu erkennen. In einem weiteren Gefäßversuch mit Hafer erhielten 19 verschiedene Böden vor der Aussaat in ähnlicher Weise zusätzlich N,  $P_2O_5$  und  $K_2O$  (als Ammonnitrat, Dical-

*Magnesiumgehalt von Hafer in Abhängigkeit des Gehaltes  
an austauschbarem Mg verschiedener Böden*



ciumphosphat und Kaliumsulfat) gedüngt, so daß sie über ungefähr gleiche und ausreichende Mengen an leicht assimilierbaren Nährstoffen verfügten. Auf 5 Böden zeigten die Pflanzen vor dem Schossen an den Blättern typische Magnesiummangelscheinungen. Nach dem Ausreifen des Hafers wurden Körner und Stroh getrennt auf ihren Gehalt an Magnesium untersucht. Aus Graphik III ist ersichtlich, daß die Pflanzen mit Magnesiummangelsymptomen auf Böden mit wenig austauschbarem Magnesium gewachsen sind und daß zwischen dem Magnesiumgehalt des Strohs dieser Pflanzen sowie der Menge an leicht aufnehmbarem Magnesium des Bodens ebenfalls eine gewisse Abhängigkeit besteht. Enthalten die Böden jedoch ungefähr 3,5 mg und mehr an Magnesium, so ist eine eindeutige Abhängigkeit des Magnesiumgehaltes im Stroh nicht erkennbar. Graphik III zeigt ferner, daß eine unzureichende Magnesiumversorgung des Bodens nur in beschränktem Maße in einem entsprechend niedrigeren Magnesiumgehalt der Körner zum Ausdruck kommt. In einer zweiten Versuchsserie erhielt jedes Gefäß noch zusätzlich 0,3 g Mg (also MgSO<sub>4</sub>). In 4 Fällen konnte durch die zusätzliche Magnesiumdüngung eine gesicherte Ertragssteigerung festgestellt werden. Nach der Erklärung der Legende in Graphik III handelt es sich um 3 Böden mit weniger als 3,5 mg austauschbarem Magnesium, auf denen deutlich Magnesiummangelscheinungen beim Hafer vor dem Schossen sichtbar wurden. Auf einem Boden,

Tabelle 1

*Magnesiumgehalt einiger kalkarmer Böden von Magnesiumdüngungsversuchen*  
 (Die Zahlen bedeuten mg Magnesium je 100 g Boden)

Bodenart	Pflanzen-aufnehmbares Magnesium nach Schachtschabel 1)	Austauschbares Magnesium 2)	Leicht mobilisierbare Magnesiumreserve 3)	Erst im Laufe der Zeit durch Verwitterung mobilisierbare Magnesiumreserve 4)
Humusarmer, sandiger Lehm	1,0	7,3	16,7	213,0
Schwach humoser, sandiger Lehm	1,8	5,5	13,7	152,0
Schwach humoser, sandiger Lehm	2,1	5,5	12,2	243,0
Schwach humoser, schwach sandiger Lehm	2,7	3,6	12,2	198,0
Schwach humoser, sandiger Lehm	3,3	6,7	15,2	213,0
Schwach humoser, schwach sandiger Lehm	3,6	4,4	19,8	213,0

Das Magnesium wurde nach folgenden Methoden extrahiert:

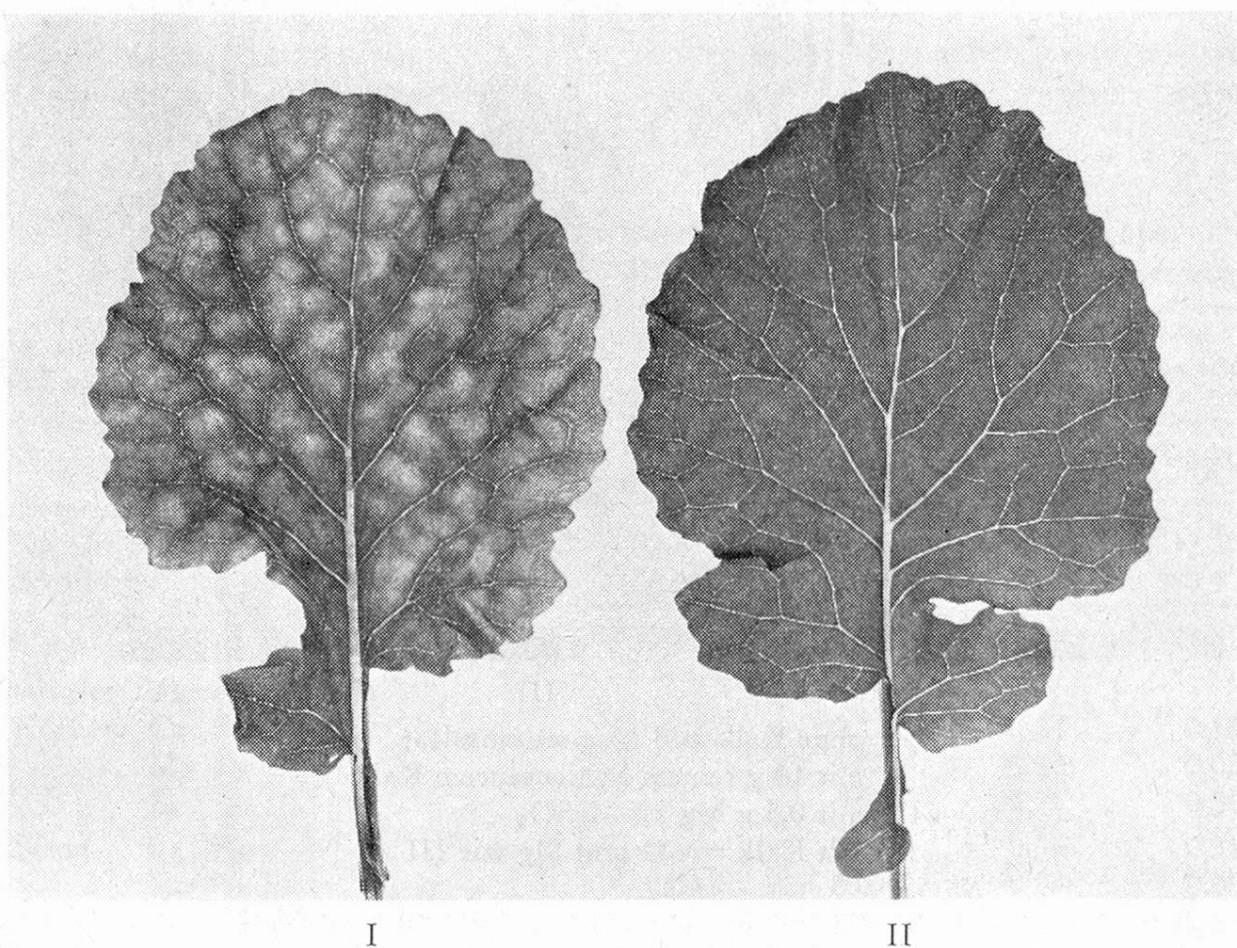
- 1) 5 g Boden mit 50 ml 0,025 n  $\text{CaCl}_2$  während 2 Stunden geschüttelt;
- 2) 10 g Boden mit 100 ml 1,0 n  $\text{NH}_4\text{-Azetat}$  (pH 7,8) während 2 Stunden geschüttelt;
- 3) 4 g Boden mit 100 ml 0,02 n  $\text{HCl}$  während 2 Stunden geschüttelt;
- 4) 10 g Boden mit 100 ml 1,0 n  $\text{HNO}_3$  während 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad.

dessen Pflanzen nie sichtbare Mängelscheinungen aufwiesen, bewirkte eine Magnesiumdüngung einen signifikanten Mehrertrag. Dagegen hatte eine Magnesiumdüngung bei zwei Verfahren, deren Pflanzen beim Schossen Mängelsymptome zeigten, wohl eine normale Blattfarbe aber keinen Mehrertrag an Trockensubstanz zur Folge.

Nach verschiedenen Autoren liegen die Grenzwerte für eine ausreichende Magnesiumversorgung, je nach Bodenverhältnissen und Kulturen, zwischen mindestens 5 mg und 18 mg Magnesium je 100 g Boden (nach Methode *Schachtschabel*). Nach Welte und Mitarbeiter (1960) sollte jedoch für die Beurteilung der Magnesiumbedürftigkeit auch die Mobilisierbarkeit der Magnesiumreserven des Bodens (durch Ausschütteln mit 0,05 n HCl) mitberücksichtigt werden (siehe Tabelle 1, Ziff. 3).

Abbildung 1

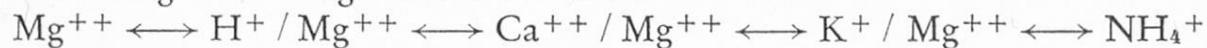
Magnesiummängelscheinungen bei Raps



I Blatt mit Magnesiummängelsymptomen  
II Gesundes Blatt

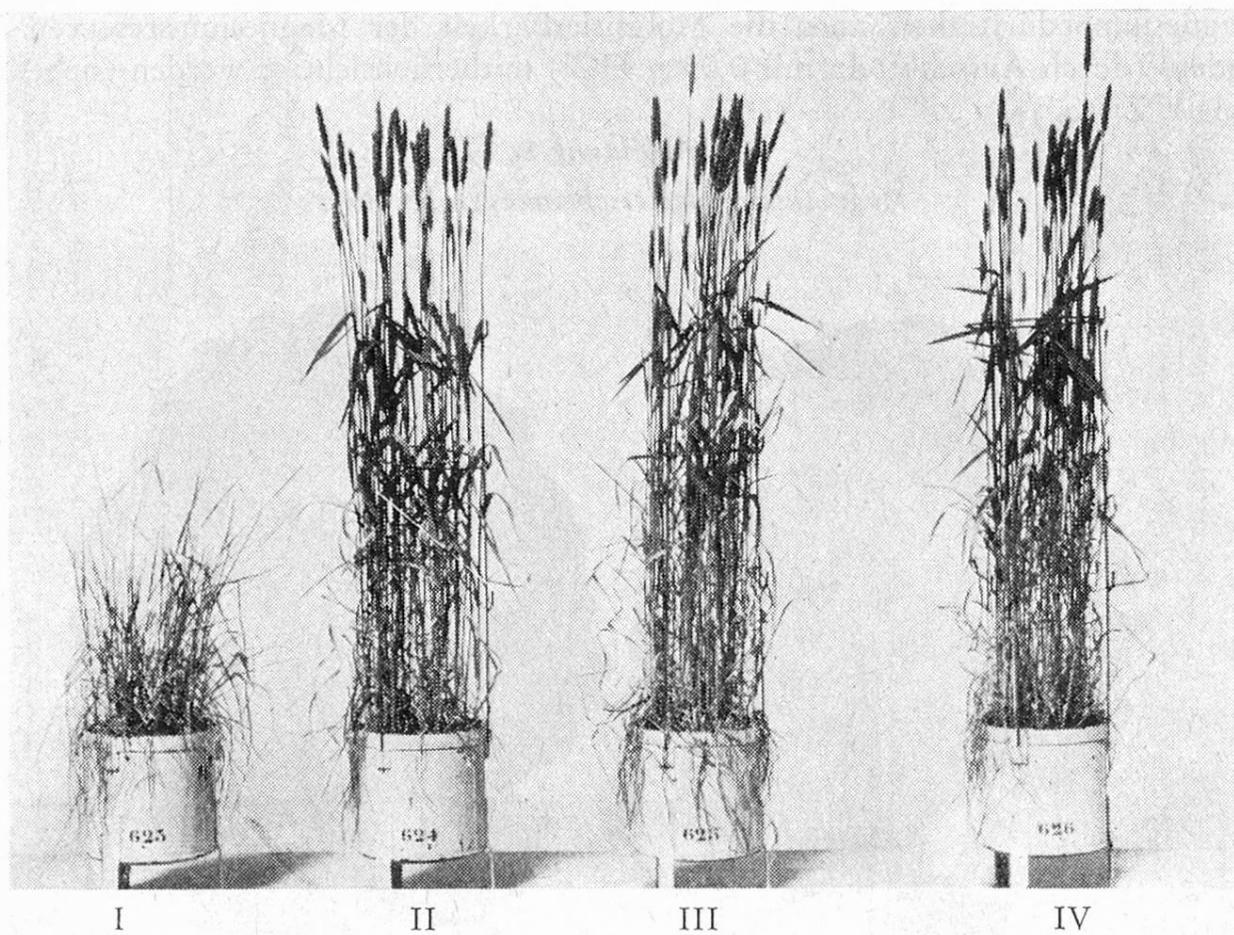
Die Schwierigkeit einer Festlegung bestimmter Grenzwerte für Magnesium liegt vor allem darin, daß das Magnesium im Boden und in der Pflanze einer Reihe von Ionenantagonismen ausgesetzt ist, die für seine Verwertung durch die Pflanzen von größter Bedeutung sind. Auf Böden, die nur knapp mit Magnesium versorgt sind, wird das Auftreten von Magnesiummängelscheinungen an Kulturen

z. B. durch starke Gaben von Kali und Ammoniakstickstoff begünstigt (Abbildung 1, links), während bei mäßiger Düngung die Pflanzen ein normales Aussehen bewahren (Abbildung 1, rechts). Die Magnesiumernährung wird vor allem durch folgende Antagonismen beeinflußt:



*Abbildung 2*

Wirkung einer Düngung mit kohlensaurem Kalk und Magnesiumsulfat zu Sommerweizen auf einen stark sauren Boden mit wenig pflanzenverfügbarem Magnesium



- I ohne Kalk und Magnesiumsulfat
- II mit 10 g reinem kohlensaurem Kalk
- III mit 0,5 g Mg als  $\text{MgSO}_4$
- IV mit Kalk wie II und Mg wie III

Das Ausmaß der Antagonismen der erwähnten Kationen zu  $\text{Mg}^{++}$  ist jedoch verschieden. Die Magnesiumaufnahme wird am stärksten durch  $\text{H}^+$  beeinträchtigt, während der Antagonismus zwischen  $\text{Mg}^{++}$  und  $\text{Ca}^{++}$  wesentlich schwächer ist. Die durch den starken  $\text{H}^+$ - und  $\text{Mg}^{++}$ -Antagonismus erschwerte Magnesiumaufnahme kann nun erleichtert und damit das Auftreten von Mängelscheinungen vermieden werden, indem dem Boden entweder  $\text{Mg}^{++}$  zugeführt oder aber die  $\text{H}^+$ -Konzentration durch eine angemessene Kalkgabe herabgesetzt wird, wie am Beispiel eines Gefäßversuches mit Sommerweizen gezeigt ist (Abbildung 2). Während auf dem unbehandelten Boden bei einem pH von 4,4 verhältnismäßig wenig Stroh

und praktisch keine Körner gebildet wurden, ergab eine Düngung sowohl mit nur 0,3 g Magnesium als  $MgSO_4$  als auch mit 10 g magnesiumfreiem  $CaCO_3$  große Mehrerträge in ungefähr der gleichen Größenordnung (Tabelle 2). Dabei kam die optimale Wirkung der Magnesiumdüngung bei der Kornbildung zum Ausdruck, während die reine Kalkung den Strohertrag am stärksten erhöhte. Die durch eine kombinierte Düngung erzielten Mehrerträge lagen sowohl für Körner als auch für Stroh zwischen den Ertragswerten, wie sie durch Einzeldünger erreicht wurden. Die einzelnen Düngungsmaßnahmen wirkten sich auf den Mineralstoffgehalt von Korn und Stroh verschieden aus. Dagegen zeigen die Zahlen für die Totalentzüge, namentlich für Magnesium, gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Düngungsverfahrenen. Die Verhältnisse, sowohl von  $Ca : Mg$  wie auch von  $K : Mg$ , die beim stark sauren, unbehandelten Boden (Verfahren I) infolge des starken Antagonismus  $H^+ \longleftrightarrow Mg^{++}$  am weitesten sind, wurden durch eine Kalkgabe (Verfahren III) stark verengert, da die Magnesiumaufnahme wegen der verringerten  $H^+$ -Konzentration stark bevorzugt wird. Ohne Berücksichtigung der verschiedenen wirkenden Ionenantagonismen müßte eigentlich erwartet werden, daß nach der Kalkdüngung das  $Ca : Mg$ -Verhältnis stark erweitert würde.

Tabelle 2

*Einfluß einer Düngung von Magnesiumsulfat und kohlensaurem Kalk auf den Trockensubstanzertrag und Mineralstoffgehalt von Sommerweizen*

Düngungsverfahren	I 0	II 0,5 g Mg (als $MgSO_4$ )	III 10 g $CaCO_3$	IV 10 g $CaCO_3$ 0,5 g Mg
Düngung je Gefäß				
pH-Wert des Bodens nach der Ernte	4,40	4,25	5,20	5,10
Trockensubstanzertrag je Gefäß:				
Körner g	0,3	36,0	29,1	32,2
Stroh g	18,2	59,3	64,2	60,4
Total g	18,5	95,3	93,3	92,6
Gehalt der Trockensubstanz:				
Körner: Ca %	—	0,12	0,24	0,16
Mg %	—	0,07	0,03	0,09
K %	—	0,57	0,55	0,56
Stroh Ca %	0,56	0,32	0,36	0,38
Mg %	0,03	0,07	0,04	0,05
K %	3,97	1,76	1,62	1,62
Totalentzug an:				
Ca mg	101,9	233,0	301,0	281,0
Mg mg	5,5	66,7	34,4	59,2
K mg	722,5	1249,0	1200,0	1159,0
Verhältnis der entzogenen Nährstoffe:				
Ca : Mg	18,5	3,5	8,8	4,7
K : Mg	131,4	18,7	34,9	19,6
K : Ca	7,1	5,4	4,0	4,1

Der Einfluß des Stickstoffes auf die Magnesiumaufnahme ist von seiner Form abhängig. Die Annahme von *Bear* (1950), daß das Verhältnis der Kationen- zu den Anionen-Aequivalenten konstant sei, trifft nicht allgemein zu. Doch beweisen anderseits die Untersuchungen hauptsächlich von *Said* (1959), *Dijkshoorn* (1957/58) und von *de Wit* und Mitarbeiter (1963), daß unter den verschiedenen Wachstumsbedingungen das Verhältnis von Kationen und Anionen innerhalb gewisser Grenzen schwankt. Demnach ist es verständlich, wenn  $\text{NH}_4^+$ -Ionen im Gegensatz zu  $\text{NO}_3^-$ -Ionen die Aufnahme von  $\text{Mg}^{++}$  erschweren. Da  $\text{NH}_4^+$ -Ionen im Boden durch nitrifizierende Bakterien in Nitrat umgewandelt werden, wird die Magnesiumaufnahme durch  $\text{NH}_4^+$  nach einer Düngung mit ammoniumhaltigen Düngern um so weniger benachteiligt, je rascher eine Nitrifikation des verabreichten  $\text{NH}_4^+$ -Stickstoffes stattfindet. Nach *Welte* und Mitarbeiter (1962) scheint es wahrscheinlich, daß hohe  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen die Kationenaufnahme, aber auch indirekt als Folge eines gestörten Gesamtstoffwechsels, behindern.

Tabelle 3

Einfluß einer unterschiedlichen K- und Mg-Düngung auf den Trockensubstanzertrag und auf den Mineralstoffgehalt von Luzerne  
(Gefäßversuche)

Düngung		K hoch $\text{Mg}_0$	K hoch $\text{Mg}_1$	K niedrig $\text{Mg}_0$	K niedrig $\text{Mg}_1$
Trockensubstanzertrag je Gefäß	g	12,4	14,0	10,3	11,3
Mangelsymptome Mangelsymptome	K Mg	keine deutlich	keine keine	deutlich keine	sehr stark keine
K		3,12	3,00	1,50	1,19
Ca		2,29	1,84	2,98	2,53
Mg		0,12	0,30	0,14	0,46
Ca : Mg		19,1	6,2	21,2	5,5
K : Mg		26,0	10,0	10,7	2,6

Bekannt ist auch der starke Antagonismus zwischen  $\text{Mg}^{++}$  und  $\text{K}^+$ . Daß die gegensätzliche Wirkung zwischen zwei verschiedenen Ionen stets in beiden Richtungen wirken kann, zeigen die Ergebnisse eines Gefäßdüngungsversuches mit Luzerne auf einem kalium- und magnesiumarmen Boden (Tabelle 3). Bei niedrigen Kaligaben ohne Magnesiumdüngung ( $\text{Mg}_0$ ) treten deutliche Kalimangelsymptome auf, die durch eine Magnesiumdüngung ( $\text{Mg}_1$ ) erheblich verstärkt werden. Bei hohen Kaligaben ohne Magnesiumdüngung ( $\text{Mg}_0$ ) hingegen, kommt der Magnesiummangel auf den Luzerne-Blättern deutlich zum Vorschein, was nicht der Fall ist, wenn der starken Kaligabe noch etwas Magnesium ( $\text{Mg}_1$ ) beigedüngt wird. Die antagonistische Wirkung von  $\text{Mg}^{++}$  und  $\text{K}^+$  zeigt sich auch im unterschiedlichen Mineralstoffgehalt der Pflanzentrockensubstanz. Dadurch werden auch

Einfluß steigender Kalium- und Magnesiumgaben auf den Körnerertrag von Hafer  
bei kalium- und magnesiumbedürftigen Böden  
(die Zahlen am Ende der Säule bedeuten mittleren Ertrag in Gramm je Gefäß)

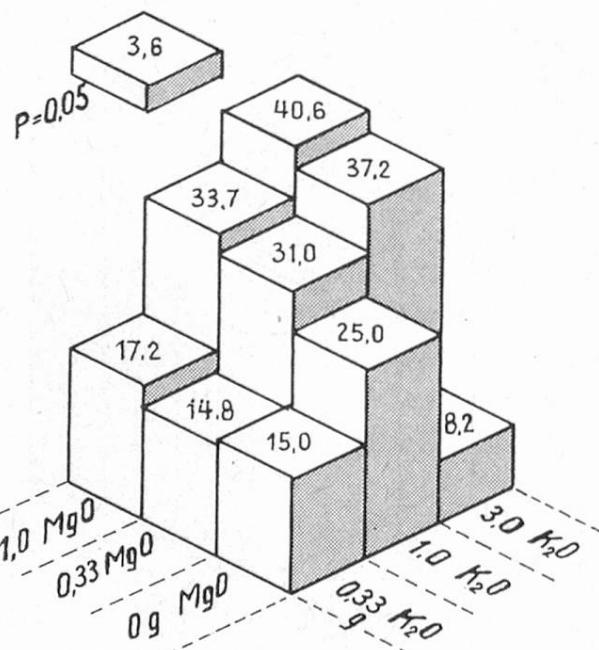
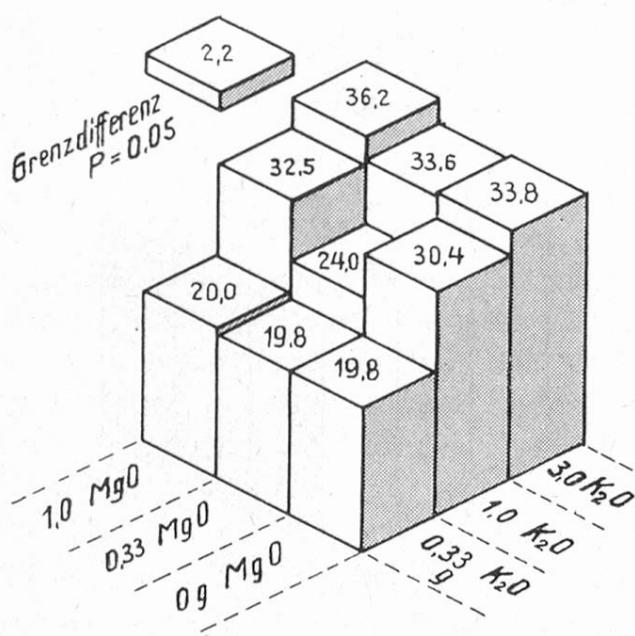
# Körner

Graphik IV

## saure Bodenreaktion (pH 5,3)

N als Kalksalpeter

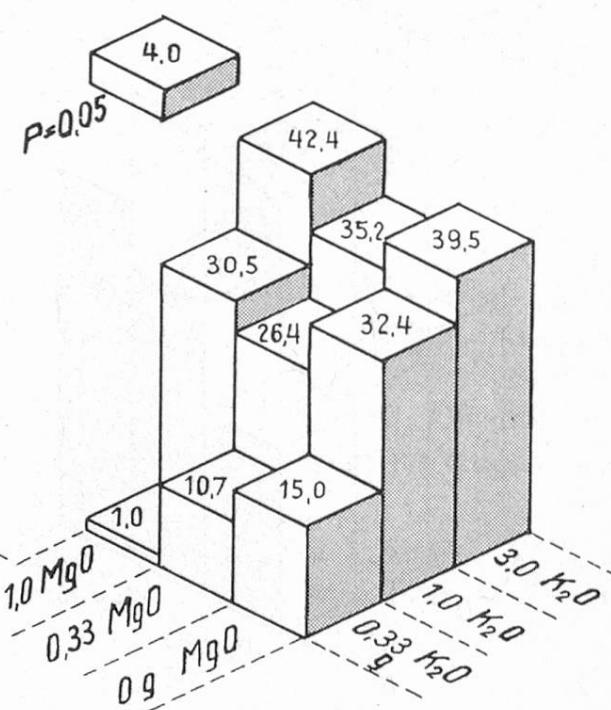
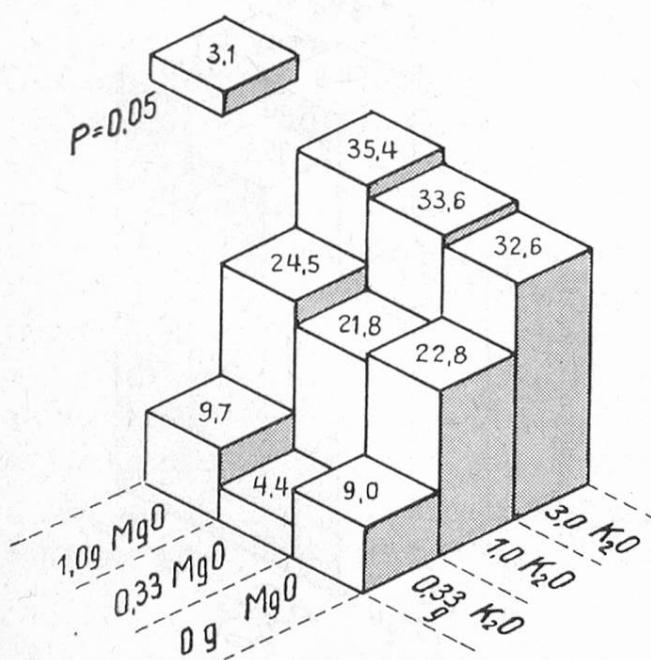
N als Ammonsulfat



## alkalische Bodenreaktion (pH 7,7)

N als Kalksalpeter

N als Ammonsulfat



*Einfluß steigender Kalium- und Magnesiumgaben auf den Strohertrag von Hafer  
(vergleiche Graphik IV)*

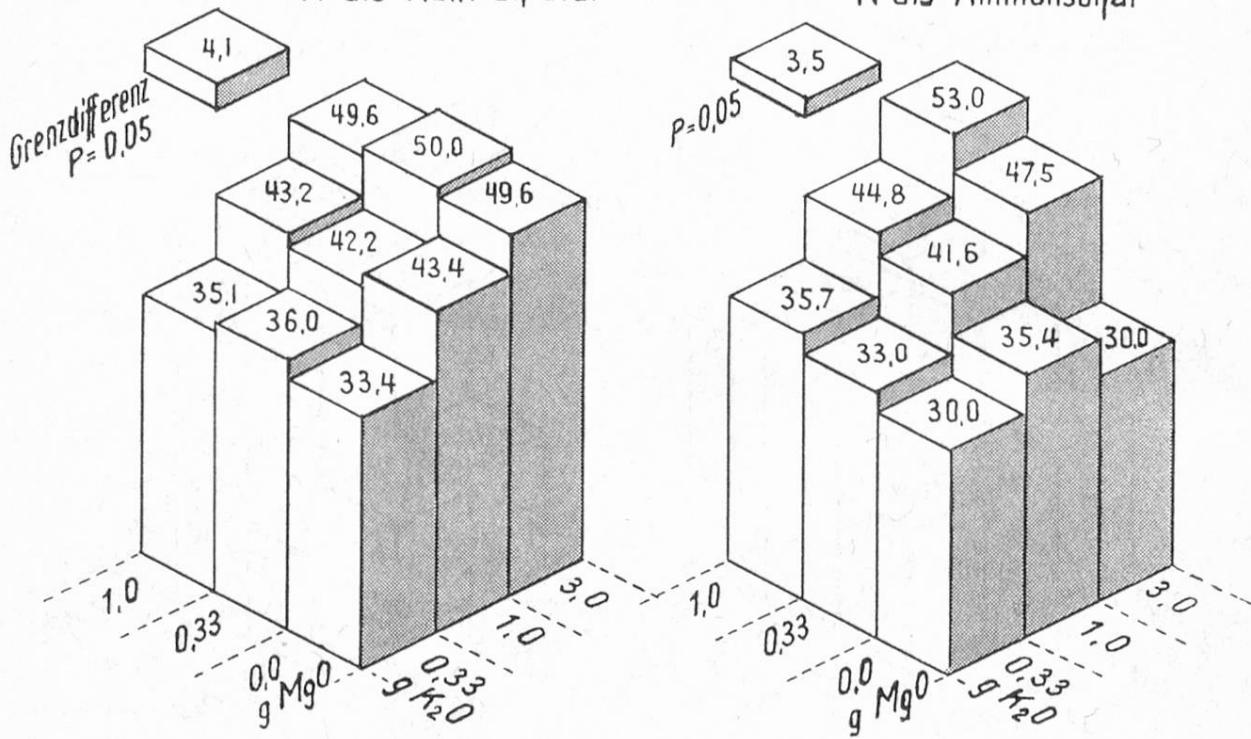
**Stroh**

**saurer Bodenreaktion (pH 5,3)**

Graphik V

**N als Kalksalpeter**

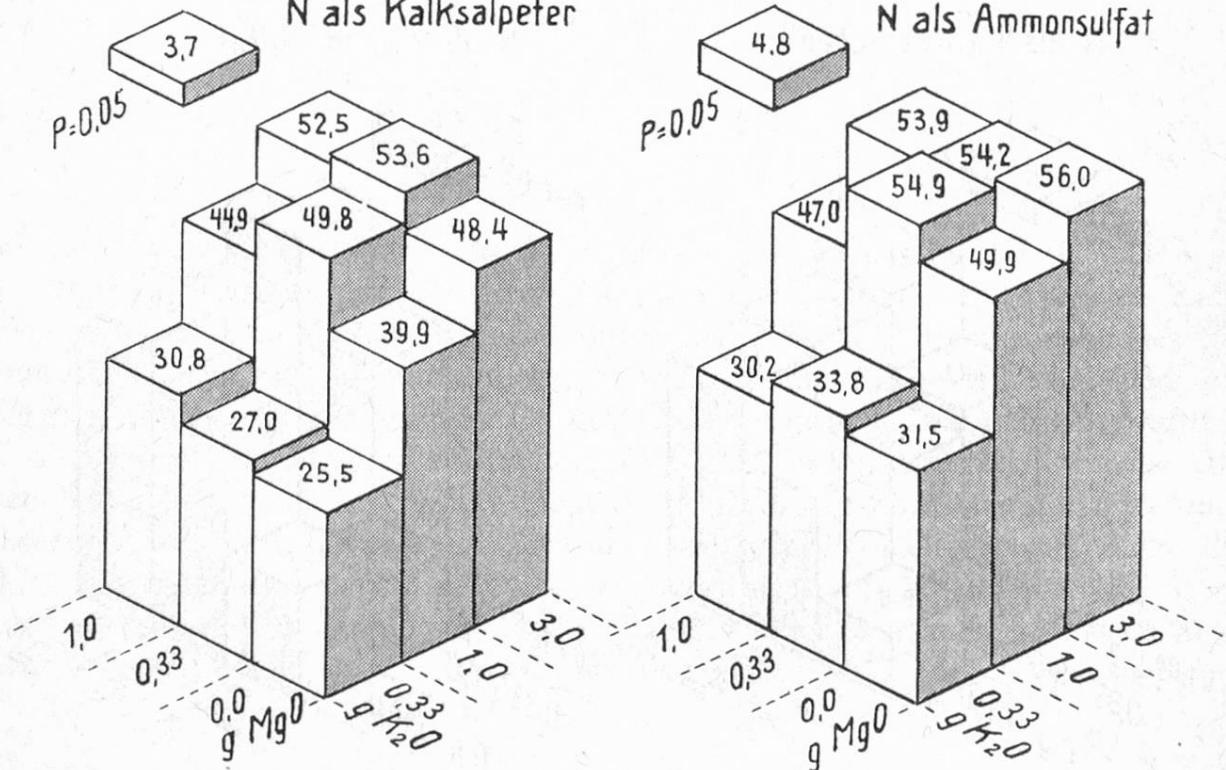
**N als Ammonsulfat**



**alkalische Bodenreaktion (pH 7,7)**

**N als Kalksalpeter**

**N als Ammonsulfat**



die Nährstoffverhältnisse von K : Mg aber auch von Ca : Mg ganz beträchtlich verändert.

Die unterschiedliche Wirkung verschiedenartiger Kalium- und Magnesiumgaben auf die Trockensubstanzproduktion von Stroh und Korn bei Hafer zeigen die in den Graphiken IV und V dargestellten Ergebnisse eines Gefäßdüngungsversuches, wobei die gegenseitige Beeinflussung von K und Mg, sowohl auf einem sauren wie auch alkalischen Boden, geprüft wurden. Sämtliche Düngungsverfahren erhielten gleiche Mengen Stickstoff, entweder in Form von Calciumnitrat oder Ammonsulfat, wobei jedes Gefäß 0,5 g Stickstoff in fester Form vor der Einsetzung und weitere 0,5 g Stickstoff in Lösung nach Auflaufen der Saat im Vierblattstadium erhielt.

In den Graphiken IV und V stellt jede einzelne Säule den Ertrag an Körner bzw. Stroh eines bestimmten Düngungsverfahrens (Mittelwert je Gefäß aus zwei Wiederholungen) dar. Den geringsten Körnerertrag von nur 1,0 g je Gefäß lieferte ebenfalls der alkalische Boden bei geringer (0,33 g) Kali- jedoch guter (1,0 g) Magnesiaversorgung, wenn der Stickstoff als Ammonsulfat verabreicht wurde. Auf beiden Böden geben die Düngungsverfahren mit 3,0 g K<sub>2</sub>O und 1,0 g MgO die höchsten Erträge. Dabei fällt auf, daß das Ammonsulfat sogar besser wirkt als Kalksalpeter. Für den sauren Boden betragen die Körnererträge 40,6 bzw. 36,2 und für den alkalischen Boden 42,4 bzw. 35,4 g je Gefäß.

Im allgemeinen macht sich der Einfluß der Düngung auf den Strohertrag (Graphik V) weniger stark geltend, obschon auch hier zwischen einzelnen Düngungsverfahren große Unterschiede bestehen. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die höchsten Korn- und Stroherträge mit den höchsten Kaligaben erzielt werden. Auf dem sauren mit Ammonsulfat gedüngten Boden wirkt zudem eine Magnesiumdüngung bei mittlerer und starker Kaliversorgung eindeutig positiv, sowohl auf den Korn- wie auf den Strohertrag. Bei den übrigen Düngungsverfahren ist die Wirkung von Magnesium auf Korn und Stroh zum Teil sehr unterschiedlich und offenbar durch Interaktionen zwischen Kalium und Magnesium bedingt. In Böden, die knapp mit Magnesium versorgt sind, kann eine Kalidüngung u. U. nur dann zur Wirkung kommen, wenn gleichzeitig auch die Magnesiumversorgung des Bodens verbessert wird. Magnesiummangel scheint bei gewissen Spezialkulturen (Reben, Obstbäume) häufiger aufzutreten als bei landwirtschaftlichen Großkulturen. In gewissen Wachstumsstadien zeigen Luzerne, Zucker- und Futterrüben sowie Hafer gelegentlich Anzeichen von Magnesiummangel, die jedoch im Verlaufe der weiteren Entwicklung wieder von selbst verschwinden. Eine Magnesiumdüngung hat in solchen Fällen keinen Erfolg (*Scharrer und Mengl [1959] / Stenuit [1959]*). Das vorübergehende Auftreten derartiger Mangelsymptome kommt dadurch zu stande, daß zu bestimmten Wachstumsperioden, wo der Magnesiumbedarf groß ist, vorübergehend nicht genügend Magnesium nachgeliefert wird. Die Menge des aufnehmbaren Magnesiums und auch anderer Nährstoffe ist vom jeweiligen Feuchtigkeitsgrad des Bodens abhängig (*Hasler [1964]*).

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse eines Gefäßversuches mit Luzerne, Weiß- und Rotklee, welche bei verschiedener Bodenfeuchtigkeit gewachsen sind, wiedergege-

Tabelle 4

*Einfluß der Bodenfeuchtigkeit auf den Trockensubstanzertrag und den Mineralstoffgehalt von Luzerne, Weißklee und Rotklee*  
 (Vegetationsversuch 1964)

Kultur	Wasser-sättigung des Bodens %	Trocken- substanz- gewicht je Gefäß g	Nährstoffgehalt in der Trockensubstanz				Nährstoffverhältnis			
			P %	Ca %	Mg %	K %	Ca:P	Mg:P	Ca:Mg	K:Ca
Luzerne	50	19,1	0,30	2,85	0,18	2,55	9,5	0,60	15,8	0,9
	90	33,1	0,35	2,16	0,15	2,62	6,2	0,43	14,4	1,2
Weißklee	50	21,7	0,36	2,25	0,29	3,78	6,3	0,81	7,8	1,7
	90	27,7	0,45	2,08	0,26	4,18	4,6	0,58	8,0	2,0
Rotklee	50	23,9	0,30	2,87	0,36	2,88	9,6	1,20	8,0	1,0
	90	27,9	0,37	2,40	0,30	3,55	6,5	0,81	8,0	1,5

ben. Die höhere Wassersättigung von 90 % begünstigte bei allen drei Versuchspflanzen die Trockensubstanzbildung. Gleichzeitig wurde auch der Gehalt an Phosphor und Kalium erhöht, während die Werte für Calcium und Magnesium abnahmen. Dadurch wurden die Verhältnisse gewisser Nährstoffe zueinander mehr oder weniger beeinflußt. Der höhere Feuchtigkeitsgrad veränderte die Verhältnisse Ca : P und Mg : P zugunsten des Phosphors. Das Ca : Mg-Verhältnis

blieb bei allen drei Versuchspflanzen praktisch unbeeinflußt, wogegen das Verhältnis K : Mg erweitert wurde. Diese Ergebnisse stimmen mit der Beobachtung überein, daß Magnesiummangelschäden — auch bei Freilandkulturen — eher bei feuchter als bei trockener Witterung auftreten.

Nach Versuchen von *Dijkshoorn* und Mitarbeiter (1957) ist die Mineralstoffzusammensetzung der Pflanze ferner von den Temperaturbedingungen während der Vegetationszeit abhängig.

### Zusammenfassung

Am häufigsten scheint Magnesiummangel bei Spezialkulturen wie Reben und Obstbäumen — weniger bei landwirtschaftlichen Großkulturen — aufzutreten. Eine Pflanze kann unter Magnesiummangel leiden, bevor makroskopisch sichtbare Mangelsymptome vorhanden sind. Zwischen der optimalen Magnesiumversorgung und dem Auftreten von Mangelsymptomen besteht ein Stadium des verborgenen Mangels, wodurch auch Ausfälle an gewissen Stoffen (wie Kohlenhydrate, Karotin) sowie an Gesamtrockensubstanz stattfinden. Eine ausreichende Magnesiumversorgung der Pflanze ist nur gewährleistet, wenn der Boden genügend Magnesium in pflanzenaufnehmbarer Form (z. B. nach der Methode *Schachtschabel*) enthält. Die Schwierigkeit für die Beurteilung der Magnesiumbedürftigkeit anhand von Bodenanalysen (nach bestimmten Grenzwerten) liegt vor allem darin, daß das Magnesium im Boden und in der Pflanze einer Reihe von Ionenantagonismen ausgesetzt ist, die seine Verwertung durch die Pflanzen stark beeinflussen.

### Literatur

- Bear E. P.*, 1950: *Agronomy J.* **42**, 176—178.  
*Bussler W.*, 1963: *Landw. Forsch.* **16**, 153—162.  
*Dijkshoorn W.*, 1957: *Netherl. J. Agric. Sci.* **5**, 81—85.  
*Dijkshoorn W.*, 1958: *Netherl. J. Agric. Sci.* **6**, 131—138, 211—221.  
*Dijkshoorn W.* und *t'Hart M. L.*, 1957: *Netherl. J. Agric. Sci.* **5**, 18—36.  
*Hasler A.*, 1964: *Schweiz. Milchzeitg.* Nr. 36, *Wissensch. Beilage* Nr. 97.  
*Nelson W. L.* und *Stanford G.*, 1958: *Advances in Agronomy* **10**, 67—141.  
*Said I. M.*, 1959: *Versl. Landbouwk. Onderz.* Nr. 65. 16.  
*Schachtschabel P.*, 1954: Das pflanzenverfügbare Magnesium im Boden und seine Bestimmung. *Z. Pflanzenern. Düngg. Bodenk.* **67** (112), 9—24.  
*Scharrer K.* und *Mengel K.*, 1959: Über Magnesiummangel bei Hafer, *Agrochimica* **4**, 3—24.  
*Stenuit D. F.*, 1959: *Landw. Forschg. Sonderheft* 13, 23—29.  
*Stenuit D. F.* und *Piot R.*, 1954: Symptomes de carence en magnésie chez plantes agricoles et horticoles, *Héverlé*.  
*Todd J. R.*, 1961: *Journ. of Agric. Sci.* **57**, 35—38.  
*Wallace T.*, 1961: The diagnosis of mineral deficiencies in plants by visual symptoms, London.  
*Welte E.*, *Werner E.* und *Niederbudde E. A.*, 1960: Zur Frage der Magnesium-Dynamik im Boden. Transaction 7th intern. Congress of Soil Sci. Madison, USA, Vol. II, 246—252.  
*Welte E.* und *Werner W.*, 1962: *Agrochimica* **6**, 335—348.  
*Willstätter R.* und *Stoll A.*, 1913: Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin, Springer Verlag.  
*Wit C. T. de*, *Dijkshoorn W.* und *Noggle J.*, 1963: *Versl. Landbouwk. Onderz.* Nr. 69. 15.

H. Tanner und E. M. Brunner, Eidg. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil:

## Zur Bestimmung des in alkoholfreien Getränken und in Aromadestillaten enthaltenen Aethylalkohols

Für unvergorene Fruchtsäfte und andere alkoholfreie Getränke erlaubt die Eidg. Verordnung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen einen Höchstgehalt an Alkohol von 0,7 Vol. %. Dabei wird zwischen der Hauptkomponente Aethylalkohol und einigen anderen in geringerer Menge anwesenden Begleitstoffen wie Methanol, Carbonylverbindungen und höheren Alkoholen nicht unterschieden, indem bei der üblichen amtlichen Bestimmungsmethode das *spezifische Gewicht des Destillates* des zu prüfenden Getränktes und daraus anhand einer Alkoholtabelle der Alkoholgehalt ermittelt wird.

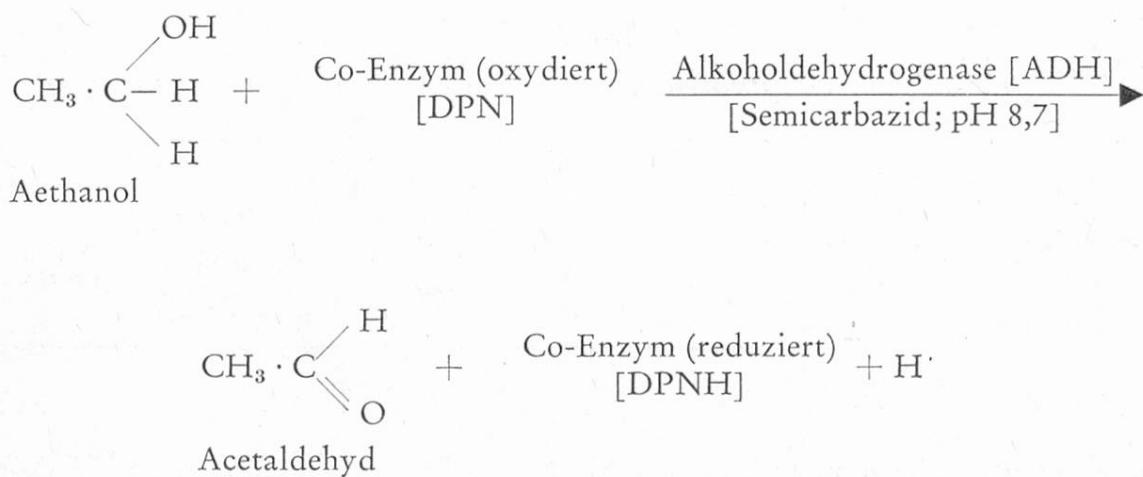
Wie nachstehend dargelegt werden soll, läßt sich die erwähnte Bestimmung beim Vorhandensein von sehr geringen Alkoholmengen (weniger als 0,15 Vol. % Aethylalkohol) nicht mehr durchführen: Die gewonnenen Destillate weisen spezifische Gewichte auf, welche über 1,0 liegen, so daß irrtümlicherweise auf vollständige Alkoholfreiheit der betreffenden Getränke geschlossen wird.

Die mit der pyknometrischen Alkoholbestimmung in Fruchtsäften verbundenen Unsicherheiten haben zweifellos *Boehringer* und *Jakob* (1) veranlaßt, nach einem geeigneteren Verfahren Umschau zu halten. Wie ihrer vor einigen Monaten erschienenen Arbeit zu entnehmen ist, empfehlen sie dem Süßmost-Praktiker ein vereinfachtes kolorimetrisches Verfahren, welches der Ermittlung des effektiven Aethanolgehaltes in Fruchtsäften gegenüber demjenigen des pyknometrischen Verfahrens besser Rechnung trägt. Die Verfasser erwähnen aber selbst, daß es sich bei ihrer Arbeitsvorschrift nur um eine approximative Methode handelt, welche in gewissem Umfang durch Carbonylverbindungen,  $\text{SO}_2$  u. a. m. nachteilig beeinflußt werden kann.

Mit der Möglichkeit, im Handel gereinigte und spezifisch wirkende Enzyme zu beziehen, haben enzymatische Bestimmungsmethoden sprunghaft an Bedeutung gewonnen. So hat vor Jahresfrist an dieser Stelle *K. Mayer* (2) in seinem Referat «Über die Anwendung enzymatischer Methoden zur Getränke-Analyse» auf einige interessante diesbezügliche Aspekte hingewiesen. Mit der enzymatischen Alkoholbestimmung haben sich *G. Dotzauer* (3) und später *A. Mehlitz* und *H. Drews* (4) befaßt. Die von den letzteren empfohlene enzymatische Alkoholbestimmung zeichnet sich vor allem durch ihre Einfachheit und Schnelligkeit aus. Da anderseits einige höhere Gärungsalkohole die Genauigkeit der Bestimmung nachteilig beeinflussen und diese Verbindungen unter Umständen in teilweise oder vollständig *vergorenen* Getränken in kleinen Mengen enthalten sind, eignet sie sich insbesondere für die Untersuchung von *unvergorenen* Getränken mit Alkoholgehalten bis zu ca. 1 Vol. %. Wir konnten übrigens bestätigen, daß die traditionelle *pyknometrische* Bestimmung bei über 1 Vol. % liegenden Alkoholgehalten der Wirklichkeit gut entsprechende Werte liefert, so daß in solchen Fällen weiterhin ohne Bedenken nach diesem letzteren Bestimmungsverfahren gearbeitet werden kann.

Auf die Wiedergabe der Arbeitsvorschrift darf verzichtet werden, da deren ausführlicher Inhalt in dem den Kantons- und Stadtchemikern vor wenigen Wochen zugestellten Kapitel 28 des neuen Schweizerischen Lebensmittelbuches nachgelesen werden kann. Wir beschränken uns lediglich darauf, das Prinzip der enzymatischen Bestimmung in Erinnerung zu rufen.

*Schema der enzymatischen Oxydation von Aethanol zu Acetaldehyd*



*Prinzip*

Unter der Einwirkung des Enzyms Alkoholdehydrogenase (ADH) wird eine wasserstoffübertragende Reaktion katalysiert. Parallel zur Überführung des Aethylalkohols in Acetaldehyd wird das Coferment (DPN, oxyd. Zustand) hydriert, d. h. es geht in das DPNH, also in die reduzierte Form, über. Die ganze Reaktion kann sich aber nur in der angedeuteten Richtung vollziehen, wenn neben einem Überschuß an Alkoholdehydrogenase und der Gegenwart eines Aldehydfängers (Semicarbazid) ein pH-Wert von 8,7 eingehalten wird. Der Übergang von  $\text{DPN}_{\text{ox}}$  in  $\text{DPN}_{\text{red}}$  kann quantitativ verfolgt werden, da sich die beiden Substanzen durch ihre Absorption im UV-Licht unterscheiden (keine Lichtauslöschung bei  $340 \text{ m}\mu$  für  $\text{DPN}_{\text{ox}}$ , aber starke Absorption für  $\text{DPN}_{\text{red}}$ ). Der Anstieg der Extinktion ist dem entstehenden  $\text{DPN}_{\text{red}}$  bzw. dem eingesetzten Aethanol proportional.

Die Messungen erfolgen mittels eines Spektralphotometers bei einer Wellenlänge von  $340 \text{ m}\mu$ .

Zwecks Überprüfung der vorgeschlagenen enzymatischen Bestimmungsmethode haben wir einem alkoholfreien Traubensaft des Handels steigende Mengen reinsten Aethylalkohols zugesetzt, wobei die Grenzen (0—1,0 Vol. % Aethanol), für welche diese Bestimmung empfohlen wird, eingehalten wurden. Die entsprechenden Alkoholgehalte wurden sowohl *enzymatisch* als auch *pyknometrisch* ermittelt.

Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 zusammengestellt.

Um abzuklären, ob die im naturreinen Traubensaft enthaltenen enzymatisch ermittelten 0,14 Vol. % Aethylalkohol (vgl. Tabelle 1, 1. und 2. Bestimmung)

tatsächlich in Traubensaft enthaltenem Alkohol entsprechen oder aber dieser Wert auf die Anwesenheit anderer Verbindungen zurückzuführen ist, haben wir den bei der Alkoholbestimmung resultierenden *Destillationsrückstand* enzymatisch auf seinen Alkoholgehalt untersucht. Wie zu erwarten war, ließen sich darin nur Spuren Aethylalkohol nachweisen (Tabelle 1). Dagegen konnte ein Zusatz von 0,14 Vol.-% Aethylalkohol zum erwähnten alkoholfreien Destillationsrückstand durch enzymatische Analyse wiedergefunden werden.

*Tabelle 1*  
*Überprüfung der enzymatischen Alkoholbestimmung in Traubensaft*

Behandlung des Traubensaftes	Aethylalkohol in Vol.-%		
	Enzymatische Bestimmung		Pyknometrische Bestimmung
	Gefunden	Abweichung vom theoretischen Wert	
Unbehandelt (1. Bestimmung)	0,14		0,03
Unbehandelt (2. Bestimmung)	0,14		0,04
Destillation; Analyse des Destillations-Rückstandes	0,010		
Analyse des Destillates	0,13		
Zusatz von 0,14 Vol.-% Aethylalkohol zum Destillations-Rückstand	0,14	0	
Aethylalkohol-Zusätze zum ursprünglichen Traubensaft:			
0,25 Vol.-%	0,39	0	0,27
0,51 Vol.-%	0,65	0	0,55
0,76 Vol.-%	0,90	0	0,80

Aus Tabelle 1 lässt sich aber auch herauslesen, daß der im Versuchstraubensaft *ursprünglich* enthaltene Alkohol pyknometrisch nicht erfaßt wird, so daß statt des enzymatisch ermittelten Alkohols von 0,14 Vol.-% nur 0,03 Vol.-% gefunden werden. Hingegen lassen sich die verschiedenen *Zusätze* sowohl enzymatisch als auch pyknometrisch mit guter Genauigkeit ermitteln. Der pyknometrisch bestimmte Wert fällt jedoch stets um den Betrag des im Saft ursprünglich vorhandenen Alkohols (im Mittel 0,05—0,15 Vol.-%) zu niedrig aus, da diese geringe Menge an Alkohol pyknometrisch überhaupt nicht erfaßt werden kann. Diese letztere Tatsache soll an einigen alkoholfreien Traubensaften des Handels bewiesen werden, in welchen wir den darin enthaltenen Aethylalkohol nach beiden Bestimmungsverfahren ermittelt haben.

Tabelle 2

*Vergleichende enzymatische und pyknometrische Alkoholbestimmung  
in alkoholfreien Traubensaften des Handels*

Bezeichnung des Traubensaftes	Lieferant	Enzymatische Betimmung Vol. %	Pyknometrische Betimmung	
			Spez. Gewicht des Destillates	Alkohol Vol. %
Traubensaft weiß	Staatskeller des Kantons Zürich	0,1	1,00028	0
Traubensaft weiß	Gebr. Müller Gachnang	0,033	1,00016	0
Traubensaft rot	Gebr. Müller Gachnang	0,14	0,99995	0,03
Obi-Raisin weiß	OBI Bischofszell	0,048	1,00011	0
Gravino weiß	VLG Herzogenbuchsee	0,062	1,00008	0
Gravino rot	VLG Herzogenbuchsee	0,034	1,00004	0
Bonuva weiß	OWG Wädenswil	0,045	1,00017	0
Bonuva rot	OWG Wädenswil	0,096	1,00002	0
«Nectar» weiß	VLGZ Sursee	0,17	0,99993	0,04
«Nectar» rot	VLGZ Sursee	0,13	0,99998	0,01
Riesling x Sylvaner	Eidg. Versuchsanstalt Wädenswil	0,024	1,00017	0
Traubensaft weiß	VLG Herzogenbuchsee	0,085	1,00002	0

Beim Studium von Tabelle 2 fällt uns auch auf, daß die ermittelten spezifischen Gewichte der Destillate mehrheitlich den Wert von 1.0000 überschreiten, was nicht ohne weiteres verständlich ist. Diese Erscheinung dürfte wohl damit zu erklären sein, daß flüchtige Begleitstoffe das spezifische Gewicht der Destillate im Sinne einer Erhöhung verändern.

Bei unseren Bemühungen, die Spezifität der enzymatischen Bestimmungsmethoden zu belegen, haben wir uns der Überprüfung des Einflusses einiger mutmaßlicher Störfaktoren zugewendet. Wie der folgenden *Tabelle 3* zu entnehmen ist, konnten wir zeigen, daß die Genauigkeit von enzymatischen Bestimmungen durch die Eigenfarbe des Substrates nicht unwesentlich beeinflußt werden kann.

*Tabelle 3*  
*Abklärung des Einflusses verschiedener Störfaktoren*  
*(Eigenfarbe, Sorbit, Amylalkohol)*

Getränkeart ; Zusatz	Aethanol, Vol. % enzymatisch bestimmt
<i>Eigenfarbe</i>	
<i>Cassissaft</i>	
— ohne Berücksichtigung der Eigenfarbe	0,06
— bei Berücksichtigung der Eigenfarbe	0,031
<i>Roter Traubensaft</i>	
— ohne Berücksichtigung der Eigenfarbe	0,067
— bei Berücksichtigung der Eigenfarbe	0,057
<i>Weißer Traubensaft</i>	
— ohne Berücksichtigung der Eigenfarbe	0,06
— bei Berücksichtigung der Eigenfarbe	0,056
<i>Sorbit</i>	
<i>Roter Traubensaft</i>	
— ohne Zusatz	0,057
— mit Zusatz von 10 g/l Sorbit	0,057
<i>Amylalkohol</i>	
<i>Roter Traubensaft</i>	
— ohne Zusatz	0,057
— mit Zusatz von 1 g/l	0,062

Während der störende Einfluß bei *weißen* Traubensaften als unbedeutend bezeichnet werden darf, fielen die Resultate bei *rotem* Traubensaft bereits um 17,6 % und bei dem *stark gefärbten Cassissaft* sogar um 93,5 % zu hoch aus. Glücklicherweise läßt sich aber der die Bestimmung störende Farbeinfluß in einfacher Weise vollständig eliminieren, wenn die nach erfolgter Inkubation erhaltene Versuchsprüfung gegen eine *enzymfreie* Getränkeprobe ausgemessen wird.

Des weiteren konnten wir belegen, daß die Gegenwart von 10 g/l des 6wertigen Zuckeralkohols Sorbit in keiner Weise die Bestimmung zu beeinflussen vermag. Auch n-Amylalkohol, welcher in unvergorenen Getränken nur in der Größenordnung von wenigen Milligrammen zugegen sein kann, täuscht selbst bei einer Konzentration von 1 g/l nur einen unbedeutenden Mehrgehalt an Aethanol vor.

Abschließend möchten wir noch auf die Möglichkeit hinweisen, daß sich enzymatische Bestimmungen des Aethylalkohols auch für die Untersuchung der aus unvergorenen Fruchtsäften gewonnenen Aromadestillate sehr gut eignen.

*Tabelle 4*  
*Alkoholbestimmungen in Aromadestillaten von Kernobstsäften*

Rohmaterial	Laufende Nr.	Enzymatische Bestimmung Vol. %	Pyknometrische Bestimmung			Bestim- mung mittels Araeo- meter Vol. %	
			Ermittelt Vol. %	Abweichungen			
				Absolut Vol. %	Relativ %		
Apfelsaft	1	5,8	6,0	+ 0,2	3,4	5,8	
	2	3,9	4,3	+ 0,4	10,3	—	
	3	3,2	3,6	+ 0,4	12,5	—	
	4	3,7	4,1	+ 0,4	10,8	—	
	5	5,9	6,5	+ 0,6	10,2	6,5	
	6	6,7	7,4	+ 0,7	10,4	7,3	
	7	5,6	5,7	+ 0,1	1,7	—	
	8	6,9	7,4	+ 0,5	7,3	—	
Birnensaft	9	10,9	12,1	+ 1,2	11,0	12,0	
	10	10,5	11,7	+ 1,2	11,4	11,6	
	11	10,1	11,3	+ 1,2	11,8	11,2	
	12	10,5	12,2	+ 1,7	16,2	12,3	
	13	10,5	12,0	+ 1,5	14,3	12,0	

So ließ sich anlässlich der Untersuchung einiger aus Äpfelsäften bzw. Birnensäften gewonnenen Aromadestillate nachweisen, daß pyknometrische Alkoholbestimmungen Ergebnisse liefern, welche um 1,7—16,2 Vol. % zu hoch ausfallen. Die von uns nach den verschiedenen Verfahren ermittelten Werte werden in dieser Tabelle 4 miteinander verglichen. — Wir empfehlen, die Bestimmung des Aethylalkoholgehaltes von *Fruchtsaftaromen* in Zukunft stets auf enzymatischem Wege vorzunehmen.

#### Zusammenfassung

Es wird über vergleichende enzymatische und pyknometrische Alkoholbestimmungen in alkoholfreien Getränken und in Aromadestillaten berichtet. Die auf *Dotznauer*, *Mehlitz* und *Drews* zurückgehende enzymatische Bestimmung zeichnet sich durch Einfachheit und

Schnelligkeit sowie — im Vergleich zur traditionellen pyknometrischen Alkoholbestimmung — durch Resultate aus, welche dem wirklichen Gehalt der untersuchten Getränke an Aethylalkohol wesentlich besser entsprechen. Während bekanntlich bei der pyknometrischen Alkoholbestimmung das spezifische Gewicht des gewonnenen Destillates ermittelt wird, erfaßt die vorgeschlagene enzymatische Bestimmung den Aethylalkohol unter Ausschluß von Methanol.

Durch Vornahme von Vergleichsbestimmungen konnte belegt werden, daß geringe Mengen Aethylalkohol (bis ca. 0,15 Vol.-%) durch *pyknometrische Bestimmungen überhaupt nicht erfaßt werden können*, so daß die enzymatische Technik für die Bestimmung geringer Alkoholmengen besonders gute Dienste leistet. Dagegen entsprechen sich die nach den beiden Verfahren ermittelten Alkoholwerte mit steigenden Alkoholgehalten immer besser.

Enzymatische Alkoholbestimmungen haben sich auch für die Analyse von Aromadestillaten, wie sie aus alkoholfreien Fruchtsäften gewonnen werden, bewährt, da die auf pyknometrischen Analysen basierenden Werte in der Regel um 5—10% zu hoch liegen.

Da die Anwesenheit von Amylalkohol und einigen höheren Alkoholen die Spezifität der enzymatischen Alkoholbestimmung nachteilig beeinflußt, sind Getränke mit Gehalten von mehr als 1,0 Vol.% durch Gärung entstandenen Aethylalkohol wie bisher gemäß dem pyknometrischen Verfahren zu analysieren. Im Falle von Aromadestillaten dagegen werden auch bei höheren Alkoholgehalten exaktere Werte erhalten, als unter Einsatz des pyknometrischen Verfahrens, weil solche Destillate aus unvergorenen Fruchtsäften gewonnen werden und somit höhere Alkohole nicht in störenden Mengen enthalten. Der vorwiegend in Kernobstsüßmosten vorkommende Sorbit ist ebenfalls ohne Einfluß auf die Bestimmung.

Die enzymatische Arbeitsweise kann durch die Eigenfarbe des zu untersuchenden Getränktes beeinflußt werden. Die Ausführung von Differenzbestimmungen gegen die enzymfreie Getränkeprobe ist unerlässlich. Eine ausführliche Analysenvorschrift für die enzymatische Bestimmung ist im 2. Band, Kapitel 28, Ziff. 7 B des neuen Schweizerischen Lebensmittelbuches aufgeführt.

### Literatur

1. Boehringer P. und Jakob L.: Flüssiges Obst, Heft 5, S. 223—228 (1964).
2. Mayer K.: Dies. Zeitschr. **54**, 515—519 (1963).
3. Dotznauer G.: Röntgen- und Laboratoriums-Praxis, VIII, 41—48 (1955).
4. Mehlitz A. und Drews H.: Industrielle Obst- und Gemüseverwertg., **43**, 478—482 (1958).

### Diskussion

Dr. Müller erkundigt sich nach dem Zeitbedarf für die Durchführung einer Alkoholbestimmung nach der beschriebenen Methode.

H. Tanner: Eine Bestimmung benötigt ca. 30 Minuten effektiver Arbeitszeit.

Dr. Streuli: Wie wird der Einfluß des Methanols ausgeschaltet?

H. Tanner: Das Methanol spielt keine Rolle, da das verwendete Enzym spezifisch auf Aethanol wirkt.

Prof. Bergner: Wurde eine Hemmwirkung von Schwermetallen beobachtet? Zink kann sich sehr ungünstig auf enzymatische Prozesse auswirken, Kupfer dagegen weniger.

*H. Tanner:* Den Schwermetallen wurde keine Beachtung geschenkt. Eventuelle Schwierigkeiten könnten durch Zusatz von Komplexon überwunden werden.

*Dr. Drews:* Es ist zu vermuten, daß die enzymatische Alkoholbestimmung in Aromakonzentraten durch die Anwesenheit von flüchtigen Estern (z. B. Essigsäureäthylester) beeinflußt werden kann, da die Bestimmung in schwach alkalischem Milieu vorgenommen wird. Ist diese Möglichkeit überprüft worden?

*H. Tanner:* Die Enzymreaktion erfolgt bei nur schwach alkalischem pH von 8,7, so daß kaum anzunehmen ist, daß allfällig anwesende Aethylester verseift werden. Diesbezügliche Untersuchungen haben wir allerdings nicht ausgeführt.

O. Wyler, Eidg. Veterinäramt, Bern:

**Erfahrungen mit neueren Untersuchungsmethoden  
zur Kontrolle von Fleischwaren**  
(Kurzfassung)

Als wir vor zwei Jahren in Interlaken Auskunft gaben über die Aufgaben der Lebensmittelchemie bei der Fleischschau, ahnten wir noch nicht, daß mit der methodisch-analytischen Bearbeitung der Probleme sozusagen in ein Wespennest gestochen wurde. Dies war Grund genug dafür, daß einige damals in Aussicht genommene Arbeiten zugunsten von dringenderen zurückgestellt werden mußten.

Der Mißbrauch durch die Verwendung von *Magermilchpulver* bei der Herstellung von Roh- und Brühwürsten veranlaßte die Ausarbeitung von rasch und einfach ausführbaren Methoden zum Nachweis und zur halbquantitativen Bestimmung des Milchzuckers in Fleischwaren: Nach kalter, wässriger Extraktion der Fleischware und Entfernung störender Bestandteile wird der Auszug im Vakuum stark konzentriert und darauf ein Teil desselben direkt auf das Papierchromatogramm aufgetragen. Ein zweiter Teil wird hydrolysiert, um auf dem Chromatogramm die Lactose von eventuell vorhandener Maltose oder Isomaltose zu unterscheiden, welche praktisch die gleichen  $R_f$ -Werte aufweisen. Die darnach entstehenden Doppelstreifen von Galactose und Glucose sind für das Vorhandensein von Lactose beweisend. Die Trennung wurde zuerst papierchromatographisch mit Stern-Technik vorgenommen, bei einer Laufzeit von ca. 15 Stunden, unter Verwendung von Anilinphtalat zur Farbentwicklung. Es konnten noch 0,05 % Lactose, entsprechend einer Magermilchpulvermenge von 0,1 %, nachgewiesen werden. Später gelang es mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel-Borsäureschicht, unter Benützung von Brücken und Bahnen, die Empfindlichkeit wesentlich zu steigern und die Laufzeit auf  $1\frac{1}{4}$  Stunden abzukürzen. Die etwa aus vorhandener Saccharose entstehende Fructose, welche in diesem Falle den gleichen

$R_f$ -Wert wie Galactose aufweist, stört deshalb nicht, weil sie unter den gegebenen Hydrolyse-Bedingungen weiter abgebaut oder in Hydroxymethylfurfurol übergeführt wird. Sowohl die Papier — als auch die Dünnschichtchromatographie gestatten eine halbquantitative Auswertung des Milchzuckergehaltes und damit des Zusatzes an Magermilchpulver zu Fleischwaren.

Die *kondensierten Phosphate*, welche auch zur Blutgerinnungshemmung und damit zur Herstellung von Plasma dienen, wirken bekanntlich auf gekuttertes Fleisch wasserbindend. In noch weit größerem Maße haben sie fettemulgierende Eigenschaften und lassen praktisch beliebige Fettmengen in der Wurst verschwinden. Aus diesem Grunde ist in der Schweiz die Verwendung kondensierter Phosphate als Kutterhilfsmittel und als Zusatz zu Fleischwaren verboten.

Im Nachtrag zum Seifenbuch der Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie (1963 und 1964) ist die papierchromatographische Trennung und Bestimmung von kondensierten Phosphaten beschrieben. Grundsätzlich wurde ein ähnliches Verfahren für die Untersuchung von Fleischwaren eingeführt, wobei allerdings absteigende Chromatogramme und schmälere Brücken und Streifen zur Anwendung gelangten. Um eine genügende Trennung der verschieden stark kondensierten Phosphate zu erzielen, erwies sich eine Laufzeit von 14 bis 18 Stunden als nützlich. Leider sind aber gewisse kondensierte Phosphate sehr leicht hydrolysierbar und zwar schon unter dem Einfluß der Fleischfermente während der Fabrikation. Dies trifft ganz besonders bei den niedrig- bis mittel-kondensierten Phosphaten zu. Ein negatives Ergebnis der Papierchromatographie ist deshalb noch keineswegs ein Beweis dafür, daß kein Zusatz von einfachen oder kondensierten Phosphaten bei der Herstellung von Fleischwaren erfolgte.

Hier schließt die empirische *P-Zahl* eine Lücke. Sie ergibt sich aus dem Quotienten  $\frac{\text{mg \% P}_2\text{O}_5}{10 \times \% \text{ Rohprotein}}$  und übersteigt in natürlichem Fleisch (mit Ausnahme weniger kleiner phosphorreicher Organteile) die Zahl 3,0 nicht. Für Brühwürste fällt diese Zahl erfahrungsgemäß auf 2,0 oder gar darunter. Zur Bestimmung des Rohproteins dient die im neuen Schweiz. Lebensmittelbuch vorgesehene *Kjeldahl*-Methode. Die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Bestimmung in Fleisch verlief mit den bis anhin zur Verfügung stehenden Methoden nicht immer befriedigend, weshalb mit 60%iger Perchlorsäure verascht wurde. Es zeigt sich in der Folge, daß ein Zusatz von 80 mg% Selen die Verbrennung wesentlich beschleunigt und die Verpuffungsgefahr der Perchlorsäure stark herabsetzt. In der Folge ist es dabei allerdings notwendig, das bei der Reduktion zu Molybdänblau kolloidal ausfallende Selen mit einem Gemisch von Benzol + Chloroform auszuschütteln. Die erhaltenen Werte stimmen mit denjenigen ohne Selen gut überein. Eine Störung der Molybdänblau-Reaktion mit allfällig gelöster Kieselsäure wurde nicht festgestellt.

Der Wunsch, auch auf diesem Gebiete rasch und sicher arbeitende Methoden verwenden zu können, veranlaßte uns, zur Trennung der kondensierten Phosphate auch ein dünnschichtchromatographisches Verfahren auszuarbeiten, da die bisher aus der Literatur bekannten diesbezüglichen Methoden sich auf diesem Gebiete als nicht brauchbar erwiesen. Nach einigen Fehlschlägen ergab sich unter Be-

nutzung einer mit wenig Ammoniumoxalat, als polare Substanz, versetzte Celluloseschicht und einem Laufmittelgemisch aus Aceton/Pyridin/Wasser/Trichlorsäure eine brauchbare Methode, welche erlaubt, in 90 Minuten eine scharfe Trennung zu erzielen. Nach Verwendung des Oxalates im Laufmittel anstelle der Celluloseschicht, konnten gewisse Mängel der Methode (kleine Retentionen von o-Phosphat am Startpunkt) behoben werden. Die Trennung wird mit Vorteil im Dünnkammersystem durchgeführt. Dieses erlaubt sogar die Aufnahme von Chromatogrammen außerhalb des Laboratoriums mit behelfsmäßigen Mitteln (Feldversuche).

Der Nachweis von *Sulfiten* nach den klassischen jodometrischen Methoden ist in Fleischwaren angesichts der Gegenwart von Nitriten nicht eindeutig. Auch die oxydimetrisch — acidimetrische Destillationsmethode versagt. Hingegen reagieren gewisse Triphenylmethan-Farbstoffe durch Entfärbung spezifisch auf Sulfite. Neben Fuchsin erwies sich vor allem eine stark verdünnte wässrige Lösung von Malachitgrün als besonders günstig für eine Tüpfelprobe mit einem wässrigeren Auszug der Fleischware, wobei eine Empfindlichkeit von 10 µg erreicht wurde.

Die Dokumentation, sowie die Arbeitsvorschriften zu den vorstehend beschriebenen Methoden erscheinen später.

### Diskussion

Prof. Cherbuliez: Wurde die Möglichkeit der alkalischen Hydrolyse durch Erdalkali-Ionen (z. B. Ca) in Betracht gezogen? Könnten solche Wirkungen durch Komplexon ausgeschaltet werden?

Dr. Wyler: Komplexon wurde nicht angewendet, da die alkalische Hydrolyse unbedeutend ist.

Dr. Grand: Entstehen bei der Kontrolle von Fleischwaren auf Phosphatgehalt nicht Schwierigkeiten und Unsicherheiten dadurch, daß dem Blutplasma als gerinnungshemmende Mittel Phosphate zugesetzt werden dürfen und daß dieses Plasma bei der Wurstherstellung beigemischt werden darf?

Dr. Wyler: Polyphosphate wurden in den vierziger Jahren bei der Plasmagewinnung zugelassen. Die Metzger geben auch gerne Phosphate in die Würste, um die Zugabe von Fett und Wasser erhöhen zu können. Es sind allerdings nur 17 g Polyphosphat per Liter Blut gestattet. Wird zu viel Plasma zugegeben, so werden die Würste klebrig und weisen eine geringe Haltbarkeit auf.

Dr. Hadorn: Wie ist es möglich, bei den kleinen, für die Bestimmung der Phosphorsäure verwendeten Einwaagen Homogenität zu erreichen?

Dr. Wyler: In der Hackmaschine tritt bei normaler Temperatur oft eine Abtrennung des Fettes ein. Deshalb wird sowohl die Hackmaschine als auch die Probe auf — 20 ° C gekühlt. Auf diese Weise erhält man eine homogene Verteilung.

K. G. Bergner und P. Jägerhuber, Chemische Landesuntersuchungstanstalt, Stuttgart:

## Die Durchführung der Radioaktivitätsüberwachung von Lebensmitteln in Baden-Württemberg

### *Umfang, Probeentnahme*

Zur Überwachung der radioaktiven Kontamination des Wassers und der Lebensmittel in Baden-Württemberg beschränkten wir uns zunächst auf die routinemäßige Bestimmung der radiotoxisch wichtigsten Radionuclide des fall out  $^{131}\text{J}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{137}\text{Cs}$ , zu denen dann nach Bedarf z. B. noch  $^{140}\text{Ba}$  —  $^{140}\text{La}$  und  $^{239}\text{Pu}$  kommen.

Mit  $^{131}\text{J}$  und  $^{89}\text{Sr}$  werden gleichzeitig Vertreter der kurzlebigen Isotope, also Indikatoren für das Auftreten frischer Kernspaltungsprodukte, gleich nach Atombombenversuchen oder sog. Reaktorexkursionen, erfaßt, mit  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{137}\text{Cs}$  längerlebige, die die späteren Auswirkungen erkennen lassen.

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Lebensmittel waren sowohl die Verzehrgewohnheiten der verschiedenen Bevölkerungsgruppen, als auch das bevorzugte Vorkommen einzelner Elemente in bestimmten Lebensmitteln zu berücksichtigen, z. B. J in frischer Milch, evtl. auch in Oberflächenwasser, Sr in Milch, Getreide und Obst, Cs in Milch und Fleisch.

Einen Anhaltspunkt können folgende jährliche Probenzahlen für ein Gebiet mit etwa 5 bis 6 Millionen Einwohnern geben (1):

Milch	120 bis 240
Mehl, Getreiderzeugnisse	40
Kartoffeln	40
Kohl, Salat, Spinat	20
Äpfel	10
Orangen	10
Fleisch ( $^{137}\text{Cs}$ )	40
(Fisch	nach Bedarf)

Die Untersuchung der Einzel-Lebensmittel gestattet eventuelle Quellen einer stärkeren Verseuchung rasch zu erkennen und die radioaktive Belastung der verschiedensten Bevölkerungsgruppen aus deren Kost zu berechnen. Eine kleine Umfrage hat aber gezeigt, daß sich heute die Kostformen in unserem Gebiet qualitativ in Stadt und Land nicht mehr erheblich unterscheiden (Tabelle). Zur Ergänzung und Überwachung wird daher auch normale Gesamtkost — z. B. aus Internaten, Sanatorien oder Krankenhäusern — in die Untersuchungen mit einzogen (vgl. die Verhältnisse in den USA, über die u. a. Ramuz [2] berichtete). Hierdurch werden alle Bestandteile der Nahrung erfaßt, so daß die berechnete Belastung durch Nuclidaufnahme überprüft werden kann.

## Vergleich der Nahrungsaufnahme durch Erwachsene in Stadt und Land

A = nach Statistisches Jahrbuch über Ernährung, Landwirtschaft und Forsten der Bundesrepublik Deutschland 1960 (willkürlich = 1 gesetzt)

B = Großstadt (norddeutsche Verzehrsgewohnheiten)

C } D = Ländliche Bevölkerung (süddeutsche Verzehrsgewohnheiten)

E = Stadt-Diätkost (südostdeutsche Verzehrsgewohnheiten)

F = Großstadt (süddeutsche Verzehrsgewohnheiten)

J = Großstadt (süddeutsche Verzehrsgewohnheiten)

G = Österreich, Stadt, nach *Mirna* (11)

H = Österreich, Land, nach *Mirna* (11)

— = keine Angaben

	A g/Woche	B	C	D	E	F	H	G	J
Fleisch	962 (= 1)	1,5	1,2	1	0,3	0,9	1	1,3	1,8
Fisch	135 (= 1)	2,6	—	—	0,6	1,9	—	—	1,9
Geflügel	77 (= 1)	—	—	—	2,6	5,2	—	—	—
Obst	1000 (= 1)	1,5	1	1	1,6	—	1,3	1,5	1,1
Südfrüchte	423 (= 1)	2,4	—	—	—	3,5	—	—	—
Gemüse	808 (= 1)	1,1	1	0,4	0,7	1,1	1,1	1,1	—
Kartoffel	2500 (= 1)	0,6	0,6	0,6	0,4	0,4	0,5	0,7	0,1
Schwarzbröt	442 (= 1)	4,5	3,6	2,4	—	0,8	2,4	3,2	—
Roggenmehl		—	—	—	—	—	—	—	—
Weißbrot	1080 (= 1)	0,7	0,7	1	1,3	0,4	0,9	1,2	0,6
Weizenmehl		—	—	—	—	—	—	—	—
Butter	154 (= 1)	2,2	1,3	0,5	1,1	1,6	—	—	1,3
Margarine	211 (= 1)	1,2	0,5	0,2	—	1,2	—	—	—
Öl	77 (= 1)	1,5	—	0,2	0,1	1,3	—	—	1,5
Milch	2400 (= 1)	0,4	1,2	1,2	0,3	0,3	—	—	0,6
Eier (Stück)	5 (= 1)	2,7	1,2	0,6	0,2	1,8	—	—	1,6
Zucker	540 (= 1)	0,6	0,7	0,3	0,5	0,5	—	—	0,3
Käse, Quark	135 (= 1)	1,2	0,6	1,2	0,6	—	0,8	0,9	1
Kakao	38 (= 1)	—	—	1	—	—	—	—	—
Honig,	19 (= 1)	—	—	—	—	—	—	—	—
Marmelade		11,0	—	11,0	9,2	—	—	—	6,3
alkohol.	2000 (= 1)	0,8	0,1	0,8	0,1	0,5	—	—	0,6
Getränke		—	—	—	—	—	—	—	—

Aus anderen Gebieten eingeführte Lebensmittel (Weizen, Hafer, Reis, Fisch, Konserven usw.) werden nach Möglichkeit in dem Maße berücksichtigt, wie sie für die Ernährung von Bedeutung sind. Von besonderem Interesse sind aber die im Überwachungsgebiet selbst gewonnenen Erzeugnisse, für die daher eine richtige, die tatsächlichen Verhältnisse wiedergebende Probeentnahme wichtig ist. Gesichtspunkte hiefür sind schon früher eingehender dargestellt worden (3).

Für das Beispiel Milch ergibt sich folgendes:

Die Struktur unseres Landes läßt eine sehr ungleichmäßige Verteilung des fallout erwarten. Im Schwarzwald und in dem milchwirtschaftlich besonders wichtigen Allgäu finden sich Höhenlagen mit großen Niederschlagsmengen (über 1400 mm/Jahr). In der Donau niederung, dem Gebiet um Tübingen und in den nördlichen und nordöstlichen Landesteilen bleiben die jährlichen Niederschläge unter 700 mm, dazwischen finden sich alle Übergänge.

Unter Berücksichtigung dieser Gegebenheiten und der Milcherzeugung wurden 16 Probeentnahmestellen festgelegt, davon 3 aus größeren Weideviehbeständen, um kurzzeitige Schwankungen der Kontamination und das Auftreten kurzlebiger Radionuclide rasch, notfalls täglich, verfolgen können. An den übrigen Entnahmestellen werden nach Bedarf, z. Zt. 14tägig, Durchschnittsproben mittels eines Tropfhahns entnommen, der in die Hauptmilchleitung der betreffenden Molkerei eingebaut ist.

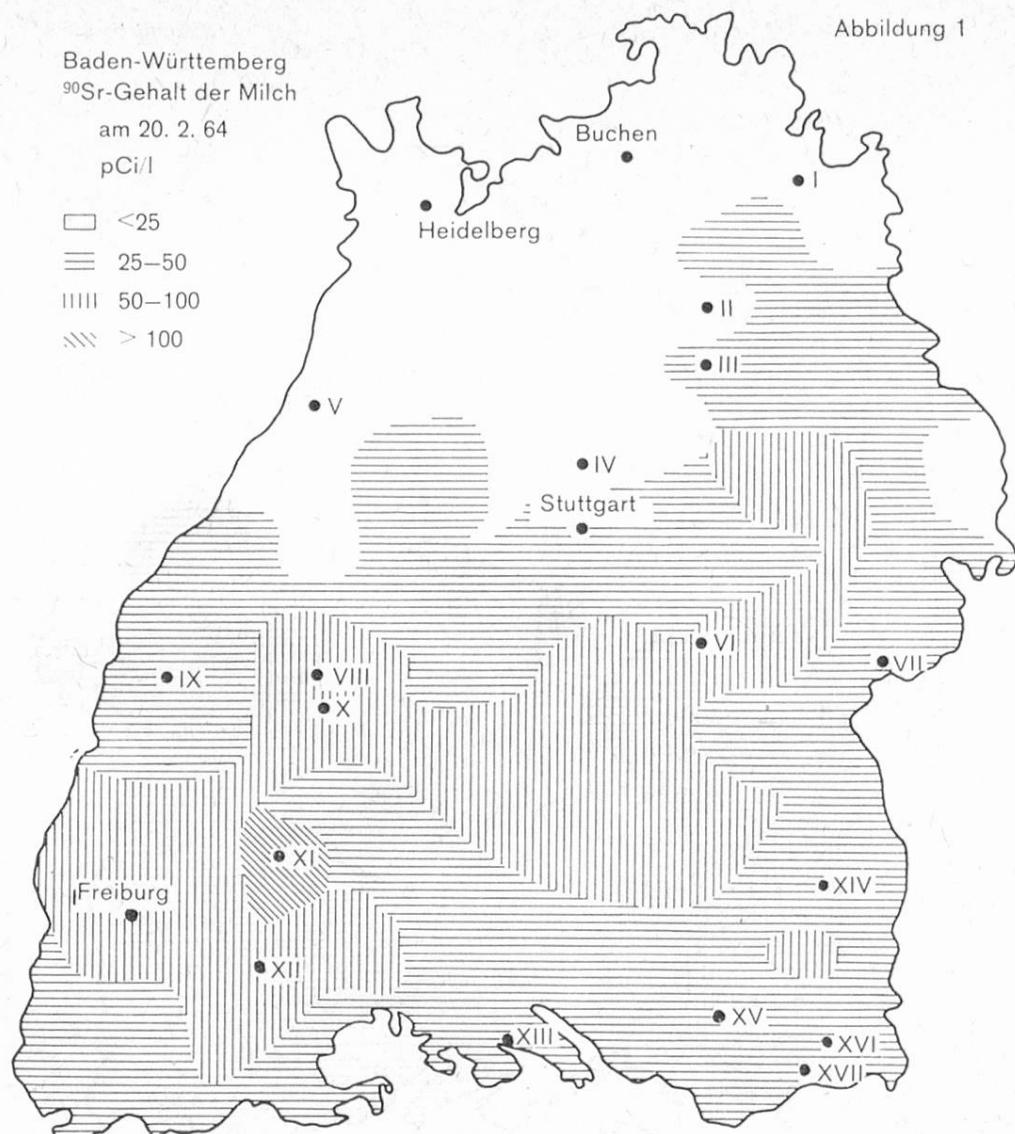
Ähnliche Überlegungen wurden für die anderen Lebensmittel angestellt. Um meteorologische und geographische Einflüsse erkennen zu können, werden sie möglichst in den gleichen Gebieten wie die Frischmilch entnommen, Getreide z. B. aus den Probbedruschen für die Erntestatistik.

Die Repräsentanz der 16 Milchproben für das ganze Land wurde im Frühjahr 1964 näher untersucht, als die Kontamination mit  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{137}\text{Cs}$  relativ hoch und über Wochen konstant war. Dazu wurden am gleichen Tag (20. 2. 1964) aus 62 größeren Molkereien, die rund 70 % der angelieferten Milch des Landes und praktisch die gesamte ausgegebene Trinkmilch umfassen, Proben entnommen und untersucht. Die Auswertung ergab, daß die 16 normalen Probeentnahmestellen die Verhältnisse im Lande richtig wiedergeben und auch für die Kontamination der ausgegebenen Trinkmilch repräsentativ sind (4).

Gleichzeitig ergab dieser Versuch, daß die angewandten Methoden zur schnellen Bestimmung der oben genannten Radionuclide (5) auch größeren Anforderungen gewachsen sind: die  $\gamma$ -Spektroskopie aller 62 Proben erforderte 5 normale Arbeitstage, die Bestimmung von  $^{89}\text{Sr}$  und  $^{90}\text{Sr}$  weitere 5 Tage, obwohl die Analysen extrem empfindlich geführt wurden (Erfassungsgrenze für  $^{90}\text{Sr}$  1 pCi/l, für  $^{137}\text{Cs}$  10 pCi/l).

In Karte 1 sind an Hand der Ergebnisse des Repräsentanzversuchs vom Februar 1964 vier Bereiche für  $^{90}\text{Sr}$  eingetragen, in denen sich die Aktivität jeweils um den Faktor 2 erhöht. Außerdem enthält die Karte die normalen Probeentnahmestellen I bis X und XII bis XVII. (XI ist der Punkt, in dem die höchsten Werte festgestellt wurden und der evtl. bei der Routineprobeentnahme noch mitberücksichtigt werden könnte). Recht deutlich zeichnen sich in der Verteilung von  $^{90}\text{Sr}$

Abbildung 1



Bereiche gleicher Kontamination der Milch mit  $^{90}\text{Sr}$  in Baden-Württemberg (20. 2. 1964).

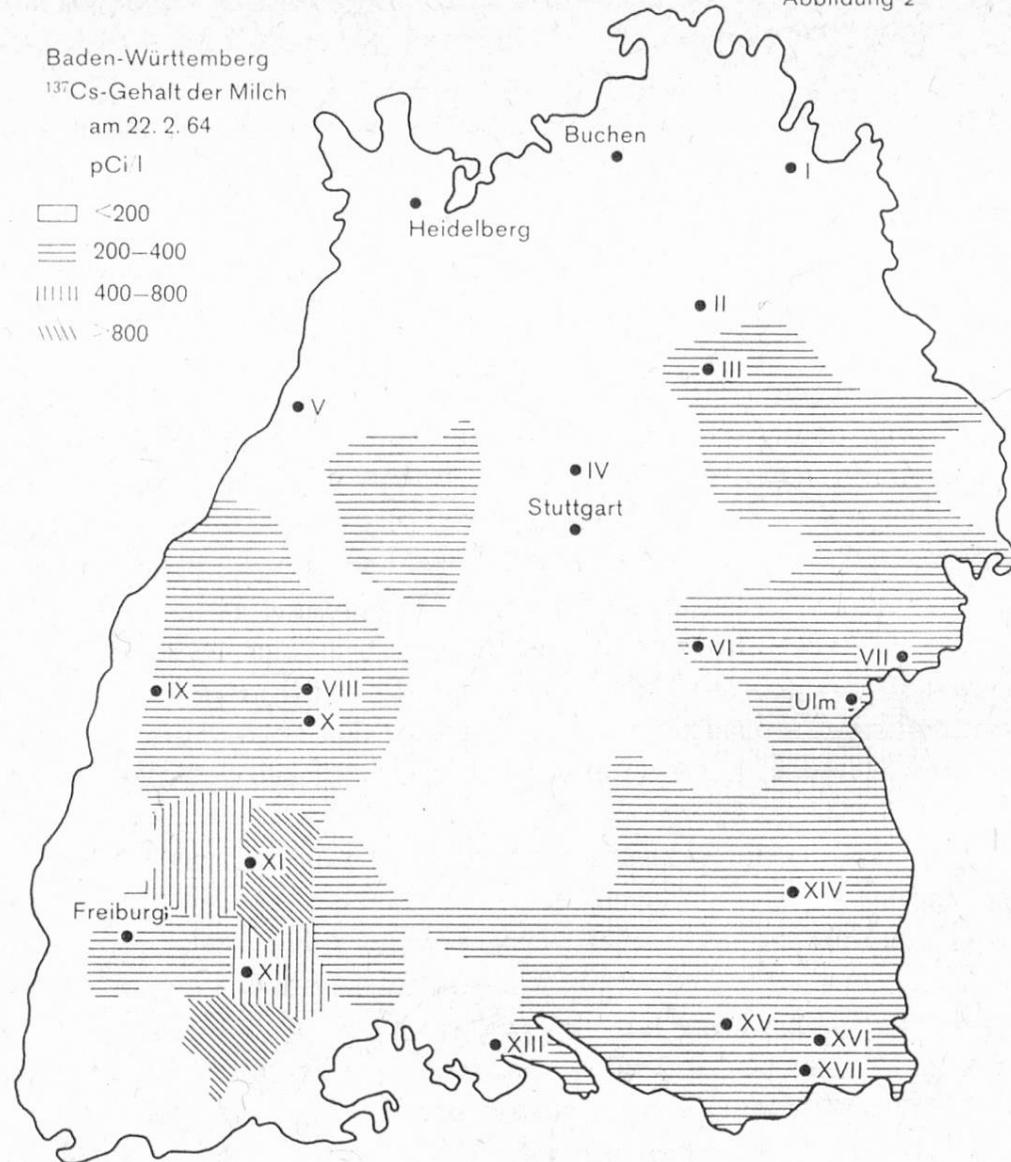
die niederschlagsreichen Gebiete Schwarzwald, Allgäu, schwäbische Alb und schwäbischer Wald ab.

Karte 2 enthält ebenso Bereiche gleicher Aktivitäten für  $^{137}\text{Cs}$ . Interessant ist hierbei, daß in der Kontamination zwar wieder Schwarzwald und Allgäu hervortreten, aber gegenüber der Verteilung von  $^{90}\text{Sr}$  doch deutliche Unterschiede bestehen, die durch andere als geographische und meteorologische Faktoren verursacht sein dürften (z. B. unterschiedliche Zusammensetzung der Asche des Futters).

#### *Auswirkungen der Atombombenversuche 1961/62*

Nach einer Pause seit 1958 wurden neue Atomversuche in der Atmosphäre von Rußland im dritten Vierteljahr 1961 und in der zweiten Hälfte 1962, von den

Abbildung 2



Bereiche gleicher Kontamination der Milch mit  $^{137}\text{Cs}$  in Baden-Württemberg (20. 2. 1964).

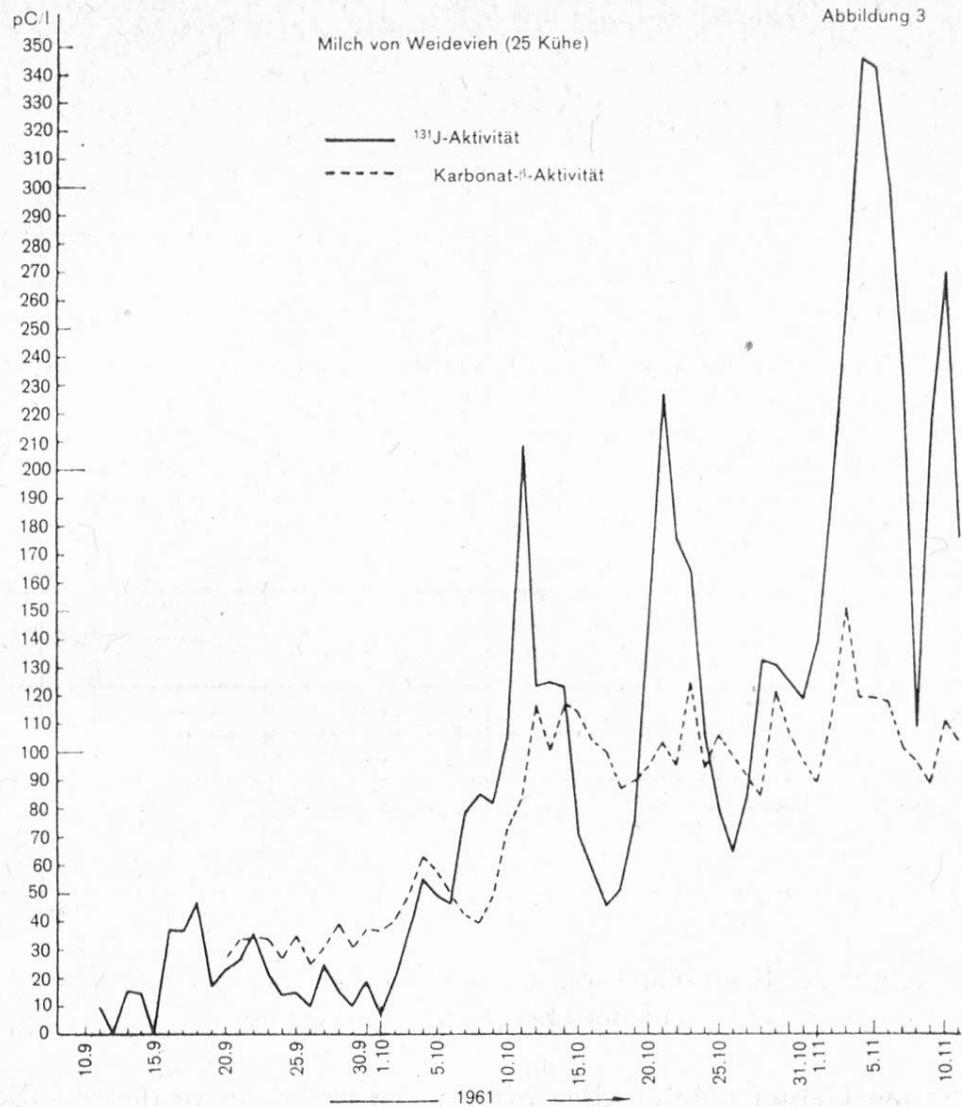
USA in Nevada und im Pacific im zweiten und vierten Vierteljahr 1962 vorgenommen (6). Dann kam der Stop für Kernwaffenexplosionen in der Atmosphäre.

Unterirdische Versuche können nach amerikanischen Beobachtungen zwar auch z. B. zu einer Verseuchung der Milch mit  $^{131}\text{I}$  führen, seit Dezember 1962 wurde von uns darin jedoch kein  $^{131}\text{I}$  mehr beobachtet.

Als erste Folge dieser Versuche trat in unserem Gebiet im September 1961  $^{131}\text{J}$  in der Milch auf, wie sich besonders gut an einem Weideviehbestand erkennen lässt (tägliche Probeentnahme) (7).

Die Maxima folgten hier praktisch den Niederschlägen und traten jeweils kurze Zeit nach der Jodaufnahme durch die Kühe auf. Am 6. November wurden

Abbildung 3

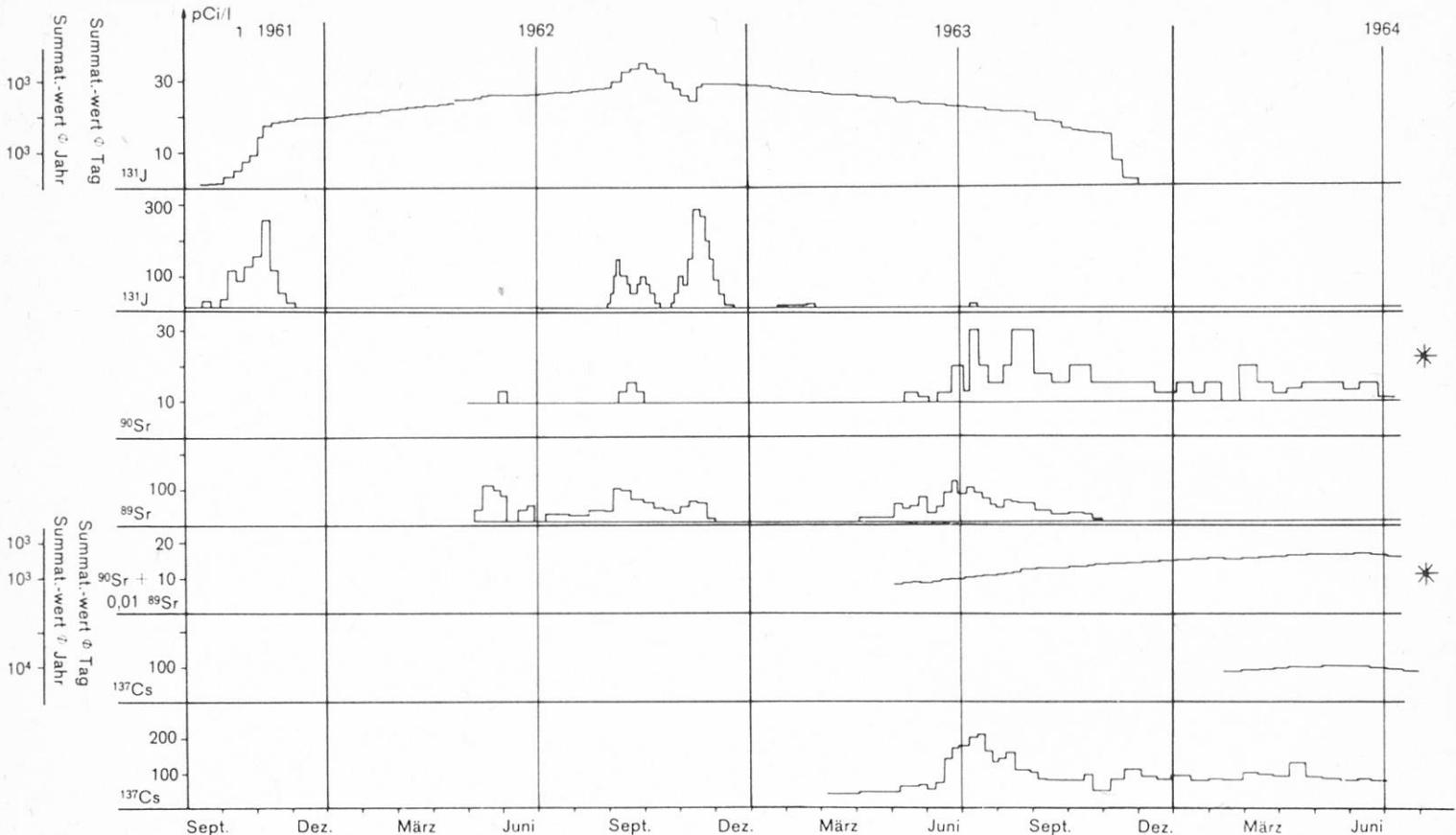


Verlauf der Kontamination der Milch mit  $^{131}\text{I}$  in einem Weideviehbestand (Probeentnahmestelle II) von September bis November 1961.

die Tiere auf Trockenfutter umgestellt, das kein kurzlebiges  $^{131}\text{I}$  mehr enthielt. Sie bekamen aber nochmals teilweise Frischfutter, worauf sich prompt am 10. November ein letztes Maximum zeigte.

Der Beurteilung der Lebensmittelkontamination durch den fall out sind aber bekanntlich nicht Einzelwerte zugrunde zu legen, sondern Mittelwerte über längere Zeit hin. Üblicherweise stellt man Summationskurven für die einzelnen Radioisotope auf, aus denen, je nach Maßstab, zu ersehen ist, wie hoch die Gesamtaufnahme z. B. von  $^{131}\text{I}$  bei täglichem Verzehr von 1 l Milch innerhalb 12 Monaten oder wie hoch die durchschnittliche tägliche Aufnahme in den vergangenen 12 Monaten war.

Für zwei Probeentnahmestellen in extremer Lage, — trockenes Gebiet (gleiche Stelle wie in Abbildung 3) und Schwarzwald mit großer Niederschlagshöhe — ergab sich folgendes:



Verlauf der Kontamination der Milch aus Probeentnahmestelle II  
(niederschlagsarmes Gebiet).

Im trockenen Gebiet folgten die Jodmaxima recht genau den russischen Kernwaffenversuchen. Entsprechend der Zahl der Explosionen stieg die Summationskurve stark an (Maximum im September 1962 mit 35 pCi/d im 12-Monatsmittel), um am Ende der Versuche, mit dem Abklingen des <sup>131</sup>J im fall out, ebenso rasch abzufallen. Bei seiner kurzen Halbwertszeit von 8,1 Tagen wirkt sich, wie schon erwähnt, auch die Art der Fütterung des Milchviehs — kontaminiertes Frischfutter oder Trockenfutter — stark aus. Die tägliche durchschnittliche Aufnahme lag zwischen September 1961 und Dezember 1962, also in der Zeit, in der die Toxizität des frischen fall out im wesentlichen durch <sup>131</sup>J bedingt ist (*Haberer* [8]) immer noch innerhalb der Stufe II der Radiation Protection Guidance for Federal Agencies (RPG) — US Federal Register of September 26, 1961 (10—100 pCi/Tag im Durchschnitt von 12 Monaten).

<sup>89</sup>Sr erschien erst später in der Milch, ging aber, entsprechend seiner Halbwertszeit von nur 50,5 Tagen, wie das Jod, nach Aussetzen der Versuche bald wieder zurück.

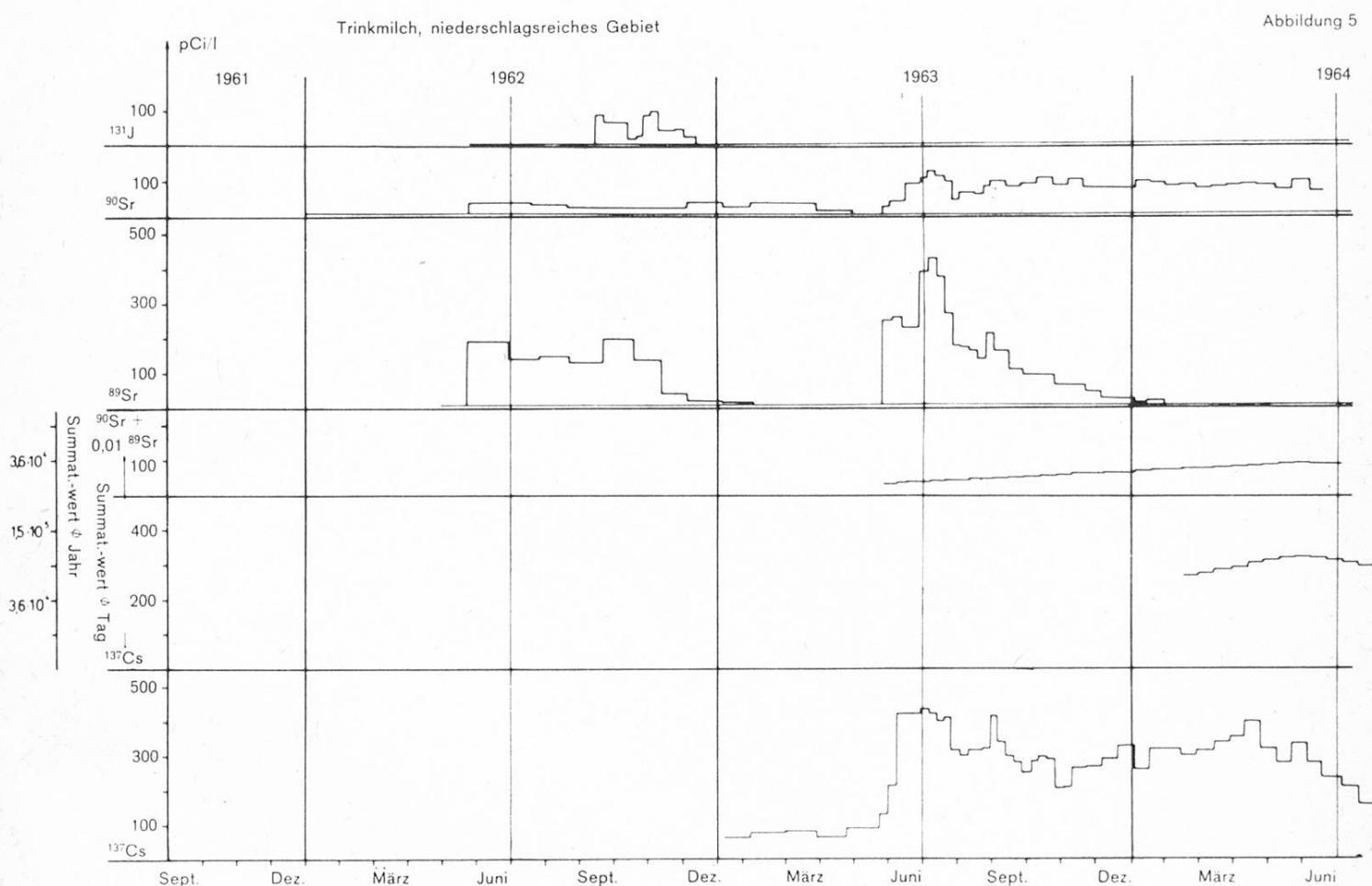
Entsprechend der starken Verschiebung der Zusammensetzung des fall out mit der Zeit nach der Explosion (vgl. *Haberer* [8]) trat auch <sup>90</sup>Sr erst später auf. Es blieb über den Winter infolge der Kontamination des Silofutters und Heus mit ziemlich gleicher Aktivität feststellbar. Erst mit dem Übergang zu Frischfutter

war eine allmähliche Änderung, entsprechend dessen Kontamination mit  $^{90}\text{Sr}$ , zu erwarten.

Bei der Aufstellung der Strontium-Summationskurve müssen beide Isotope berücksichtigt werden, doch wird zur jeweiligen  $^{90}\text{Sr}$ -Menge nur  $1/100$  der gleichzeitigen Aktivität des  $^{89}\text{Sr}$  addiert, da seine Radiotoxizität, entsprechend der kürzeren Halbwertszeit, nur rund  $1/100$  derjenigen des  $^{90}\text{Sr}$  beträgt. Die so erhaltenen Strontium-Summationswerte stiegen nach Ende der atmosphärischen Kernwaffenversuche noch bis Mai 1964 ständig an (Maximum 17,5 pCi/Tag) und fallen erst jetzt langsam ab.

Der Gehalt der Milch dieser Probeentnahmestelle an  $^{137}\text{Cs}$  — und damit seine Summationskurve — folgt etwa dem  $^{90}\text{Sr}$ . Auch hier ist nach dem Maximum im Mai 1964 (rund 100 pCi/Tag) ein Abfall festzustellen.

Etwas anders verläuft die Milchkontamination im Schwarzwald.



Verlauf der Kontamination der Milch aus Probeentnahmestelle X  
(niederschlagsreiches Gebiet).

Die Jod-Kontamination folgt wieder dem Rhythmus der Versuche, erreichte aber nicht die Höhe der in weit trockeneren Gebieten festgestellten. Dies hängt u. a. damit zusammen, daß gleich nach der Explosion auftretende kurzlebige Radionuclide nur entsprechend den meteorologischen Verhältnissen des Augen-

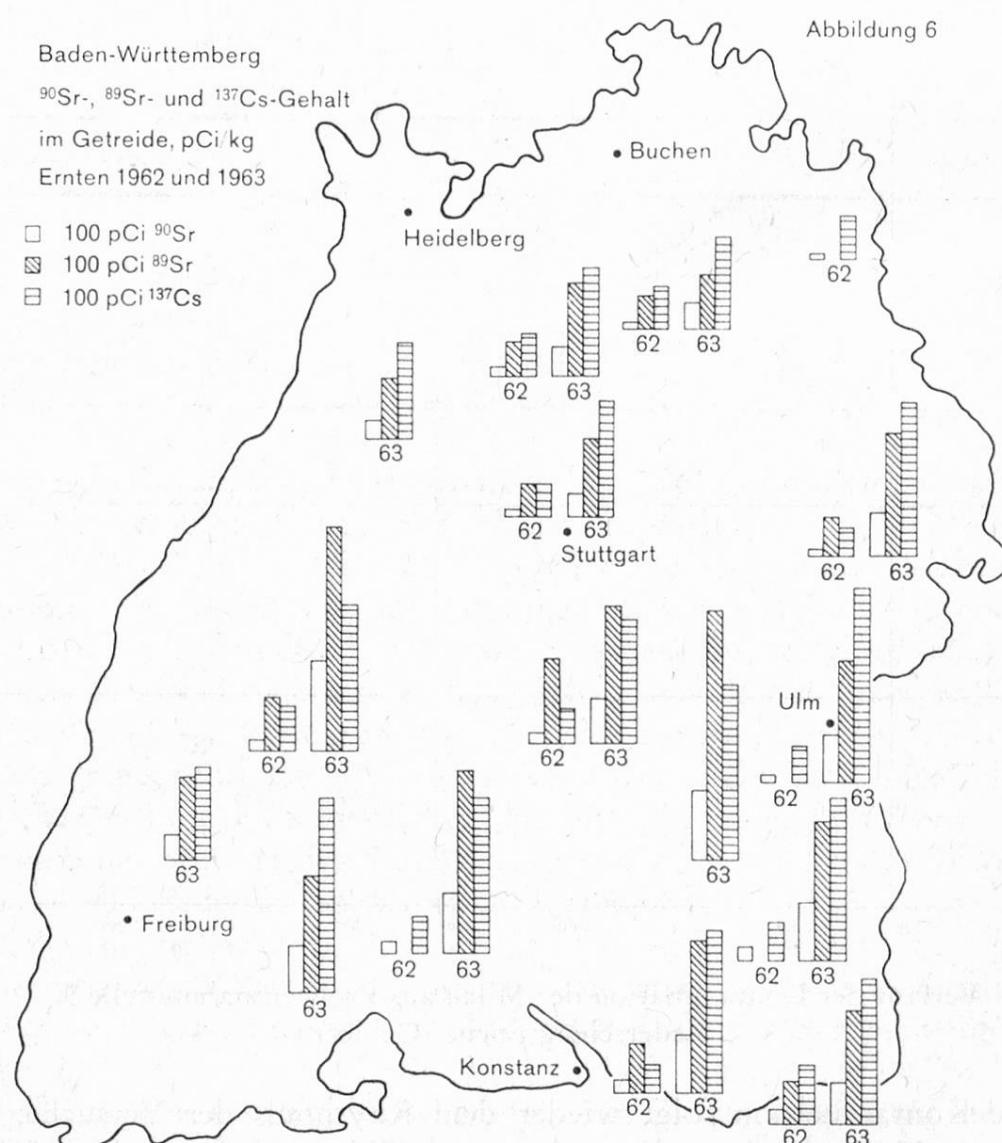
blicks im fall out auftreten, aber nicht den aus langjährigen Beobachtungen gemittelten Niederschlagshöhen folgen können.

Bei Sr und Cs verlaufen im niederschlagsreichen Gebiet die Summationskurven ähnlich wie im Trockengebiet und erreichen ebenfalls im Mai 1964 ihr Maximum. Dieses liegt aber beträchtlich höher, für Sr bei rund 100 pCi, für  $^{137}\text{Cs}$  bei rund 320 pCi im Tagesmittel über 12 Monate.

Die Werte der beiden Entnahmestellen unterscheiden sich also um den Faktor 6 bzw. 3, in unseren extremsten Probenahmestellen im Repräsentanzveruch sogar um einen Faktor > 10.

Bei erhöhter Kontamination kann daher daran gedacht werden, Kleinkinder mit Milch aus anderen, nicht oder nur schwach verseuchten Gebieten zu versorgen. Voraussetzung hierfür ist natürlich ein großes, genügend enges Kontrollnetz.

Als Beispiel für den anders gelagerten Fall der Lebensmittel, die nicht wie Milch, Fleisch und z. T. auch Salat laufend, sondern nur einmal, zu einer Ernte-

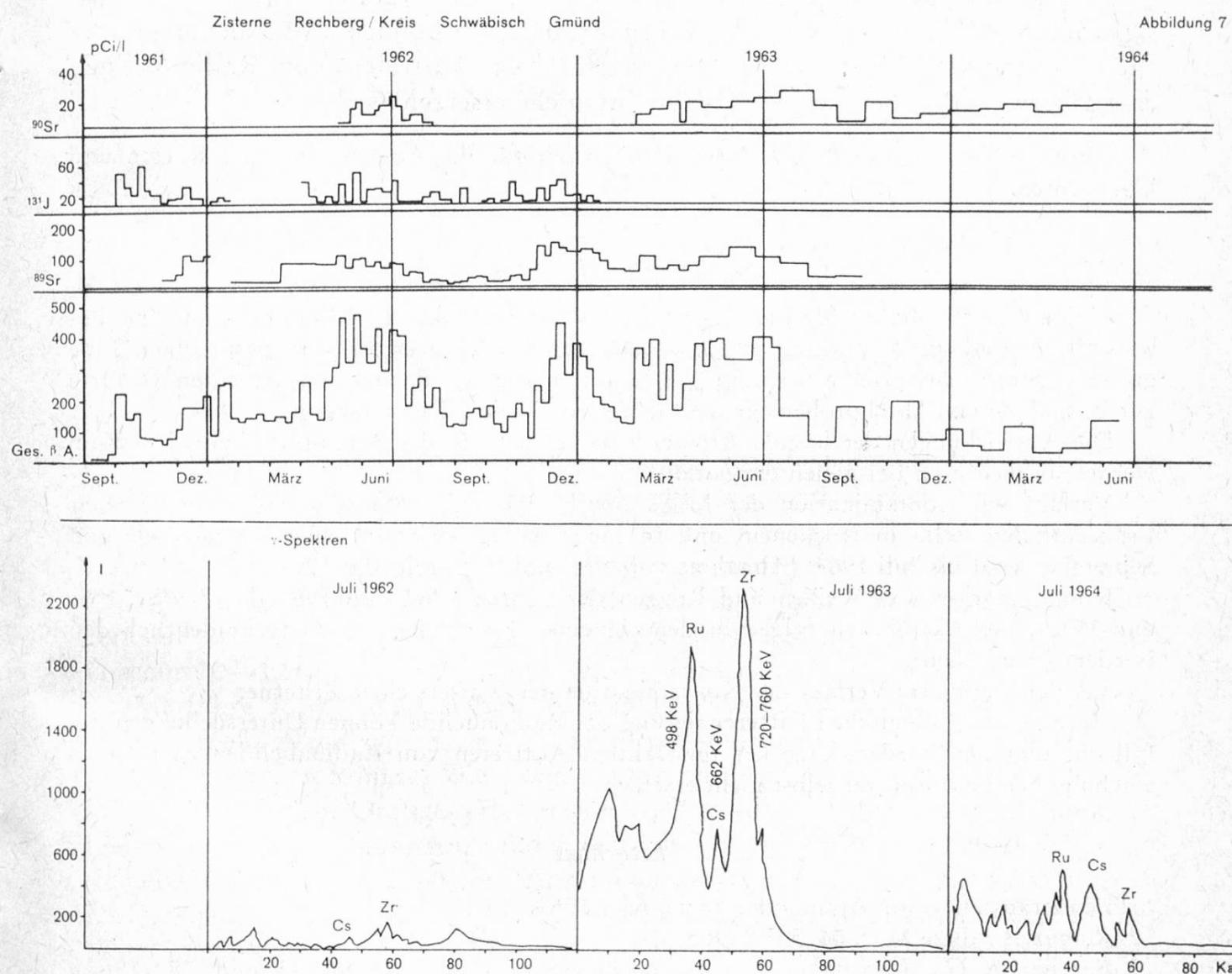


Kontamination von Getreide im Jahre 1962 und 1963 (um vergleichbare Werte zu erhalten, ist  $^{89}\text{Sr}$  auf den willkürlichen Erntetermin 1. August zurückgerechnet).

zeit, gewonnen werden, sei Getreide (Weizen und Roggen) erwähnt. Hier sind nur die längerlebigen Radionuclide von Interesse und die Untersuchung gibt die Kontamination zur Hauptwachstums- und Erntezeit wieder — die Aufnahme aus dem Boden ist gering (9).

Abbildung 6 läßt erkennen, daß die Kontamination mit  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{137}\text{Cs}$  auch hier im Jahr 1963 erheblich ansteigt. Wieder folgen die Werte recht genau den Niederschlagshöhen. Da sie sich auf das ganze Korn beziehen, waren vor allem in Weißmehl erheblich tiefere Aktivitäten zu erwarten, wie durch Untersuchungen bestätigt wurde.

Vergleicht man damit das Wasser, so zeigt sich, daß die Filterkraft des Bodens noch zur Dekontamination ausreicht, so daß nur Oberflächenwässer und vielleicht Karstwässer einer häufigeren Untersuchung bedürfen. Ein interessantes Beispiel für ein Oberflächenwasser besonderer Art bietet eine Zisterne.



Verlauf der Kontamination eines Zisternenwassers von der schwäbischen Alb (unterste Reihe:  $\gamma$ -Spektren im Juli 1962, Juli 1963 und Juli 1964; Angabe in Impulse / 100 Minuten.)

Hier sind die Verhältnisse weit unübersichtlicher als etwa bei Milch. Natürlich ist die Verseuchung des Regenwassers von wesentlichem Einfluß, er wird aber überlagert durch unterschiedliche Vermischung mit älterem Wasser, durch die Verweildauer, die Probeentnahme aus verschiedenen Wasserschichten und möglicherweise auch durch Adsorption an feste Teilchen oder Anwesenheit von Mikroorganismen — Fadenalgen können z. B. Sr um das 500 000fache anreichern (9). Die schlechte Parallelität zwischen dem Gehalt des Wassers an  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{131}\text{I}$  und seiner Gesamt- $\beta$ -Aktivität ist bedingt durch das Auftreten zahlreicher weiterer Spaltprodukte des fall out, z. B. aus der Gruppe der seltenen Erden oder von  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{103}\text{Ru}$  und  $^{106}\text{Ru}$ , die, soweit sie  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahler sind, am einfachsten im  $\gamma$ -Spektrum des Wassers aufgefunden werden können. Da diese Elemente von der Kuh aber nicht resorbiert werden, gehen außer  $^{40}\text{K}$  praktisch nur  $^{131}\text{I}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{140}\text{Ba}$  und  $^{137}\text{Cs}$  in die Milch über.

Infolge solcher biologischer Differenzierungen der Radionuclide bei der Passage durch Pflanze und Tier in der Ernährungskette können Untersuchungen des fall out und der Niederschläge bei verstärktem Auftreten von Radionucliden eine Überwachung der Lebensmittel selbst nicht ersetzen (vgl. auch *Terrill* [10]).

Unserer Mitarbeiterin Frl. *I. Bruns* danken wir für die Ausarbeitung der Karten und Übersichten.

### Zusammenfassung

Einige Gesichtspunkte für die Überwachung der radioaktiven Kontamination von Lebensmitteln und die Festlegung von Probeentnahmestellen werden kurz besprochen. Eine größere Untersuchungsreihe bestätigt die Repräsentanz der danach ausgewählten 16 Orte zur Entnahme von Milchproben für das Gebiet von Baden-Württemberg.

Die Auswirkungen der letzten Atombombenversuche in der Atmosphäre vor dem Stop werden an mehreren Beispielen dargestellt:

Verlauf der Kontamination der Milch durch  $^{131}\text{I}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{137}\text{Cs}$  von je einer Probeentnahmestelle in trockenem und in niederschlagsreichem Gebiet in der Zeit von September 1961 bis Juli 1964. (Abnahme von  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{137}\text{Cs}$  seit Mai 1964);

Kontamination von Weizen und Roggen der Ernten 1962 und 1963 durch  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{137}\text{Cs}$ ; die Aktivitäten folgen in den einzelnen Entnahmepunkten recht deutlich den Niederschlagshöhen;

Vergleich mit dem Verlauf der Kontamination des Wassers einer Zisterne.

Infolge der biologischen Differenzierung der Radionuclide können Untersuchungen des fall out und der Niederschläge bei verstärktem Auftreten von Radionucliden eine Überwachung der Lebensmittel selbst nicht ersetzen.

### Literatur

1. Länderausschuß für Atomkernenergie, Kiel 1964.
2. *Ramuz A.*: diese Mitt. **54**, 549 (1963).
3. *Bergner K. G.*, *Jägerhuber P.*: Dtsch. Lebensmittel Rdsch. **59**, 42 und 78 (1963).
4. *Jägerhuber P.*, *Bergner K. G.*, *Kruse C. L.*: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **60**, 340 (1964).
5. *Bergner K. G.*, *Jägerhuber P.*: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **59**, 359 (1963) und **60**, 11, 207, 253 (1964).

6. Nach Radiological Health Data V, Nr. 1, 4 (1964).
7. Jägerhuber P., Stoll D., Bergner K. G: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **57**, 333 (1961).
8. Haberer K.: Kerntechnik **4**, 286 (1962).
9. Übersicht bei Ludwieg F., Radioaktive Isotope in Futter- und Nahrungsmitteln. (Thiemig-Taschenbücher Band 7; Verlag Karl Thiemig, München, 1962).
10. Radiation Standards including Fallout. Hearings June 4, 5, 6 and 7, 1962, Part I S. 280 (U. S. Government Printing Office, Washington 1962).
11. Mirna A.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **60**, 106 (1964).

### *Diskussion*

Dr. Miserez: Welche Maßnahmen sind vorgesehen für den Fall, daß die Radioaktivität der Milch die zulässigen Grenzwerte überschreitet?

Prof. Bergner: Bei kurzlebigen Radionukliden kann das Vieh vorübergehend auf Trockenfutter umgestellt werden oder die Milch zur Herstellung von Produkten verwendet werden, die erst nach Abklingen der Radioaktivität konsumiert werden, oder in die Radionuklide nicht oder nur beschränkt übergehen. Vorübergehend kann auch auf Nahrungsmittelvorräte gegriffen werden.

H. Rentschler, Eidg. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil

### **Die Überprüfung der Naturreinheit von Orangensaften und ihren Konzentraten**

Orangensaft und Orangensaft-Konzentrate sind bedeutende Artikel des internationalen Handels geworden. Hauptlieferanten sind Italien (Sizilien), USA (Florida), Spanien und Israel. Orangensaft und Orangensaft-Konzentrate finden einerseits Verwendung als naturreine Säfte und anderseits als Fruchtsaft- und Tafelgetränke, wobei zu erwähnen ist, daß z. B. in England über 50 % jener Konzentrate in Form von Fruchtsaft- bzw. Tafelgetränken mit einem Fruchtsaftanteil von nur 10—12 % in den Verkehr gebracht werden.

Im Jahre 1962 aufgetretene Fröste in Florida und Spanien hatten zur Folge, daß die große Nachfrage nach Orangensaften und ihren Konzentraten nicht mehr befriedigt werden konnte. Die Folge davon war das Überhandnehmen von Verfälschungen, indem Orangensaft weitgehend synthetisch hergestellt wurden. Die Herstellung solcher Kunstgetränke nahm dabei ein sehr großes Ausmaß an, so daß sich das Comité de Liaison de l'Agrumiculture Méditerranéenne (CLAM) an die FAO (Rom) wandte mit dem Ersuchen, Anstrengungen zu unternehmen, um diese Fälschungen zu unterbinden. Die FAO ist ihrerseits am zwischenstaatlichen Handel mit Orangensaften und Orangensaft-Konzentraten sehr interessiert, weil sie in der Produktion von Orangen eine willkommene Exportmöglichkeit für die sog. «unterentwickelten» Länder sieht.

Gemäß dem Antrag der Organisation CLAM hat die FAO auf Frühjahr 1964 nach Rom eine internationale Expertenkonferenz einberufen mit dem Auftrag, die Frage der Verfälschung von Orangensaften zu diskutieren und einen Bericht auszuarbeiten, welcher den der FAO angeschlossenen Staaten die Möglichkeit gibt, den erwähnten Fälschungen zu begegnen. In der im Frühjahr 1964 in Rom vereinigten Expertenkommission wirkten 8 aus europäischen und überseeischen Ländern stammende Wissenschaftler mit, von denen deren 5 eigentliche Citrus-Spezialisten waren. Die Kommission ließ sich vorerst von Fachleuten über das Ausmaß der aufgetretenen Fälschungen orientieren; sie mußte zur Kenntnis nehmen, daß solche Fälschungen in einem sehr großen Ausmaß und überdies außerordentlich raffiniert ausgeführt wurden und noch werden, so daß ihnen mit den «klassischen» Analysenmethoden kaum beizukommen ist. Im Anschluß an ihre Besprechungen haben die Experten zu Handen der FAO einen Bericht ausgearbeitet. Der letztere legt einleitend die Gründe dar, welche zum Aufkommen von Orangensaft-Kunstprodukten geführt haben. Des weiteren werden einige Möglichkeiten erläutert, dank welchen die interessierten Länder verfälschte Produkte erkennen können. Eine erste von den Experten vorgeschlagene Maßnahme besteht darin, die Kontrolle der Verarbeitungsbetriebe und der bei ihnen lagernden Rohstoffe durch Organe der Lebensmittelpolizei zu verbessern. In verschiedenen europäischen und außereuropäischen Ländern sind bis heute die amtlichen Organe der Lebensmittelkontrolle nicht berechtigt, Verarbeitungsgebiete zu kontrollieren. Somit ist es ihnen unmöglich, die dort lagernden Rohstoffe in bezug auf Qualität und Naturreinheit zu überprüfen. Eine Neuordnung der gesetzlichen Grundlagen in bezug auf die Kontrolle von Verarbeitungsbetrieben drängt sich somit auf. — Ein weiteres Gebiet der Kontrolle betrifft die analytische Untersuchung von Orangensaften und Orangensaft-Konzentraten. Der Bericht der Expertenkommission vermittelt detaillierte Angaben in bezug auf die Ausführung solcher Überprüfungen der Naturreinheit. Es sei an dieser Stelle zum Beispiel auf die papierchromatographische Charakterisierung der in den Getränken enthaltenen freien Aminosäuren hingewiesen. Im Unterschied zu dieser Charakterisierung besitzt die Bestimmung der sog. Formolzahl, durch welche die Summe der in einem Orangensaft enthaltenen freien Aminosäuren charakterisiert wird, nur wenig Gewicht, weil geschickt ausgeführte Verfälschungen die Formolzahl der betreffenden Naturprodukte wohl einhalten, zu diesem Zweck jedoch im Handel erhältliche billige Aminosäuren zugesetzt werden, welche den in naturreinen Orangensaften enthaltenen Aminosäuren nicht in allen Teilen entsprechen. — Eine weitere Möglichkeit des Nachweises von Verfälschungen besteht in der papierchromatographischen Charakterisierung der in verdächtigen Orangensaften enthaltenen Polyphenole und in ihrem Vergleich mit den in *naturreinen* Orangensaften enthaltenen. Überdies legt die Expertenkommission Wert auf den Nachweis gewisser Spurenmetalle, den Chlorammin-T-Wert, den Nachweis fremder Carotinoide (künstlicher Farbstoff) und von Zellulosebestandteilen.

Die Expertenkommission hat über ihre Diskussion und Vorschläge einen ausführlichen Bericht ausgearbeitet; es soll daher an dieser Stelle darauf verzichtet

werden, auf zahlreiche Details einzutreten. Der erwähnte FAO-Bericht soll im Verlaufe des Spätherbstes 1964 den dieser Organisation angeschlossenen 110 Ländern zugestellt werden. Interessenten können weitere Exemplare des in englischer und französischer Sprache vorliegenden Berichtes von der FAO (Rom)\* beziehen.

\* Adresse: Food and Agriculture Organisation of the United Nations;  
Tobacco, Fruit and Vegetables Section, Commodities Division.  
Viale delle Terme di Caracalla, Rome (Italy).

### Diskussion

Prof. *Mohler* ist überrascht, daß Chemiker sich hergeben, solche Fälschungen herzustellen.

Dr. *Streuli*: Wir sind nur allzugerne bereit, solche Referate mit einem Schmunzeln entgegenzunehmen. Die Situation ist aber viel zu ernst hiezu. Es ist unglaublich, was alles an Fälschungen heute hergestellt wird. Die Kontrolle ist weitgehend auf den guten Willen der Lebensmittelindustrie angewiesen, der vor allem im Ausland oft fehlt. Sollte die Industrie so weit als möglich zu fälschen beginnen, so würde eine wirksame Kontrolle ohne bessere Methoden verunmöglicht.

Dr. *Müller* weist auf die materiellen und personellen Schwierigkeiten der Kontroll-Laboratorien hin.

Dr. *Wyler* erkundigt sich, ob modernere Methoden als die vom Referenten erwähnten für die Kontrolle von Orangensaften zur Verfügung stehen. Er denkt an die Gaschromatographie oder Infrarotspektroskopie zur Identifizierung der aetherischen Öle.

Dr. *Rentschler* antwortet, daß die Arbeit der Expertenkommission nicht abgeschlossen sei. Moderne Analysenverfahren werden vor allem bei Prof. *Diemair* in Frankfurt studiert.

Um 11.00 Uhr wurde der wissenschaftliche Teil der Tagung abgeschlossen. Der traditionelle Ausflug führte auf den Weissenstein, wo die Bürgergemeinde Solothurn ihren berühmten Spitalwein aus Landeron zum Aperitif kredenzte. Beim anschließenden Mittagessen sprach Bürgerammann Dr. *Moll* über Solothurn und den Weissenstein, die schon viele illustre Besucher hatten, wie z. B. Voltaire, Rousseau, Alexandre Dumas, Romain Rolland und André Maurois. Dr. *Potterat* sprach schließlich allen, die zum Gelingen der Tagung beigetragen haben, vor allem aber unserem Kollegen Dr. *R. Burkard*, seiner Gattin und seinen Mitarbeitern, welche die Tagung so ausgezeichnet organisiert haben, den herzlichsten Dank aller Teilnehmer aus.

Der Sekretär:  
*A. Schürch*