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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 59 (1968)

Heft: 5

Rubrik: Bericht über die 80. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie : 6. und 7. September 1968 in Stansstad = Compte-rendu de la 80e assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 6 et 7 septembre 1968 à Stansstad

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 22.08.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

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

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 25.— per Jahrgang (Ausland Fr. 30.—) Preis einzelner Hefte Fr. 4.50 (Ausland Fr. 5.50)
Suisse fr. 25.— par année (étranger fr. 30.—) Prix des fascicules fr. 4.50 (étranger fr. 5.50)

Band — Vol. 59 1968 Heft — Fasc. 5

Bericht über die 80. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

6. und 7. September 1968 in Stansstad

Compte-rendu de la 80e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

les 6 et 7 septembre 1968 à Stansstad

Teilnehmer - Participants

A. Gäste - Invités

Herr Dr. *A. Gräni*
Landammann des Standes Nidwalden
Herr Regierungsrat *A. Keiser*, Hergiswil
Direktor des Sanitätsdepartementes des Standes Nidwalden
Herr *G. Waser*
Vizepräsident des Gemeinderates von Stans
Herr Prof. *K. G. Bergner*, Stuttgart

Herr und Frau Dr. *R. Burkard*
Präsident des Verbandes der Kantons- und Stadtchemiker der Schweiz
Monsieur le Professeur *R. Casares,* Madrid
Monsieur le Professeur *E. Cherbuliez,* Genève
Représentant du Comité Suisse de la Chimie et de la Société Suisse de Chimie
Herr Dr. *M. Fell,* Delémont
Vertreter der Gesellschaft Schweiz. Lebensmittelinspektoren
Herr Dr. *W. Fritsche,* Frankfurt am Main
Geschäftsführer der Gesellschaft deutscher Chemiker
Herr Prof. Dr. *R. Grau,* Kelkheim-Taunus
Herr Dr. *E. Häberli,* Zofingen
Vertreter der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker
Herr Prof. Dr. O. *Högl,* Bern
Präsident der Eidg. Weinhandelskommission und des Codex Alimentarius
Monsieur et Madame *V. Jans,* Paris
Président de la Société des Experts-Chimistes de France
Monsieur le Dr *E. Matthey* et Madame
Délégué du Département fédéral de l'Intérieur, Chef du contrôle des denrées alimentaires, Service fédéral de l'hygiène publique, Berne
Herr und Frau Dr. *K. Möhler,* München
Herr Dr. *R. Morf,* Basel
Generalsekretär der IUPAG
Monsieur et Madame *R. Souverain,* Inspecteur général, Paris
Représentant du Service de la répression des fraudes et du contrôle de la qualité
Herr und Frau Prof. Dr. *H. Thaler,* Braunschweig
Herr Prof. Dr. *Woidich,* Wien

B. Ehrenmitglieder - Membres d'honneur

Herr Prof. Dr. O. *Högl,* Bern
Monsieur *J. Ruffy,* Berne
Herr Dr. *M. Staub,* Zürich

C. 129 Einzel- und Kollektivmitglieder - 129 Membres individuels et collectifs
62 Damen - 62 Dames

Les 80ième assises annuelles de notre Société ont été organisées par Monsieur le Dr *Y. Siegwart,* chimiste cantonal à Brunnen. Il savait qu'à côté de ses compétences personnelles, il pouvait compter sur le dévouement et le savoir-faire de son épouse et de ses collaborateurs. L'aimable spontanéité avec laquelle nous avons été reçus et les attentions dont nous avons fait l'objet au cours des deux journées de cette assemblée — sans oublier la tranquillité du pays de Nidwald et surtout la surprise du samedi à midi qui fut un émerveillement pour tous et qu'on évo-

quera encore longtemps — laisseront aux participants et à nos invités d'honneur le souvenir le meilleur qu'on puisse souhaiter. Nos chaleureuses félicitations et un grand merci à notre collègue et ami Yve Siegwart. Comme chaque année de nombreuses dames nous ont honorés de leur présence.

Nous adressons nos remerciements aux Autorités du canton de Nidwald et des communes de Stans et de Stansstad pour leur hospitalité. Le succès de ces journées revient aussi aux donateurs désintéressés, mentionnés ci-après et auxquels nous exprimons notre vive gratitude.

Somalon AG, Sachseln
Nahrin AG, Sarnen
E. Baer & Co., Schweiz. Weichkäsereien, Küßnacht
Karl Letter, Mythen-Nährmittel, Sarnen
Zentralschweiz. Milchverband, Luzern
Dr. Studer, Kastanienbaum
Arnold Dettling, Wein-Import, Brunnen
Werner Landtwing, Kirschdestillation, Schwyz
Innerschweiz. Brauereiverband
Karl Hürlimann's Söhne, Zementfabrik, Brunnen
Hans Reinhard, Holzwarenfabrik, Sachseln
Sadec AG., Stansstad
Kantonalbank Nidwalden, Stans
Schuler & Cie. AG., Weinhandlung, Schwyz
Karl Weber's Erben, St. Adrian, Arth
Gebr. Nufer AG., Mosterei, Alpnach
Frz. Murer AG., Beckenried
J. Kaeslin, Mosterei, Beckenried
Scherer, Weine, Meggen

1. Sitzung - 1ère Séance

Freitag, den 6. September 1968 - Vendredi, le 6 septembre 1968

L'assemblée annuelle est ouverte à 11.15 h par notre président, M. le Prof. Dr *A. Schürch*, qui s'adresse aux participants en ces termes:

Sehr verehrte Damen und Herren,
Liebe Kollegen,

Dieses Jahr dürfen wir zum 5. Mal seit Gründung unserer Gesellschaft unsere Jahresversammlung in einem der Urkantone abhalten. Zum erstenmal bot uns die Innerschweiz 1907 in Schwyz Gastrecht, dann 1925 Altdorf. Wenn ich aus begreiflichen Gründen über diese Tagungen nichts näheres weiß, so ist mir die folgende Jahresversammlung in der Innerschweiz, die 1944 unter dem Vorsitz

von Prof. Pallmann in Engelberg stattfand, umso besser in Erinnerung geblieben. Diese Tagung hat mich nicht nur deshalb beeindruckt, weil es meine erste war, sondern vor allem wegen dem kameradschaftlichen Geist in unserer Gesellschaft, der diesen Anlaß trotz regnerischem Wetter zu einem vollen Erfolg werden ließ. Daß ich die Tagung in Brunnen verfehlt habe, die 1952 von Dr. M. Betschart organisiert und von unserem Ehrenmitglied, Prof. Dr. O. Högl, präsidiert wurde, reut mich noch heute. Muß ich doch immer wieder beim Austausch fröhlicher Reminiszenzen abseits stehen. Umso mehr freut es mich, daß es mir vergönnt ist, Sie zu unserer 80. Jahresversammlung, die wiederum in der Innerschweiz stattfindet, begrüßen zu dürfen, zu der uns diesmal der Stand Nidwalden Gastrecht bietet. Dr. *Y. Siegwart,* der diesjährige Organisator der Tagung, hat dafür gesorgt, daß wir neben der fachlichen Bereicherung auch Gelegenheit zum geselligen Beisammensein und zum Genuß der Schönheiten des Vierwaldstättersees haben werden. Ihm und seinen Mitarbeitern danke ich herzlich für die große geleistete Organisationsarbeit.

Ganz speziellen Dank schulden wir unseren Referenten, vorab Herrn Prof. Dr. *A. Fricker* für die Arbeit, die sie zur fachlichen Bereicherung unserer Tagung geleistet haben.

Schließlich gilt unser Dank den Behörden und der Bevölkerung des Standes Nidwalden, für ihre freundliche Aufnahme und für die großzügige Unterstützung unserer Jahresversammlung.

Jahresbericht - Rapport annuel 1967 / 1968

Der Bericht über die 79. Jahresversammlung, die am 29. und 30. September 1967 in Genf stattgefunden hat, ist in Band 58, Heft 6 der «Mitteilungen» publiziert worden. Da keine Bemerkungen dazu eingegangen sind, ist dieser genehmigt. Im Namen aller Mitglieder danke ich unserem Sekretär, Herrn Dr. *A. Miserez,* bestens für die Abfassung des Berichtes und spreche ihm die Anerkennung für seine Arbeit zum Wohl unserer Gesellschaft aus.

Mitgliederbewegung - Mouvement des membres

Im Verlaufe des vergangenen Jahres wurden folgende Mitglieder neu aufgenommen:

a) Einzelmitglieder:

Dr. *Gerhardt Appelt,* Steinhausen
Kurt Egger, Villars-sous-Yens
Dr. *A. Flam,* Zürich
Dr. *Rico P. Gerber,* Bern

Prof. Dr. *Reinhold Grau*, Kelkheim/Taunus
Dr. *Eugen Hauser*, Glarus
Dr. *Martin Schüpbach*, Basel
Alphonse Steiger, dipl. Ing.-Agr., Brunnen
Dr. *Hubert Stoffel*, Corseaux
Dr. *Ch. A. Vodoz*, Commugny
Dr. *A. Wehrli*, Bahnhofstraße 22, Baar

b) Kollektivmitglieder:
Associated Electrical Industries International Ltd., Zürich
Firma E. Baer & Co., Schweiz. Weichkäsereien, Küßnacht

Ich heiße die neuen Mitglieder herzlich willkommen und wünsche, daß ihnen unsere Gesellschaft sowohl fachliche als auch persönliche Bereicherung bieten wird.

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

Am 4. Dezember 1967 ist unser treues Mitglied Dr. *Fritz Adam*, alt Kantonschemiker, Luzern, im Alter von 71 Jahren verstorben.

Am 14. Dezember 1967 verschied nach schwerer Krankheit Dr. *Eduard Jaag*, im Alter von 67 Jahren. Edi Jaag hat als langjähriges Vorstandsmitglied und als Präsident unserer Gesellschaft große Dienste geleistet. Wir haben in ihm einen lieben Kameraden und guten Freund verloren.

Am 27. März 1968 verstarb unerwartet Dr. *René Brochon* im Alter von 44 Jahren.

Vor wenigen Tagen hat mich die Nachricht erreicht, daß unser Auslandmitglied, Prof. Dr. *Gideon Zimmermann*, Dekan für Lebensmittel-Technologie am Technion in Haifa, im Alter von 50 Jahren plötzlich verstorben ist.

Schließlich ist Herr Dr. *Edouard Briquet* am 20. August 1968 im Alter von 64 Jahren nach 22jähriger Mitgliedschaft in Renens verstorben.

Wir danken unseren verstorbenen Kameraden für ihre Treue und Freundschaft; wir werden sie in guter Erinnerung behalten.

Meine Damen und Herren, ich bitte Sie, der Verstorbenen in einer Minute des Schweigens zu gedenken. Danke.

Im vergangenen Jahr haben wir 4 Austritte zu verzeichnen. Es sind dies:

Dr. *M. Roulet*, Heerbrugg
A. Zust, Luzern
P. Regazzoni, Lugano
Sträuli & Co., Seifenfabrik, Winterthur

Mitglieder, die uns während 35 Jahren die Treue gehalten haben, werden laut unseren Satzungen zu *Freimitgliedern* ernannt. Dieses Jahr können wir drei Kollegen durch Ueberreichung der Freikarte unsern Dank für ihre Verbundenheit mit unserer Gesellschaft abstatten. Es sind dies:

Dr. *Francis Achermann*, alt Kantonschemiker, Neuenburg
Dr. *Paul Demont*, Freiburg
Prof. Dr. *Hermann G. Hostettler*, Liebefeld-Bern

Ich gratuliere unsern neuen Freimitgliedern herzlich und übermittle ihnen unsere Grüße und besten Wünsche.

In Art. 4, Alinea d) der Statuten unserer Gesellschaft heißt es: «Auf motivierten Antrag des Vorstandes kann die Jahresversammlung die Ehrenmitgliedschaft für hervorragende Verdienste um die Gesellschaft oder für überragende Leistungen auf deren Arbeitsgebiet verleihen». Der Vorstand ist nun einhellig der Auffassung, daß eines unserer Mitglieder beide Bedingungen in hervorragender Weise erfüllt. Dieses Mitglied hat unserer Gesellschaft jahrelang als Sekretär gedient und maßgeblich zu ihrer Entwicklung beigetragen. Unser Kollege hat aber auch in seiner langjährigen Tätigkeit im Eidg. Gesundheitsamt, zuletzt in leitender Stellung, einen bedeutenden Einfluß auf die Lebensmittelkontrolle in der Schweiz ausgeübt. Für diejenigen, die noch nicht gemerkt haben, von wem ich spreche, sei präzisiert, daß der Vorstand Herrn *Jean Ruffy*, ing. chim. zur Wahl als *Ehrenmitglied* vorschlägt.

Der Vorschlag des Vorstandes ist durch Akklamation genehmigt und mit folgendem Wortlaut des Präsidenten bestätigt:

Herr Ruffy, als Dank für die großen Dienste, die Sie unserer Gesellschaft als Sekretär geleistet haben und in Anerkennung Ihrer hervorragenden Verdienste um die Lebensmittelkontrolle in der Schweiz, ernennt Sie die Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie zum Ehrenmitglied.

Monsieur Ruffy, pour qui cette marque d'estime et de gratitude était inattendue, est fleuri d'une gerbe de roses. Il exprime sa surprise et ses remerciements. Il a combattu avec les Professeurs H. Pallmann et E. Waser pour obtenir que les «Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène» soient reconnus comme organe officiel de notre Société.

Der Mitgliederbestand stellt sich nun auf:

	1967	1968
Ehrenmitglieder	7	8
Einzelmitglieder	302	304
Kollektivmitglieder	123	124
	432	436

Von den Einzelmitgliedern entfallen 29 auf Freimitglieder, 247 auf Mitglieder des Inlandes und 28 auf ausländische Mitglieder. Unser Bestand hat somit im vergangenen Jahr um 4 Mitglieder zugenommen.

Bevor ich den Abschnitt über unsere Mitglieder abschließe, liegt mir daran, auch hier noch unserem Ehrenmitglied, Prof. Dr. O. *Högl*, zu seinem im Frühjahr stattgefundenen 70. Geburtstag herzlich zu gratulieren. Lieber Otto, wir wünschen Dir noch viele Jahre in guter Gesundheit und hoffen, daß Du weiterhin unser regelmäßiger Gast sein wirst.

Schließlich gratuliere ich Herrn Dr. *E. Matthey* für seine Wahl zum Chef der Lebensmittelkontrolle im Eidg. Gesundheitsamt und möchte den schon schriftlich geäußerten Wunsch nach viel Befriedigung, eisernen Nerven und einer guten Portion Glück in seiner zukünftigen Stellung wiederholen.

Nekrologe - Nécrologie

Dr. Fritz Adam
(1896—1967)

In der Morgenfrühe des 4. Dezember 1967 ist alt Kantonschemiker Dr. *Fritz Adam* unerwartet von uns gegangen. Wenn ihm sein Gesundheitszustand seit Jahren auch schwer zu schaffen machte, war er doch bis in die letzten Tage rastlos tätig.

Am 24. Mai 1896 wurde *Fritz Adam* in Burgdorf als Sohn eines Lokomotivführers geboren. 1900 erfolgte die Uebersiedlung nach Bern, wo der Verstorbene zusammen mit einer Schwester glückliche Jugendjahre verlebte. Nach bestandener Maturitätsprüfung an der technischen Abteilung des Städtischen Gymnasiums wandte er sich dem Chemiestudium zu. Bereits 1922 schloß er seine Studien mit einer Dissertation «Zur Kenntnis des Abbaues und Umbaues von Kristallen» bei Prof. Kohlschütter ab. Zwei Jahre später trat er in Luzern unter dem damaligen Kantonschemiker Dr. Max Grüter die Stelle eines Assistenten an. 1945 wurde *Fritz Adam* als Nachfolger von Leo Meier zum Luzerner Kantonschemiker gewählt, von welchem Posten er 1964, nach 40jähriger fruchtbarer Tätigkeit im Dienste des Staates zurücktrat.

Wesentliches hat Dr. Adam zum Ausbau des Kantonalen Laboratoriums beigetragen. In seine Assistentenzeit fiel u. a. der Laborneubau, an dessen Gestaltung er bedeutenden Anteil nahm. Unter seiner Amtsführung erfolgte auch ein personeller Ausbau, um den laufend steigenden Forderungen gerecht zu werden. Dank seiner Initiative zählte das Luzerner Laboratorium zu den ersten kantonalen Laboratorien, die bakteriologische Lebensmitteluntersuchungen in ihren Aufgabenbereich einbezogen.

Fritz Adam war während mehreren Jahren Präsident der bakteriologisch-hygienischen Kommission des Verbandes der Kantonschemiker. In dieser Zeit entstanden einige lebensmittel-bakteriologische Arbeiten. Seine Veröffentlichungen stammten im übrigen vorwiegend aus dem Gebiet der Hydrologie. So war er auch Mitglied der beratenden Kommission der Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) an der ETH.

Außerdem stellte er seine reichen Kenntnisse zahlreichen kantonalen Kommissionen zur Verfügung.

Herkunftsmäßig bedächtig und überlegt war Dr. *Adam* bescheiden in seinen Ansprüchen und ein Beispiel an Zuverlässigkeit. Wir werden ihm ein gutes Andenken bewahren.

J. W.

Dr. Eduard Jaag

Am 14. Dezember 1967 ist Dr. *Eduard Jaag* im Alter von 67 Jahren von uns gegangen. Er stammte von Beringen, wo er als Sohn einer Arbeiterfamilie mit seinem etwas älteren Bruder, dem bekannten Schweizer Gewässerschutz-Vorkämpfer Professor Dr. Otto Jaag und einem jüngeren Bruder aufgewachsen ist.

Eduard Jaag widmete sich nach bestandener Maturität dem Studium der Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule. In einem Minimum an Zeit und mit hervorragenden Noten beendete er seine Studien und bewies damit seine bestechenden fachlichen Eigenschaften: Seriösität, Gründlichkeit, Berufsbegeisterung und Schaffenskraft. Im Jahre 1932 trat er in die Seifenfabrik Schnyder in Biel als Chemiker ein. Schon nach kurzer Zeit übernahm er die technische Leitung des Betriebes. In einem idealen Arbeitsverhältnis mit den Besitzern des Unternehmens stehend, setzte er sein ganzes Können und seine enorme Arbeitskraft für den Ausbau des Tätigkeitsbereiches ein. Er hatte die Genugtuung, neue und allseits anerkannte Erzeugnisse entwickeln und die Produktionskraft der Firma Schnyder stetig fördern zu können. Er beschränkte sich aber nicht auf das spezielle Arbeitsgebiet der eigenen Firma. Durch wissenschaftliche Arbeiten und durch aktive Betätigung in schweizerischen und ausländischen Fachorganisationen wurde er in der ganzen Schweiz und bald auch in ganz Europa als erstklassiger Chemiker anerkannt. Diese Anerkennung fand unter anderem ihren Ausdruck in der Ernennung zum Präsidenten der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, der wohl repräsentativsten Organisation der chemischen Hochschulgremien und Versuchsanstalten, der Lebensmittelchemiker und der chemischen Industrie. Auf zahlreichen schweizerischen und internationalen Kongressen hielt er bahnbrechende Referate über Probleme der chemischen Wissenschaft und Technik.

Eduard Jaag zählte zu den selten gewordenen führenden Männern der Wissenschaft und Industrie, die sich verpflichtet fühlen, auch der Oeffentlichkeit zu dienen. Er hatte in seiner kleinen Heimatgemeinde Beringen die Notwendigkeit des Einsatzes als Staatsbürger erfassen gelernt und stellte sich deshalb in seinem Lebenswirkungskreis, in der Stadt Biel, auch als Behördemitglied zur Verfügung. So gehörte er während vieler Jahre dem Bieler Stadtrat als Vertreter der Freisinnigen Partei an und fand auch in dieser Tätigkeit mit seinem klaren Urteil und seinem mutigen Einstehen für gesunde Grundsätze des öffentlichen Gemeinwesens bei allen Parteien Achtung und Anerkennung. *Eduard Jaag* war die Verkörperung des fortschrittlichen und verantwortungsbewußten Staatsbürgers.

Wer je dem einstigen Randenknaben begegnete, mußte ihn schätzen lernen. Es war nicht nur die fachliche Tüchtigkeit, die bestach, *Eduard Jaag* brachte bei jeder Begegnung die menschliche Sympathie und den persönlichen Kontakt zum Klingen. Als Kantonsschüler trat er wie sein älterer Bruder in die Scaphusia ein. In der großen Generation der Scaphusianer stand *Eduard Jaag* dank seiner Geradheit, seiner Offenheit, seiner urwüchsigen Fröhlichkeit im Zentrum aller Freundschaften. Viele Schaffhauser sind seit jenen Jahren unbeschwerter Ju-

gend zu Freunden des Verstorbenen geworden. Wenn es zum Glück eines Menschen zählt, einen wahren Freund zu finden, so schenkte *Eduard Jaag,* der unvergeßliche «Piccolo», den meisten seiner Alterskameraden das beglückende Bewußtsein, ihn zum Freunde haben zu dürfen. Er lohnte die Freundschaft mit einer Treue, die bis zum Lebensende hielt und die für die Freunde über den Abschied hinaus Verpflichtung bleibt.

Eine schwere Krankheit warf diesen vitalen und lebensfrohen Menschen vor Jahren auf das Krankenlager. Nach einer gut verlaufenen Operation hat *Eduard Jaag* mit einer unvorstellbaren Energie seine Lebensweise umgestellt und dem Schicksal noch einige Jahre erfolgreichen Schaffens abgerungen. Seit Monaten aber wurde die Krankheit mächtiger als sein Wille. Er ergab sich, vorbildlich und unermüdlich gepflegt von seiner geliebten Gattin, mit beispielhafter Geduld in sein Geschick. Er wußte seit langem, wie es um ihn stand. Er blieb tapfer, wie seine Gattin und seine Kinder. Er durfte die Augen schließen im Bewußtsein, Bestes gegeben und Bestes geleistet zu haben.

Wer *Eduard Jaag* nahestehen durfte, ist ärmer geworden, ärmer um einen Weggefährten, dem man immer hätte begegnen wollen. Es bleibt der Dank für zahllose herrliche Stunden lebenswahrer Gemeinschaft, und es bleibt die Erinnerung an ein Vorbild als Mensch und Freund. E. V.

Dr. René Brochon

(1924—1968)

Am 27. März 1968 verschied in Bern unerwartet unser Mitglied, Herr Dr. *René Brochon,* im Alter von 44 Jahren. Er gehörte unserer Gesellschaft seit dem Jahre 1955 an.

René Brochon wurde am 25. April 1924 in Sugnens VD geboren und besuchte die Schulen in seinem Heimatdorf und in Echallens. Nach seinen Studien an der Ecole Polytechnique in Lausanne, die er mit einer Dissertation bei Prof. Goldstein abschloß, trat er 1948 eine Stelle bei der Pulverfabrik in Wimmis an. Im Jahre 1953 zog er nach Bern an das kantonale Laboratorium, wo er eine vielseitige analytische Tätigkeit entfaltete und die Analytik der Lebensmittel um manche schönen Methoden bereicherte. Neben seiner Arbeit bereitete er sich zudem auf das Examen zur Erreichung der Auszeichnung als eidgenössisch diplomierter Lebensmittelchemiker vor, welches Examen er im Jahre 1957 mit sehr gutem Erfolg bestand. 1962 wechselte er ins gerichtlich-medizinische Institut der Universität Bern hinüber, wo er in der toxikologischen Analyse ein ihm besonders zusagendes Arbeitsgebiet fand.

René Brochon war ein begeisterter Chemiker und ein geborener Analytiker, der seine Arbeiten mit einer eleganten und unbestechlichen Präzision konzipierte und ausführte. Sein von außen gesehen stilles und ruhiges Wesen barg eine hohe geistige Aktivität, die im persönlichen Kontakt in überaus anregender Weise zu Tage trat.

Unsere Gesellschaft hat in *René Brochon* nicht nur einen hervorragenden Fachmann sondern auch einen gütigen und verständnisvollen Menschen verloren.

E. B.

Dr. Gideon Zimmermann

(1917—1968)

Im vergangenen Sommer ist unser Auslandsmitglied, Prof. Dr. *Gideon Zimmermann,* Haifa, Israel, einem tragischen Badeunfall zum Opfer gefallen.

Gideon Zimmermann besuchte in Wien die Volks- und Mittelschule und bestand die Maturität am Robert-Hamerling-Realgymnasium im Jahre 1936. Von 1937 bis 1942 studierte er, mit einer Unterbrechung von einem Jahr, in welchem er eine milchwirtschaftliche Praxis absolvierte, an der Abteilung für Landwirtschaft der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich. Anschließend an das Diplom als Ingenieur-Agronom war *Zimmermann* während Jahren als Assistent am Institut für Tierernährung der ETH tätig, wo er sich 1949 mit einer Dissertation «Die Wirkung der Hitzebehandlung auf den Nährwert des Eiweißes in Nahrungs- und Futtermitteln unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Behandlung bei verschieden hohen Temperaturen und während unterschiedlicher Dauer auf die Qualität der stickstoffhaltigen Substanz in lufttrockenen Luzerneblättern» den Doktortitel in technischen Wissenschaften erwarb. Während dieser Assistentenzeit hat er sich vor allem mit Fragen des Eiweißstoffwechsels der landwirtschaftlichen Nutztiere sowie mit tierzüchterisch-alpinen Versuchen befaßt. Infolge seiner mathematischen Begabung hat er sich sehr frühzeitig für die statistische Versuchsauswertung interessiert und hat wohl als erster an der ETH einen biologischen Versuch nach modernen biometrischen Methoden ausgewertet.

Im Jahre 1950 ist *Zimmermann* nach Israel gezogen, wo er anfänglich ein Laboratorium für eine genossenschaftliche Organisation aufbaute und leitete. Diese Arbeit hat ihn in engen Kontakt mit lebensmittel-technologischen Problemen gebracht. Es war deshalb gegeben, daß beim Ausbau der lebensmittel-technologischen Richtung am Technion in Haifa 1953 Dr. *Zimmermann* als Senior Lecturer für Lebensmittelchemie gewählt wurde. Auf Grund seiner großen Fähigkeiten wurde er anschließend zum Professor und schließlich zum Dekan der Abteilung für Lebensmitteltechnologie am Technion befördert.

Wir verlieren in Prof. *Gideon Zimmermann* einen fähigen Wissenschaftler auf dem Gebiet der Lebensmitteltechnologie und Ernährung und einen guten Kollegen und Freund, den wir in bester Erinnerung behalten werden.

A. Schürch

Dr. Edouard Briquet, Renens

(1904—1968)

Le 20 août 1968, Monsieur *Edouard Briquet* a quitté notre monde à l'âge de 64 ans.

Né le 30 juillet 1904 à Genève, *Edouard Briquet* y passa son jeune âge et y fit ses études. Après un doctorat en sciences naturelles, il enrichit encore ses connaissances professionnelles et sa culture par plusieurs voyages, exerçant son activité au Vénézuéla, en Tchécoslovaquie et sur la Côte d'Ivoire. De retour en Suisse il fut directeur de la fabrique Vernis Claessens SA, à Renens, durant 10 ans. Il était membre de notre Société depuis 1946. Monsieur *Briquet* a gardé toute sa vie durant un amour pour la montagne et la nature où l'homme actif qu'il était trouvait son meilleur délassement.

Nous assurons son épouse dans la peine de notre grande sympathie, en rendant à Monsieur *Edouard Briquet* notre dernier hommage.

Vorstand - Comité

Dans la soirée du 20 mars 1968, notre président, Monsieur le Professeur Schürch a eu la grande douleur de perdre sa très chère épouse. Qu'il nous permette de lui renouveler ici, au nom de la Société et de ses amis du Comité, nos sentiments de profonde sympathie.

Der Vorstand erledigte die laufenden Geschäfte des Jahres in 4 Sitzungen.

Die Gesellschaft war im vergangenen Jahr wie folgt vertreten:

— Im Schweizerischen Komitee für Chemie *(Miserez, Potterat, Schürch)*. Infolge seines schweren Leidens trat Dr. *F. Achermann* aus dem Komitee zurück und wurde durch unseren Sekretär, Dr. *A. Miserez* ersetzt. Wir danken Dr. Achermann für die langjährige Vertretung unserer Gesellschaft im Komitee für Chemie;
— an der Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie in Lugano (*Potteratt, Schürch*);
— an der Tagung der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker in Schwerzenbach (*Schürch*);
— an den Organisationssitzungen für die Gemeinschaftstagung «Analytische Chemie und Automation» *(Potterat, Simon* als Beauftragter des Vorstandes).

Einer Reihe von weiteren Einladungen befreundeter Gesellschaften konnte aus zeitlichen Gründen nicht Folge geleistet werden.

Kassabericht - Rapport du caissier

Ueber die Jahresrechnung 1967 berichtet der Kassier, *M. Salvisberg*, anhand einer an die Versammlungsteilnehmer abgegebenen Zusammenstellung. Wichtigste Zahlen:

Postcheck-Saldo auf 1. Januar 1967	Fr. 10 203.85
Postcheck-Einnahmen 1967	Fr. 11 906.60
	Fr. 22 110.45

Uebertrag	Fr. 22 110.45
Ausgaben 1967	Fr. 15 268.30
Postcheck-Saldo auf 1. Juni 1968	Fr. 6 842.15
Gesellschaftsvermögen am 1. Januar 1968	Fr. 31 925.50
Gesellschaftsmermögen vom 1. Januar 1967	Fr. 34 610.80

Die Rechnung 1967 schließt mit einer Vermögens-Abnahme von *Fr. 2 685.30* ab, was besonders darauf zurückzuführen ist, daß der Betrag für das Abonnement der «Mitteilungen» für die Jahre 1966 und 1967 zusammen überwiesen wurden.

Nach Verlesen des Berichtes der Revisoren Dr. *M. Refardt* und *Th. Stäheli* wird die Rechnung von der Versammlung genehmigt und dem Kassier *M. Salvisberg* unter besonderer Verdankung seiner Bemühungen Decharge erteilt.

Jahresbeitrag - Cotisation annuelle

Der Vorstand schlägt vor, den Jahresbeitrag auf gleicher Höhe wie im Vorjahr zu belassen, d. h. auf

Fr. 20.— für Einzelmitglieder, Schweiz
Fr. 25.— für Einzelmitglieder, Ausland
Fr. 50.— (min.) für Kollektivmitglieder

Der Vorschlag des Vorstandes wird einstimmig genehmigt.

Kommissionsberichte - Rapports des Commissions

Folgende Berichte wurden den Mitgliedern vor der Jahresversammlung zugestellt: Schweizerisches Komitee für Chemie (Prof. *E. Cherbuliez*); Internationale Union für reine und angewandte Chemie (Dr. *R. Morf*); Schweizerische Lebensmittelbuch-Kommission (Prof. Dr. *O. Högl*); Schweizerische Milchkommission (*O. Dönz*); Kommission für Seifen und Waschmittel (Dr. *J. Jutz*); Schweizerische Tabak-Kommission (Dr. *E. Romann*).

Da keine Diskussion verlangt wird, werden die Kommissionsberichte unter Verdankung an die Berichterstatter einstimmig gutgeheißen.

Schweizerisches Komitee für Chemie - Comité Suisse de la Chimie

pour la période du 1er août 1967 au 31 juillet 1968

Rapporteur: Prof. *E. Cherbuliez*, président, Genève

I. Composition. Pour la nouvelle période de six ans, de 1968 à 1973, les Sociétés affiliées ont désigné comme suit leurs représentants (si les présidents respectifs ne sont pas désignés comme représentants, ils prennent part aux délibérations avec voix consultative):

Société Suisse de Chimie: MM. *Cherbuliez* (Genève), *Guyer* (Zurich) et, comme président de la Société, M. *Dahn* (Lausanne).

Société Suisse des Industries Chimiques: MM. *R. Firmenich* (Genève), *E. P. Koelliker* (Bâle) et, comme président de la Société, M. *E. Junod* (Bâle).

Société Suisse de Chimie analytique et appliquée: MM. *M. Potterat, A. Miserez* et, comme président de la Société, M. *A. Schürch* (Zurich).

Association Suisse des Chimistes: MM. *M. Lüthi* (président) et M. *Rutishauser* (Attisholz).

Société Suisse de Biochimie: *A. Renold* (Genève, président).

Société Suisse de Chimie clinique: M. *M. Roth* (Genève, président).

Gesellschaft Schweiz. Mikroanalytiker: *H. Lehner* (Berne, président).

Le comité s'est constitué comme suit: président, M. *E. Cherbuliez;* vice-président, M. *R. Firmenich;* secrétaire, M. *H. Lehner.*

II. Activités nationales. En dehors des affaires courantes, réglées pour la plupart par correspondance, le Comité s'est surtout occupé de la mise au point et de l'adaptation de ses statuts à la situation actuelle; le nouveau texte, approuvé par le Comité, devra encore être ratifié par les Sociétés affiliées et approuvé par la Société Helvétique des Sciences naturelles, ce qui prendra évidemment un certain temps.

III. Activités internationales. L'année 1968 étant une année calme au point de vue des congrès internationaux, seules des affaires courantes se sont présentées et ont été liquidées, selon les cas, soit par correspondance soit directement par le président.

Tätigkeit der IUPAC - September 1967 bis August 1968

Berichterstatter: Dr. *R. Morf,* Generalsekretär, Zürich

1. An der Generalversammlung (Conferenz) der IUPAC in Prag August—September 1967 wurde der Beschluß gefaßt, das Hauptquartier der IUPAC nach Zürich zu verlegen.
2. Zum Präsidenten wurde Akademiker *V. N. Kondratiev,* Physikochemiker in Moskau, und zum Vizepräsidenten *A. L. G. Rees,* Melbourne, gewählt.
3. Der IUPAC-Congress in Prag im September 1967 hatte einen großer Erfolg. Das Hauptthema lautete «Automation in der Analytischen Chemie». Prof. *Simon* von der ETH Zürich hielt den Schluß-Vortrag und erntete großen Beifall.

   Ein weiteres, sehr aktuelles Thema des Kongresses behandelte die Toxikologie und industrielle Hygiene.

   Endlich, — in Würdigung der außerordentlich erfolgreichen Tätigkeit des Prager Chemischen Institutes, unter Leitung des Präsidenten der CS-Akademie *F. Soren* — gelangten ausgewählte Kapitel der Organischen Chemie zur Darstellung.

Die sehr modern und vorzüglich eingerichteten Hörsäle der technischen Universität Prag gestatteten eine vorzügliche, zeitgerechte Abwicklung des Arbeits-Programmes.

4. *Neue Division für Makromolekulare Chemie*
   Die Makromolekulare Chemie, welche namentlich in theoretischer Beziehung in der Schweiz erstmalig bearbeitet wurde (*Staudinger* und *W. Kuhn*), hat eine stürmische Entwicklung erfahren. Zur Zeit basiert mehr als die Hälfte der industriellen Chemieproduktion auf Makromolekülen. Es war deshalb angezeigt, der überragenden Bedeutung Rechnung zu tragen und eine unabhängige Division für Makromoleküle zu bilden.

   Diese Division wurde grundsätzlich an der Generalversammlung der IUPAC beschlossen, und anfangs November erfolgte die effektive Gründung. Zum Präsidenten wurde Prof. O. *Wichterle*, Prag, gewählt. Nomenklaturfragen sind von größter Bedeutung. Eine besondere Arbeitsgruppe unter Dr. *Kurt Loening*, von Chemical Abstracts, ist an der Arbeit, um rechtzeitig die Grundlagen für eine weltweite Nomenklatur zu schaffen. An diesen Arbeiten sind nicht nur die Chemiker, sondern auch Physiker, Biologen und sämtliche Naturwissenschaftler interessiert.
5. *Sektion für klinische Chemie*
   Die moderne Analytik unter Zuhilfenahme von Apparaten und Maschinen, basiernd auf physikalischen und chemischen Methoden, gibt dem Mediziner wertvolle Grundlagen für die Diagnose. Das große Interesse an der Entwicklung der klinischen Chemie erforderte die Gründung einer speziellen Sektion für klinische Chemie, welche direkt dem Büro der IUPAC unterstellt ist. In Genf findet im nächsten Jahr ein großer Kongreß für klinische Chemie statt.
6. Die Ausbildung der Chemiker an den Hochschulen und der Unterricht in den naturwissenschaftlichen Fächern an der Mittelschule werden in einer besonderen Kommission der IUPAC studiert. Der Präsident dieser Kommission, zugleich Präsident der Chemischen Gesellschaft in London, Sir Ronald Nyholm, hat an der Generalversammlung in Prag ein sehr interessantes Arbeitsprogramm entwickelt. Ein Symposium wird im Zusammenhang mit der Konferenz 1969 in Italien organisiert.
7. Die wohl wichtigste praktische Arbeit im vergangenen Jahr hat die IUPAC geleistet mit der Ausarbeitung von 42 analytischen Methoden zur Bestimmung der Reinheitskriterien der Nahrungsmittelzusatzstoffe. Für diese Arbeiten wurde ein Vertrag mit den Behörden der EWG abgeschlossen.
8. Ein sehr interessantes Symposium über pharmazeutische Chemie wurde im Juli durchgeführt.
9. *Arbeitsprogramm für 1969*
   Die wichtigsten Ereignisse für das kommende Jahr stellen die Konferenz in Cortina d'Ampezzo und der Kongreß in Australien dar. Außerdem findet im April in Mexiko ein Symposium über die Chemie der Naturstoffe statt.
   Außer den Arbeiten zur Koordinierung der Nomenklatur der Makromoleküle (siehe unter 4) werden auf sämtlichen Gebieten der reinen und angewandten

Chemie die Vorschläge zur Vereinheitlichung der Nomenklatur gefördert. Die provisorischen Vorschläge für diese Regelung werden im Informationsbulletin publiziert. Die endgültigen Vorschläge werden später erscheinen.

Schweizerische Lebensmittelbuch-Kommission

Berichterstatter: Prof. Dr. O. *Högl*, Bern

An der Jahresversammlung 1965 konnte ich Ihnen bekanntgeben, daß der 1. Band des Schweiz. Lebensmittelbuches, 5. Auflage, Allgemeiner Teil, zu Beginn jenes Jahres erschienen war. Das Buch hat unterdessen gute Aufnahme in der Oeffentlichkeit gefunden, was sich aus der Zahl der verkauften Exemplare und aus den günstigen Besprechungen in der Fachpresse ersehen läßt. Wir glauben, mit der vollständigen Neukonzeption dieses allgemeinen Teiles, welcher einen Umfang von ca. 850 Seiten erhielt, einem Bedürfnis der Leser und Benützer entsprochen zu haben. Durch den Einbezug altbewährter neben modernen Methoden sollte ein möglichst guter Ueberblick über das ganze Gebiet vermittelt werden, wobei wir versuchten, durch die Betonung des Grundsätzlichen ein rasches Veralten des Inhaltes zu vermeiden. Wenn ich mir selber eine Orientierung verschaffen will, greife ich recht häufig mit gutem Erfolg zu diesem Werke.

Heute bin ich in der Lage und sehr erfreut — ähnlich wie 1965 — Ihnen bekanntgeben zu können, daß nun auch der erste Teil des 2. Bandes im Buchhandel erschienen ist. Die meisten von Ihnen werden dieses Werk bereits kennen, das nun, — im Gegensatz zum 1. Band — in Form eines Ringbuches in einem größeren Format erschienen ist. Bei den speziellen Methoden können wir nicht im Grundsätzlichen bleiben, sondern müssen in die Details gehen. Hier wird nun das Ringbuch gestatten, wo nötig Ergänzungen und Aenderungen anzubringen, um einem Veralten zu begegnen. Die 1. Lieferung umfaßte vier Kapitel:

Nr. 20 Teigwaren
Nr. 22 Diätetische Lebensmittel
Nr. 23 Honig und Kunsthonig
Nr. 30 Wein (Traubenmost, Sauser, Obstwein usw.)

auf total 231 Seiten.

Es wurde vielleicht zu wenig betont, daß zum Preise von Fr. 60.— für diesen Band nicht nur die erwähnten vier Kapitel erworben wurden, sondern der ganze Band von 8—10 Kapiteln in einem Gesamtumfang von ca. 500 Seiten. Sofern von den hier Anwesenden Bücher in einer Buchhandlung erworben wurden, wird es sich empfehlen, den Buchhändler oder die Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale in Bern, Bundeshaus, zu avisieren, an welche Adresse die Nachlieferungen erfolgen sollen. Sie haben Anrecht auf unentgeltliche Lieferung der weiteren Kapitel.

Im Laufe des kommenden Jahres werden als 2. Lieferung folgende Kapitel erscheinen:

Nr. 1 Milch
Nr. 7 Speisefette und -öle
Nr. 36 Kakao und Schokolade
Nr. 56 Mikrobiologie und Hygiene

Diese Kapitel liegen in weitgehend bereinigten Manuskripten zum Teil schon im 1. Abzug vor. Damit dürfte das Ringbuch I des 2. Bandes nahezu gefüllt sein. Weitere Kapitel werden in einer dritten Lieferung im Jahre 1969 als Bestandteil des Ringbuches II des 2. Bandes veröffentlicht.

Zum Schluß gestatten Sie mir, mich von Ihnen als Berichterstatter über die Arbeit der Lebensmittelbuch-Kommission zu verabschieden. Auf Ende des Jahres habe ich meine Demission als Präsident dieser Kommission beantragt, da ich das 70. Altersjahr überschritten habe. Ich danke herzlich allen Mitarbeitern, von denen sich ja viele unter Ihnen befinden, für Ihren Idealismus und Ihre Aufopferung. Es war eine gewaltige Arbeit, deren Früchte nun aber doch zum Teil gereift sind; ich hoffe, zur Freude aller, die sich dafür eingesetzt haben und daran gewachsen sind.

Schweizerische Milchkommission

Berichterstatter: *O. Dönz*, dipl. ing. agr., Chur

Die unsere Gesellschaft vor allem interessierenden Kommissionen, die Spezialkommission für amtliche Kontrolle der Milch und Milchprodukte (Präsident Dr. *J. Wicki*, Luzern) und diejenige für Konsummilch (Präsident Dr. *P. Ritter*, Liebefeld-Bern), hielten im abgelaufenen Geschäftsjahr keine Sitzungen ab. Es liegen aber für beide Kommissionen wichtige Probleme zur Behandlung bereit. Wir möchten nachfolgend nur einige stichwortartig erwähnen:

1. Die Ueberarbeitung von Art. 73 der LMV betreffend Pasteurisierungstemperaturen und Heißhaltezeiten.
2. Macht sich eine Molkerei strafbar, wenn sie in der heißen Jahreszeit aus Haltbarkeitsgründen Rohmilch pasteurisiert und diese als «offene Milch» verkauft?
3. Die Behandlung der Frage der Abgabe von Milch mit unterschiedlichem Fettgehalt, wie Magermilch, M-Drink, Vollmilch und S-Drink.
4. Eventuelle Ergänzung der LMV bezüglich der Vorschrift über die Haltbarkeit bzw. Abgabefrist der UP-Milch, nachdem neue verbesserte Verpackungsmaterialien vorliegen.
5. Beurteilung der Frage, ob die LMV genügend Schutz bietet vor dem Vertrieb von Milchersatzprodukten oder sog. Field-Milchprodukten.
6. Ueberarbeitung der vergriffenen Richtlinien für eine hygienische und qualitätserhaltende Verteilung der Milch mit Abklärung der Frage, ob eventuell ein Teil dieser Richtlinien in die LMV eingebaut werden soll.

Intensiv war die Arbeit in der Spezialkommission für internationale Angelegenheiten, die sich mit Käsestandards befaßte: sie gab ihre Zustimmung zu einer Reihe von Standard-Analysenmethoden, wie der Bestimmung des Salzgehaltes in Butter, des Fettgehaltes in Milch, des Phosphorgehaltes in Käse und Schmelzkäse, ferner des Zitronensäuregehaltes in Käse und Schmelzkäse.

Auf 1. Januar 1968 trat Prof. Dr. *E. Kästli* nach jahrelanger fruchtbarer Tätigkeit vom Präsidium der Schweizerischen Milchkommission zurück. Als neuer Präsident wurde Prof. Dr. *B. Blanc* gewählt, der auch die Nachfolge von Prof. *Kästli* als Direktor der Eidg. milchwirtschaftlichen Versuchsanstalt Liebefeld-Bern angetreten hat.

Schweizerische Tabakkommission

Berichterstatter: Dr. *E. Romann*, Zürich

Im Berichtsjahr hat die Kommission an einer Sitzung die Untersuchungsmethoden über Tabak und Tabakerzeugnisse im provisorischen Lebensmittelbuch, Band II, durchbesprochen und sich insbesondere auf die neuesten internationalen Abrauchmethoden annähernd geeinigt. Gegenwärtig erfolgt die textliche Bereinigung.

Des weitern wurde das Problem der Pesticide-Rückstände in Tabak und Tabakerzeugnissen kurz diskutiert und die Frage einer analytischen Bearbeitung erwogen.

Kommission für Seifen und Waschmittel

Berichterstatter: Dr. *J. Jutz*, Biel

Nach der Auflösung der Kommission mit der letzten Jahresversammlung verfolgt der verbliebene Berichterstatter in vermehrtem Maße die Entwicklung der analytischen Probleme auf internationaler Ebene. Damit soll ein Fixpunkt geschaffen werden, um bei einer allfällig gewünschten Neuerscheinung des «Seifenbuches» Unterlagen in Griffnähe zu besitzen.

Dieses Jahr wird der alle 4 Jahre stattfindende internationale Kongreß für grenzflächenaktive Stoffe vom 9.—13. September in Barcelona abgehalten. Organisationskomitee ist der CID (Comité International des Dérivés Tensio-Actifs). Neben der Chemie, Physik und praktischen Anwendung grenzflächenaktiver Substanzen wird wiederum eine große Anzahl neuer Analysen-Methoden vorgetragen, die der Berichterstatter verfolgen wird. Als Aufgabe erachtet es der Berichterstatter als zweckmäßig, in Zukunft an dieser Stelle international anerkannte und beschlossene Prüfmethoden, unter der Voraussetzung der Genehmigung durch die Jahresversammlung, den Mitgliedern bekannt zu geben.

Wahlen - Elections

Nach dreijähriger Amtsperiode sind die Vorstandsmitglieder neu zu wählen. Es liegen folgende Demissionen aus dem Vorstand vor:

Dr. *Leo Gisiger*
Dr. *Marc Potterat*

Im weiteren wünscht der Präsident, aus familiären Gründen und wegen Arbeitsüberlastung das Präsidium niederzulegen. Nachdem diese Demissionen genehmigt sind, schlägt der Präsident folgende Reihenfolge der Wahlen und eine offene Abstimmung vor:

1. Bestätigung der im Vorstand verbleibenden Mitglieder.
2. Wahl von zwei neuen Vorstandsmitgliedern.
3. Wahl des Präsidenten.

Diese Vorschläge werden von der Versammlung genehmigt.

Für eine weitere Amtsperiode stellen sich die Herren *Massarotti, Miserez, Müller, Salvisberg* und *Schürch* zur Verfügung. Da keine Gegenvorschläge vorgebracht werden, sind die fünf genannten Mitglieder durch Handerheben einstimmig gewählt.

Als neue Vorstandsmitglieder schlägt Ihnen der Vorstand die folgenden Herren vor:

Dr. *Ernest Bovay,* Direktor der Agrikulturchemischen Versuchsanstalt, Liebefeld-Bern

Dr. *Yvo Siegwart, Kantonschemiker,* Brunnen.

Keine weiteren Vorschläge werden gemacht, und die zwei vorgeschlagenen Mitglieder sind durch Handerheben einstimmig gewählt.

Wir kommen nun zur Wahl eines neuen Präsidenten. Auch hier hat der Vorstand vorgearbeitet und schlägt als neuen Präsidenten Dr. *Ruedi Müller* vor. Dieser Vorschlag ist durch Akklamation gutgeheißen, und Dr. *Ruedi Müller* ist einstimmig als Präsident gewählt.

Lieber Ruedi,

Ich danke Dir, daß Du Dich bereit erklärt hast, das Präsidium zu übernehmen und gratuliere Dir herzlich zu Deiner ehrenvollen Wahl. Wir schätzen uns glücklich, unsere Gesellschaft in so guten Händen zu wissen und freuen uns schon auf die nächste Jahresversammlung unter Deiner Leitung.

Im weiteren haben wir noch die beiden Rechnungsrevisoren zu wählen. Der Vorstand schlägt Ihnen Wiederwahl der bisherigen Revisoren Dr. *M. Refardt* und *Th. Stäheli* vor. Dieser Vorschlag wird einstimmig genehmigt.

Bevor ich zum weiteren Traktandum übergehe, möchte ich den beiden ausscheidenden Vorstandsmitgliedern unsern Dank für ihre aktive Teilnahme an der Führung unserer Gesellschaft aussprechen.

Dr. *Leo Gisiger,* unser langjähriger, zuverlässiger Kassier war eine Stütze unseres Vorstandes. In kluger Mäßigung hat er immer wieder dafür gesorgt, daß die Ausgabefreudigkeit der übrigen Vorstandsmitglieder in vernünftigen Grenzen gehalten wurde. Wir verdanken ihm deshalb zu einem beträchtlichen Teil unsere gesunde finanzielle Lage. Lieber Leo, so wie Du Deine Arbeit als Kassier mit Deiner lieben Frau geteilt hast, bitte ich Dich, auch dieses kleine Angebinde des Vorstandes zu teilen. Wir danken Dir für Deinen Einsatz im Interesse unserer Gesellschaft, für Deine Freundschaft und gute Kollegialität.

Mein Vorgänger im Präsidium, Dr. *Marc Potterat* wird uns im Vorstand ganz speziell in kritischen Situationen fehlen. Hat er es doch verstanden, in seiner offenen, frohen Art, unterstützt durch ein gutes Glas Wein aus den Rebbergen seiner Familie jedes noch so schwierige Problem auf einfachen Nenner zu bringen und in Minne zu lösen. Lieber Marc, auch Dir danken wir für Deine Mitarbeit im Vorstand und für die Freundschaft, die Du uns entgegengebracht hast.

Festsetzung des nächsten Tagungsortes - Choix du lieu de la prochaine assemblée

Bezüglich des nächsten Tagungsortes muß noch mit unserem Kollegen Dr. *Henry Sollberger,* Kantonschemiker in Neuenburg, der leider heute nicht unter uns sein kann, Rücksprache genommen werden.

Ihrem Applaus entnehme ich, daß Sie diesen Vorschlag gerne annehmen. Wir freuen uns auf die nächste Tagung in Neuenburg, umsomehr als vielen unter uns die letzte Tagung in dieser schönen Stadt noch in bester Erinnerung ist.

In der Zwischenzeit hat uns Dr. *Sollberger* sein Einverständnis für die Organisation unserer nächsten Jahresversammlung im Kanton Neuenburg mitgeteilt.

Verschiedenes - Divers

Gemäß dem Auftrag der letzten Jahresversammlung hat die Kommission für die Organisation kleiner Fachtagungen bestehend aus den Herren Dr. *Egli,* Prof. *Neukom,* Prof. *Simon* und dem Präsidenten am 24. Februar 1968 an der ETH eine «Einführungstagung in die direkte instrumentelle Kopplung der Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie» durchgeführt. Auf drei ausgezeichnete Hauptvorträge der Herren PD Dr. *J. Seibl* (Zürich), Dr. *R. Kaiser* (Ludwigshafen) und Prof. Dr. *W. Simon* (Zürich) folgten Demonstrationen und eine lebhafte Diskussion, angeregt durch kurze Diskussionsvorträge, die unerwartet große Zahl von 75 Teilnehmern zeugt für das Interesse an solchen Tagungen. In finanzieller Hinsicht war die Tagung selbsttragend. Ein kleiner Aktivsaldo von *Fr. 96.—* wurde der Gesellschaftskasse gutgeschrieben. Es ist beabsichtigt, auch im nächsten Jahr wieder eine solche Fachtagung durchzuführen.

Die vom 12. bis 22. März 1968 durch unsere Gesellschaft veranstaltete und von Herrn *Dr. A. Wick* in Gümligen organisierte Studienreise nach Israel war für alle Beteiligten ein Erlebnis von bleibendem Eindruck. Neun Mitglieder unserer Gesellschaft haben an dieser Reise, über welche ein anschlaulicher Bericht von Herrn *Dr. H. Hadorn,* Basel, vorliegt, teilgenommen.

Nach dem guten Erfolg der Dreiländertagung in Lindau hat der Vorstand beschlossen, sich auch dieses Jahr an einer Gemeinschaftstagung in Wien, zusammen mit der Oesterreichischen Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie im Verein Oesterreichischer Chemiker, mit der Fachgruppe «Analytische Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker und mit der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker zu beteiligen. Das Programm dieser Tagung über «Analytische Chemie und Automation» ist Ihnen kürzlich zugegangen.

Eine Einladung der Fachgruppe «Analytische Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker zur Beteiligung an einer Vierländertagung (Deutschland, Holland, Oesterreich Schweiz) über analytische Chemie am 9.—11. April 1969 in Freiburg im Breisgau wurde vom Vorstand angenommen. Zu gegebener Zeit werden Sie die Einladung hierzu erhalten.

Wie schon an der letzten Jahresversammlung mitgeteilt wurde, figurierte unsere Gesellschaft im Patronatskomitee für die ILMAC, die am nächsten Montag eröffnet wird. Auch hier ist Ihnen eine Einladung zugegangen.

Der Vorstand hat beschlossen, auf Ende dieses Jahres ein neues Mitgliederverzeichnis herauszugeben. Ich bitte alle Mitglieder, die Aenderungen wünschen, diese so bald als möglich unserem Sekretär Dr. *Miserez* mitzuteilen.

Monsieur le Professeur *Alfred Schürch* est remercié par de vifs applaudissements pour son rapport annuel mettant un terme à ses années de présidence. Il cède alors sa place au nouvel élu, M. le Dr *Ruedi Müller,* chimiste cantonal à Bâle.

Le nouveau président remercie pour l'estime qu'on vient de lui témoigner en lui confiant la conduite de notre Société, charge qu'il aurait hésité d'accepter, s'il ne connaissait l'ardeur de ses collègues du comité! Il ne manquera pas de les mettre à bonne contribution pour le bien de la Société. Il remercie M. le Prof. *Schürch* de ses éloges et lui exprime au nom de tous des sentiments de gratitude pour son long dévouement comme secrétaire puis comme président. Il le félicite pour ses initiatives, rappelant notamment la formation d'un comité spécial pour l'organisation de journées d'étude et d'information en dehors de l'assemblée annuelle. Quant aux membres restant au comité, c'est avec quelque nostalgie et bien des regrets qu'ils ne rencontreront plus à leurs séances un ancien président et ami, Monsieur *Marc Potterat,* et un ancien caissier, exemple de fidélité, Monsieur *Leo Gisiger.*

Vers midi, l'ordre du jour de cette 1ière partie de l'assemblée annuelle étant épuisé, le président donne rendez-vous aux participants pour l'après-midi.

Wissenschaftlicher Teil - Partie scientifique

La *deuxième séance* est ouverte à 14.30 heures par la conférence principale de M. le Professeur *A. Fricker,* de Karlsruhe, sur le thème «Veränderung fetthaltiger Lebensmittel bei deren Lagerung». Le conférencier, directeur de l'Institut de chimie et de technologie à la «Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung», expose les résultats de travaux sur les corrélations qui ont pu être éta-

blies dans l'évolution de divers indices des graisses et huiles comestibles au cours de leur entreposage. Rien n'est encore définitivement acquis dans ce domaine complexe, mais d'importantes constatations ont cependant pu être faites jusqu'ici.

Quatre communications brèves suivirent la conférence principale. Lors de la *3ième séance,* le samedi matin, cinq autres communications devaient clore la partie scientifique. Les exposés se trouvent publiés ci-après.

Weitere Veranstaltungen - Autres manifestations

Non moins fructueux que les conférences, les contacts personnels, les discussions et les allocutions font de l'assemblée annuelle un forum réconfortant et plein d'enseignements.

Les Autorités cantonales nous ont offert l'apéritif, le vendredi soir à l'Hôtel de ville, cadre évocateur des premières ligues et batailles qui sont à l'origine de notre pays. Au cours du traditionnel banquet qui suivit on retrouva l'atmosphère amicale de chaque année.

Après les souhaits de bienvenue adressés par notre président, Monsieur le Prof. *Schürch,* aux délégués des Autorités et aux nombreux invités, le successeur de Monsieur *Ruffy* comme chef du contrôle des denrées alimentaires au Service fédéral de l'hygiène publique, Monsieur le Dr *E. Matthey,* apporta en tant que délégué les messages du chef du département de l'Intérieur, Monsieur le conseiller fédéral *H. P. Tschudi,* et de Monsieur le docteur *A. Sauter,* directeur du Service fédéral de l'hygiène publique. Monsieur *Matthey* esquissa ensuite les problèmes qui vont se poser à lui comme chef du contrôle des denrées alimentaires. Conscient des difficultés, mais plein d'encouragements, il se vouera à sa tâche avec confiance et décision.

Deux représentants des Autorités locales, Monsieur le conseiller d'Etat *A. Keiser,* directeur du département de la santé publique du canton de Nidwald et Monsieur *G. Waser,* vice-président de la commune de Stans, prirent ensuite la parole, évoquant l'intérêt qu'ils portent à notre Société et aux problèmes d'hygiène qui nous préoccupent.

La partie récréative permit ensuite à chacun de se divertir et d'admirer le talent combien attachant d'un tout jeune couple de chanteurs, poésie vivante de l'endroit.

Après la séance du samedi matin, deux vedettes rapides nous emmenèrent à travers le lac des Quatre-Cantons, dans la bonne humeur, jusqu'à Beckenried. Une surprise nous y attendait: un buffet froid féerique, digne des plus hauts ambassadeurs.

La modestie d'*Yve Siegwart,* chimiste cantonal et de son épouse, à qui nous devons d'avoir été reçus avec autant de goût et de perfection, devrait-elle en être gênée que le secrétaire ne peut s'empêcher de leur réitérer les félicitations de tous pour cette réussite et un chaleureux merci pour leur amical accueil.

Le secrétaire: *A. Miserez*

Hauptvortrag: Prof. Dr. *A. Fricker,* Institut für Chemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe.

Veränderungen fetthaltiger Lebensmittel bei deren Lagerung

Etwa 20 % der in der Welt erzeugten Lebensmittel erleiden nach der Gewinnung so erhebliche Veränderungen, daß sie als verdorben und damit nicht mehr genußfähig bezeichnet werden müssen. Allein für die Deutsche Bundesrepublik schätzt man den Verlust auf einen Wert von etwa 1500 Millionen DM im Jahr. Die Konservierung — im weitesten Sinne des Wortes — ist daher ein Problem erster Ordnung; sie beschäftigt sowohl die Ernährungswissenschaft als auch Erzeuger und Verarbeiter von Lebensmitteln ebenso wie den Wirtschaftler und auch den Politiker in hohem Maße.

Zwei Gebiete muß die Forschung hierbei synchron bearbeiten:

1. Sie muß versuchen herauszufinden, welche chemischen und auch mikrobiologischen Veränderungen im Lebensmittel bei seiner Lagerung vor sich gehen, und
2. sie muß versuchen, aus den gewonnenen Erkenntnissen heraus Mittel und Wege zu finden, um den Verderb zu verhindern bzw. zumindest hinauszuzögern.

Lebensmittel sind als Naturprodukte im allgemeinen kompliziert zusammengesetzte Stoffe, wenn man davon absieht, daß z. B. das Lebensmittel Zucker ein chemisch einheitlicher, wohldefinierter Stoff ist; Zucker ist aber auch hinsichtlich Lagerung und Verderb relativ unproblematisch.

Hauptinhaltsstoffe der Lebensmittel sind Eiweiß, Kohlenhydrate und Fette als Mengenbestandteile, sowie Mineralstoffe, Vitamine, Fermente und Spurenelemente als Bestandteile, die einen geringen mengenmäßigen Anteil ausmachen. Jeder dieser Stoffe hat seine Bedeutung sowohl für die Ernährung als auch für den Verderb; jeder dieser Stoffe kann während einer Lagerung verändert werden. Es sind außerordentlich komplizierte und komplexe Vorgänge, die den Verderb eines Lebensmittels bewirken bzw. die während seiner Lagerung eintreten.

Vielfach wird als «Hauptsünder» beim Verderb von Lebensmitteln bzw. bei den während einer Lagerung eintretenden Qualitätsverminderungen der Fettanteil bezeichnet. Unter Fett versteht man in diesem Sinne die Gruppe von chemischen Substanzen, die man unter dem Begriff «Lipide» zusammenfaßt. Es handelt sich um sehr verschiedenartige Stoffe, die im Grunde nur eine Eigenschaft gemeinsam haben, nämlich sich in bestimmten organischen Lösungsmitteln, die man als Lipidlösungsmittel bezeichnet, zu lösen. Bei den Angelsachsen — und damit auch bei uns — hat sich in den letzten Jahren eine Einteilung der Lipide in 3 Klassen durchgesetzt, die — gekürzt — folgendermaßen beschrieben werden kann:

Klasse 1: einfache Lipide, worunter man die sogenannten Neutralfette, also die Fettsäureester des Glycerins, und die Wachse, die Sterinester sowie Vitamin A- und Vitamin D-Ester versteht.

Klasse 2: zusammengesetzte Lipide; darunter werden Phospholipide, Cerebroside (Saccharolipide), Lipoproteide und Sulfolipide verstanden.

Klasse 3: Lipidderivate; das sind Stoffe, die beim Abbau von Lipiden auftreten, wie z. B. Fettsäuren, Alkohole, Sterine, Kohlenwasserstoffe und die freien fettlöslichen Vitamine.

Alle diese Stoffe unterliegen nun bei der Lagerung von Lebensmitteln gewissen Veränderungen. Wir können dabei in der Hauptsache zwischen zwei Arten von Reaktionen unterscheiden:

1. Hydrolyse,
2. Oxydation.

Die am leichtesten angreifbaren Stellen in Lipiden der Gruppen 1 und 2 dürften die Esterbindungen sein, die durch Hydrolyse gespaltet werden können. Wir müssen dabei zwischen der chemischen Hydrolyse, die ja bekanntlich sehr leicht in Gegenwart von Wasser insbesondere im alkalischen Milieu eintritt, und der enzymatischen Spaltung der Fette durch Lipasen oder andere lipolytisch wirkenden Fermente unterscheiden. Lipasen sind aber Fermente, die in Lebensmitteln praktisch ubiquitär vorkommen, und zwar sowohl in tierischen wie auch in pflanzlichen Produkten. Dazu kommen Lipasen als Exo- und Endoenzyme von Mikroorganismen, insbesondere von Schimmelpilzen.

Was die oxydativen Veränderungen anbetrifft, so sind auch hier zwei Arten zu unterscheiden, einmal die Autoxydation durch Luftsauerstoff, meist durch Kupfer- und Eisenionen katalysiert, und zum anderen die durch Lipoxygenasen enzymatisch bewirkten Oxydationsvorgänge.

Aus dieser sehr knappen Besprechung der grundsätzlichen Fragen der Veränderungen von Lipidstoffen bei der Lagerung von Lebensmitteln geht jedoch wohl eindeutig hervor, wie umfangreich und kompliziert dieses ganze Gebiet ist. Ich möchte mich daher auf einige spezielle Fragen beschränken und diese anhand von neueren Arbeiten mit konkreten Beispielen belegen.

Ein solches Beispiel, das aus Untersuchungen unserer Anstalt herausgegriffen wurde, möchte ich an den Anfang stellen (1). Wir führen seit 1963 einen Langzeit-Lagerversuch mit Oelsardinen- und Thunfisch-Konserven durch, bei dem unter anderem auch versucht wird, Veränderungen, insbesondere oxydativer Natur, im Lipidanteil dieser Produkte zu erfassen.

Als Kriterium für die oxydativen Veränderungen von Lipiden wird sehr häufig die sogenannte Peroxidzahl bzw. die Thiobarbitursäurezahl verwendet. Beide Zahlen geben — mit gewissen Interpretationsschwierigkeiten — ein Maß für die jeweils vorhandene Menge an Peroxidgruppierungen bzw. die eingetretenen oxydativen Veränderungen im entsprechenden Produkt. Wir haben nun diese Zahlen bei den beiden Fischkonserven in bestimmten Abständen nach der Einlagerung ermittelt, und zwar sowohl im Aufgußöl als auch in dem aus dem Fischfleisch extrahierten Fett. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind aus den beiden ersten Bildern zu entnehmen.

Bild 1

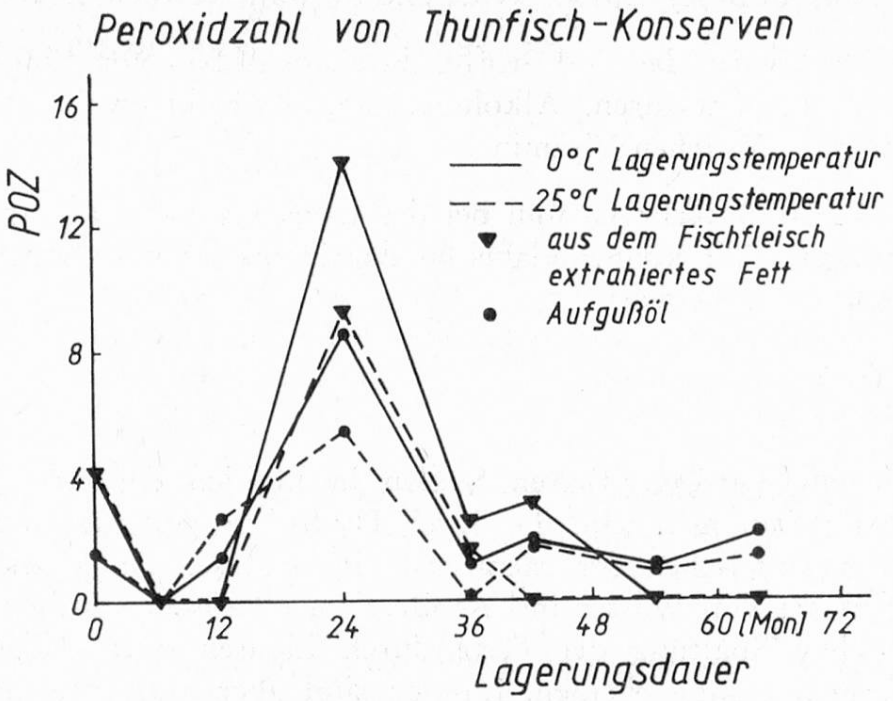


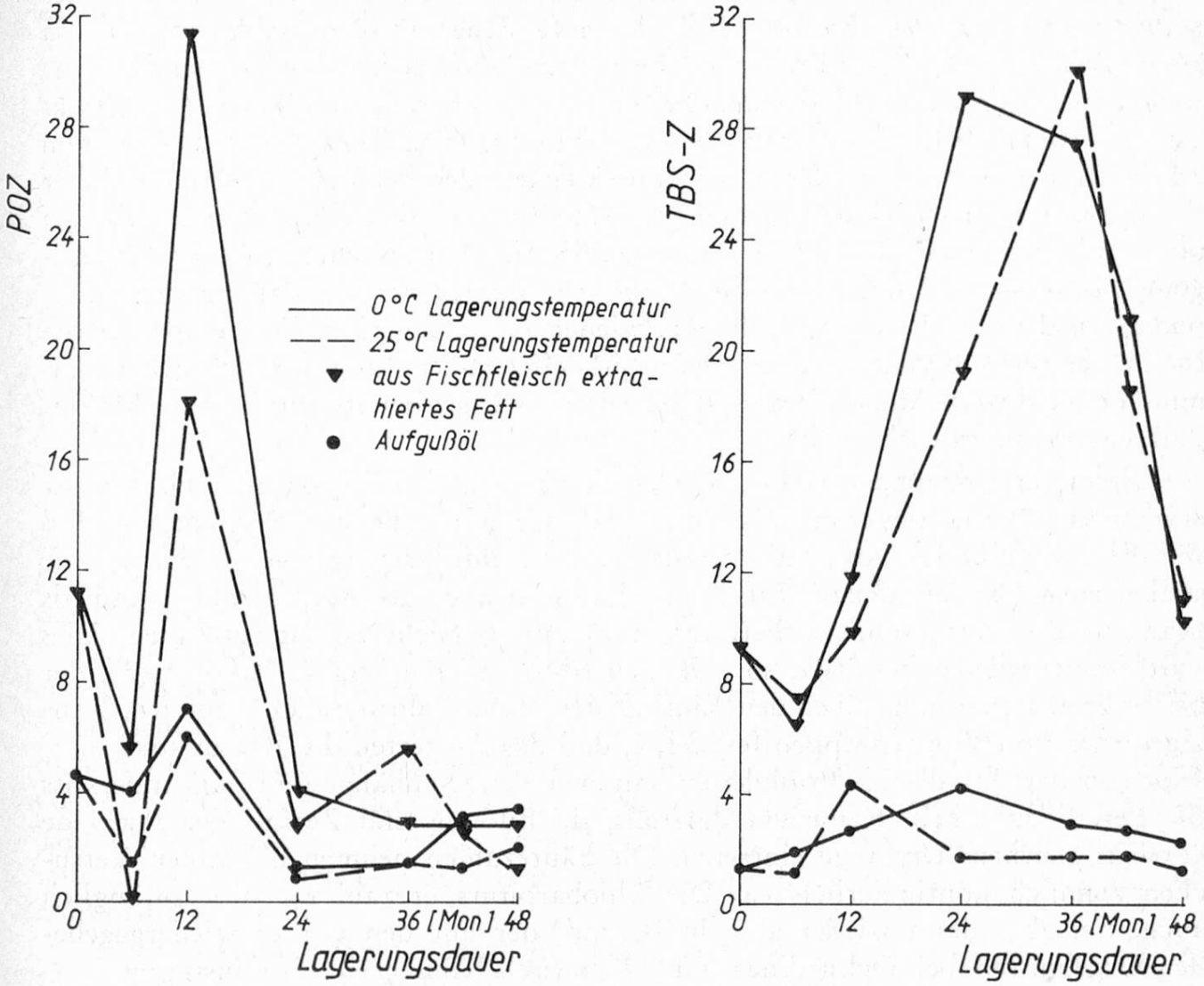
Bild 1 gibt die im Aufgußöl und in den aus dem Thunfischfleisch nach äußerlichem Abtupfen (mit Filtrierpapier) extrahierten Lipiden ermittelten Peroxidzahlen, die bei der Lagerung bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, wieder. Es fällt auf, daß die Peroxidzahl in allen Fällen in der ersten Zeit der Lagerung absinkt, um dann ziemlich stark anzusteigen. Nach einer Lagerungszeit von 24 Monaten wird sowohl im Aufgußöl als auch im «Fischfett» ein Maximum erreicht; nach 36 Monaten wurden jedoch nur noch sehr niedrige Werte ermittelt, die sich im Verlauf der nächsten zwei Jahre praktisch nicht mehr veränderten.

Bild 2 gibt die bei Oelsardinen im Verlauf einer vierjährigen Lagerung bei 0 bzw. + 25 ° ermittelten Peroxid- und Thiobarbitursäurezahlen wieder. Auch hier können wir wieder insbesondere bei den aus dem Fischfleisch extrahierten Lipiden den Abfall im Verlaufe der ersten 6 Monate beobachten. Die Peroxidzahl zeigt ebenfalls — wie schon bei den Thunfischen beobachtet — ein ausgeprägtes Maximum, um anschließend wieder zu gleichbleibenden Werten abzufallen. Dieses Maximum trat hier allerdings bereits nach 12 Monaten Lagerungszeit auf, während es bei den Thunfischen erst nach 24 Monaten beobachtet worden war. Die Thiobarbitursäurezahl zeigt in etwa einen analogen Verlauf; das Maximum ist aber verschoben und wurde erst nach 24 bzw. 36 Monaten Lagerungszeit festgestellt. Im Aufgußöl sind praktisch keine Veränderungen der Thiobarbitursäurezahl zu beobachten.

Diese Befunde scheinen in mehrfacher Hinsicht interessant zu sein. Einerseits wird wieder einmal ganz klar bestätigt, daß man die absolute Höhe der genannten Kennzahlen keineswegs als ein direktes Maß der Fettveränderungen ansehen kann, denn es ist sicher, daß der Umfang der Fettveränderungen mit zunehmender Lagerungsdauer zunimmt. Die beiden Kennzahlen werden aber niedriger.

Bild 2

Peroxid- u. Thiobarbitursäure-Zahl von Ölsardinen



Das bedeutet, daß bei den oxydativen Veränderungen während der Lagerungszeit gegenläufige Reaktionen auftreten: einerseits die Bildung von Peroxiden — denn Peroxide sind nun einmal die ersten Produkte bei der Lipidoxydation —, daß aber gleichzeitig eine Zersetzung bzw. Weiterreaktion dieser Peroxide stattfinden muß, deren Folgeprodukte mitverantwortlich für den Verderb bzw. die Qualitätsminderung sind. Das Ausmaß dieser beiden gleichzeitig ablaufenden Reaktionen scheint von Produkt zu Produkt verschieden zu sein, denn bei den Thunfischen hatten wir das Maximum nach 24 Monaten beobachtet, während bei den Oelsardinen schon nach 12 Monaten ein solches Maximum auftrat. Das Maximum bedeutet ja, daß hier die Peroxidbildungsreaktion gegenüber der Zersetzungsreaktion überwiegt. Nach einer bestimmten Zeit scheint die Zersetzungsreaktion zu überwiegen bzw. die Peroxidbildung nachzulassen, was aus den relativ konstant bleibenden Peroxidzahlen hervorgeht. Hierbei dürfte auch die Tat-

sache eine Rolle spielen, daß der Luftraum in den Dosen relativ klein ist. Nach einer gewissen Reaktionszeit steht demnach einfach kein Sauerstoff mehr zur Verfügung. Berechnungen ergaben allerdings, daß nicht nur der Sauerstoff des «Kopfraumes» für die absolute Höhe der gefundenen POZ ausschlaggebend sein kann. Zur Klärung dieser Fragen wären weitere Untersuchungen notwendig; eine Diskussion über einige diesbezügliche Fragen findet sich bei *Winter* (2). Etwas überraschend ist allerdings, daß bei den Thiobarbitursäurezahlen das Maximum erheblich später auftritt. Wenn wir die Mengen des bei der Ermittlung dieser Kennzahl erfaßten Malondialdehyds als Maß für die oxydativen Veränderungen im Lipid annehmen — und es haben zahlreiche Untersuchungen die Berechtigung für diese Annahme erwiesen — so geht daraus hervor, daß zu dem Zeitpunkt, zu dem die Peroxidzahl bereits wieder auf sehr geringe Werte abgesunken ist, immer noch oxydative Vorgänge in erheblichem Umfang vor sich gehen; zumindest wird noch Malondialdehyd gebildet bzw. der bereits entstandene Malondialdehyd reagiert nicht weiter.

Diese Untersuchungen weisen wieder einmal sehr deutlich darauf hin, daß die erwähnten Oxydationskennzahlen der Fette nur mit äußerster Vorsicht als Maß für die stattgefundene oxydative Fettzersetzung interpretiert werden dürfen. Sie stellen ein zwar nützliches Hilfsmittel dar, sind aber als Absolutzahlen und als Maß für die stattgefundene Fettoxydation mit Vorsicht zu interpretieren. Dies wird immer wieder bestätigt, so z. B. neuerdings wieder von *J. Pokorny* (3), der bei einer Untersuchung über den Einfluß der Aufbewahrungsdauer auf das Ranzigwerden von Trockensuppen feststellte, daß das Auftreten der Ranzigkeit einerseits von der Art des im Produkt enthaltenen Fettes abhängt und daß anderseits die Peroxidzahl kein Kriterium darstellt, da Bildung und Zerfall der Peroxide etwa in gleichem Umfange eintreten. Die Säurezahlen nehmen bei seinen Versuchen ziemlich kontinuierlich zu. Die Thiobarbitursäurezahl tat dies anfänglich auch, fiel aber dann wieder ab; ein Befund, der mit den vorher wiedergegebenen Ergebnissen bei Oelsardinen und Thunfisch-Konserven übereinstimmt.

Inwieweit solche Fettveränderungen, wie sie eben beschrieben wurden, für die Geschmacksveränderung der gelagerten Produkte entscheidend sind, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Hierzu müssen eingehendere Studien über die Art der entstehenden Abbauprodukte getrieben werden. Auch muß nicht immer das Fett allein der «Sündenbock» sein. Als Beispiel soll eine Arbeit von *Wirth* (4) dienen, die sich mit der Lagerfähigkeit von Fleischdauerwaren befaßt und worin erläutert wird, daß bei Fleisch*konserven* der Fettanteil im Hinblick auf das Verderben relativ uninteressant sei. Bei *Dauerwurst* dagegen sollen die Veränderungen im Geschmack vor allem aus dem Verderben des Fettes, weniger aus dem Proteinabbau resultieren. Autoxydative Vorgänge werden dafür verantwortlich gemacht, weswegen man Licht, Luft, Wasser und Wärme ausschalten sollte.

Bei Rind-, Lamm-, Schweine- und Truthahnfleisch hatten *Privett* und Mitarbeiter (5) schon im Jahre 1955 gefunden, daß bei Lagerung bei 0,6 ° C die zur Ungenießbarkeit führenden Veränderungen auf Eiweißzersetzung beruhen. Untersuchungen von *Marion* und *Forsythe* (6) konnten dies allerdings nicht vollständig

bestätigen, denn es wurde gefunden, daß in Lipiden des Truthahnfleisches bei einer Aufbewahrung der geschlachteten Tiere bei + 4 ° C eine ziemlich schnelle Zunahme der TBS-Zahl in den Lipiden aus den *weißen* Muskeln eintritt. Aus den *roten* Muskeln isolierte Lipide zeigten keinen Anstieg der TBS-Zahl. Als Grund für diesen Befund konnte festgestellt werden, daß ein hoher Phospholipidgehalt in den untersuchten Lipiden auch einem hohen Autoxydationsgrad entsprach.

Wichtiger noch als die Autoxydation erscheinen die durch fettspaltende Enzyme hervorgerufenen Veränderungen in Lebensmitteln zu sein. Solche Enzyme sind, wie eingangs erwähnt, fast ubiquitär vorhanden; in einer zusammenfassenden Arbeit hat *George* (7) über die Lipasen in Fleisch berichtet und festgestellt, daß die Lipaseaktivität besonders hoch in fettreichen roten Muskelfasern, gering jedoch in glykogenreichen weißen Fasern sei (was in einem gewissen Widerspruch zu den oben zitierten Ergebnissen von *Marion* und *Forsythe* [6] steht); eine in den Mitochondrien befindliche Lipase scheint nur Glyceride langkettiger Fettsäure zu spalten, während eine in den Mikrosomen vorhandene Lipase bevorzugt Ester von kurzkettigen Fettsäuren spaltet. Am Rande sei vermerkt, daß dieser Befund auch eine gewisse physiologische Bedeutung hat, da demnach die gleichen Enzyme, die zum Verderb von Lebensmitteln beitragen, für die Hydrolyse des Fettes im lebenden Körper, welche ja die erste Stufe des Fettabbaues bei der Energiegewinnung im Muskel darstellt, nötig sind.

Bis jetzt wurden Produkte behandelt, bei denen auch der Laie durchaus damit einverstanden ist, daß man bei ihrer Lagerung der Fettzersetzung Bedeutung zumißt. Selbstverständlich könnte man noch vieles dazu sagen, denn die Zahl der durchgeführten Untersuchungen ist riesengroß. Ich möchte mich nun aber einem Gebiet zuwenden, bei dem man nicht von vorneherein mit einer Bedeutung der Lipide für die Haltbarkeit der Produkte rechnet, und zwar, von der Produktseite aus gesehen, den Gemüsen und, von der Verfahrensseite aus gesehen, tiefgefrorenen Produkten.

Es ist bekannt, daß Gemüse im allgemeinen einen sehr geringen Anteil an Lipiden aufweisen. Als Anhaltspunkte hierfür sollen einige aus einer Arbeit von *Lee* (8) sowie aus eigenen Versuchen stammende Angaben dienen.

Bild 3
Lipidgehalt von Gemüsen

Gemüseart	Lipidgehalt (%)
Spargeln	0,15—0,30
Kartoffeln	0,10—0,20
Lima-Bohnen	0,33—0,49
Erbsen	0,34—0,48
Brechbohnen	0,09—0,14
Spinat	0,27—0,58

nach F. A. Lee, Food Res, 19, 515 (1954)

Man sieht, daß die Gehalte an rohen Lipiden in den genannten wichtigen Gemüsearten sehr gering sind. Trotzdem wird für die Haltbarkeit von Gemüsen

bei der Lagerung bzw. für Geschmacksveränderungen — und zwar zu Recht, wie aus den später noch zu bringenden Beispielen zu ersehen ist — der Fettanteil zumindest mitverantwortlich gemacht. Der Grund hiefür liegt darin, daß diese Lipide ziemlich kompliziert zusammengesetzt sind und insbesondere fast immer einen hohen Anteil an hochungesättigten Fettsäuren enthalten.

Wenn wir uns als Beispiel das in Kartoffeln enthaltene Fett etwas näher ansehen, so können wir feststellen, daß darin über 30 verschiedene Fettsäuren enthalten sind. Wir haben diese Verhältnisse in letzter Zeit etwas näher untersucht und dabei gaschromatographisch diese Zahlen von Fettsäuren ermittelt. Ein erheblicher Teil hiervon konnte weitgehend identifiziert werden; das nächste Bild gibt eine Tabelle wieder, in welcher die bisher von uns in Kartoffellipiden gefundenen Fettsäuren, 31 an der Zahl, aufgezeichnet sind.

Bild 4

Fettsäurezusammensetzung d. Gesamtlipide v. Kartoffeln

(Angabe in Prozent)

Fettsäure	Sorte		Fettsäure	Sorte		Fettsäure	Sorte	
	Fina	Saskia		Fina	Saskia		Fina	Saskia
$C_{12:0}$	0,1	0,03	$C_{17:2/16:4}$	Sp.	Sp.	$C_{22:0}$	0,6	0,6
$C_{13:0}$	Sp.	Sp.	$C_{18:0}$	5,5	4,9	$C_{23:0}$	0,5	0,4
$C_{14:0}$	0,5	0,3	$C_{18:1}$	1,6	1,2	$C_{24:0}$	0,9	0,9
$C_{15:0}$	0,3	0,4	$C_{18:2}$	39,5	44,5	$C_{25:0}$	0,2	0,3
$C_{15:1/14:3}$	Sp.	Sp.	$C_{18:3}$	18,4	18,6	$C_{26:0}$	0,7	0,8
$C_{15:2}$	Sp.	Sp.	$C_{19:0}$	0,08	0,06	$C_{27:0}$	0,06	0,06
$C_{16:0}$	25,1	20,7	$C_{19:2}$	1,0	1,0	$C_{28:0}$	1,6	2,1
$C_{16:1}$	0,3	0,2	$C_{20:0}$	1,4	1,3	$C_{29:0}$	0,4	0,2
$C_{16:2}$	Sp.	Sp.	$C_{21:0}$	0,1	0,07	$C_{30:0}$	1,7	2,1
$C_{17:0}$	0,4	0,3	$C_{21:1/20:3}$	Sp.	Sp.			
$C_{17:1/16:3}$	Sp.	Sp.	$C_{21:3}$	Sp.	Sp.			

Ein großer Teil der hier aufgeführten FS ist allerdings nur in geringer Menge vorhanden. Etwa 60 % der gesamten Fettsäuren bestehen aus Linol- und Linolensäure, also hochungesättigten Säuren. Noch höhere Werte für diese beiden Säuren in Kartoffeln hatten *Buttery* und Mitarbeiter (10) in amerikanischen Kartoffelsorten gefunden, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß nur 12 Fettsäuren identifiziert worden sind.

Diese Autoren führten Untersuchungen über die Autoxydation in trockenem Kartoffelgranulat durch, und zwar bei Lagerung an der Luft, unter Sauerstoff und unter Stickstoff bei Zimmertemperatur bzw. + 0,6 ° C. Sie konnten dabei feststellen, daß innerhalb von 140 Tagen bei Lagerung bei Zimmertemperatur und an der Luft der Linolsäuregehalt von 53 auf 43 % und der Gehalt an Linolensäure von 20 auf 12 % zurückging. Lagerung bei derselben Temperatur unter Sauerstoff führte sogar zu einem Rückgang des Linolsäuregehaltes auf 31 % und des Linolensäuregehaltes auf 11 %. Im selben Maße sank jeweils das Verhältnis von ungesättigten zu gesättigten Fettsäuren. Dieses Verhältnis wurde in Zusammenhang mit dem Auftreten von «off flavour» gebracht; das Ergebnis zeigt das aus der genannten Arbeit (10) entnommene Bild 5.

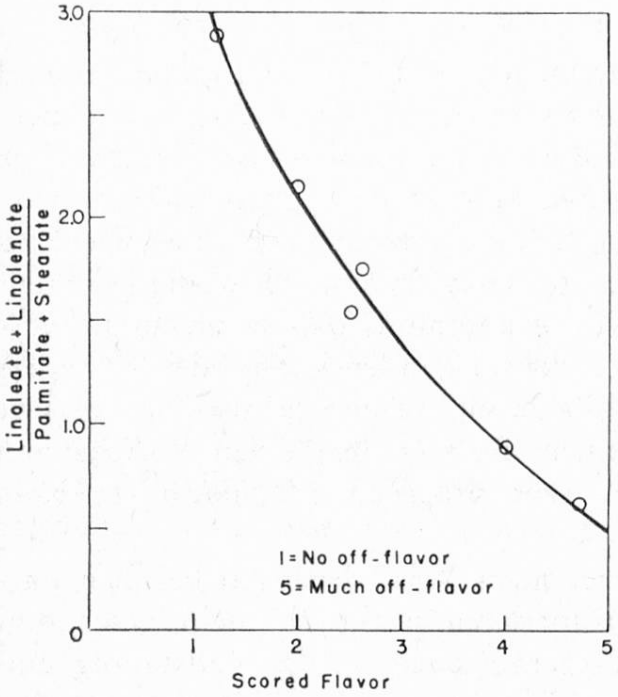
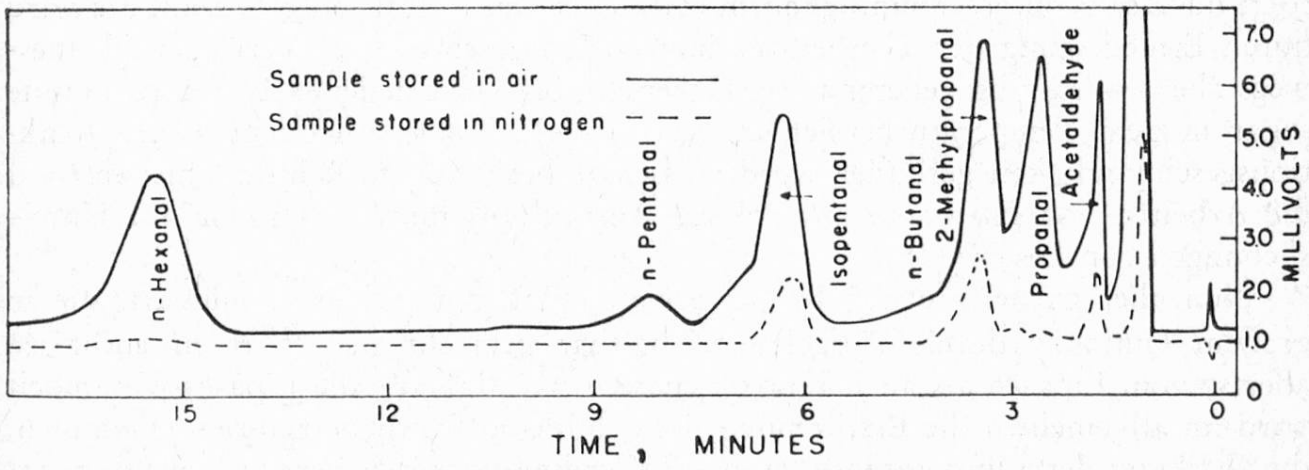


Bild 5

Man sieht heraus, daß durchaus Zusammenhänge zwischen diesen beiden Kriterien bestehen.

Verantwortlich für diesen «off flavour» sind zumindest zum Teil Fettabbauprodukte, die von den genannten Autoren durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und gaschromatographisch untersucht wurden. Bild 6 gibt zwei Gaschromatogramme solcher Wasserdampfdestillate wieder.

Bild 6



Danach sind verschiedene Aldehyde bei der Fettzersetzung entstanden, und zwar abhängig von der Art der Lageratmosphäre, wie die untere Kurve zeigt.

Aehnliche Befunde haben vor kurzem *J. H. Schwartz* und Mitarbeiter (11) bei ihren Untersuchungen über Veränderungen im Gehalt an Polyensäuren in Kartoffelknollen während des Wachstums, der Reifung und der Lagerung erhoben.

Ueber Lipidveränderungen bei der Lagerung von Proteinkonzentraten aus Blättern von Weizen, Kohl, Mais, Bohnen und Rotklee, die für längere Zeit in gefriergetrocknetem Zustand bei Zimmertemperatur an der Luft liegen gelassen wurden, ist vor kurzem von *Shah* (12) berichtet worden. Er konnte mit zunehmender Zeit auch eine erhöhte Zunahme der Sauerstoffaufnahme durch diese Produkte im Warburg-Apparat messen; zur Sicherung, daß diese Oxydation nicht enzymatischer Natur ist, erhitzte er die Proben vorher in Gegenwart von sauerstoffreiem Stickstoff für die Dauer von 20 bis 30 Minuten. Es konnte gezeigt werden, daß die Phospholipide schneller als die Neutralfette oxidiert werden, ein Befund, der schon mehrfach auch von anderen Autoren erhoben worden war.

Als weiteres Gemüse, bei dem die Zusammenhänge zwischen Lipidanteil und Verderb schon sehr häufig untersucht worden sind, wären die Erbsen zu nennen. Man hat schon relativ früh festgestellt, daß es nicht möglich ist, Erbsen ohne Vorbehandlung für längere Zeit in tiefgefrorenem Zustand aufzubewahren. Verantwortlich hierfür werden in der Erbse enthaltene Lipasen und Lipoxygenasen gemacht, die in ihrer Tätigkeit durch das Tiefgefrieren erstaunlich wenig gehemmt werden. Es ist ja nicht so, wie der Laie häufig annimmt, daß in einem Lebensmittel in gefrorenem Zustand kein Verderb mehr stattfinden kann, oder — anders ausgedrückt — daß während der Tiefkühllagerung keine chemischen Prozesse mehr im Lebensmittel vor sich gehen. In einem Referat über einen Vortrag von *Kühnau* (13) wird diese Tatsache mit dem sehr prägnanten Schlagwort «Kein Schlaf in der Truhe» gekennzeichnet.

Diese auch im gefrorenen Produkt eintretenden Veränderungen beruhen darauf, daß die meisten Enzyme durch das Einfrieren praktisch nicht geschädigt werden. Ihre Aktivität wird nach dem Wiederauftauen wieder vollständig einsetzen können. Anderseits üben sie aber ihre Tätigkeit auch in Temperaturbereichen noch heraus, die weit unterhalb des Gefrierpunktes liegen. Selbstverständlich folgt die Reaktionsgeschwindigkeit in etwa dem van t'Hoff'schen Gesetz: Sie wird durch Erniedrigung der Temperatur im Ganzen gesehen zwar verringert, keineswegs aber vollständig gehemmt. Im Gegenteil, bei verschiedenen Enzymen konnte sogar in dem Temperaturbereich um etwa —4 ° C eine erheblich höhere Reaktionsgeschwindigkeit gefunden werden als z. B. bei +10 ° C. Ich darf hier nur auf die Arbeiten von *Partmann* aus unserer Anstalt (14) hinweisen sowie auf Untersuchungen von *Lovern* (15).

Nun aber zurück zu den bereits erwähnten Erbsen, einer Gemüseart, die in großem Umfange durch Tiefgefrieren haltbar gemacht wird. Erbsen enthalten aber sowohl Lipasen als auch Lipoxygenasen. Als Maß für die Lipasewirksamkeit wird im allgemeinen die Bestimmung der gebildeten freien Fettsäuren genommen; die Wirkung der Lipoxygenase kann — allerdings mit den bereits erwähnten erheblichen Einschränkungen — durch die Bestimmung der Peroxydzahl oder der TBS-Zahl verfolgt werden.

Lee und *Wagenknecht* (16) haben, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht, bei Untersuchungen eines Lipidextraktes aus rohen Erbsen und Bohnen, die verschieden lang bei —18 ° C gelagert worden waren, diese Verhältnisse untersucht.

Bild 7
SZ und POZ in rohen Lipidextrakten aus unblanchierten Gemüsen
Lagertemperatur —18 ° C

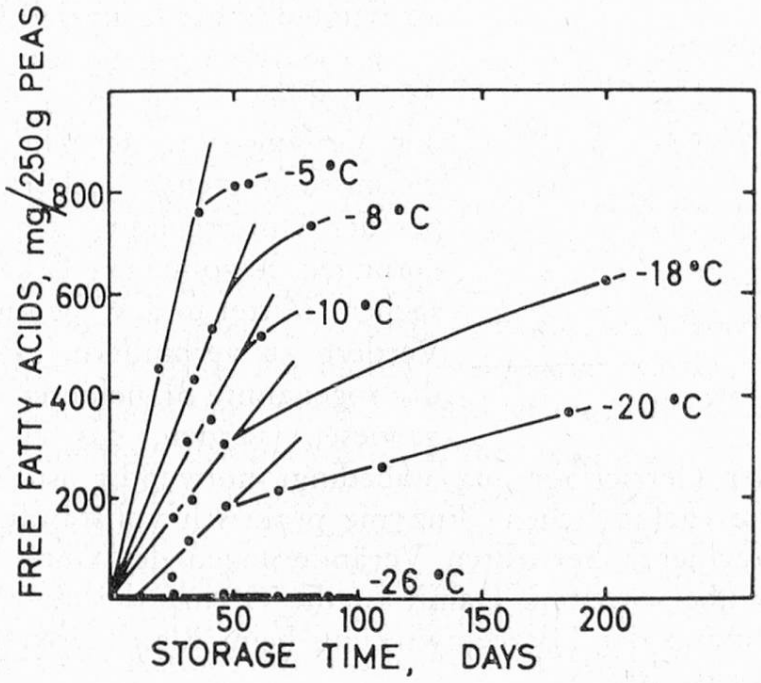
Brechbohnen Lagerzeit (Tage)	SZ	POZ	Erbsen Lagerzeit (Tage)	SZ	POZ
0	11	0	16	16	0
27	32	—	51	49	0
55	29	7	100	63	3
144	42	18	337	82	5
284	55	21	675	95	78
731	76	16	742	99	60

nach *F. A. Lee* und *A. C. Wagenknecht,* Food Res. 20, 289 (1955)

Es ist deutlich zu erkennen, daß sowohl die Säurezahlen als auch die Peroxidzahlen im Verlauf der Lagerungszeit anstiegen. Daß auch hier ein Gleichgewicht zwischen Peroxidbildung und Peroxidzersetzung vorhanden war, geht aus dem Abfall der Peroxidzahlen nach etwa 2 Jahren hervor.

Selbstverständlich hat auch die Lagerungstemperatur einen Einfluß auf die enzymatische Hydrolyse bzw. die Freisetzung von Fettsäuren bei tiefgefrorenen Erbsen. Hierüber haben *Bengtson* und *Bosund* (17) gearbeitet. Das diesbezügliche Ergebnis ist im nächsten Bild wiedergegeben.

Bild 8



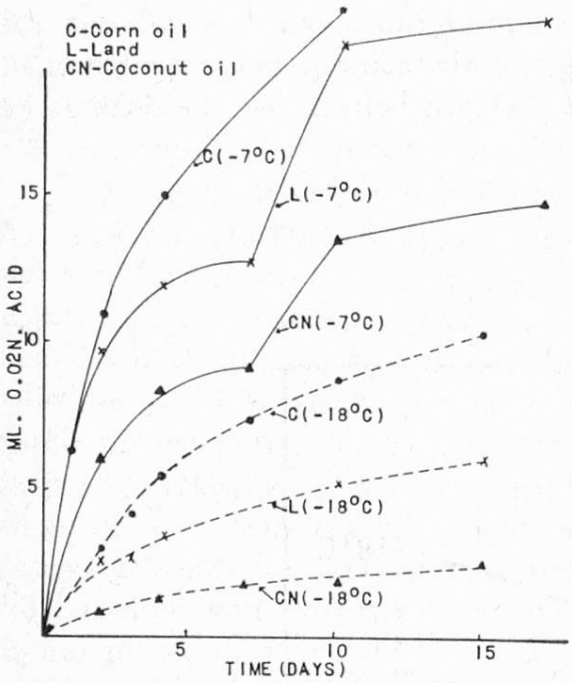
Man sieht deutlich, daß mit zunehmender Erniedrigung der Lagerungstemperatur die Fettsäurebildung verlangsamt wurde. Bei — 26 ° C konnte innerhalb von 100 Tagen keine Zunahme an freien Fettsäuren mehr gefunden werden.

Interessant erscheint an diesen Ergebnissen, daß offensichtlich, abhängig von der Lagerungstemperatur, nach einer bestimmten Zeit die Bildungsrate an Fettsäuren stark zurückgeht. Dies kann wohl nur so gedeutet werden, daß die Abspaltung von Fettsäuren mit zunehmender Lagerungszeit aus bis heute noch nicht genauer bekannten Gründen gehemmt wird. Vielleicht sind hiefür pH-Wert-Aenderungen in den Erbsen verantwortlich.

Bengtson und *Bosund* (17) haben auch untersucht, welche Fettbruchstücke evtl. für das Entstehen von «off flavour» verantwortlich sein könnten, und zwar haben sie gaschromatographisch das Wasserdampfdestillat untersucht. Sie konnten dabei feststellen, daß insbesondere Aldehyde, und zwar u. a. Hexanal, welches eine charakteristische, bei der Oxydation von Lipidmaterial entstehende Verbindung ist, sowie Acetaldehyd neben einigen anderen Stoffen entstanden sind. Aehnliche Befunde hatten ja auch *Buttery* und Mitarbeiter (10) bei den Kartoffeltrockenprodukten erhoben.

Lipasen können aber auch stark «substratempfindlich» sein, wie ich an einem Beispiel zeigen möchte (*Alford* und *Pierce* [18]).

Bild 9



Hier wurde die Aktivität einer Lipase aus einem Penicilliumstamm an Emulsionen verschiedener Fette bei —7 und —18 ° C überprüft. Man sieht, daß Maisöl am schnellsten, Cocosfett am langsamsten angegriffen wurde. Diese beiden Fette unterscheiden sich auch sehr stark in der FS-Zusammensetzung: Maisöl enthält sehr viel $C_{18:2}$, Cocosfett besteht dagegen fast nur aus Glyzeriden mit gesättigten Säuren, speziell $C_{12:0}$.

Es wurde eingangs erwähnt, daß es zu den Aufgaben, die im Zusammenhang mit der Verlängerung der Haltbarkeit von Lebensmitteln stehen, gehört, mit Hilfe der bei der Untersuchung der Lagerungsveränderungen gewonnenen Erkenntnisse zu versuchen, Mittel und Wege zu finden, um den Verderb zu verhindern. Hier muß also auf das sogenannte Blanchieren des Gemüses hingewiesen werden, das zur Sicherung der Haltbarkeit bei der Gefrierlagerung unbedingt notwendig ist. Das Blanchieren soll ja einerseits die «gefährlichen» Enzyme praktisch vollständig zerstören, aber die durch das Blanchieren bewirkten Veränderungen des Gutes sollen einen gewissen Grad nicht überschreiten. Damit ist die Grenze definiert, die einer unbeschränkten Ausdehnung der Hitzeeinwirkung beim Blanchieren hinsichtlich Zeit und Temperatur gesetzt ist.

Anderseits ist aber bekannt, daß die Hitzeempfindlichkeit der Enzyme außerordentlich unterschiedlich sein kann. So ist z. B. die in Brechbohnen enthaltene Lipoxygenase ziemlich hitzelabil, die in Erbsen enthaltene ziemlich hitzestabil. Selbst innerhalb von bestimmten Gemüsearten kann eine erhebliche Sortenabhängigkeit in der Hitzestabilität der Lipoxygenasen gefunden werden, wie Untersuchungen von *Wagenknecht* (19) über die Lipoxydaseaktivität in gefrorenem «Mais am Kolben» zeigen. Das aus dieser Arbeit entnommene Bild 10 demonstriert diesen Befund.

Bild 10

Auswirkung der Blanchierzeit auf die Lipoxydase-Aktivität in gefrorenem «Mais am Kolben»

Maissorte	Blanchierzeit min	Probenzahl	Lipoxydase-Aktivität *
Victory Golden	4	12	125 (33—202)
	6	5	65 (8—164)
	8	5	6 (0—25)
	10	9	1 (0—3)
	12,5	2	0 (0)
Golden Cross	4	9	75 (36—136)
	6	2	0 (0)
	7	5	0 (0)
	10	2	0 (0)

* μl O_2-Aufnahme. Mittelwerte (Extremwerte in Klammern) nach *A. C. Wagenknecht,* Food Res. 24, 539 (1959)

Es wurde die Abhängigkeit der restierenden Lipoxygenase-Aktivität von der Blanchierungsdauer im strömenden Dampf untersucht, und zwar nach 6monatiger Lagerzeit der blanchierten Produkte bei —18 ° C. Bei der Maissorte «Victory Golden» war nach einer Blanchierzeit von 6 min im strömenden Dampf noch eine durchaus meßbare Aktivität zu beobachten, während bei der Sorte «Golden Cross» dieselbe Blanchierzeit ausreichte, um eine vollständige Inaktivierung zu bewirken.

Mit diesen subjektiv ausgewählten Beispielen über Veränderungen des Fettanteils in Lebensmitteln während deren Lagerung ist selbstverständlich das angesprochene Thema in keiner Weise erschöpfend behandelt. Ich habe hier versucht, an einigen Beispielen herauszuarbeiten, wie kompliziert und wie komplex die Verhältnisse liegen bei einem solch kompliziert und komplex zusammengesetzten Produkt, wie es das Lebensmittel darstellt. Für diese Komplexität zum Abschluß noch ein kurzes Beispiel: Es wurde erwähnt, daß bei der Lagerung von Lebensmitteln durch Lipolyse Fettsäuren freigesetzt werden. Diese Fettsäuren haben aber noch eine Bedeutung für die Veränderungen im Gut, an die man von vornherein nicht unbedingt denken würde. Untersuchungen von *Ackman* (20) zeigten z. B., daß mit größter Wahrscheinlichkeit Zusammenhänge zwischen der Freisetzung von Fettsäuren in tiefgefrorenem Fisch mit der in diesem auftretenden Proteindenaturierung bestehen. Die freigesetzten Fettsäuren fördern die Proteindenaturierung und sind eng mit ihr verbunden. *Ackmann* konnte dies auch in Modellversuchen mit Actomyosin aus Kabeljau bestätigen.

Nicht immer muß aber diese Förderung der Proteindenaturierung im praktischen Fall eintreten, denn *Anderson* und *Steinberg* (21) fanden bei Makrelen und beim Hai, daß vorhandene Lipide die Proteindenaturierung sogar hemmen können. Dieser Befund wird von *Hanson* und *Olley* (22) so gedeutet, daß das Eiweiß durch in den Zellen enthaltene Lipide gegen freie Fettsäuren geschützt wird, und zwar deswegen, weil Neutralfette ein gutes Lösungsvermögen für freie Fettsäuren aufweisen und dadurch deren Reaktion mit den Proteinen erschwert wird. Diese Ansicht vertreten auch *Hamosh, Atia* und *Shapiro* (23).

Ich glaube, daß gerade dieses zuletzt genannte Beispiel deutlich aufzeigt, wie komplex die Verhältnisse hinsichtlich der Lagerungsveränderungen liegen. Dabei sind bewußt die ganzen mikrobiologischen Fragen nur ganz am Rande angesprochen worden und gerade diese spielen doch auch eine entscheidende Rolle.

Es sei nochmals betont, daß die gebrachten Beispiele subjektiv gewählt wurden, um ein an konkreten Tatsachen orientiertes Bild über einige Vorgänge während der Lagerung von Lebensmitteln zu geben. Die Bedeutung der Lagerungsveränderungen wurde ja eingangs schon umrissen und ich darf zum Schluß wiederholen: Etwa 20 % der erzeugten Nahrungsmittel fallen dem Verderb anheim; allein für die Bundesrepublik Deutschland wird mit einem jährlichen Verlust in der Höhe von 1500 Millionen DM gerechnet.

Literaturverzeichnis

1. *Gutschmidt J.:* Unveröffentlichte Untersuchungen.
2. *Winter E.:* Fette - Seifen - Anstrichmittel **67**, 124, (1965).
3. *Pokorny J., Zwain H.* und *Janicek G.:* Z. Leb. Mitt. Unters. u. Forsch. **135**, 132 (1967).
4. *Wirth F.:* Arch. Lebensmitt. Hygiene **15**, 147 (1964).
5. *Privett O. S., Pusch E. J.* und *Lundberg W. O.:* Food Technol. **9**, 347 (1955).
6. *Marion W. W.* und *Forsythe R. H.:* J. Food Sci. **29**, 530 (1964).
7. *George J.:* J. Animal Morphol. Physiol. **11**, 233 (1964); Ref. in Fleischwirtschaft **46**, 537 (1966).
8. *Lee F. A.:* Food Res. **19**, 515 (1954).
9. *Fricker A.:* Unveröffentliche Untersuchungen.
10. *Buttery R. G., Hendel C. E.* und *Boggs M. M.:* J. Agric Food Chem. **9**, 245 (1961).
11. *Schwartz J. W., Lade R. E.* und *Porter W. L.:* J. Food Sci. **33**, 115 (1968).
12. *Shah F. W.:* J. Sci. Food Agric. **19**, 199 (1968).
13. *N. N.:* Tiefkühlpraxis **7**, 9 (1966).
14. *Partmann W.:* Z. f. Ernährungswiss. **2**, 70 (1961).
15. *Lovern J. A.:* Rec. Advances in Food Sci., Vol. 1, S. 194, 199 (1962).
16. *Lee F. A.* und *Wagenknecht A. C.:* Food Res. **20**, 289 (1955).
17. *Bengtson B.* und *Bosund I.:* J. Food Sci. **31**, 474 (1966).
18. *Alford J. A.* und *Pierce D. A.:* J. Food Sci. **26**, 518 (1961).
19. *Wagenknecht A. C.:* Food Res. **24**, 539 (1959).
20. *Ackman R. G.:* J. Food Technol. **2**, 169 (1967).
21. *Anderson A. W.* und *Steinberg M. P.:* J. Food Sci. **29**, 327 (1964).
22. *Hanson S. W. F.* und *Olley J.:* «The Technology of Fish Utilisation», Fishery News (Books) Ed. by R. Kreuzer, London 1965, S. 111.
23. *Hamosh M., Atia R.* und *Shapiro B.:* J. Food Sci. **31**, 146 (1966).

H. Vogtmann, A. L. Prabucki, R. Biedermann und *A. Schürch,* Institut für Tierernährung, Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

Ueber Veränderungen im Fettsäuremuster des Milchfettes beim Weideaustrieb

Einleitung

Sowohl bei monogastriden Tieren als auch beim Wiederkäuer kann das mit dem Futter aufgenommene Fett einen mehr oder weniger deutlichen Einfluß auf die Zusammensetzung und damit auch auf die Eigenschaften des in den tierischen Produkten enthaltenen Fettes ausüben. Dieser Einfluß tritt umso stärker in Erscheinung, je höher der Fettgehalt des Futters ist und je mehr sich das Fettsäuremuster des Futterfettes von demjenigen des arteigenen tierischen Fettes unterscheidet. Im übrigen wirkt sich das Fettsäuremuster des Futterfettes auf dasjenige des Produktenfettes bei Tieren mit einhöhligem Magen, bei denen ein großer Teil Fettsäuren aus dem Futter unverändert in das Produktenfett übergeht, viel stärker aus als bei Wiederkäuern, bei denen die Futterfettsäuren vor ihrem Einbau in das Produktenfett weitgehende chemische Umwandlungen erfahren. Hieraus erklärt sich, daß die Kennzahlen der Fette von Wiederkäuern im allgemeinen nur geringen Schwankungen unterworfen sind. Der Nachweis einer Wirkung des Futterfettes auf das Produktenfett läßt sich bei diesen Tieren meist nur mit Hilfe verfeinerter Analysenmethoden erbringen. Unter Anwendung der Gaschromatographie konnten beispielsweise *Parry* et al. (1964) zeigen, daß die Zufuhr von mehrfach ungesättigten Fettsäuren in Form von Safflorol an Milchkühen zur Anreicherung der Monoensäuren mit 18 Kohlenstoffatomen im Michfett führt. Durch direkte Verabreichung von Safflorol an Milchkühe unter Umgehung des Verdauungstraktes konnten *Tove* et al. (1963) zeigen, daß die Biohydrierungen, welche in erster Linie die genannten Veränderungen bewirken, im Pansen stattfinden.

Da nun im Frühjahr beim Weideaustrieb oft Stoffwechselstörungen auftreten, die sich meist in einem Rückgang des Milchfettgehaltes äußern, sollten unsere Untersuchungen zeigen, welche feineren Unterschiede in der Milchfettzusammensetzung durch den Uebergang von der vorwiegend auf Heu oder Silage basierenden Winterfütterung zur Grünfütterung bewirkt werden.

Durchführung der Untersuchungen

Im Frühjahr 1968 wurden auf drei landwirtschaftlichen Betrieben* am Ende der Winterfütterung und während des Ueberganges auf die Grünfütterung täglich Milchproben gezogen. Der Fettgehalt dieser Proben wurde nach *Gerber* ermittelt und das Fettsäuremuster auf gaschromatographischem Wege bestimmt. Die Identifizierung der einzelnen Fettsäuren erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Institut für organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

* Die Mitarbeit der Kantonalen Landwirtschaftlichen Schule Strickhof, Zürich sowie der Landwirte *J. Schlumpf* und *H. Hüsler* in Steinhausen ZG sei an dieser Stelle bestens verdankt.

durch eine mit der Gaschromatographie gekoppelten massenspektrometrischen Bestimmung.

Ergebnisse

Der Fettgehalt der Milch wurde auf keinem der untersuchten Betriebe negativ beeinflußt. Dieser Befund, der im Widerspruch zum häufig beobachteten Rückgang des Milchfettgehaltes steht, dürfte auf die Zufütterung von Heu während der Uebergangsperiode zurückzuführen sein.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Fettsäuremuster des Milchfettes vor und nach Beginn der Grünfütterung sind im Anhang von zwei der drei untersuchten Betriebe wiedergegeben. Auf zwei Betrieben war die Fütterung so ähnlich, daß auf dieser Stelle auf die Präsentation der Ergebnisse des einen Betriebes verzichtet werden kann. In Tabelle 1 sind diejenigen Fettsäuren des Milchfettes aufgeführt, welche am stärksten auf den Futterwechsel reagiert haben.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß im Vergleich zur Winterfütterung nach dem Weideaustrieb der Anteil an Myristin- und Palmitinsäure im Fettsäuremuster des Milchfettes abgenommen hat. Diese Abnahme wurde durch die Zunahme an ungesättigten Fettsäuren mit 16 und 18 Kohlenstoffatomen, aber auch durch eine Erhöhung des Stearinsäureanteils kompensiert. Die deutlichste Erhöhung erfuhren jedoch nicht, wie erwartet werden konnte, die Polyensäuren, sondern die Monoensäuren, die ebenso wie die Stearinsäure nur in kleinen Anteilen im Grünfutterfett vorkommen (vgl. Tabelle 2).

Die Veränderungen im Fettsäuremuster des Milchfettes beim Weideaustrieb waren unabhängig von der Zusammensetzung des Winterfutters. Wahrscheinlich als Folge der Zufütterung von Heu, die bewirkte, daß die Kühe von Tag zu Tag

Tabelle 1: Anteil in Prozent der Fettsäuren im Milchfett, die durch den Futterwechsel am stärksten beeinflußt wurden

Betrieb A

Fettsäure	Fütterung					
	Maissilage und Heu[1]	Heu[2]	Weidegras und Heu			
			Tag nach Weideaustrieb			
			2.	4.	6.	8.
	%	%	%	%	%	%
C 14 : 0	12,0	12,2	10,9	10,9	9,9	10,3
C 16 : 0	33,2	33,0	29,6	27,1	25,0	26,1
C 16 : 1	2,1	2,3	2,6	2,5	2,9	2,6
C 18 : 0	11,1	9,4	11,4	11,4	12,0	11,6
C 18 : 1	23,4	23,1	26,2	27,5	28,8	28,3
C 18 : 2	2,1	2,2	2,7	2,8	3,0	3,1
C 18 : 3	1,5	1,6	1,8	2,3	2,6	3,2

[1] Mittel von 6 Tagen [2] Mittel von 5 Tagen

Betrieb B

Fettsäure	Fütterung			
	Heu und Rüben[1]	Weidegras und Heu		
		Tag nach Weideaustrieb		
		2.	4.	6.
	%	%	%	%
C 14 : 0	11,0	9,5	9,6	8,3
C 16 : 0	30,2	24,8	24,3	24,7
C 16 : 1	2,6	3,2	3,3	3,3
C 18 : 0	10,4	10,8	11,0	11,4
C 18 : 1	25,1	31,0	32,5	33,8
C 18 : 2	2,5	2,7	3,2	2,9
C 18 : 3	1,8	2,4	2,9	2,7

[1] Mittel von 6 Tagen

mehr Grünfutter aufnahmen und wegen einer gewissen Pufferwirkung des Pansens, in dem das Futter während einer Zeitspanne zurückgehalten wird, traten die beobachteten Veränderungen im Fettsäuremuster des Milchfettes nicht plötzlich sondern stufenweise auf.

Ein Vergleich des Fettsäuremusters des Milchfettes nach Weideaustrieb mit demjenigen von Weidegras (Tabelle 2) zeigt, daß der Einfluß des Futterfettes auf die Zusammensetzung des Milchfettes indirekter Art ist. Obwohl im Weidegras die Linolensäure beinahe zwei Drittel der Gesamtfettsäuren ausmacht und die Linolsäure mit 14,4 % folgt, ist die Anreicherung dieser Fettsäuren im Milchfett eher geringfügig.

Tabelle 2: Das Fettsäuremuster der Gesamtlipide von Weidegras

Myristinsäure	C 14 : 0	0,5 %
Palmitinsäure	C 16 : 0	11,2 %
Palmitoleinsäure	C 16 : 1	1,9 %
Stearinsäure	C 18 : 0	1,2 %
Oleinsäure	C 18 : 1	4,8 %
Linolsäure	C 18 : 2	14,4 %
Linolensäure	C 18 : 3	65,5 %

Diskussion

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen lassen deutlich erkennen, daß die Futterfettsäuren im Verdauungstrakt des Wiederkäuers vor ihrer Absorption verändert werden. Die Lipide werden teilweise im Vormagensystem hydrolisiert. Während die hierbei anfallenden freien Fettsäuren von der Mikroflora des Pansens kaum angegriffen werden, dienen das Glycerin und die aus den Galactolipiden stammende Galactose als Gärsubstrat für diese Organismen (*Garton* [1967]), wo-

bei als Endprodukte vorwiegend flüchtige Fettsäuren anfallen. Neben dieser Lipolyse tritt im Pansen auch eine Reduktion der ungesättigten Fettsäuren ein; daneben kommt es zur Bildung von Stellungs- und Raumisomeren. Da sich die trans-Säuren gegenüber der Hydrierung äußerst widerstandsfähig erweisen, zeigt ein Teil der absorbierten ungesättigten Fettsäuren trans-Konfiguration auf. Die wichtigsten Endprodukte der Reduktion und der Isomerisierung sind deshalb Stearinsäure, 9-cis- und 11-trans-Octadecensäure. Dementsprechend tritt im Milchfett nach dem Uebergang vom Winterfutter auf das Grünfutter, d. h. bei erhöhter Zufuhr mehrfach ungesättigter Fettsäuren, eine Zunahme der zuvor erwähnten Reduktions- und Isomerisationsprodukte ein. Vor allem kann eine Zunahme der Stearinsäure und der Octadecensäuren im Milchfett festgestellt werden, während der Gehalt an Dien- und Triensäuren trotz reichlicher Zufuhr mit dem Futter nur sehr wenig ansteigt. Ueber die Raum- oder Stellungsisomerie der ungesättigten Fettsäuren im Milchfett läßt sich auf Grund der durchgeführten Untersuchungen keine Aussage machen.

Zusammenfassung

Beim Uebergang von der Winterfütterung auf die Grünfütterung kommt es zu Veränderungen im Fettsäuremuster des Milchfettes, wobei in erster Linie die langkettigen Monoensäuren, vorwiegend Octadecensäuren, sowie im weiteren die Stearinsäure zu Ungunsten von Myristin und Palmitinsäure angereichert werden. Diese Fettsäuren entstehen im Pansen als Hydrierungsprodukte der im Grünfutter dominierenden Linol- und Linolensäure. Als Folge dieser Umwandlungsprozesse nimmt der Gehalt des Milchfettes an Polyensäuren nach dem Weideaustrieb nur sehr wenig zu.

Literaturverzeichnis

Garton G. A. (1967): World Rev. Nutr. Dietetics **7**, 225.
Parry R. M. et al (1964): J. Dairy Sci. **47**, 37.
Tove S. B. et al. (1963): J. Dairy Sci. **46**, 686.

Anhang
Die Fettsäuremuster des Milchfettes bei Winterfütterung und zu Beginn der Grünfütterung

Fettsäure*	Betrieb A						Betrieb B			
	Fütterung						Fütterung			
	Heu und Maissilage[1]	Heu allein[2]	Heu und Weidegras				Heu und Rüben	Heu und Weidegras		
			Tag nach Weideaustrieb					Tag nach Weideaustrieb		
			2.	4.	6.	8.		2.	4.	6.
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
C 4 : 0	0,5	0,3	0,4	0,7	1,0	1,2	1,2	0,3	0,2	0,3
C 6 : 0	1,0	1,3	1,8	1,4	1,6	1,3	1,1	1,3	0,7	1,1
C 8 : 0	1,0	1,3	1,3	1,7	1,3	0,9	1,4	1,9	1,8	1,1
C 10 : 0	2,6	3,2	2,4	3,0	2,6	2,2	3,0	2,9	2,4	2,3
C 11 : 0	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
C 12 : 0	3,8	3,0	2,9	3,1	3,0	2,8	3,6	2,9	2,9	2,4
C 14 : 0br	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
C 14 : 0	12,0	12,2	10,9	10,9	9,9	10,3	11,0	9,5	9,6	8,3
C 14 : 1/ 15 : 0br	2,0	2,1	1,9	1,9	1,9	1,9	1,7	1,9	1,3	1,6
C 15 : 0	1,4	1,6	1,4	1,4	1,4	1,5	1,5	1,3	1,2	1,2
C 16 : 0br	0,6	0,3	0,4	0,4	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
C 16 : 0	33,2	33,0	29,6	27,1	25,0	26,1	30,2	24,8	24,3	24,7
C 16 : 1	2,1	2,3	2,6	2,5	2,9	2,6	2,6	3,2	3,3	3,3
C 17 : 0	2,1	1,0	1,0	0,9	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,5
C 17 : 1	1,0	0,6	0,6	0,5	0,9	0,9	0,7	1,0	0,7	0,8
C 18 : 0	11,1	9,4	11,4	11,4	12,0	11,6	10,4	10,8	11,0	11,4
C 18 : 1	23,4	23,1	26,2	27,5	28,8	28,3	25,1	31,0	32,5	33,8
C 18 : 2	2,1	2,2	2,7	2,8	3,0	3,1	2,5	2,7	3,2	2,9
C 18 : 3	1,5	1,6	1,8	2,3	2,6	3,2	1,8	2,4	2,9	2,7

* Bezeichnung der Fettsäuren: Zahl vor dem Doppelpunkt = Anzahl C-Atome, Zahl hinter dem Doppelpunkt = Anzahl Doppelbindungen, br = verzweigte Kette.

[1] Mittel von 6 Tagen. [2] Mittel von 5 Tagen.

Dr. *Leo Gisiger*, Innerberg, 3044 Säriswil

Vergleichende Untersuchungen über die Löslichkeit und Wirkung der Phosphorsäure von fluorarmen und flourreichen Phosphaten

1. Einleitung

In der zusammenfassenden Literaturarbeit von *Schmitt* und *Mentzel* (1953) wird festgestellt, daß die vorliegenden Versuchsergebnisse noch keinen Schluß zulassen über die Beziehungen zwischen dem Fluorgehalt und der Löslichkeit der Phosphorsäure sowie der Düngewirkung der Rohphosphate, da der Fluorgehalt bisher in den Versuchen keine ausreichende Berücksichtigung gefunden hat. Auf Grund vergleichender Versuche mit verschiedenen Rohphosphaten mit Fluorgehalten von 0,41 bis 3,79 % — im Extrem standen die Curaçao-Phosphate 943 mit 0,41 % F und 985 mit 0,71 % F im Vergleich mit Tennessee brown rock mit 3,79 % F gegenüber — folgerte *Bartholomew* (1937) indessen, «that only those phosphate rocks low in fluorine content should be used as direct phosphate fertilizer». Diese Ansicht kann später verschiedentlich angetroffen werden, so bei *Scheffer* et al. (1955), *Rathje W.* (1942), *Munk* (1964). Hierzu scheinen die von *Gericke* (1949) zitierten Versuche amerikanischer Forscher besonders überzeugend zu sein, die durch Glühen von Florida-Pebble-Phosphorit fluorarme Glühphosphate herstellten und davon in guter Relation zum abnehmenden Fluorgehalt von 2,08—0,1 % Fluor zunehmende Phosphorsäurewirkung, gemessen an den Erträgen von 19,7—116,2 g, erhielten. Für die hier zur Diskussion stehende Schlußfolgerung zeigte diese Versuchsreihe einen Schönheitsfehler in dem Sinne, daß das unbehandelte Phosphat mit 3,85 % Fluor in der Ertragsleistung mit 66,6 in die Mitte der Versuchsreihe der steigend entfluorierten Phosphate zu liegen kam.

In den vergleichenden Untersuchungen von *Gisiger* et al. (1955) mit Rohphosphaten, deren Fluorgehalt leicht über dem für Fluorapatitbindung der Phosphorsäure notwendigen Fluoreaequivalent lag ($\gg$ 3 % F), erwiesen sich die Löslichkeit und Wirkung der Phosphorsäure der geprüften Phosphate in überzeugender Weise abhängig von den ermittelten *Kristalldurchmessern*. Diese Abhängigkeit fand *Munk* (1960) eindeutig an Hydroxylapatiten und im Vergleich zu Kolaapatit bestätigt. Nach der Bemerkung: «Es wäre wertvoll, Curaçaophosphat mit einem Fluorgehalt von nur etwa 0,5 % und zur Hauptsache aus Hydroxylapatit bestehend bei gleicher Feinmahlung . . . vergleichend mit weichem Gafsaphosphat mit über 3 % Fluor zu prüfen», gestehen *Gisiger* et al. (1958) daran zu glauben, daß Curaçoaphosphat direkt als Dünger verwendet u. U. die höhere Wirkung zeigen könnte als fluorreichere Phosphate.

Heute wird Curaçaophosphat dank seines geringeren Fluorgehaltes in großen Mengen als Futterzusatz verwendet. Wir benutzten deshalb die Zustellung einer größeren Menge dieses Phosphates als willkommene Gelegenheit, um die angedeutete vergleichende Prüfung durchzuführen.

2. Von den Unterschieden fluorreicher und fluorarmer Phosphate

Für die folgenden Untersuchungen wurde ein Curaçaophosphat, das unter dem Handelsnamen Curaphos bekannt ist, verwendet. In der folgenden Tabelle ist die Analyse dieses Phosphates jener von Gafsaphosphat, das als Hyperphosphat zur direkten Verwendung als Dünger auf sauren Böden gehandelt wird, gegenübergestellt (1). Von den übrigen Phosphaten, über die hier Untersuchungsergebnisse mitgeteilt werden, finden sich Angaben im Bericht *Gisiger* et al. (1958) «Von den Eigenschaften der Rohphosphate und ihrer Wirkung als Dünger».

Tabelle 1: Analysen der Phosphate

Art der Bestimmung	Gafsaphosphat (Hyperphosphat) %	Curaphos %
Phosphorsäure	29,57	32,79
Kalziumoxyd	46,55	48,79
=	33,29 Ca	34,89 Ca
Magnesiumoxyd	0,81	1,61
=	0,49 Mg	0,97 Mg
Natrium	0,82	0,56
Kalium	0,03	0,01
Kohlensäure	6,35	7,16
Fluor	3,03	0,42
(für Fluorapatit berechnete F-Menge	2,6	2,9)
Kristallgröße	$10^{-5 \text{ bis } -6}$ cm	10^{-4} cm

Die beiden Phosphate unterscheiden sich vor allem im Gehalt an Fluor, der im Hyperphosphat höher ist, als für fluorapatitische Bindung der Phosphorsäure ($Ca_5 [PO_4]_3 \cdot F$) notwendig wäre, und hiefür im Curaphos nur zu rund $^1/_7$ ausreicht. Hinsichtlich Fluorgehalt ist das ebenfalls in die vergleichende Prüfung einbezogene Florida Landpebble Phosphat dem Hyperphosphat vergleichbar. Für Floridaphosphat wurde aber der *Kristalldurchmesser* zu 10^{-4} cm, also merkbar größer als für Hyperphosphat und vergleichbar mit jenem von Curaphos, ermittelt. Aus den thermischen Verlustkurven schließt *Geiger* (1950) für Floridaphosphat auf Einlagerung von Calcit in die Apatitkristalle und isomorphe Kristallisation der beiden, während im nordafrikanischen Phosphat das $CaCO_3$ zwischen den Apatitkristallen ohne innige Verwachsung beider eingelagert ist. *Gisiger* schließt sich auf Grund von «Aufschlußversuchen» mit Rohphosphaten durch Torf dieser Auffassung an. (Vgl. hierzu 3,2.) Zur röntgenologischen Untersuchung

1 Die röntgenographischen Untersuchungen wurden uns von Herrn Dr. *Preis* der EMPA Dübendorf durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

für die Bestimmung der Kristalldurchmesser wurde der folgende ergänzende Bericht abgegeben:

«Nach der Beschaffenheit der Interferenzlinien zeigt die *Aufnahme* von Hyperphosphat Aehnlichkeit mit dem Interferenzdiagramm von Fluorappatit, beim Curaphos treten neben den Linien des Hydroxylapatites noch grobe Interferenzpunkte auf, die größtenteils von einer andern Kristallart (Calcit) herrühren dürften (Kristallabmessungen 10^{-2} bis 10^{-3} cm).»

3. Vergleichende Löslichkeitsversuche

3.1. Löslichkeit in 2 %iger Zitronensäure

Für die Löslichkeit der Phosphorsäure verschiedener Phosphate bei Einwaagen von 5 g und 2 g auf 500 ml 2%ige Zitronensäure wurden die folgenden absoluten und relativen Werte erhalten:

Tabelle 2: Löslichkeit der Phosphorsäure in 2%iger Zitronensäure

Untersuchtes Phosphat	Gehalt in % an:			Löslichkeit in 2%iger Zitronensäure				ermittelte Kristalldurchmesser cm
				absolut		relative Löslichkeit		
	$CaCO_3$	Gesamt-P_2O_5	F	5 g/500	2 g/500	5 g/500	2 g/500	
Gasfa Phosphat A	15,5	26,63	2,56	11,94	22,89	44,8	86	10^{-5} bis -6
Hyperphosphat	14,4	29,57	3,01	13,6	25,1	46	85	10^{-5} bis -6
Kalaa Djerda B	23,2	25,55	2,78	7,58	16,86	29,7	66,0	10^{-5}
Florida Pebble C	8,2	34,04	3,19	7,15	15,22	21,0	44,7	10^{-4}
Curaphos normal				7,72	15,6	24,2	48,2	
Curaphos ‚hyperfein'*	18,2	32,79	0,42	7,5	17,0	23,3	52,8	10^{-4}

* hyperfein = Siebdurchgang mit 50 μ Maschenweite (> 10 000 Maschen/cm²)

Die hier wiedergegebenen Resultate enttäuschten insofern, als für Curaphos eine wesentlich bessere Löslichkeit erwartet wurde, liegt sie doch für dieses Phosphat und bezogen auf die Gesamt-Phosphorsäure, also die relative Löslichkeit, mit rund 24 % bei 5 g und 50 % bei 2 g/500 ml Zitronensäure nahe bei den Werten für Florida Phosphat mit den entsprechenden relativen Löslichkeiten von 21 und 44,7 %, während die Löslichkeit im Kalaa Djerda Phosphat mit 33,2 % $CaCO_3$! wesentlich höher liegt; nahezu doppelt so hohe Löslichkeit wie für Curaphos wurden für Gafsa- und Hyperphosphat mit den Fluorgehalten 3,1 % und 3,03 % ermittelt.

Aus diesen Untersuchungen kann eine Abhängigkeit der Zitronensäure-Löslichkeit der Rohphosphate nicht vom Fluorgehalt, wohl aber vom Kristalldurchmesser abgelesen werden, erweisen sich doch die Phosphate mit dem um $1^1/_2$ Zehnerpotenzen kleineren Kristalldurchmesser nahezu doppelt so löslich.

3.2. Aufschluß mit Torf

Für diese Untersuchung wurden zu 1 g Torf steigende Phosphatmengen, nämlich 0, 1,6, 3,25, 6,5, 12,5, 25, 50 und 100 mg Phosphorsäure enthaltend gegeben und hierauf zwecks guter Befeuchtung im Vakuum mit 20 ml dest. Wassers, bzw. mit halb und voll gesättigtem Kohlensäurewasser versetzt. Nach gutem Schütteln und Stehenlassen über Nacht wurde am folgenden Morgen filtriert und im Filtrat die Phosphorsäure bestimmt.

Tabelle 3: Aufschluß von steigender Menge Curaphos im Vergleich zu Florida-phosphat durch 1 g Sphagnumtorf

Angaben für Curaphos							zum Vergleich Florida-Phosphat mit CO_2-Wasser		
Phosphors.-einwaage mg/20 ml*	pH-Wert im Filtrat		mg P_2O_5 lösl. in 20 ml**		relative Löslichkeit		pH-Wert im Filtrat	absolut mg P_2O_5 20 ml	relative Löslichkeit %
	H_2O	CO_2-Wasser	H_2O	CO_2-Wasser	H_2O %	CO_2-H_2O %			
0	5,3	4,1	0,156	0,21	—	—	—	—	—
1,6	4,3	4,0	1,77	1,66	100	90,7	3,7	1,75	100
3,25	4,3	4,1	3,06	3,06	89,6	87,9	3,7	2,85	88
6,5	4,4	4,2	4,83	4,62	72,0	67,0	3,75	4,20	65
12,5	4,6	4,3	6,40	6,40	50,0	49,5	3,80	4,91	39
25,0	4,9	4,5	4,97	5,11	19,3	19,6	3,85	5,60	22
50,0	5,9	5,1	3,41	3,12	6,5	5,8	3,90	6,00	12
100,0	6,6	5,6	2,16	1,77	2,0	1,6	3,95	6,58	6,6

* Gilt für beide Phosphate.

** Für das halb gesättigte Kohlensäurewasser liegen die Werte gut ausgeglichen zwischen diesen beiden an und für sich nur wenig voneinander abweichenden Reihen.

Bei den kleinen Einwaagen ergaben sich für die beiden Phosphate sehr ähnliche relative Löslichkeiten. Einmal entsprechend dem geringeren Karbonatgehalt des *Floridaphosphates* und weiter — weil auf Grund der pH-Werte des Aufschlusses dieses Phosphates gerechnet werden darf, daß in diesem der kohlensaure Kalk mindestens zum Teil innerhalb der Apatitkristalle mit diesen isomorph kristallisiert ist — werden bei höheren Einwaagen als 12,5 mg noch leicht zunehmende absolute Mengen gelöster Phosphorsäure ermittelt, während für diese Einwaagen beim Curaphos eine eindeutige Abnahme gelöster Phosphorsäure einritt

unter gleichzeitigem Anstieg des pH-Wertes von 4,6 auf 6,6 bzw. von 4,3 auf 5,6 (H_2O — bzw [H_2O — CO_2] — Auszug). Bei diesem Phosphat darf auf Grund der bis zur höchsten Einwaage rel. stark steigenden pH-Werte angenommen werden, daß der kohlensaure Kalk größtenteils zwischen den Apatitkristallen auskristallisiert ist. (*Gisiger* et al., 1959.)

Für das halb gesättigte Kohlensäurewasser liegen die Werte gut ausgeglichen zwischen diesen beiden an und für sich nur wenig voneinander abweichenden Reihen.

4. Wirkung der Phosphorsäure, ermittelt im Vegetationsversuch

Um die Aufnehmbarkeit der Phosphorsäure von Curaphos zu ermitteln, wurden je ein Versuch auf saurem und alkalischem Boden mit diesem Phosphat im Vergleich zu Hyperphosphat und Dikalziumphosphat angesetzt. Versuchspflanze war Hafer. Ueber die erhaltenen Ergebnisse im Mittel von 3 Gefäßen orientiert die Tabelle 4.

Tabelle 4: Trockensubstanz-Erträge an Stroh und Körnern in Gramm/Gefäß sowie Gehalt und Entzug an Phosphor

P_2O_5-Versuchsdüngung in Gramm/Gefäß; P-Dünger	TS-Erträge			Gehalte in % P		Entzug in g P je Gefäß		
	Körner	Stroh	Total	Körner	Stroh	Körner	Stroh	Total
Alkalischer Boden								
ohne P*	29,2	35,7	64,9	0,207	0,013	0,060	0,005	0,065
0,5 g; Hyperphosphat	30,3	36,2	66,5	0,206	0,013	0,062	0,005	0,067
0,5 g; Curaphos	30,7	38,9	69,6	0,200	0,013	0,061	0,005	0,066
0,5 g; Dicaphosphat	44,3	50,8	95,1	0,304	0,017	0,135	0,008	0,143
1 g; Dicaphosphat	46,9	54,1	101,0	0,366	0,037	0,172	0,020	0,192
Saurer Boden								
ohne P*	19,5	22,9	42,4	0,182	0,017	0,036	0,004	0,040
0,5 g; Hyperphosphat	47,0	55,8	102,8	0,214	0,014	0,100	0,008	0,108
0,5 g; Curaphos	39,4	43,9	83,3	0,196	0,012	0,077	0,005	0,082
0,5 g; Dicaphosphat	53,6	65,9	119,5	0,214	0,014	0,115	0,009	0,124
1 g; Dicaphosphat	58,0	67,1	125,1	0,308	0,022	0,179	0,014	0,193

* Alle Verfahren erhielen die gleiche NK-Grunddüngung.

Im *alkalischen Boden* zeigen Hyperphosphat und Curaphos nur geringe Phosphorsäurewirkung. Die Erträge sowohl als auch die Gehalte und der Entzug an Phosphorsäure sind so ausgeglichen, daß von einer besseren Aufnehmbarkeit der Phosphorsäure im Curaphos nicht gesprochen werden kann.

Im *sauren Boden* ist eine beachtliche Ertragssteigerung mit 0,5 g Phosphorsäure in Form von Hyperphosphat und Curaphos festzustellen, wobei der Ertrag von Hyperphosphat höher liegt. Das gleiche trifft für den Phosphorgehalt und -entzug zu. Die Unterschiede liegen im gleichen Sinne, wie sie sich in den Löslichkeitsversuchen zeigten.

Die Ergebnisse liegen auch hier so, daß kein Zusammenhang der Phosphorsäurewirkung und des Fluorgehaltes erkannt werden kann; dagegen ist die Phosphorsäurewirkung des fluorreichen Hyperphosphates mit kleinerem Kristalldurchmesser höher als des fluorärmeren aber gröber kristallinen Curaçao-Phosphates.

Zusammenfassung

Gegen die vorherrschende Auffassung, wonach fluorarme Rohphosphate bessere Löslichkeit und Wirkung der Phosphorsäure zeigen als fluorreiche, wird auf Löslichkeits- und Vegetationsversuche mit fluorreichen Phosphaten hingewiesen, deren Ergebnisse für diese Rohphosphate eindeutig den Einfluß der Kristallgröße auf deren Löslichkeit und Wirkung erkennen lassen. Diese Feststellung wird auch in vergleichenden Löslichkeits- und Vegetationsversuchen mit fluorreichen nordafrikanischen und Florida-Phosphaten einerseits und mit fluorarmem Curaçao-Phosphat anderseits bestätigt.

Die sehr ähnlichen Ergebnisse über die Zitronensäurelöslichkeit von Curaphos und Florida-Phosphat sowie über die unterschiedliche Wirkung von Curaphos lassen gewisse Zweifel am Bestehen unterschiedlicher Bindung der Phosphorsäure als *Hydroxylapatit im Curaphos* und als *Fluorapatit in den fluorreichen nordafrikanischen* und *nordamerikanischen* Phosphaten aufkommen.

Literatur

1. *Bartholomew R. P.*, 1937: Availab. of phosphate rocks in soils, Jl. Am. Soc. Agr., **29**, 293.
2. *Geiger Th.*, 1950: Kennzeichnung einer Reihe technisch verwendeter Rohphosphate, Schweiz. mineral. petrogr. Mitteilungen, **30**, 161 und 201.
3. *Gericke S.*, 1949: Fluor und Phosphorsäure, Zeitschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk., **46**, 152.
4. *Gisiger L.* und *Pulver H.*, 1955: Untersuchungen an Rohphosphaten, Landw. JB. d. Schweiz, **69** (N. F. 4), 941—960.
5. *Gisiger L.* und *Pulver H.*, 1958/59: Von den Eigenschaften der Rohphosphate und ihrer Wirkung als Dünger, Agrochimica **3**, 165—189.
6. *Munk H.*, 1960: Ueber die P_2O_5-Wirkung und Teilchengröße bei Apatiten, Landwirtschaftliche Forschung, **13**, 296—302.
7. *Munk H.*, 1964: Die Wirkung des Fluors in Phosphatdüngemitteln, «Die Phosphorsäure», **24**, 1/2, 96—104.
8. *Rathje W.*, 1942: Zur Kenntnis der Phosphate, Zeitschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk., **28**, 129.
9. *Scheffer F.* und *Welte E.*, 1955: Pflanzenernährung, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
10. *Schmitt L.* und *Mentzel F.*, 1952/53: Wirkung der Rohphosphate auf Boden und Pflanze, Polykopie, herausgegeben vom AIEP, Darmstadt.

Berend Strahlmann, Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern.

Die Erfindung des Schmelzkäses

Die Erfindung des Schmelzkäses (1) ist zweifellos ein Erfolg der angewandten Chemie. Gewiß, die angewandte Lebensmittelchemie ähnelt auch heute manchmal noch in der Methodik der organischen Chemie in der Zeit vor Kekulé, als man — frei nach August *Kekulé* (2) —: Gott und die Welt mit Chemikalien behandelte, um zu sehen, ob nicht etwas Brauchbares dabei herauszuholen wäre. Bei der Erfindung des Schmelzkäses ist etwas Brauchbares herausgekommen — ein Welterfolg, um dessen Erfindungspriorität aus Unkenntnis darüber, wann man von einem «Schmelzen» des Käses sprechen kann, manche Polemiken in der Presse (3) geführt wurden.

In einem 1896 Johannes Christian *Lassen* (4) erteilten Patent (5) wird vom «Schmelzen» des Käses gesprochen, jedoch war es kein «Schmelzen» des Käses im heutigen Sinne (6), da kein Schmelzsalzzusatz und keine den Schmelzkäse charakterisierende Gel-Sol-Gel-Umwandlung stattfindet. J. Ch. Lassen unterwarf Magerquark lediglich einer gelinden Wärmebehandlung, unter Zusatz von Milch und Milchfett, um ihn geschmacklich aufzuwerten. Er erhitzte nur mäßig, um keinen Koch- oder Bratkäse zu erhalten, der damals bereits im Handel, aber nicht geschätzt war. Eine Hitzekonservierung, wie sie seit Nicolas Appert bei allen vegetabilischen und tierischen Lebensmitteln versucht wurde, hatte er wohl nicht beabsichtigt. Während beim Hartkäse die Appertsche Sterilisierungsmethode große Schwierigkeiten bot, da beim Erhitzen die Teigstruktur zerstört wird und Fett und Wasser aus der Käsemasse austreten, gelang es bei den wasserhaltigen Weichkäsen, ohne tiefgreifende Veränderung der Käsemasse eine Sterilisation auszuführen. So brachten 1896 Karl *Hoefelmayr* (7) in Kempten und Heinrich *Prinz* (8) in Gensungen Camembert in Dosen auf den Markt. Jan Hendrikzoon *Eyssen* (9), damals in Oosthuizen bei Alkmaar, ließ sich 1898 die tropenfeste Konservierung des strukturell noch recht plastischen holländischen Käses patentieren (10). Seine Dosen hatten ein handliches Format, eine gute Aufmachung und bereits einen Aufreißverschluß. Dieser durch Vakuum haltbar gemachte Konservenkäse hatte keine Rinde und ließ sich gut versenden. Es war ein Artikel, der in aller Welt gefragt war. Die Dosen überstanden die Reise zu den ausgewanderten Heimweh-Europäern ohne «Aequator-Krankheit», d. h., ohne sich in die weniger schmackhaften Einzelbestandteile zu trennen. Von dieser Krankheit wurden besonders die Emmentaler Käse geplagt, die in Wagenradgröße und in Zinkblech verlötet, den Aequator passieren mußten.

Durch den holländischen Erfolg ermutigt, hatten sich in Thun die Käsehändler Walter *Gerber* (Abb. 1) (11), der 1905 in die Firma seiner Verwandten eintrat, und *Fritz Stettler* (Abb. 2) (12), seit 1902 Prokurist in der Firma — beide Kaufmann von Beruf — 1905 das Ziel gesetzt, auch den Emmentaler Hartkäse in verbrauchsgerechten Portionen und in Dosen verpackt über den Ozean zu schikken. Fritz Stettler war ein begeisterter Alpinist, der handliche «eiserne Portionen»

Abbildung 1 Walter Gerber

Abbildung 2 Fritz Stettler

zu schätzen wußte. Er schmückte die ersten Dosen (Abb. 3) mit einem selbst entworfenen Alpenblumenmuster als Warenzeichen (13), das am 7. Oktober 1905 beim Eidg. Amt für geistiges Eigentum in Bern geschützt wurde, während die Dosenrückseite in Anlehnung an das holländische Vorbild die Thuner Landschaft zeigte. 1906 übernahmen Walter Gerber und Fritz Stettler die Firma als Kollektivgesellschaft. Im gleichen Jahre konnten sie ihre Dosen in der Kolonialausstellung in Marseille präsentieren. Leider entwickelte sich nur zu häufig auf der zerkleinerten und mit einer Presse auf Dosenformat gebrachten Käsemasse schon nach kurzer Lagerung eine unerwünschte Flora, und die tropische Wärme trieb ihr, wie den Laibkäsen, das Fett aus. So ging man in der Fabrikationsstätte im ersten Stock des Hauses Allmendstraße 1 in Thun daran, den Käse vor dem Verderb zu schützen. Die Behandlung mit einer Vakuumpumpe nützte wenig; mehr versprach man sich von einer Sterilisation. Die bei einer Wärmebehandlung auftretende Separation von Fett und Wasser auf der Käsemasse versuchte man durch geringe Zugaben von Stärkemehl, Gummiarabicum, schließlich mit mehr Erfolg durch intensives Mischen zu verhindern. Rührwerke, wie sie 1910 die Maschinenfabrik Peter Dinckels und Sohn GmbH in Mainz lieferte, wurden zweckentsprechend in kleine Kessel eingebaut, die unter gleichzeitigem Anschluß an ein Vakuum durch Einblasen von Dampf geheizt wurden. Die behandelte Käsemasse zeigte jetzt eine verbesserte Haltbarkeit, besonders da anschließend auch die ab-

Abbildung 3 Eine der ersten Dosen mit Konservenkäse mit dem von 1905 bis 1914 verwendeten Markenbild der Firma Gerber in Thun. Durchmesser 11,1 cm.

gefüllten Dosen sicherheitshalber noch in einem Autoklaven sterilisiert wurden. So war im Jahre 1911 ein wesentlicher Fortschritt zu verzeichnen, aber es war trotzdem noch nicht das Jahr der Erfindung des Schmelzkäses.

Das heute als Schmelzsalz erkannte Natriumcitrat beschaffte sich die Firma Gerber zuerst im Juni des Jahres 1912, um damit Versuche durchzuführen. Vom Natriumcitrat erhoffte man wohl zunächst nur eine konservierende Wirkung, die Professor Robert *Burri* (14) in Liebefeld bei Bern gerade in jener Zeit untersuchte. Mit R. Burri und seinem Laboratorium hatte die Firma Gerber guten Kontakt (15). Die praktischen Versuche in Thun führte F. Stettler aus, der sich auch in der milchwissenschaftlichen Literatur der damaligen Zeit eifrig umsah. Es ist gut möglich, daß er die Arbeiten des Publizisten Hermann *Lässig* (16) kannte, der sich 1900 ein «Verfahren zur Herstellung von Eiweißpräparaten aus Bruch» durch Zusatz von kalkentziehenden Mitteln wie organischen Säuren patentieren ließ, oder die Patente von 1897 (17) und 1899 (18), in denen organische Säuren wie Citrate zum Löslich- und Emulgierfähigmachen von Casein geschützt wurden. Daß die Firma Gerber im Juni 1912 begann, Natriumcitrat zu kaufen, lag vielleicht mit daran, daß man versuchte, eine Käsepaste zu fabrizieren, wie sie damals in England der große Schlager war. 1912/13 stand die Schweiz vor einem «Käseberg», und jede Verarbeitung des Käses zu anderen Produkten, wie in Gläsern abgefüllter Käsepaste oder zu Dosenkäse, war gewinnbringend. Im wesentlichen konzentrierten sich die Versuche F. Stettlers auf die Verbesserung des Dosenkäses «Fleurs des Alpes». Im November 1912 begann er mit systematischen Untersuchungen, um das richtige Rezept zu entwickeln. Wie aus seinem Laborjournal hervorgeht, benutzte er als Zusätze neben Zitronensäure und Natriumcitrat die aus der Caseinliteratur ebenfalls bekannten Stoffe Natriumhydroxid,

Natriumbicarbonat und Calciumphosphat; außerdem noch Natriumsulfat und Milchsäure. Das Phosphat probierte er zuerst aus — er fand aber, daß es ein griessiges Produkt lieferte. Am 18. Juli 1913 — vor 55 Jahren — stand das Erfolgsrezept des Schmelzkäsezusatzes fest:

1 Liter Wasser
1000 g Natriumcarbonat (Lösung I)
1050 g Zitronensäure

2 Liter Wasser
200 g Aetzkalk (Lösung II)
500 g Salz

Die Lösung II wurde zur kochenden Lösung I gegeben, wobei sich eine cremeartige Masse bildete, die gelb gefärbt wurde. Im Käse zeigte dieser Zusatz (zunächst wurden 10 bis 20 % dieser «Creme» zugesetzt, später weniger, etwa 4 bis 5 %) nicht nur eine günstige Wirkung auf dessen Haltbarkeit, sondern vor allem auf dessen Struktur. Der Käse ließ sich mit dieser «Richtlösung» jetzt richtig «schmelzen», ohne daß sich Fett und Wasser vom Eiweiß trennten. Durch die Zugabe von Citrat gelang es, eine homogene Schmelze und nach dem Abkühlen auch eine homogene schnittfeste Käsemasse zu erhalten. Allerdings dachte man damals wohl noch nicht daran, daß durch das Calciumbindevermögen des Cirats die Struktur und die Eigenschaften des Caseins, wie Peptisation, Quellfähigkeit, Wasserbindungsvermögen, verändert werden, so daß die Emulgierung von Eiweiß, Fett und Wasser, durch mechanische Rührarbeit unterstützt, gewährleistet ist. Beim Käse-Schmelzprozeß liegt also kein echtes «Schmelzen» im rein physikalischen Sinne, sondern nach Solvatation und Peptisation unter Wärmewirkung und anschließendem Abkühlen eine kolloidchemische Gel-Sol-Gel-Umwandlung vor. Doch spricht man heute erst unter diesen Bedingungen vom sog. «Schmelzen» des Käses.

Der neue «Schmelzkäse», damals bescheiden «Dosenkäse» genannt, war 1914 in der Schweiz. Landesausstellung ein großer Erfolg und wurde preisgekrönt (19). Da er wegen seiner guten Konsistenz und Haltbarkeit mit einer Zinnfolie umhüllt auch in Holzspan- oder Pappschachteln verpackt werden konnte, führte er sich in der Schweiz unter dem Namen «Schachtelkäse» ein. Die Erfinder versuchten, ihr Rezept geheimzuhalten. Ein Patent konnten sie in der Schweiz nicht erwerben, da Erfindungen von Nahrungsmitteln in der Schweiz nicht patentiert werden konnten und das neue Produkt gegen die geltende Lebensmittelverordnung, wonach der Käse außer Kochsalz keine fremden Beimischungen enthalten durfte, verstieß. Möglich wäre eine Patentierung in den USA gewesen — wenn diese erfolgt wäre, hätte die Firma Gerber lange Zeit die aufkommende Schmelzkäseindustrie beherrscht. Bei dem großen Interesse, das man dem neuen Produkt widmete, war die von den Erfindern angestrebte Geheimhaltung illusorisch. Gerade auf dem amerikanischen Kontinent fand das neue Produkt größtes Interesse. Besonders die Phenix Cheese Corp. war interessiert, der man im Juni 1914 eine ganze Kiste der

UNITED STATES PATENT OFFICE.

LINN EUGENE CARPENTER, OF EAST ORANGE, NEW JERSEY, AND ELMER ELLSWORTH ELDREDGE, OF SIDNEY, NEW YORK, ASSIGNORS TO PHENIX CHEESE COMPANY, OF NEW YORK, N. Y., A CORPORATION OF NEW YORK.

SWISS CHEESE AND METHOD FOR STERILIZING THE SAME.

1,389,095. Specification of Letters Patent. Patented Aug. 30, 1921.

No Drawing. Original application filed June 21, 1915, Serial No. 35,477. Renewed March 14, 1918, Serial No. 222,514. Divided and this application filed March 14, 1918. Serial No. 222,312.

To all whom it may concern:

Be it known that we, LINN EUGENE CARPENTER and ELMER ELLSWORTH ELDREDGE, both citizens of the United States, the former residing at East Orange, in the county of Essex and State of New Jersey, and the latter residing at Sidney, in the county of Delaware and State of New York, have invented new and useful Improvements in Swiss Cheeses and Methods for Sterilizing the Same, of which the following is a specification.

This application is a division of our application Serial No. 35,477, filed June 21, 1915, for cheeses and processes for sterilizing the same.

Our invention relates to the sterilization of cheeses, and more particularly cheeses of the type known commercially as Swiss cheeses, in order to prevent or at least greatly lessen the tendency thereof to decay, and to destroy any disease germs therein contained.

We also seek to improve the flavor and the appearance of the cheese, and to render its texture homongeneous and uniform.

We have made the discovery that quite a large variety of cheeses, differing considerably in kind, may by comparatively simple and inexpensive treatment be given remarkable powers for resisting decay, and that by such treatment the cheese is otherwise greatly improved in many ways, principally by ridding it of certain kinds of undesirable bacteria.

We have also made the discovery that the basic material to be operated upon to produce the results desired may be either cheese of a single kind or a mixture of cheeses of different kinds, and that for some purposes a mixture of cheeses is preferable.

For Swiss cheese, we proceed as follows:

We first grind the cheese, for instance in a sausage grinder, and add two or three per cent., by weight, of sodium citrate and eight to ten per cent., by weight, of water. We also add two per cent., by weight, of No. 1 Neufchâtel cheese. The mass is now heated to approximately 165 degrees Fahrenheit, and stirred violently, while this temperature is maintained for thirty minutes. Dry salt is now added, sufficient in quantity to render the flavor saline to any extent desired. The mass is found to be soft and plastic, and all of the water it contains is diffused uniformly as moisture. The last step is to pour into molds or boxes.

Citrates having alkaline bases other than sodium may be substituted for the sodium citrate and in some instances the alkaline salt may be dispensed with altogether. The stirring, however, is quite essential in order to promote circulation and thus insure that every particle of the cheese is subjected to an adequate degree of heat. The stirring also tends to prevent the heat from burning the cheese or causing its disintegration.

In this connection we call attention to a fact which may be readily confirmed by casual observation, namely, that when cheese of any kind is heated under ordinary conditions, it is broken up and changed greatly in character. For instance, in making Welsh rarebit, where the cheese is simply heated in a frying pan to a temperature approximating the boiling point for water, the resulting mass is resolved into a viscous, adhesive yellowish material accompanied by a quantity of free butter fat. Again, if a piece of cheese be heated to almost any temperature a little below the boiling point of water, the cheese will become grainy and lose a part of its flavor.

We have made the discovery that if the temperature used for heating be carefully adjusted as above described, a cheese may be sterilized or pasteurized, yet without being broken up or having any of its ingredients separated from others. The particular temperature for this purpose varies slightly under different conditions and with different cheeses, but allowing for this fact there is usually a proximate critical temperature at which the greatly desired result is easily accomplished.

In instances where two kinds of cheese are mixed, a single common temperature suffices for the mixture. Generally the mixture desired contains a soft cheese and a relatively small proportion of a harder cheese.

The steps such as grinding, adding water and salt and pouring into molds or boxes, though usually desirable in practice, are not in every instance absolutely necessary. The stirring, however, is essential.

Abbildung 4 US-Patent, in dem sich L. E. Carpenter und E. E. Eldredge die Gerbersche Methode patentieren ließen.

neuen Käse sandte und deren Manager Linn Eugen *Carpenter* (20) 1911 und 1914 zwei Reisen nach Europa unternahm — «in the Companys interest» —, mit dem Reiseziel Thun. Am 21. Juni 1915 ließ er sich mit Elmer Elsworth *Eldredge* die Gerbersche Methode des Schmelzens mit Citrat patentieren (21) und machte im Patenttext (Abbildung 4) besonders auf die konservierende Wirkung dieses Zusatzes aufmerksam.

1919 reichte E. E. *Eldredge* ein neues Patent (22) ein, in dem er sich die Anwendung der Phosphate schützen ließ. Er war der erste, der die Wirkung der Schmelzsalze im Patent exakt umschrieb, als «chemicals which will react with the cheese». Den Phosphatzusatz hat später Max *Claasz* (23) nacherfunden. Sein Verfahren, das er der Firma Wiedemann in Wangen anbot, wurde aber der Praxis nicht gerecht (24). Als Lieferfirma für Zitronensäure und Phosphate schaltete sich die Firma Benckiser in die Forschung nach neuen Schmelzsalzen ein. Dem bei Benckiser tätigen Chemiker Fritz *Draisbach* (25) gelang 1929 die Auffindung der heute bei streichfähigen Käseprodukten als Schmelzsalze wichtigen Polyphosphate.

Von E. E. *Eldredge* (26) gingen noch weitere Impulse aus. Er fand 1927, daß Bindemittel wie Pektin oder Tragant auf die Käseschmelze stabilisierend wirken und kam so zu einer neuen Kategorie von Zusätzen.

Auch Weinsäure wurde als Schmelzsalz mitverwendet — sie stand auf einer Etikette, die zufällig an einer Zitronensäurekiste blieb, die 1922 in das Zweigwerk der Firma Gerber nach Pontarlier geliefert wurde und die den aufmerksamen Interessenten nicht entgangen war. So wäre noch manche aufschlußreiche Episode zu erwähnen, u. a. der Konkurrent Johann *Müdespacher* (27) aus Zürich, der bereits 1917 vorgab, den Schmelzkäse erfunden zu haben — es aber mir gegenüber 1963 bei einem Besuch in Zürich nicht beweisen konnte und wollte — und dergleichen mehr.

August *Ottiker* (28) schrieb das erste Buch über «Die Herstellung von Schachtel- und Konservenkäse», das 1927 erschien, aber sogleich von den interessierten Firmen aufgekauft und vernichtet wurde, enthielt es doch genaue Angaben über die verwendeten Schmelzsalze und eine Kritik der Lebensmittelverordnung, in deren 1926 revidierten Text (29) die neuen «Schachtelkäse» aufgenommen wurden und deren «übliche Zusätze» als zulässig erklärt worden waren. A. Ottiker forderte damals «man hätte unbedingt hier die Menge und die Art der Zusätze genauer definieren sollen» — das hat man bis heute in der eidgenössischen Lebensmittelverordnung noch nicht getan (30).

Zusammenfassung

Auf Grund von aufgefundenen Dokumenten konnte bestätigt werden, daß die Erfindung des Schmelzkäses in den Jahren 1912/13 durch Walter Gerber und Fritz Stettler in Thun erfolgte. Als erstes Schmelzsalz bewährte sich Calcium-(Natrium-)Citrat. Ueber die Auffindung weiterer Schmelzsalze in späteren Jahren wird ebenfalls berichtet.

Résumé

Une vaste documentation a permis de confirmer que l'invention du fromage fondu est bien due à Walter Gerber et Fritz Stettler à Thoune en 1912/13. Comme premier sel émul-

sifiant le citrate de calcium, respectivement de sodium, avait fait ses preuves. La découverte d'autres sels émulsifiants dans la suite est également commentée.

Summary

With the help of a large documentation could be confirmed that Walter Gerber and Fritz Stettler in Thoune invented the processed (melted) cheese in the years 1912/13. As first emulsifying salt calcium (sodium) citrate had the best effects. The discovery of further emulsifying salts in later years is also commented.

Anmerkungen

1. Durch das freundliche Entgegenkommen der Verwandten der Erfinder Walter Gerber und Fritz Stettler, des Verwaltungsrates und der Direktion der Gerberkäse AG in Thun, war es mir möglich, authentisches Material zu erhalten und das Firmenarchiv zu benützen, wofür ich auch an dieser Stelle herzlichst danke. Die Geschichte der Erfindung des Schmelzkäses wird vom Verfasser dieser Mitteilung mit vollständigen Unterlagen und Bildmaterial ausführlich veröffentlicht werden.
2. A. Kekulé in einem Brief an Adolph von Planta in Reichenau vom 31. 10. 1854: «... in den Tag hinein werden (so wie man sagt) Gott und die Welt mit Salpetersäure Chlor u pp behandelt um zu sehen ‚ob wir einen krystallisirten Körper heraus holen' ...» Der Brief ist bisher unveröffentlicht und wurde vom Verfasser dieser Mitteilung im Rahmen seines Referates über «Kekulé in der Schweiz» anläßlich der Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Geschichte der Medizin, Naturwissenschaft und Technik e. V. am 17. September 1968 verlesen.
3. u. a.: C. *Vogt:* Wer hat den Schmelzkäse erfunden? Dtsch. Molkerei-Ztg. (Kempten) **87**, 329—330 (1966).
4. Johannes Christian Lassen (geb. 1. 6. 1866, gest. 16. 3. 1923).
5. J. C. *Lassen:* Verfahren zur Verbesserung von Magerkäse. Dtsch. Reichs-Patent 91 109 vom 19. 4. 1896.
6. u. a. Deutsche Käse-Verordnung vom 2. 6. 1951; Diskussion zu F. Millington-Herrmann: Lebensmittelrechtliche Bestimmungen für Schmelzkäse im In- und Ausland; und F. Kiermeier: Wirkung von Schmelzsalzen bei der Schmelzkäseherstellung. 10. Internationale Tagung der Schmelzkäse-Fachleute im Hause Joh. A. Benckiser GmbH, 21.—23. 1. 1964.
7. Karl *Hoefelmayr:* Die Edelweiß-Camembertfabrik Kempten i. Allgäu, in: Deutsche Milchwirtschaft in Wort und Bild. Carl Marhold Verlagsbuchhandlung, Halle a. S. 1914. K. *Hoefelmayr:* Meine Arbeit über Mikroorganismen in Camembert. Deutsche Molkerei-Ztg. (Kempten) **59**, 65—68 (1938).
8. Heinrich *Prinz:* Verfahren zum Konservieren von Weichkäse. Dtsch. Reichs-Patent 140 430 vom 23. 4. 1902.
9. Jan Hendrikzoon Eyssen (geb. 28. 8. 1856, gest. 16. 3. 1933).
10. J. H. *Eyssen:* Méthode à préparer le fromage pour transport garanti. Franz. Patent 276 617 du 4. 4. 1898. J. H. *Eyssen:* An improved process for keeping and packing cheese and the like. Brit. Patent 11 207 (1898), application 7. 5. 1898.
11. Walter Gerber (geb. 28. 2. 1879 Thun, gest. 7. 8. 1942 Luzern), vgl. B. *Strahlmann:* Walter Gerber, in: Neue Deutsche Biographie **6**, 254 (1964).
12. Fritz Stettler (geb. 7. 10. 1865 Großhöchstetten, gest. 15. 1. 1937 Thun).
13. Marke «Fleurs des Alpes», Nr. 19553.

14. Robert *Burri* (geb. 13. 7. 1867 Cham, gest. 16. 5. 1952 Bern): Wirkung verschiedener Säuren auf Bakterien, in: Tätigkeitsbericht der schweiz. milchwirtschaftlichen und bakteriologischen Anstalt Bern-Liebefeld pro 1911. Landw. Jb. Schweiz **26**, 469—491 (1912).
15. u. a.: O. *Gratz:* Die Technik der Schmelzkäse-Herstellung, S. 8. Kurz u. Co., Kempten 1931.
16. Hermann *Lässig:* Verfahren zur Herstellung von Eiweißpräparaten aus Bruch. Dtsch. Reichs-Patent 134 297 vom 16. 3. 1900.
17. Nutricia Gesellschaft für die Herstellung von Kindermilch nach Prof. Dr. Backhaus, Opdenhoff u. Co.: Verfahren zur Gewinnung wasserlöslicher Kaseinverbindungen mittels citronensaurer Salze. Dtsch. Reichs-Patent 115 958 vom 3. 11. 1897.
18. Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin: Verfahren zur Darstellung eines beim Kochen emulsionierenden Caseinpräparates. Dtsch. Reichs-Patent 118 656 vom 31. 1. 1899.
19. Schweizerische Landesausstellung in Bern. Gesamtbericht der 3. Gruppe Milchwirtschaft, S. 61. Benteli AG, Bümpliz-Bern 1914 und Offizielles Verzeichnis der vom Preisgericht erteilten Auszeichnungen, S. 8. Neukomm u. Zimmermann, Bern 1914.
20. Linn Eugen Carpenter (geb. 10. 1. 1865, gest. 17. 8. 1918).
21. L. E. *Carpenter* und E. E. *Eldredge:* Swiss cheese and method for sterilizing the same. U. S. Patent 1 389 095, filed 21. 6. 1915 (renewed 14. 3. 1918).
22. Elmer Elsworth *Eldredge:* Process of sterilizing cheese. U. S. Patent 1 374 141, filed 24. 9. 1919. Neben Natriumphosphat ließ sich am 28. 10. 1920 George Herbert *Garstin* die Verwendung von tertiärem Natriumphosphat patentieren (U. S. Patent 1 368 624, filed 28. 10. 1920).
23. Johann Eduard Otto Max *Claasz* (gest. 24. 3. 1942): Verfahren zur Umwandlung von Emmentalerkäse in Weichkäse. Dtsch. Reichs-Patent 478 552 vom 15. 4. 1925.
24. Rechtsstreit Gebr. Wiedemann / M. Claasz. Reichsgerichtsurteil vom 24. 11. 1934.
25. Fritz *Draisbach* (geb. 19. 12. 1891, gest. 28. 10. 1951). Joh. A. *Benckiser* und F. *Draisbach:* Verfahren zur Herstellung von Schmelzkäse. Dtsch. Reichs-Patent 545 255 vom 12. 2. 1929; Dtsch. Reichs-Patent 546 626 vom 7. 10. 1930; Dtsch. Reichs-Patent 557 096 vom 26. 9. 1930.
26. E. E. *Eldredge:* Preservation of cheese. U. S. Patent 1 693 025, filed 10. 2. 1927; Preservation of dairy products. U. S. Patent 1 693 026, filed 13. 6. 1927.
27. Johann Müdespacher (geb. 25. 5. 1882).
28. August Ottiker (geb. 15. 1. 1883, gest. 2. 9. 1952). A. *Ottiker:* Die Herstellung von Schachtel- und Konservenkäse. Fabrikation, gesetzliche Anforderungen und Kontrolle. K. J. Wyß Erben, Bern 1927.
29. Verordnung betreffend den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 23. 2. 1926, Artikel 40, 42 und 43.
30. Ueber die rechtliche Behandlung der Schmelzsalzzusätze vgl. B. *Strahlmann:* Lebensmittelzusätze in der Schweiz. Diese Mitt. **59**, 4—59 (1968) und die Fortsetzung der Publikation: Die rechtliche Behandlung der Zusätze zu Milch und Milchprodukten in der Schweiz. (Diese Mitt. **59**, 199—215 [1968]), die unter dem Titel: Die rechtliche Behandlung des Schmelzkäses und seiner Zusätze in der Schweiz in dieser Mitteilung erscheinen wird.

Kurd G. Gröninger, dipl. Ing. ETH, Zürich

Ein neues Verfahren zur kontinuierlichen Feuchtigkeits-Ueberwachung getrockneter Nahrungsmittel

Einleitung

Um der stetig zunehmenden Schrumpfung der Gewinnspannen zu entrinnen, welcher sehr viele der getrockneten Nahrungsmittel unterliegen oder zu unterliegen kommen, gibt es zwei Wege:

Der erste Weg ist, Spezialprodukte in kleineren Mengen herzustellen; der andere Weg ist, die Mittel- und Großproduktion zu rationalisieren. Die nachfolgenden Zeilen sollen auf die Rationalisierung eingehen und darstellen, wie schon mittelgroße Trockner durch einfache Maßnahmen mit deutlichem Mehrgewinn arbeiten können. Voraussetzung ist, daß man zwei entscheidende Faktoren für die Gesamtwirtschaftlichkeit einer Trocknungsanlage, nämlich den Trocknungsverlauf und die resultierende Restfeuchte des Trockengutes, beherrscht.

Die Restfeuchte des Trockengutes

Welche Wichtigkeit der Restfeuchte beigemessen wird, ist schon daraus zu erkennen, daß sogar die Gesetzgebung hier eingreifen kann und zulässige Grenzen nach oben festlegt. Daher ist die Kenntnis der Restfeuchte eine Voraussetzung, um die eigenen kommerziellen Interessen mit den gesetzgeberischen Erfordernissen oder anderen Absprachen in Einklang zu bringen und die Restfeuchte an die höchstzulässige Grenze heranzutragen. Die Restfreuchte beeinflußt hier also die *Produktmenge.*

Aber auch die *Produktqualität* limitiert ein Uebermaß an Restfeuchte. Unter Produktqualität seien z. B. Löslichkeit und Haltbarkeit genannt. Abbildung 1 zeigt anhand der Sorptionsisotherme eines Produktes, wie Feuchte und Haltbarkeit zusammenhängen.

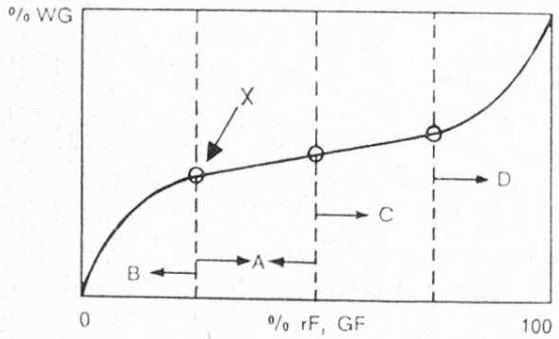


Abbildung 1

% WG = % Wassergehalt
% rF, GF = % relative Gleichgewichtsfeuchte

Der verderbnisfreie Bereich A mit Bevorzugung von Punkt X.

Es ist bekannt, daß bei Lebensmitteln nichtoxydative Verderbnis weitgehend nur im Bereich D, bei hoher Feuchtigkeit, stattfindet. Enzymatische Reaktionen kommen nur im Bereich C vor. Im Berich B besteht erhöhte Gefahr von Oxyda-

tion durch die Luft und irreversibler Veränderungen kolloidchemischer Natur. Für die optimale Feuchtigkeit bleibt Bereich A mit Bevorzugung von Punkt X, wenn Bräunungsreaktionen zu befürchten sind.

Im Falle der Produktqualität ist die Restfeuchte also nach oben wie nach unten begrenzt, wobei der Produzent aus kommerziellen Interessen selbstverständlich danach trachtet, so nahe wie möglich an die höchstzulässige Grenze heranzukommen. Erreicht der Produzent dieses Ziel optimal, wird sein Produkt ein weiteres Qualitätsmerkmal annehmen, indem es eine gleichmäßigere Feuchtegüte und damit auch gleichmäßigere von der Feuchte abhängige Eigenschaften aufweisen wird.

Der Trocknungsverlauf

Wie einleitend erwähnt, ist der Trocknungsverlauf, also die Feuchte-Zeit-Funktion des Trockners, für dessen Wirtschaftlichkeit wichtig. Der Trocknungsverlauf beeinflußt das Produkt, genau wie die Restfeuchte, sowohl preislich wie auch qualitativ. Als Beispiel für die qualitative Beeinflussung sei auf die Schädlichkeit allzu scharfer Trocknung hingewiesen. Als Beispiel für die preisliche Abhängigkeit dient Abbildung 2.

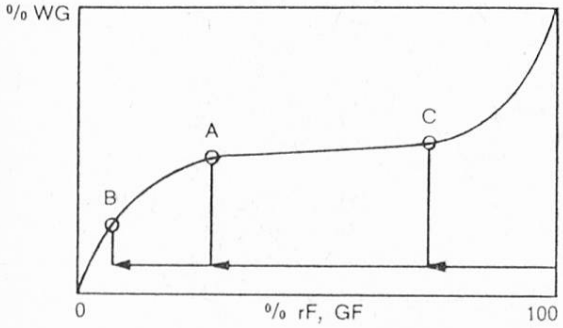


Abbildung 2

% WC = % Wassergehalt
% rF, GF = % relative Gleichgewichtsfeuchte

Wo hat die Trocknerleistung optimalen Nutzen?

Nachdem der Trockner dem Produkt alles Oberflächenwasser entnommen hat, verläuft die Endphase der Trocknung unterhalb der Produktsättigung (= 100 % rF, GF) entsprechend dem Verlauf der Sorptionsisotherme (Abbildung 2) über die Punkte C, A, B. Die nötige Trocknerleistung kann qualitativ an der Wassergehalts-Skala abgeschätzt, die erzielte Wirkung auf der rF, GF-Skala abgelesen werden.

Punkt C von Abbildung 2 mit ca. 80 % wird sicher zu feucht sein, mit sehr kleiner Leistungszugabe des Trockners ist mit Punkt A ein besseres und stabileres Produkt zu erzielen. Punkt B hingegen verlangt wieder mehr Leistung, abgesehen davon, daß B erneut zu A hinaufrutschen wird, wenn das Produkt einem normalen Raumklima ausgesetzt wird. Verschwendung an Trocknerleistung!

Der Trockner muß überdies überschüssige Wärme, größtenteils Verlustwärme zur Verfügung halten, um eine Restfeuchte unterhalb der zulässigen Grenze zu gewährleisten. Diese Verlustwärme könnte eingespart werden, sobald es gelingt, den Trocknungsbetrieb durch stetige Kontrolle der Feuchte weniger stoßweise, also gleichmäßiger zu gestalten.

Heutiger Stand der Praxis

Wie ist der heutige durchschnittliche Stand der Praxis bezüglich der Beherrschung dieser Faktoren?

Zur Beantwortung muß von den heute immer noch gebräuchlichsten konventionellen Labormethoden zur Feuchtebestimmung an Einzelproben, nämlich der gravimetrischen (Trockenschrank-) Methode und der KF-Titration ausgegangen werden. Es ist klar, daß diese bezüglich Zeitaufwand kostspieligen Methoden jede direkte Anwendung an einer Prozeß-Steuerung ausschließen.

Die übrigbleibende Tugend dieser Methoden ist also die *nachträgliche* protokollarische Feststellung der Größe und Gleichmäßigkeit der Restfeuchte des Produktes, wobei selbst dann nicht verschwiegen werden darf, daß die Genauigkeit, mit der die Methode in der Praxis gehandhabt wird, absolut gesehen meist unbefriedigend ist.

Daraus läßt sich folgende Konsequenz ziehen:

— Zur Erzielung der gewünschten Wirtschaftlichkeit des Trockenprozesses und der Gutsfeuchte einenteils, zur Erzielung der gewünschten Produktqualität und und Produktgleichmäßigkeit anderenteils, wird eine Feuchte-Ueberwachung benötigt, welche stetig oder quasi-stetig, also mit geringer Zeitverzögerung wirkt und eine für den Prozeß repräsentative Feuchte laufend, vorzugsweise automatisch überwacht.

Die Wirtschaftlichkeit in Ziffern

Angenommen ein Sprühtrockner für Magermilchpulver produziere jährlich 5 000 Tonnen zum Preis von sFr. 2 000.— pro Tonne.

Angenommen die maximal zulässige Restfeuchte sei 6 % WG.

Die Schwankungsbreite der Restfeuchte, mit welcher der Turm arbeitet, betrage ± 1 % WG.

Also muß die Trocknerleistung so eingestellt werden, daß im Mittel 5 % ± 1 % WG gefahren wird. Im Durchschnitt wird also die Ware um 1 % übertrocknet, was einem entgangenen Gewinn von sFr. 100 000.— jährlich entspricht.

Aus vorstehendem ist ersichtlich, daß reichliche qualitative und quantitative Argumente es notwendig erscheinen lassen, die Feuchte am Produkt und am Trockner zu verfolgen.

Grundlagen des neuen Verfahrens

Die Vorstufe zu dem neuen Verfahren bildet das bekannte equi-HYGRO-SCOPE Meßverfahren zur Feuchtebestimmung von Einzelproben.

In eine Meßschale wird das zu messende Gut aufgefüllt, wobei Füllhöhe und Füllgewicht ohne Einfluß auf das Meßresultat sind. Dann wird die Meßschale mit einem Deckel hermetisch verschlossen, wobei auf dem Deckel mit Front gegen das Gut die equi-HYGRO-SCOPE Feuchtezelle sitzt (vgl. Abbildung 3).

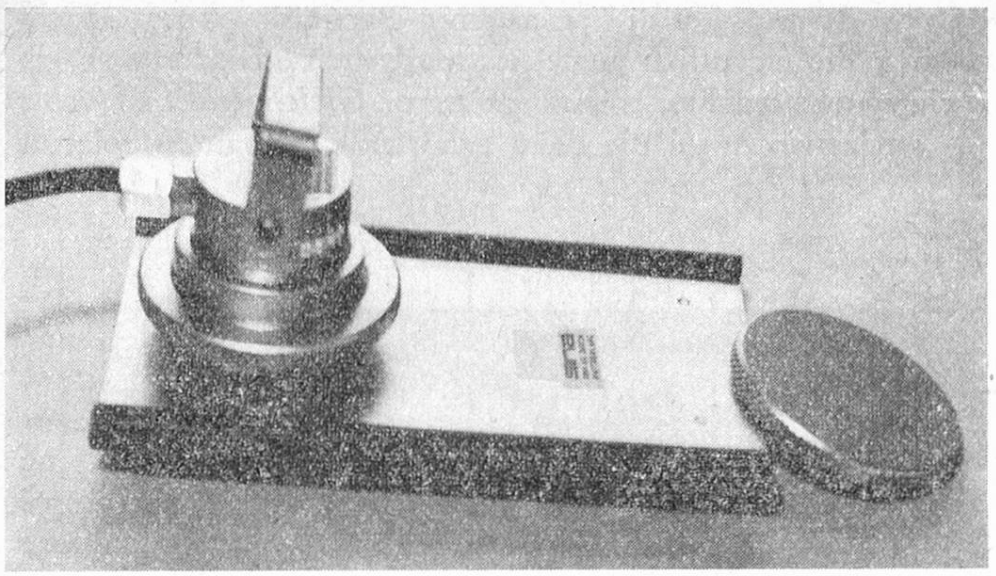


Abbildung 3

equi-HYGRO-SCOPE Meßbehälter mit Feuchtegeber zur Feuchtebestimmung an Einzelproben.

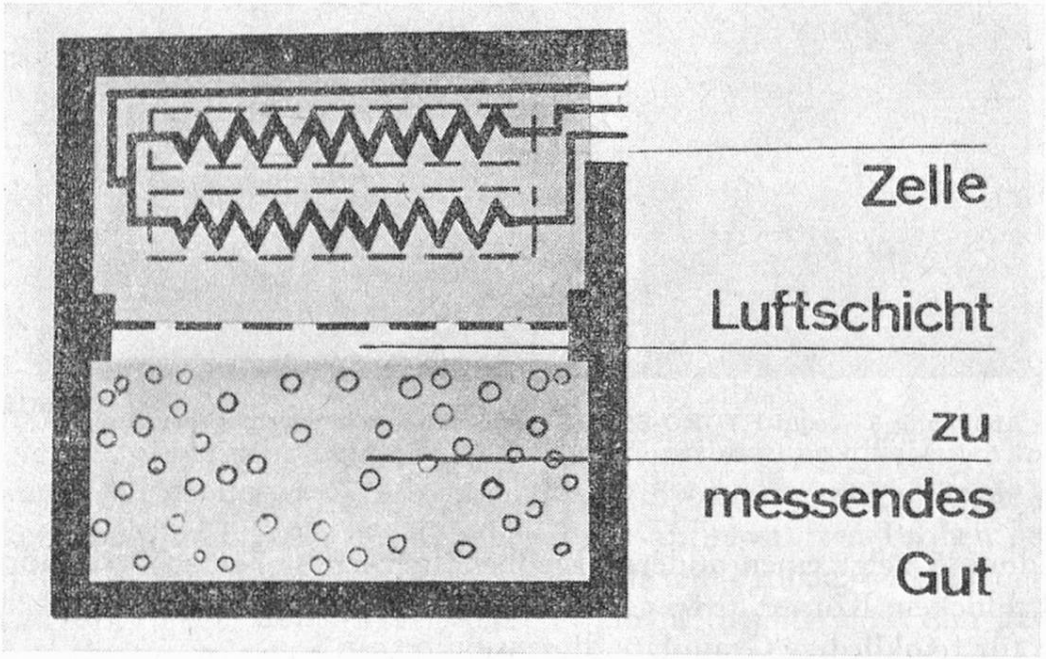


Abbildung 4 Schematische Darstellung der equi-HYGRO-SCOPE Feuchtemessung an Einzelproben.

Abbildung 4 stellt die in Abbildung 3 gezeigte Meßanordnung schematisch dar: Das zu messende Gut klimatisiert die darüber liegende Luftschicht und diese wiederum die Feuchtezelle, bis sich die Wasserdampf-Partialdrücke in der Luftschicht und um die Feuchtezelle herum an den Wasserdampf-Partialdruck des zu messenden Gutes angeglichen haben. Das dauert je nach Anfangsbedingungen der Messsung ein bis fünf, im Mittel drei Minuten für die Bestimmung der meisten getrockneten Nahrungsmittel. Die Feuchtezelle setzt den von ihr erfaßten Wasserdampf-Partialdruck bzw. die relative Feuchte der Luftschicht in einen elektrischen Meßwert um. Weil der Wasserdampf-Partialdruck des Gutes proportional

zum Wassergehalt des Gutes ist und dieser Wasserdampf-Partialdruck im Gleichgewicht mit der Umgebung, die eigentlich gemessen wird, steht, wird die so gemessene Feuchte Gleichgewichtsfeuchte, meist *relative Gleichgewichtsfeuchte* (% rF, GF) genannt, — «relative», weil die dazu gehörende Einheit % relative Luftfeuchte (% rF) ist.

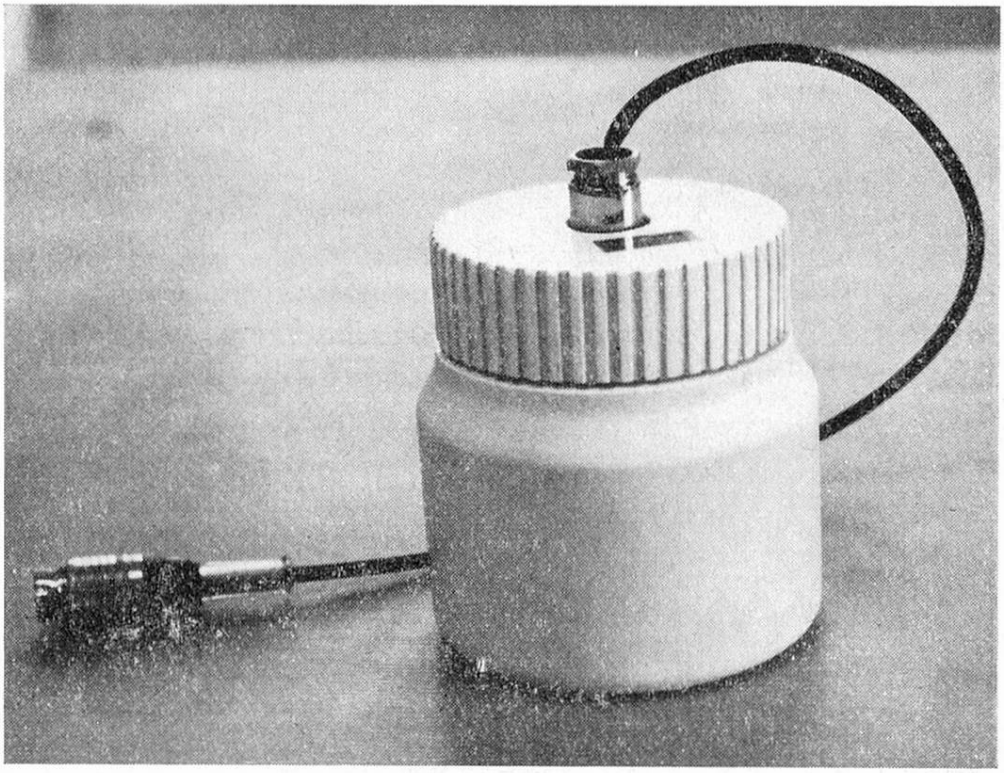


Abbildung 5 equi-HYGRO-SCOPE Meßbehälter mit Feuchtegeber für größere Körper.

Abbildung 5 zeigt einen anderen Meßbehälter; er ist für größere Körper, wie Schnitzel, Flocken, Körner, usw. gedacht, während die Meßanordnung gemäß Abbildung 3 für feinkörnige Granulate dimensioniert ist.

Das Typische dieser physikalisch-elektrischen equi-HYGRO-SCOPE Feuchtemeßmethode ist die Unabhängigkeit der Messung von Form und Größe des Gutes; von Farbe, Wärmetönung; statischer Ladung; und vor allem auch von der physikalischen und chemischen Zusammensetzung des Gutes, so lange man bei der Einheit % relative Gleichgewichtsfeuchte bleibt.

Um diese Meßart praxisnahe zu demonstrieren, wurde in einem gut geführten Labor einer Milchverwertungsstelle mit an einem Sprühtrockner erzeugten Magermilchpulver folgender Vorversuch gemacht:

Es wurden verschiedene Proben der Produktion entnommen, und je zur Hälfte in Glasbehältern und Polyäthylen-Beuteln über Nacht aufbewahrt, um das Material zu homogenisieren. Am nächsten Tag wurden die Proben nach der im vorangegangenen beschriebenen equi-HYGRO-SCOPE Methode gemessen,

anschließend nach der gravimetrischen Methode unter Zuhilfenahme eines Infrarot-Trockengerätes verglichen.

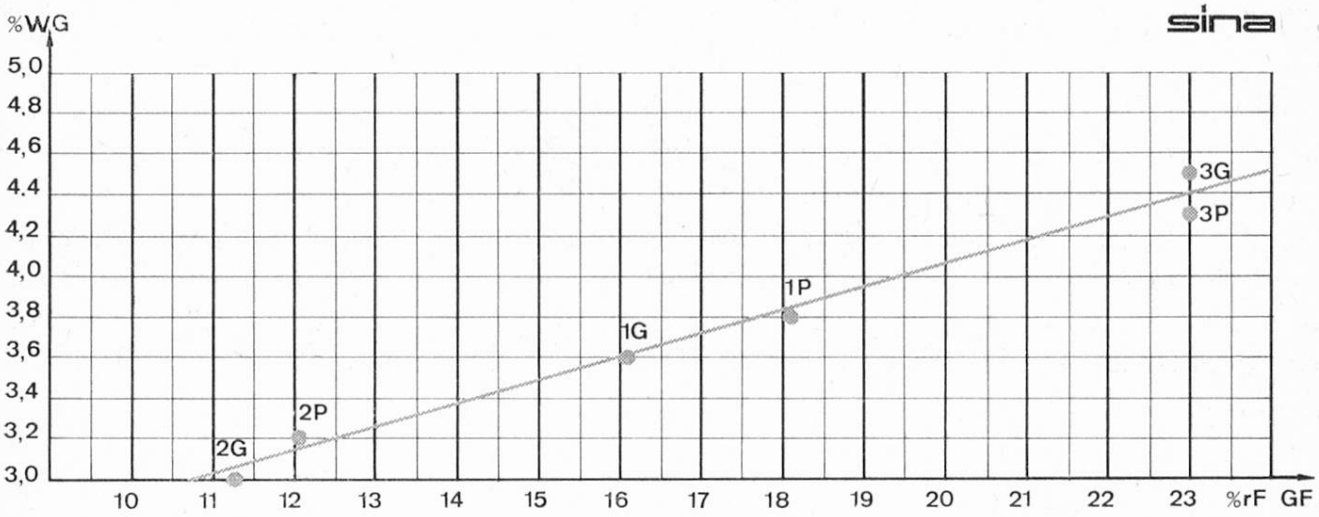


Abbildung 6 % WG = % Wassergehalt; % rF, GF = % relative Gleichgewichtsfeuchte.

Das Resultat dieses Vergleiches zeigt Abbildung 6: Auf der Ordinate wurden die mit der gravimetrischen IR-Methode gefundenen Werte, auf der Abzisse die mit dem equi-HYGRO-SCOPE gemessenen Werte aufgetragen. Da es sich um ein kleines Kurvenstück handelt, darf man annehmen, daß die Punkte der Bestimmung in % rF, GF und der Gegenbestimmung in % WG auf einer Geraden zu liegen haben.

Es zeigt sich eine sehr befriedigende Uebereinstimmung mit einer maximalen Abweichung von ± 0,1 % WG, wobei diese Abweichung sogar gegen Null zustrebt, wenn man nur die in den Glasbehältern aufbewahrten Proben in Betracht zieht, da die in Polyäthylen-Beuteln aufbewahrten Proben zufolge der Wasserdampf-Durchlässigkeit des Polyäthylens, in einem feuchteren Raum aufbewahrt, offensichtlich schon etwas Feuchtigkeit aus dem Raume aufgenommen haben.

Dem Diagramm Abildung 6 sind noch zwei weitere Informationen zu entnehmen:

— Man bemerke die viel zu tiefen am Turm gefahrenen Feuchten von 3 . . 4,5 % WG, und
— das große Auflösungsvermögen, welche die Skala in % rF, GF bietet: Ein Bereich von 3 . . 4,5 % WG, also einer Spanne von 1,5 % WG, entspricht ein Bereich von ca. 11 . . 23 % rF, GF, also einer Spanne von 12 % rF, GF; 0,1 % WG entspricht somit einer Spanne von rund 1 % rF, GF (genau 0,9 % rF, GF). Nimmt man jetzt die Reproduzierbarkeit der equi-HYGRO-SCOPE Methode gemäß Spezifikationen des Herstellers mit besser als 0,2 % rF, GF an, kommt man damit auf ein Auflösungsvermögen von 0,02 % WG.

Das neue Verfahren: Gepulst-kontinuierliche Feuchtigkeits-Ueberwachung

Die vorangegangenen, teilweise bekannten Vorbetrachtungen zeigten eine von der Produktfeuchtemessung her wirklich universelle Methode für jeglichen Laborbetrieb. Die Aufgabe war jedoch, eine universelle, sichere, automatisch arbeitende Methode zu entwickeln, die an möglichst vielen Trocknern ohne wesentliche Anpassungsarbeiten verwendet werden kann. Voraussetzungen hierfür sind, daß alle anlagenseitigen meßwertfremden Parameter einer solchen Anlage zum vorneherein ausgeschlossen werden, und daß ungleich anfallendes Gut und Inhomogenitäten im Gut bei der Messung ausgeglichen sind.

Eine intensive Beschäftigung mit verschiedensten Trocknern führte zum Schluß, daß eine automatisierte Einzelprobenmessung in geschlossenem Behälter, ähnlich wie im vorangegangenen beschrieben, die sicherste Lösung sei. So entstand die gepulst-kontinuierlich arbeitende SINA-SCOPE Anlage A100 mit folgender Funktionsweise.

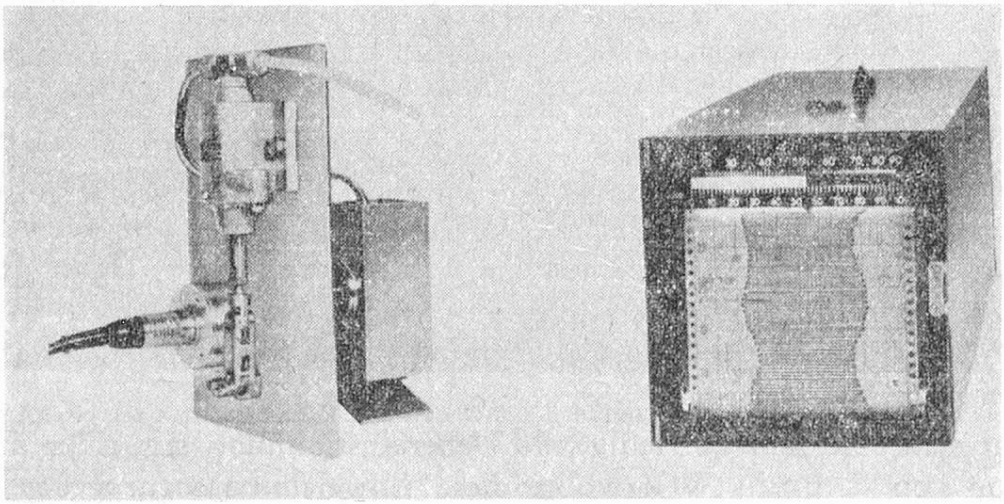


Abbildung 7 SINA-SCOPE Feuchte-Ueberwachungsanlage A 100. Links: Meßwertgeber-Einheit, an der Meßstelle anzubringen. Rechts: Auswertegerät, SINA-SCOPE 2-Kanalschreiber, in beliebiger Entfernung von der Meßstelle aufstellbar.

Das Gut wird in einem Meßbehälter aufgefangen, dann gemessen, ausgeleert, wieder aufgefangen und so weiter. Abbildung 7 links hinten zeigt den Meßbehälter (mit der augenblicklich geöffneten Klappe zum Ausleeren des Gutes); vorne ein elektrisch betätigtes Ventil, das einenteils die zum Reinigen des Behälters benötigte Druckluft freigibt bzw. sperrt, anderenteils den Hebelmechanismus zur Klappe des Meßbehälters steuert. Abbildung 7 rechts zeigt das Auswertegerät, welches ein Diagramm gemäß nachstehendem Bild aufzeichnet.

Auf Meßkanal A der Abbildung 8 oben ist die eben beschriebene Feuchtemessung aufgezeichnet (rechte Umhüllende des Mäanderschriebs). Diese Feuchtemessung ist während des Einfüllens des Meßgutes abgeschaltet. Daher ergibt sich ein intermittierender Betrieb auf Kanal A, im unteren Diagramm von Abbil-

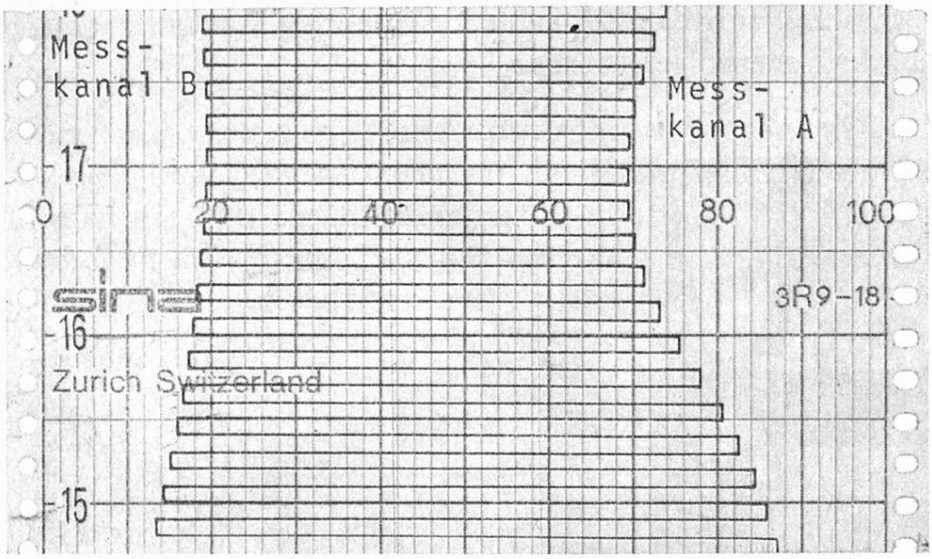
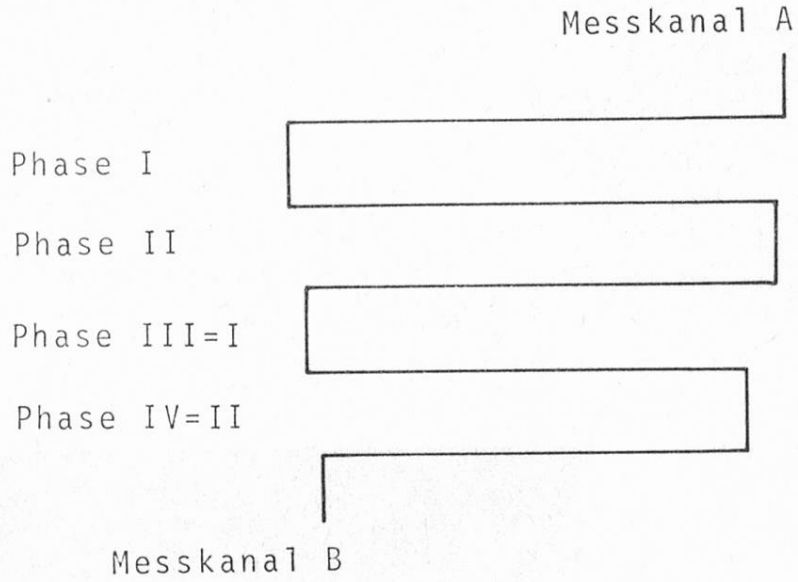


Abbildung 8

Effektiver Diagrammstreifen. (Diagrammbreite 100 mm).

Auseinandergezogener Ausschnitt aus obigem Diagramm.



dung 8 mit Phase II, IV bezeichnet. In der Zwischenzeit, d. h. während der Phase I, III, usw. ist ein zweiter Meßkanal B (linke Umhüllende des Mäanderschriebs) aufgeschaltet. Dieser Kanal kann verschiedene Meßgrößen darstellen: z. B. die Temperatur des Meßgutes, oder die Feuchte an einem zweiten Trockner, oder die Feuchte am gleichen Trockner an anderer Meßstelle; oder schließlich die Feuchte am gleichen Trockner und an derselben Meßstelle, wobei dann das intermittierende Mäander-Diagramm ist eine fast ununterbrochene quasi-stetige Linie übergeht.

Abbildung 9 zeigt Auswertegerät mit Steuereinheit in einem Trocknungsbetrieb für Magermilchpulver, Abbildungen 10 und 11 die Absackstelle bei einem Sprühtrockner, wo sich auch die Meßstelle mit der Meßwertgeber-Einheit befindet. Ein Vorteil dieser Meßstelle liegt darin, daß die hier gemessene Feuchte wirklich diejenige ist, welche das Gut im Sack aufweist, da sie durch keinen weiteren Transport mehr beeinflußt wird. Der Trockner ist an dieser Meßstelle immer noch

steuerbar; am gezeigten Beispiel wird die Anlage von Hand gesteuert, hingegen ist eine automatische Steuerung ebenso realisierbar.

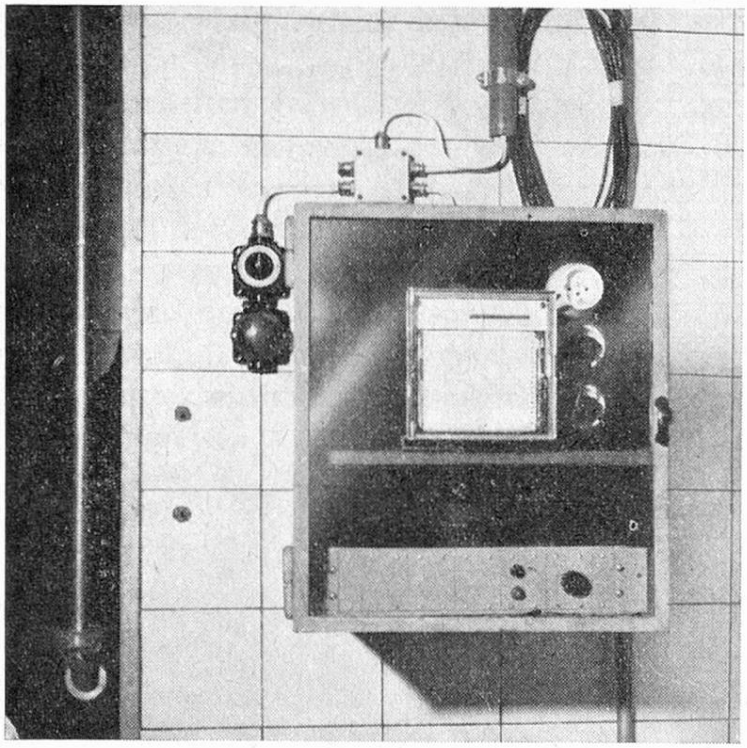


Abbildung 9 Auswertegerät mit Steuereinheit in staubdicht geschlossenem Kasten.

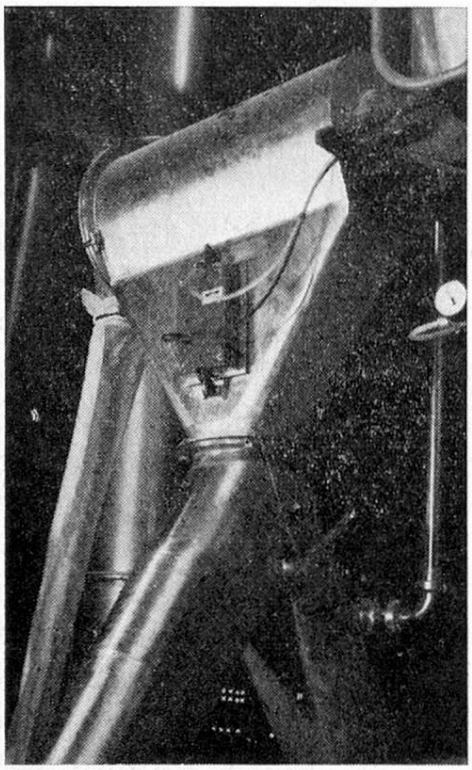


Abbildung 10 Meßstelle mit Meßwertgeber-Einheit beim Absacken an einem Sprühtrockner.

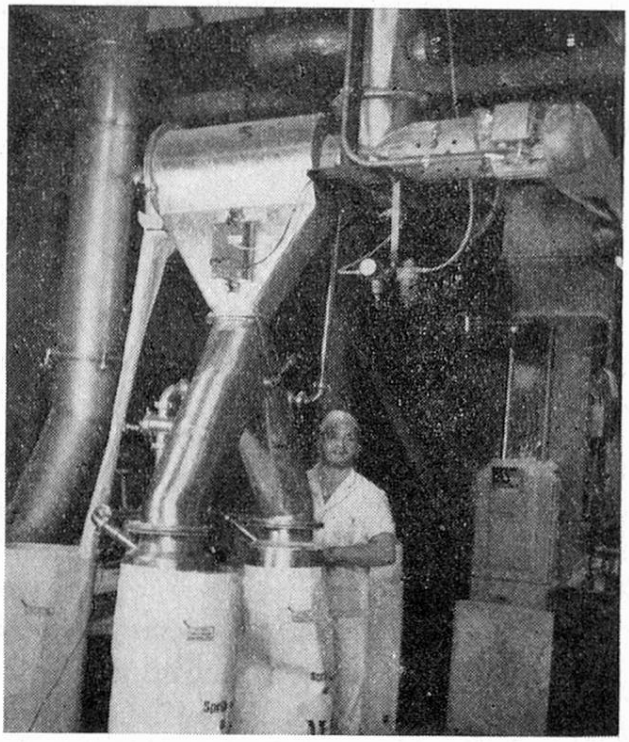


Abbildung 11 Meßstelle mit Meßwertgeber-Einheit beim Absacken an einem Sprühtrockner.

Ergebnisse mit der SINA-SCOPE Anlage A100

Wie im vorangegangenen Genauigkeitstest an Einzelproben wurde darauf verzichtet, akademische Genauigkeitsangaben, welche mit der Anlage zu erzielen sind, zu erarbeiten, hingegen wurden die Meßresultate der Anlage A100 mit den Resultaten der betriebsüblichen gravimetrischen Wassergehalts-Kontrolle verglichen. Wie schon im vorangegangenen darf auch hier als Resultierende dieser Vergleichsmessungen eine Gerade erwartet werden.

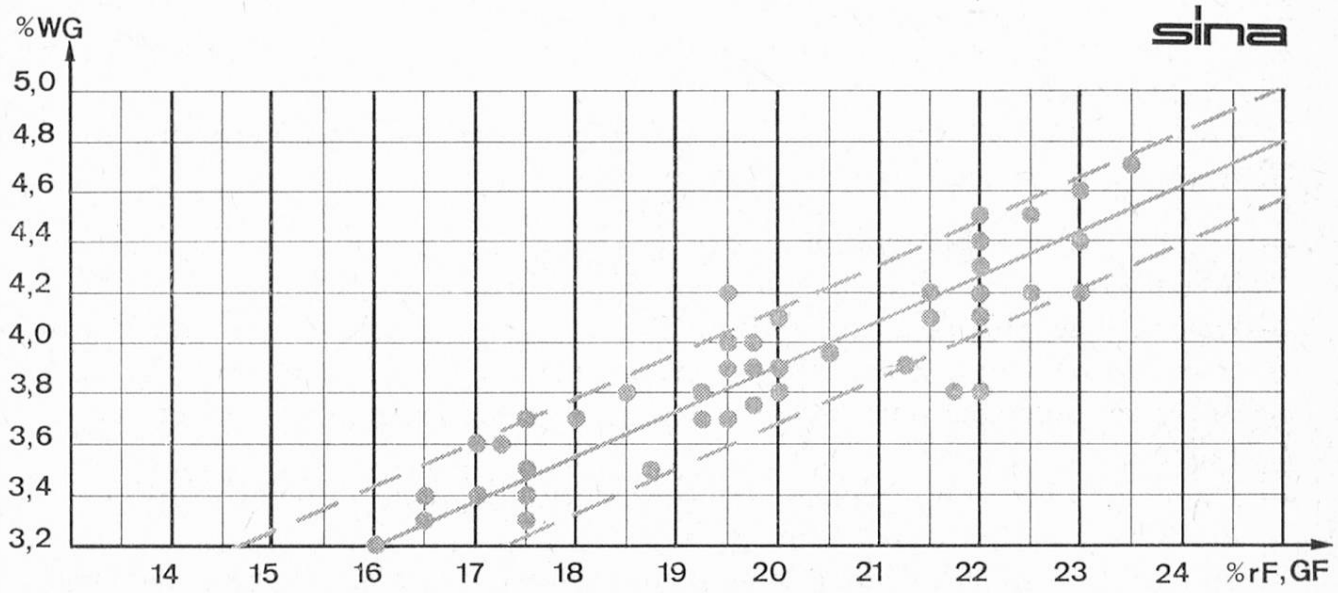


Abbildung 12 % WG = % Wassergehalt; % rF, GF = % relative Gleichgewichtsfeuchte.

Abbildung 12 zeigt das Resultat aus 50 Einzelmessungen an drei Tagen, die in Abständen von je 4 Tagen auseinanderliegen.

Drei Meßpunkte daraus können von vorneherein als eindeutige Fehlmessungen taxiert und vernachlässigt werden. Legt man um die übrigen Punkte zwei umhüllende Geraden und zwischen diese eine mittlere Gerade, so liegen alle Punkte um diese letztere weniger als ± 0,25 % WG auseinander; die Hälfte dieser Punkte liegen jedoch innerhalb ± 0,1 % WG.

Berücksichtigt man, daß an dieser Genauigkeit bzw. Ungenauigkeit die Vergleichsmethode (gravimetrische Kontrollmethode) maßgebend beteiligt ist, so darf mit Sicherheit festgestellt werden, daß die mittlere zu erwartende Genauigkeit weit unter ± 0,25 % WG liegt. Diese Ziffer kann nun zu der vorangegangenen Wirtschaftlichkeits-Berechnung in Beziehung gesetzt werden:

Wie erinnerlich, muß der Magermilch-Sprühtrockner zufolge der Unsicherheit von ± 1 % WG um durchschnittlich 1 % übertrocknen, woraus ein Verlust von sFr. 100 000.— jährlich entsteht. Mit der SINA-SCOPE Anlage A100 präsentiert sich ein anderes Bild: Die Unsicherheit ist, wie soeben beschrieben, kleiner als ± 0,25 % WG. Wenn der Trockner also um 0,25 % WG übertrocknet, befindet man sich auf der sicheren Seite. 0,25 % WG übertrocknen heißt jedoch, vom vor-

angegangenen Verlust von sFr. 100 000.— jährlich sFr. 75 000.— zurückzugewinnen. Sicherlich dürfen alle anderen wirtschaftlichen und qualitätssteigernden Vorteile der Anlage, wie z. B. Herabsetzung des Wärmeverbrauches und gleichmäßigere Produktqualität, mit zusätzlichen sFr. 25 000.— eingesetzt werden, so daß die Anlage eine totale Gewinnsumme von sFr. 100 000.— jährlich bringt.

Die Sicherheit und Genauigkeit der Anlage A100 wird u. a. dadurch positiv beeinflußt, daß sich örtlich-zeitliche Inhomogenitäten im Gut (je nach Größe des Meßbechers und der Füllzeit) ausgleichen lassen; diese Inhomogenitäten sind meß- und regeltechnisch nicht interessant, da sie sich in der Verpackung von selbst ausgleichen. Ferner wirkt sich aus, daß eine durch die Förderung im Trockner zur Absackstelle gestörte Stabilisierung der Feuchte im Meßbecher meßtechnisch wieder hergestellt wird.

Es darf daher festgestellt werden, daß auf die beschriebene Weise eine Feuchte-Ueberwachungsanlage entstanden ist,

— welche zufolge Beherrschung der Faktoren Produktqualität und Trockner-Wirtschaftlichkeit einen hohen Mehrgewinn bringt,
— welche eine korrekte und präzise Feuchtemessung ermöglicht, und zwar an allen Formen und Zusammensetzungen von Materialien, ob klebrig, staubig, fettig, ob homogen oder nicht-homogen, ob schubweise oder kontinuierlich anfallend.
— Damit ist eine unmittelbare und gegebenenfalls auch automatische Steuerung der Regelung des Prozesses möglich,
— und schlußendlich können damit die arbeitsintensiven Einzelprobenmessungen durch eine ähnliche, aber automatisierte Meßweise eliminiert werden.

Diskussion

Frage: Hat eine Strukturänderung des hergestellten Produktes auf die Messung einen Einfluß? Wie steht es mit dem Temperatureinfluß?

Antwort: Eine Strukturänderung hat auf die Gleichgewichtsfeuchte-Messung keinen Einfluß, jedoch kann sie die genaue Bestimmung des Wassergehaltes beeinflussen. Mit einer Strukturänderung geht eine kleinere oder größere Veränderung der Wasseraufnahmefähigkeit einher, die sich in einer veränderten Sorptionsisotherme darstellen läßt. In diesem Fall soll man mindestens einmal eine Gegenbestimmung machen, um den gewünschten Wassergehalt-Sollwert in % Gleichgewichtsfreuchte ausdrücken zu können. — Die zulässige Meßtemperatur ist —10 . . +60 ° C.

Frage: Kann man mit dieser Meßmethode den Wassergehalt von Butter bestimmen?

Antwort: Nein: Diese Anlage wurde speziell für getrocknete Produkte entwickelt, also für Feuchtigkeiten, deren Wassergehalte unter der Sättigungsgrenze liegen. Butter liegt gerade an der Sättigungsgrenze.

J. Hulstkamp, Service fédéral de l'hygiène publique, Berne.

L'aromagramme; image de l'arome

Dans une communication précédente (1), nous avons étudié la possibilité de différencier les aromes naturels et artificiels par chromatographie gaz-liquide. A cet effet, nous avons développé une technique qui consiste en la prise d'aromagrammes par injection, dans le fractomètre, d'un extrait au pentane concentré. L'extraction et concentration préalables permettent de saisir la totalité des substances aromatisantes qui se trouvent dans un échantillon, contrairement à la technique dite «head space analysis», dans laquelle on injecte la phase gazeuse saturée des émanations de l'arome. Au moyen de cette dernière technique on ne capte qu'une faible partie de ces substances, la plupart se trouvant dans la phase liquide. L'injection après extraction et concentration a donc l'avantage d'une plus grande sensibilité. A son désavantage, on peut citer le fait que cette méthode ne permet pas la détection de substances très volatiles, qui, en raison de leur concentration dans la phase gazeuse, sont mieux enregistrées si l'on injecte cette phase directement. Les deux techniques sont donc en quelque sorte complémentaires.

Dans ce qui suit, on entend par «aromagramme» le fractogramme obtenu par injection d'un extrait concentré d'un arome. La question se pose: jusqu'à quel point cet aromagramme est-il une véritable image de l'arome?

Une image parfaite doit répondre aux deux exigences suivantes:

1. Tous les produits ayant une odeur doivent être représentés par des pics; l'image doit être complète;
2. L'aromagramme ne doit pas présenter des pics correspondant à des produits inodores; l'image doit être juste (cette dernière exigence est capitale pour la différenciation artificiel-naturel).

Il est difficile de satisfaire simultanément à ces deux exigences. Comme substances inodores, il faut considérer en premier lieu celles qui ne sont presque pas volatiles. On élimine facilement les pics correspondant à ces substances en arrêtant la fractométrie programmée dès que la température du four atteint une certaine limite. Mais comme il n'y a pas de proportionnalité entre la volatilité d'une substance et l'intensité de son odeur, on risque de sacrifier ainsi également les pics de certaines substances d'odeur faible mais essentielle. On se trouve, de même, devant l'obligation d'éliminer les pics de composants parfois très odorants qui apparaissent au début de l'aromagramme. Non seulement toutes les substances plus volatiles que le pentane sont perdues pendant la concentration, mais il faut laisser tomber en plus de celles-là, d'autres substances dont les pics, situés au début de l'aromagramme, n'ont pas de rétentions bien définies, sans parler de la possibilité d'apparition de faux pics, dûs à des traces d'impuretés relativement volatiles du pentane. L'aromagramme obtenu par injection d'un extrait concentré ne peut donc pas être une image complète. Pratiquement, on ne peut pas tenir compte des pics de composants ayant un point d'ébullition inférieur à environ 100 ° C.

Pour que cette image incomplète soit au mois juste, il faut exclure avec un soin particulier tous les pics dûs à des substances inodores, Or, il existe des substances inodores ou à odeur très faible, qui sont suffisamment volatiles pour que leurs pics apparaissent sur les aromagrammes dans l'intervalle de températures choisi. L'élimination de ces pics-là n'est pas la tâche du fractomètre, mais celle de l'extracteur. On constaté, en effet, que ces substances sont souvent très solubles dans l'eau et ne passent donc pas dans le pentane. Dans ce qui suit, la relation entre odeur et solubilité est étudiée quantitativement.

Comme il y a une transition graduelle des substances inodores à celles d'odeur intense, en passant par les substances faiblement odorantes, on peut se poser la question suivante: Si les substances inodores sont complètement éliminées lors de l'extraction, que se passe-t-il avec les substances à faible odeur? Est ce que ces substances sont partiellement extraites, de sorte que la faible odeur ne peut se manifester que par un pic relativement petit dans l'aromagramme? Est ce qu'il existe peut-être un rapport direct entre la hauteur d'un pic et l'intensité de l'odeur indépendamment de la quantité de substance mise en œuvre? Dans ce cas, un mélange de substances, en des concentrations telles que chaque substance présente la même intensité d'odeur, devrait donner, après le passage dans l'extracteur, un aromagramme dans lequel tous les pics auraient approximativement la même hauteur. On pourrait appeler ceci «l'hypothèse de l'équivalence olfactive».

Il est difficile de juger si deux odeurs sont d'intensité égale si elles sont qualitativement très différentes. C'est seulement à des intensités voisines du seuil de perception, que ce jugement semble avoir un sens. On a donc déterminé le seuil de perception d'un certain nombre de substances modèles (voir Tableau 1). Le choix

Tableau 1. Seuils de perception des substances modèles

Substance	Seuil en ppm	Substance	Seuil en ppm
Propylèneglycol	env. 30 000*	Acétophénone	0,3
Dioxanne	630	Aldéhyde cuminique	0,24
Cyclohexanol	210	Acétate de n-hexyle	0,2
Cellosolve	200	Anisol	0,17
Méthylisobutylcétone	10	Carbonate d'éthyle	0,15**
Menthol	4,5	Aldéhyde anisique	0,13
Limonène	3**	Diphényle	0,1
Acétate de n-octyle	3**	Anéthol	0,05
Carvone	1,8	Aldéhyde caprylique	0,02
Aldehyde benzoïque	1	Diacétyle	0,02
Acétate de n-amyle	1		

* Estimé par quelques examinateurs seulement.

** Ces valeurs sont des limites supérieures: L'acétate d'octyle et le limonène sont trop peu solubles dans l'eau et disparaissent rapidement par évaporation. Le carbonate d'éthyle n'a eu que des réponses justes, même pour la plus faible concentration de 0,15 ppm. Un essai individuel montre que le seuil est environ 0,05 ppm, valeur adoptée.

de ces substances a été dicté par diverses considérations: présence de composants d'aromes; présence de substances à faible odeur; structure chimique assez variée; facilité de purification (au moyen du fractomètre, on a vérifié que toutes les substances étaient d'une pureté supérieure à 99 %); stabilité; temps de rétention tels que les pics se recouvrent le moins possible. Les détails de la détermination du seuil de perception sont donnés dans l'appendice.

Pour voir si l'équivalence olfactive conduit, dans les aromagrammes, à des pics de même hauteur, il faut faire une solution aqueuse contenant toutes ces substances en des concentrations correspondant à leurs seuils de perception respectifs. A cause des différences énormes entre les seuils de perception, on se heurte à des difficultés d'ordre pratique: même des traces d'impuretés présentes dans les composés à seuil très élevé prennent une telle importance que l'image est troublée. Il a donc fallu partager les substances en deux groupes: a) le groupe des substances d'un seuil inférieur à 1 ppm; b) le groupe des substances d'un seuil de 1 à 600 ppm. Le propylèneglycol, utilisé d'ailleurs comme dissolvant intermédiaire pour la préparation des solutions très diluées, a été examiné à part (voir plus loin).

Les deux aromagrammes correspondant aux groupes a) et b) montrent que notre hypothèse n'est pas vérifiée par la réalité. Dans l'aromagramme du groupe a) (fig. 1), on constate que les hauteurs des pics sont, à première vue, approximativement proportionnelles aux seuils respectifs, c'est à dire à la quantité de substance mise en œuvre: l'extraction n'a pratiquement rien éliminé. Dans l'aromagramme du groupe b) (fig. 2) par contre, l'extraction a joué un rôle et les pics de certaines substances ont été nettement diminués par rapport à la quantité mise en œuvre, mais les pics ne sont pas de même hauteur, au contraire, l'écart entre les extrêmes est aussi grand que chez les seuils de perception.

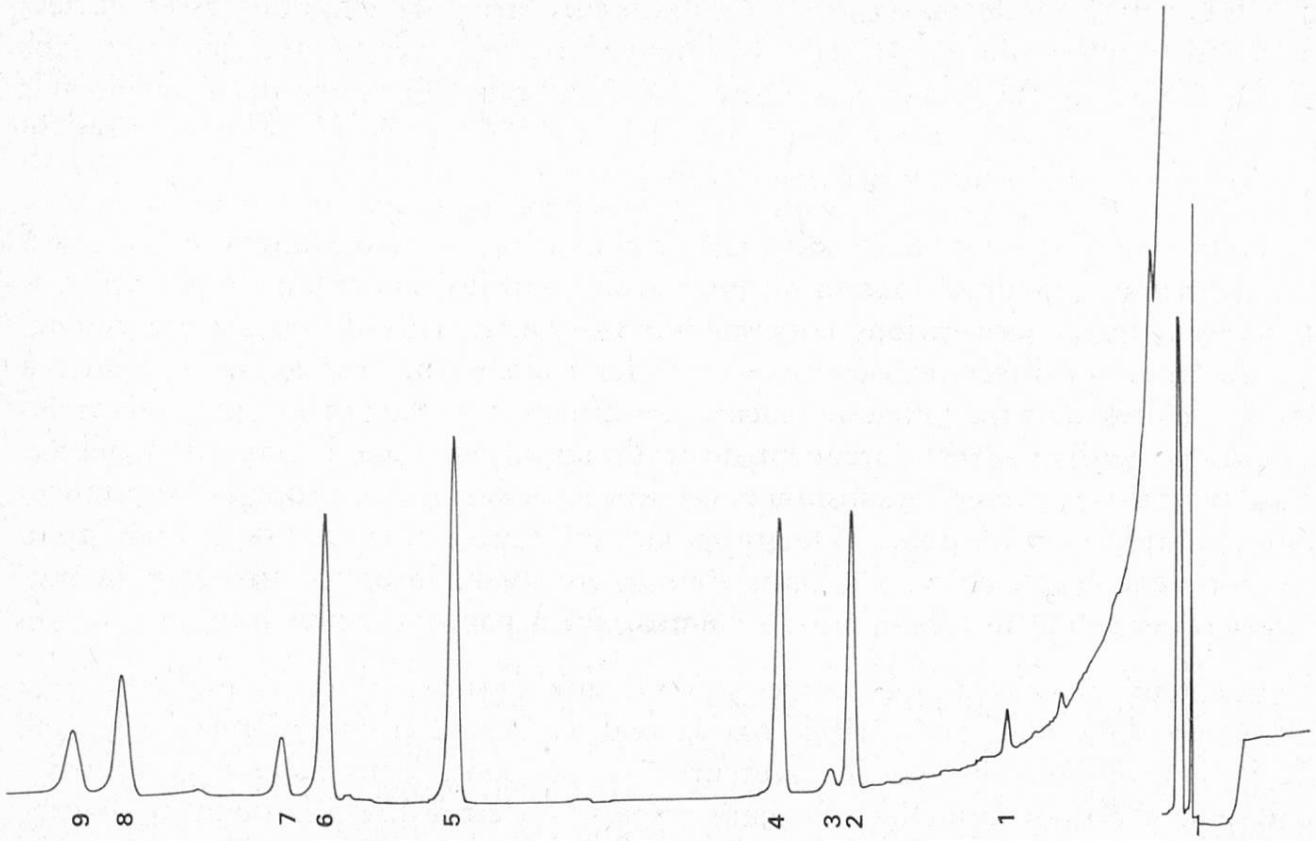
Afin de voir de quelle manière l'extracteur fonctionne alors en réalité, il faut lui soumettre, non pas des quantités olfactivement équivalentes, mais des quantités égales de toutes les substances. Sur l'aromagramme obtenu de cette façon (fig. 3), on peut constater une diminution nette des pics du diacétyle, du dioxanne et du cellosolve; pour ce dernier composé, il a même fallu augmenter la sensibilité de l'appareil afin de rendre le pic visible.

La diminution, mois nette, d'autres pics peut être déduite d'un nouvel aromagramme (fig. 4), que l'on obtient par une reprise des eaux extraites. On constate qu'en plus des composés déjà mentionnés, la méthylisobutylcétone, le carbonate d'éthyle, le cyclohexanol et l'aldéhyde benzoïque n'ont pas été extraits quantitativement.

Le taux d'extraction de toutes ces substances a été calculée comme la diminution de la hauteur d'un pic, exprimée en pourcent, entre les aromagrammes de la première et de la seconde extraction.

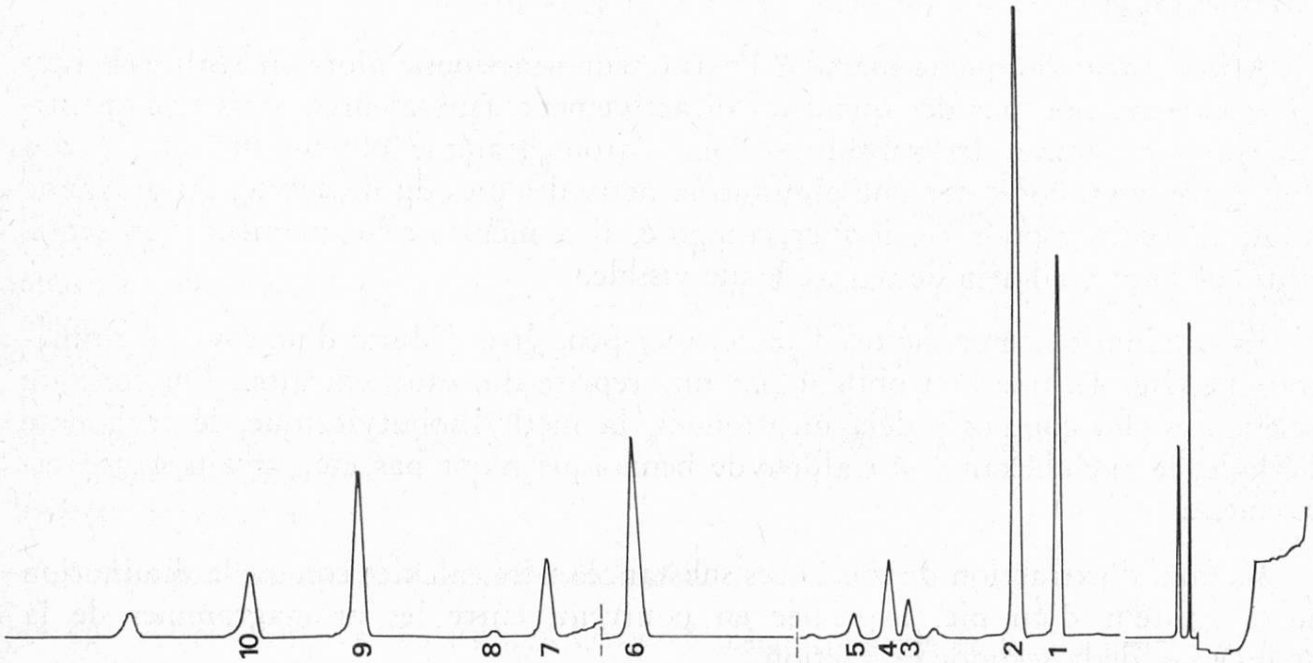
Le comportement du propylèneglycol a été étudié à part. Son taux d'extraction est zéro: Même par extraction d'une solution concentrée (10 %) de propylène-

Fig. 1. Aromagramme groupe a)



1 Carbonate d'éthyle, 2 Acétate de n-hexyle, 3 Aldehyde caprylique, 4 Anisol, 5 Acétophénone, 6 Aldéhyde cuminique, 7 Anéthol, 8 Diphényle, 9 Aldéhyde anisique

Fig. 2. Aromagramme groupe b)



1 Méthylisobutylcétone, 2 Dioxanne, 3 Acétate de n-amyle, 4 Limonène, 5 Cellosolue, 6 Cyclohexanol (atténué 25 x), 7 Acétate de n-octyle, 8 Aldéhyde benzoïque, 9 Menthol, 10 Carvone

glycol, il n'apparait sur l'aromagramme pas la moindre trace d'un pic de rétention correspondante à celle de ce composé, tandis qu'une abondance d'impuretés, quoique présentes en quantités infimes seulement, manifestent leur présence (fig. 5).

Les taux d'extraction obtenus pour les 21 substances modèles sont réunis dans le tableau 2, dans lequel les seuils de perception sont également mentionnés. Le fonctionnement de l'extracteur, en ce qui concerne l'élimination de substances inodores ou faiblement odorantes, résulte alors de la relation entre seuil de perception et taux d'extraction.

Tableau 2. Taux d'extraction des substances modèles

Substance	Taux d'extraction en %	Seuil en ppm
Propylèneglycol	0	30 000
Cellosolve	0,2	200
Dioxanne	3	630
Cyclohexanol	60	210
Diacétyle	65	0,02
Méthylisobutylcétone	90	10
Carbonate d'éthyle	95	0,05
Aldéhyde benzoïque	98	1
Menthol	100	4,5
Limonène	100	3
Acétate de n-octyle	100	3
Carvone	100	1,8
Acétate de n-amyle	100	1
Acétophénone	100	0,3
Aldéhyde cuminique	100	0,24
Acétate de n-hexyle	100	0,2
Anisol	100	0,17
Aldéhyde anisique	100	0,13
Diphényle	100	0,1
Anéthol	100	0,05
Aldéhyde caprylique	100	0,02

Graphiquement, cette relation est représentée dans la figure 6, dans laquelle le taux d'extraction est porté en ordonnée contre le logarithme du seuil de perception en abscisse. A l'aide de ce graphique, on peut interpréter le fonctionnement de l'extracteur. L'hypothèse de l'équivalence olfactive s'est avérée fausse, mais pour les besoins de la pratique la réalité semble encore bien préférable. Indépendamment de leur seuil de perception, toutes les substances à odeur intense sont quantitativement ou presque quantitativement extraites, à l'exception d'une seule, le diacétyle, substance que sera de toute façon exclue de l'aromagramme, parceque son pic vient trop tôt (point d'ébullition inférieur à 100 ° C). Même les sub-

Fig. 3. Extraction de mêmes quantités pondérales

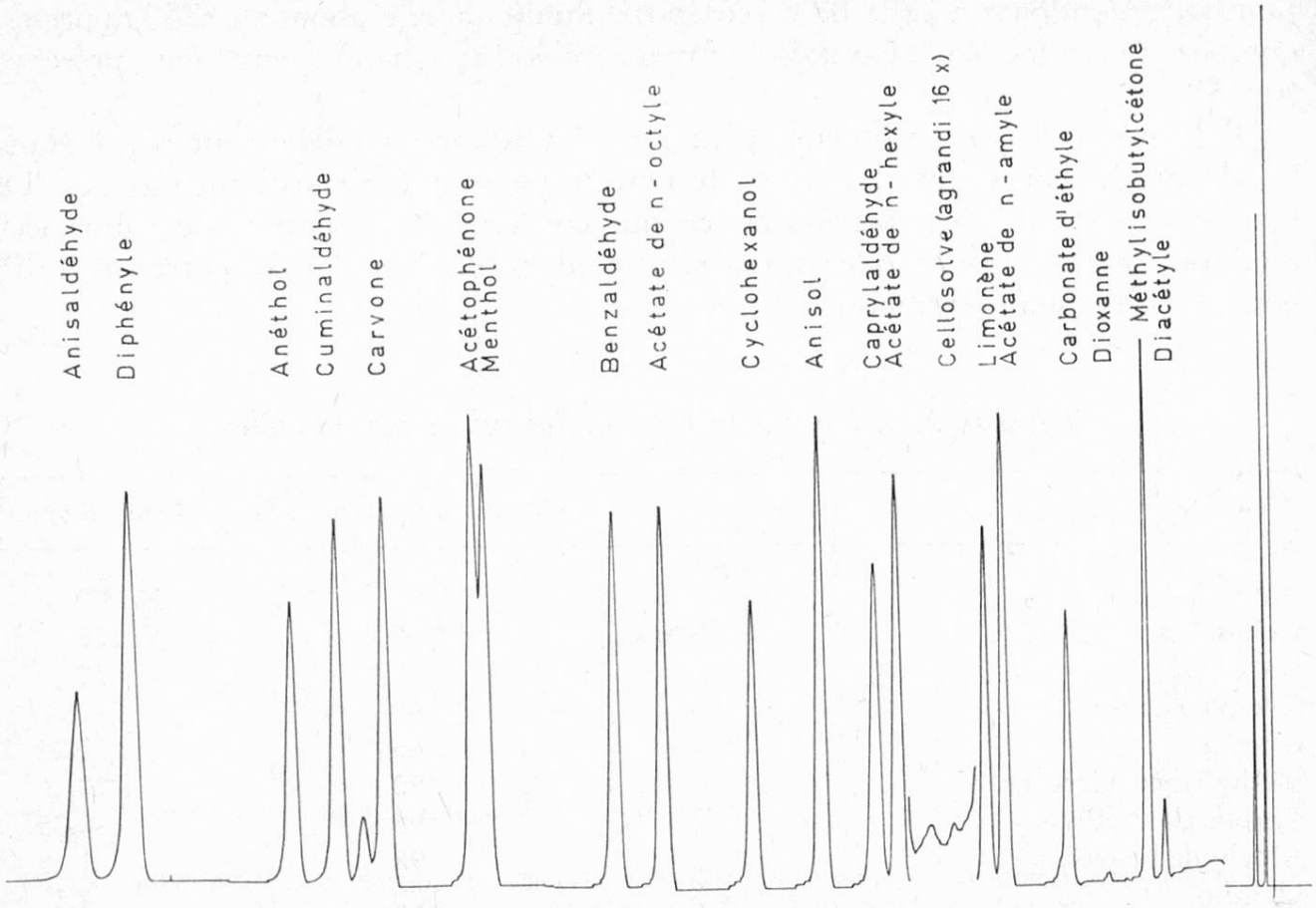


Fig. 4. Reprise des eaux extraites

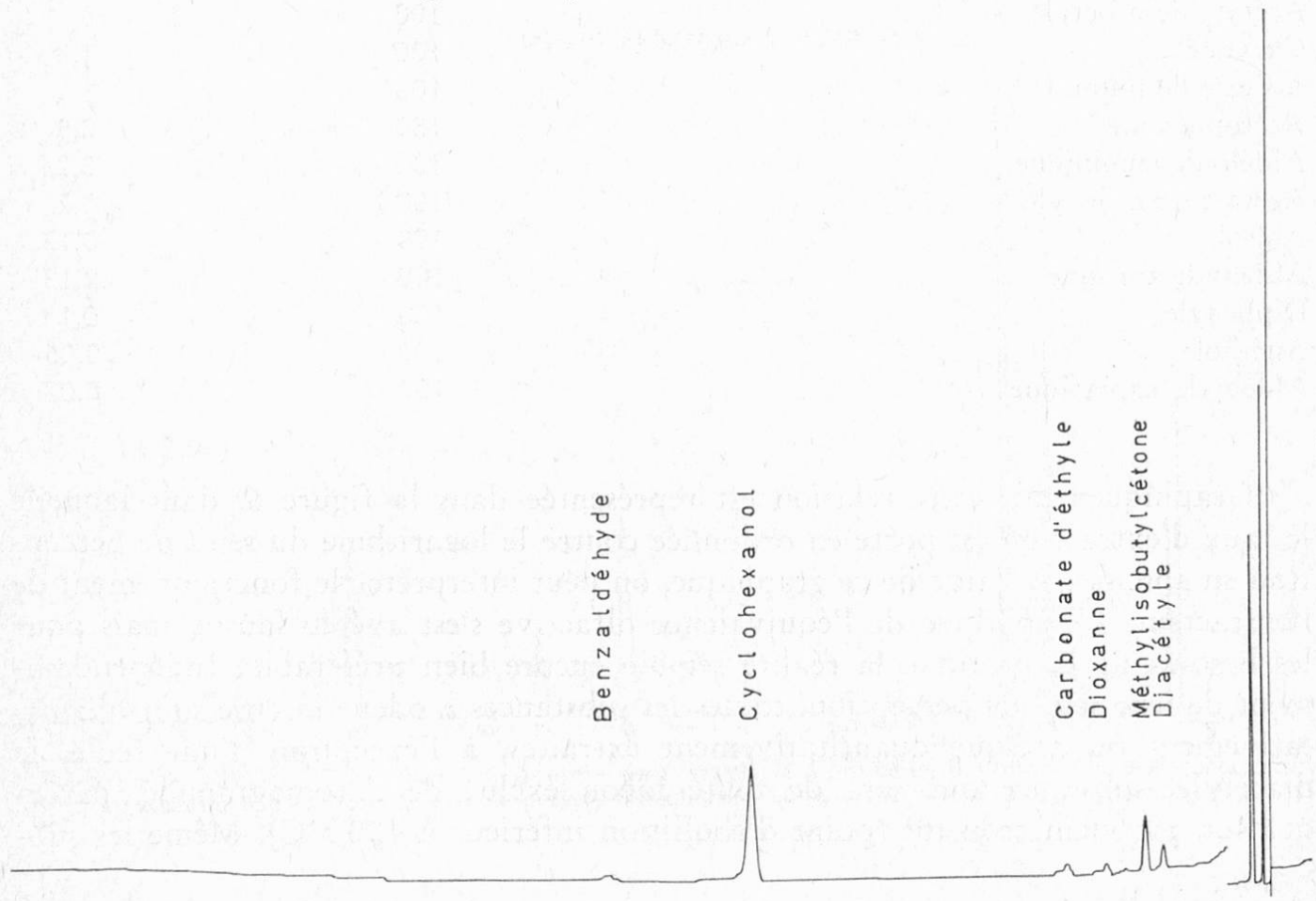
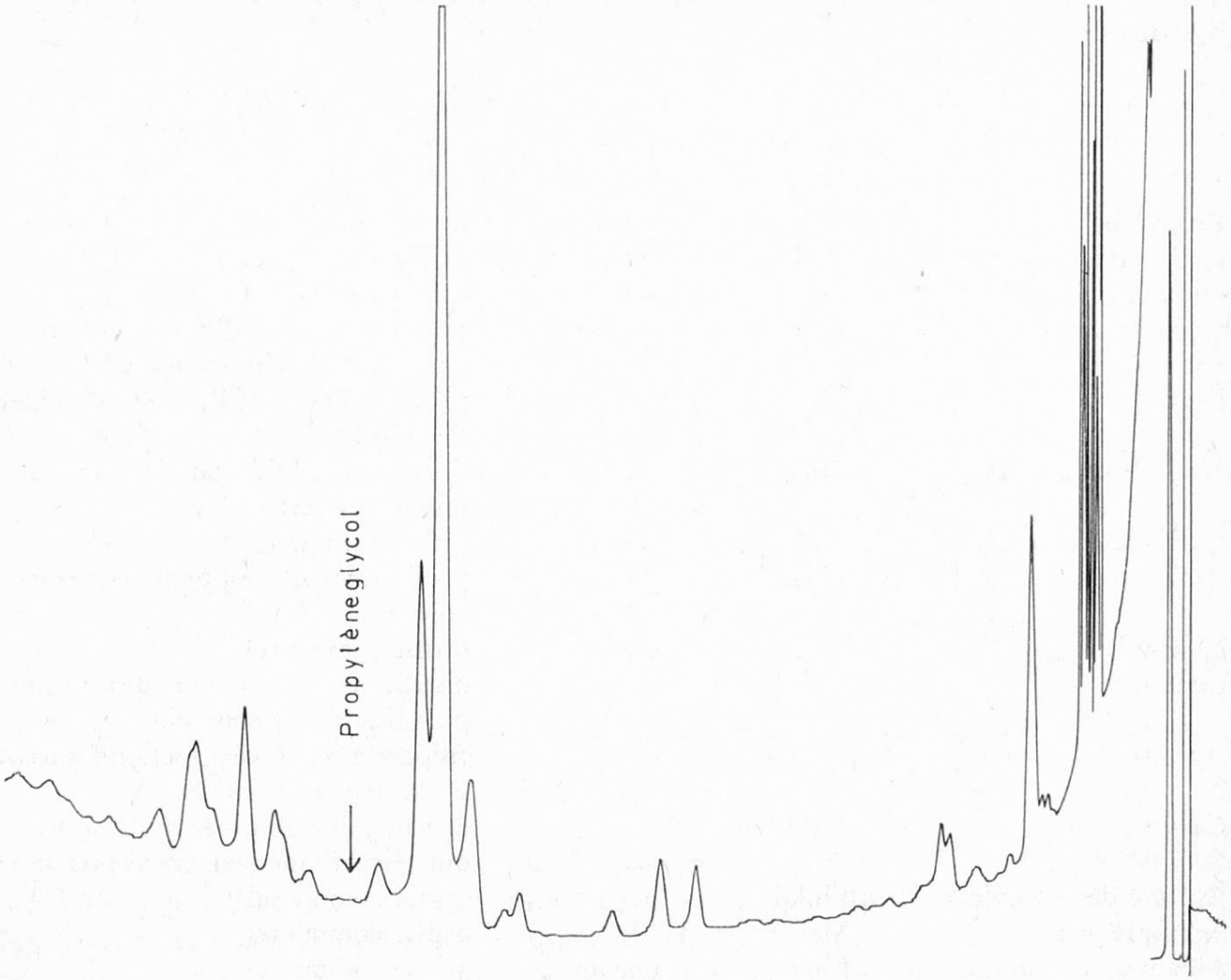


Fig. 5. Extraction d'une solution de propylèneglycol à 10 %



stances d'odeur modérée sont extraites suffisamment. Ensuite il y a une coupure: dès que l'odeur devient faible, le taux d'extraction tombe rapidement à zéro. Il n'est pas possible de tracer une seule courbe à travers tous les points représentatifs; c'est pourquoi tentativement deux courbes ont été tracées, limitant un domaine contenant tous les points représentatifs. La distance entre les deux courbes, correspondant à un facteur 3 dans le seuil de perception, peut s'expliquer partiellement par l'erreur faite dans la détermination de ce seuil.

Il est clair que ces quelques exemples ne peuvent pas fournir une preuve définitive que les substances inodores ou faiblement odorantes sont toujours éliminées ainsi lors de l'extraction. Les résultats peuvent toutefois être résumés de la manière suivante:

Dans la figure 6, la présencé du point représentatif du diacétyle dans le domaine à gauche des courbes montre que l'aromagramme n'est pas une image complète de l'arome; l'absence d'un point représentatif dans le domaine à droite des courbes montre qu'en ce qui concerne les substances étudiées, l'aromagramme est une image juste.

Appendice. Détermination du seuil de perception des substances modèles.

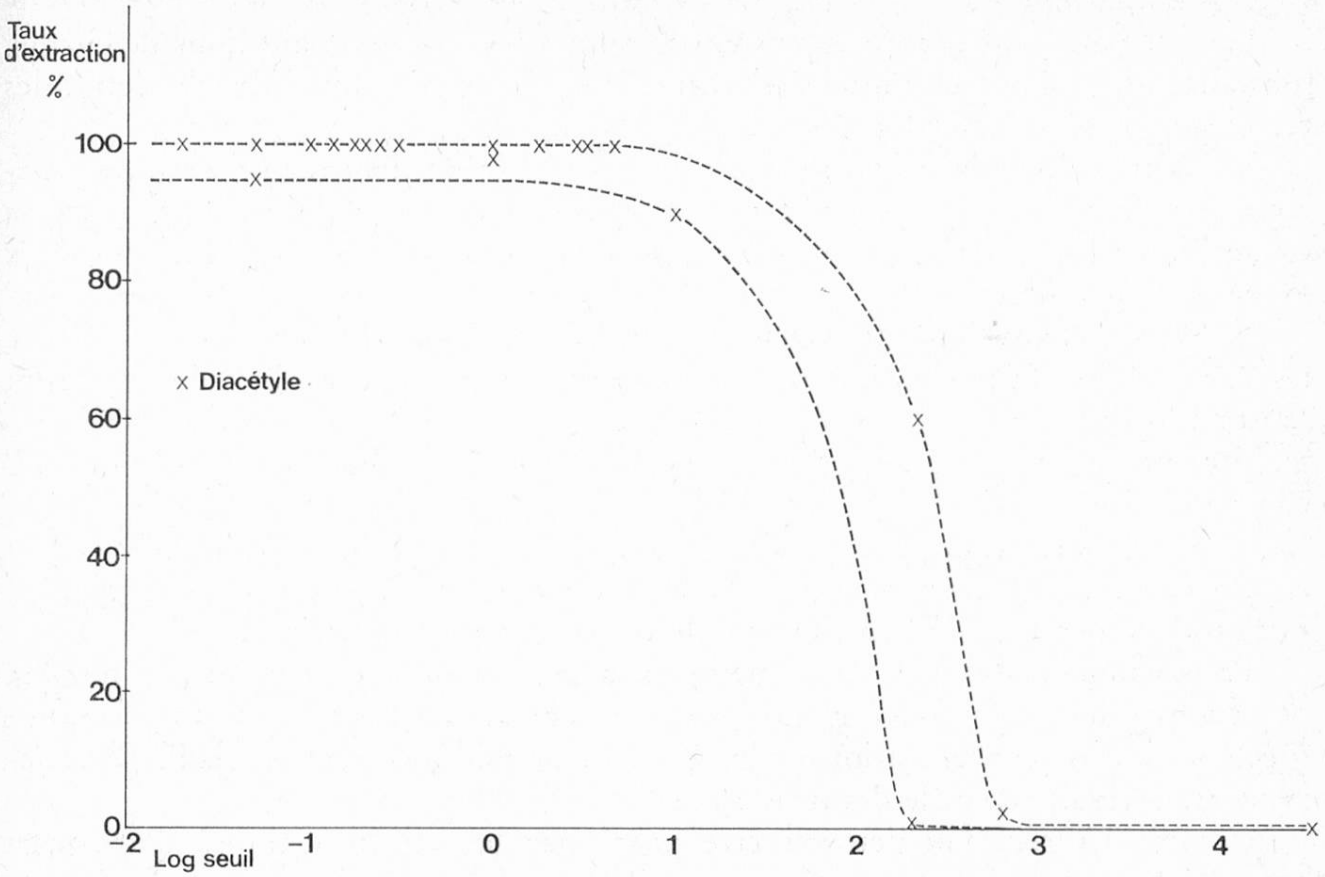
Provenance, qualité et traitement des substances modèles sont indiqués ci-dessous:

Substance	Provenance	Qualité	Traitement
Propylèneglycol	Fluka	purum	utilisé comme tel
Cellosolve	Fluka	puriss.	utilisé comme tel
Dioxanne	Fluka	purum	utilisé comme tel
Cyclohexanol	Fluka	puriss.	produit âgé; distillé sous vide pour éliminer la cyclohexanone
Diacétyle	Siegfried		produit âgé: distillé pour éliminer des résidus
Methylisobutylcétone	Fluka	purum	distillé sous vide partiel pour éliminer des peroxydes
Carbonate d'éthyle	Fluka	puriss.	utilisé comme tel
Aldéhyde benzoïque	Fluka	puriss.	produit frais, exempt d' acide benzoïque
Menthol	Fluka	puriss.	utilisé comme tel
Limonène	Kahlbaum	—	distillé pour éliminer des résidus puis fractionné sous vide
Acétate de n-octyle	—	—	préparé à partir de n-octanol puriss. Fluka par acétylation
Carvone	Kahlbaum	—	distillé pour éliminer des résidus puis fractionné sous vide poussé
Acétate de n-amyle	Fluka	puriss.	utilisé comme tel
Acétophénone	Merck	—	utilisé comme tel
Aldéhyde cuminique	Fluka	purum	utilisé comme tel
Acétate de n-hexyle	Fluka	puriss.	fractionné sous vide
Anisol	Merck	—	utilisé comme tel
Aldéhyde anisique	Dr. O. Grogg	rein	distillé sous vide poussé
Diphényle	Drog. Gräub	rein	utilisé comme tel
Anéthol	Dr. O. Grogg	USP	purifié par cristallisation
Aldéhyde caprylique	Fluka	purum	distillé sous vide

Au moyen de fractogrammes, on a contrôlé l'état de pureté de toutes ces substances: il était supérieur à 99 % en général (98 % pour l'aldéhyde cuminique).

Afin de faire les solutions très diluées de substances peu solubles dans l'eau, le propylèneglycol a été utilisé comme dissolvant intermédiaire. Des solutions à 1 % (100 mg/10ml) dans ce dissolvant ont été préparées des substances suivantes: Acétates d'amyle, hexyle, octyle, aldéhydes caprylique, benzoïque, cuminique, anisique, methylisobutylcétone, acétophénone, carvone, menthol, anisol, anéthol, diphényle. Le limonène fut d'abord dissous dans 10 volumes d'éthanol puis dilué avec 90 volumes de propylèneglycol. Ces solutions ont été conservées pendant quelques semaines. Après ce laps de temps, on a contrôlé par fractométrie si

Fig. 6. Rélation entre odeur et solubilité (seul en ppm)



elles ne s'étaient pas altérées au repos. Ce ne fut pas le cas, sauf pour les solutions des aldéhydes, dont les fractogrammes ont toutes développé un second pic assez important, de rétention plus élevée que celle de l'aldéhyde correspondant. Il s'agit très vraisemblablement des acétals cycliques avec le propylèneglycol. Ces substances ont probablement des odeurs plus faibles que les aldéhydes correspondants, et les seuils déterminés pour les aldéhydes peuvent donc en réalité être légèrement inférieurs à ceux indiqués.

Pour trois autres composés, on a préparé des solutions intermédiaires dans l'eau (cyclohexanol 0,5 %, carbonate d'éthyle 0,5 %, diacétyle 0,3 %). Le propylèneglycol, le dioxanne et le cellosolve ont été dilués directement à la concentration finale.

Les solutions aqueuses, fraîchement préparées à partir des solutions intermédiaires, furent soumises aux examinateurs dans des erlenmeyers de 50 ml, le volume des solutions étant de 20 ml. La température des échantillons était comprise entre 20 ° et 23 ° C environ. On n'a pas procédé à une dégustation proprement dite, mais simplement à un examen de l'odeur. Chaque examinateur a appliqué la technique particulière qui lui convenait.

Cinq échantillons furent présentés de chaque substance: un type, désigné comme tel, et quatre échantillons codés, de concentration forte, moyenne, faible et nulle respectivement. La concentration forte était toujours 3 fois la concentration moyenne et 10 fois la concentration faible. Après un essai d'orientation, ces con-

centration avaient été choisies telles que le seuil présumé de chaque substance se trouvait parmi elles.

La tâche des neuf examinateurs fut de ranger les quatre échantillons de chaque substance dans l'ordre d'intensité décroissante. Pour l'évaluation du seuil, les règles suivantes ont été adoptées:

Un échantillon placé à l'endroit correct et précédé d'autres échantillons correctement placés est considéré comme ayant une odeur (réponse juste). Un échantillon placé à un endroit incorrect est classé comme inodore, avec les deux exceptions suivantes:

1. Si les échantillons de concentration forte et moyenne ont été intervertis, les échantillons faible et inodore étant correctement placés, les réponses sont toutes appréciées comme étant justes, parcequ'il ne s'agit dans ce cas très vraisemblablement pas d'un manque de perception d'une odeur, mais d'un jugement incorrect d'intensité.

2. Si les échantillons moyen et faible ont été intervertis, les échantillons fort et inodore étant à leur place, l'échantillon moyen est compté comme réponse juste (odeur perçue), l'échantillon faible est considéré comme inodore.

Pour chaque substance séparément, on a porté dans un graphique le nombre de réponses justes en fonction des trois concentrations forte, moyenne et faible (l'échantillon de concentration nulle ne participe pas au calcul du seuil, parceque sa position résulte de celle des trois autres).

Comme les réponses peuvent être justes par hasard (probabilité d'un quart pour l'échantillon fort, d'un tiers pour l'échantillon moyen et d'un demi pour l'échantillon faible), il faut exiger, au seuil, une certaine prépondérance de réponses justes. On a choisi 7 réponses justes sur 9.

En interpolant, quelquefois en extrapolant, on déduit alors le seuil de perception des graphiques.

Exemple du calcul du seuil de perception: Dioxanne.

Les concentrations forte, moyenne et faible présentées furent de 3000, 1000, 300 ppm respectivement. Les classifications obtenues furent les suivantes:

L'ordre juste est apparu quatre fois: toutes les réponses justes;

L'échantillon faible et l'échantillon nul ont été intervertis deux fois: deux réponses négatives pour l'échantillon faible;

L'échantillon moyen et l'échantillon faible ont été intervertis deux fois: deux réponses négatives pour l'échantillon faible (l'échantillon moyen est considéré comme ayant une odeur en vertu de la convention 2);

Seul l'échantillon fort a été placé correctement une fois: réponse négative pour les échantillons moyen et faible.

Au total on a donc obtenu

9 réponses justes pour l'échantillon de 3000 ppm;
8 réponses justes pour l'échantillon de 1000 ppm;
4 réponses justes pour l'échantillon de 300 ppm.

En interpolant, le plus facilement sur une échelle logarithmique des concentrations, on trouve alors un seuil de 630 ppm. Il est clair que l'erreur possible

dans ce chiffre (comme également dans les seuils de perception obtenus pour les autres substances) est assez grande.

Résumé

L'image parfaite de l'arome est un aromagramme dans lequel tous les composants de l'arome sont représentés par des pics, et qui ne présente aucun pic correspondant à une substance inodore. Il est difficile de satisfaire à ces deux exigences. Dans la pratique, on se contentera d'une image incomplète, mais on essaiera autant que possible d'exclure les pics dûs à des substances inodores.

L'élimination des substances, qui sont inodores en raison de leur faible volatilité, se fait en arrêtant la fractométrie programmée dès qu'une certaine température limite est atteinte. D'autres substances inodores ou à odeur faible, suffisamment volatiles pour que leurs pics apparaissent sur les fractogrammes, présentent la particularité d'être facilement solubles dans l'eau; celles-là sont éliminées dans l'extraction au pentane qui précède la fractométrie. La relation entre odeur et solubilité a été mise en évidence en portant, pour 21 substances modèles, le taux d'extraction contre le logarithme du seuil de perception.

Bibliographie

1. *J. Hulstkamp* et *A. Miserez:* Ces travaux **57**, 461 (1966).

B. Hubmann-Ballabey, D. Monnier et *M. Roth.*

Une nouvelle méthode fluorimétrique de dosage de l'acide ascorbique et son application au plasma sanguin

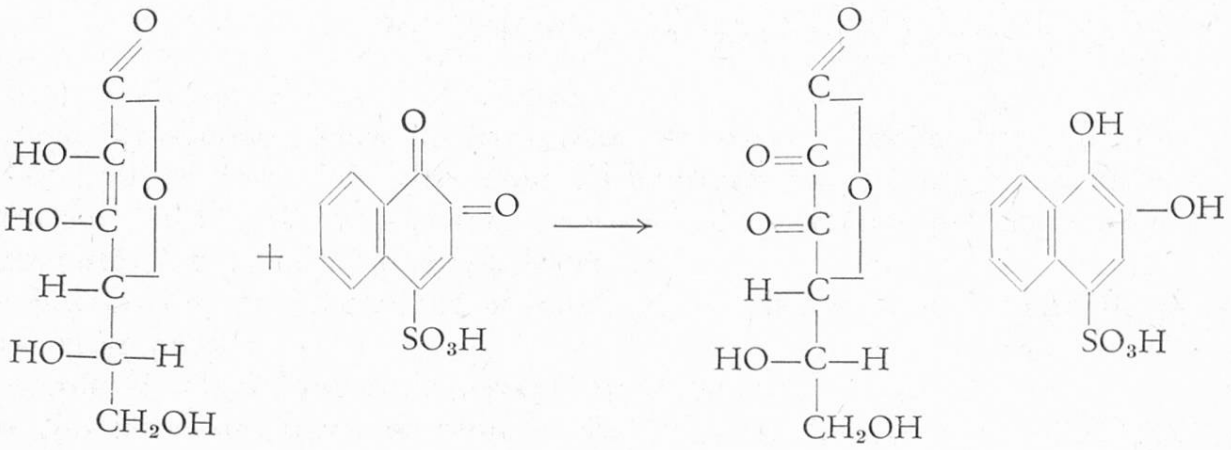
Les méthodes classiques utilisées pour le dosage de la vitamine C dans le sang comportent généralement une oxydation préalable de l'acide ascorbique.

De ce fait, elles dosent à la fois l'acide ascorbique et l'acide déhydroascorbique qui se trouvent en équilibre dans l'organisme. Le rapport des deux formes est déterminé par le potentiel du sang.

La méthode que nous allons décrire permet de doser spécifiquement l'acide ascorbique réduit. Nous avons été à même de la mettre au point à l'occasion d'une étude sur les corps fluorescents oxydo-réductibles.

Il s'agit d'une technique fluorimétrique mettant en jeu la propriété réductrice de l'acide ascorbique et se distinguant des méthodes colorimétriques utilisées jusqu' ici par une sensibilité bien supérieure.

La méthode réside dans la réaction suivante:



$$E_0\ {}^{A.A.}/_{A.D.} = 0{,}18\ V$$

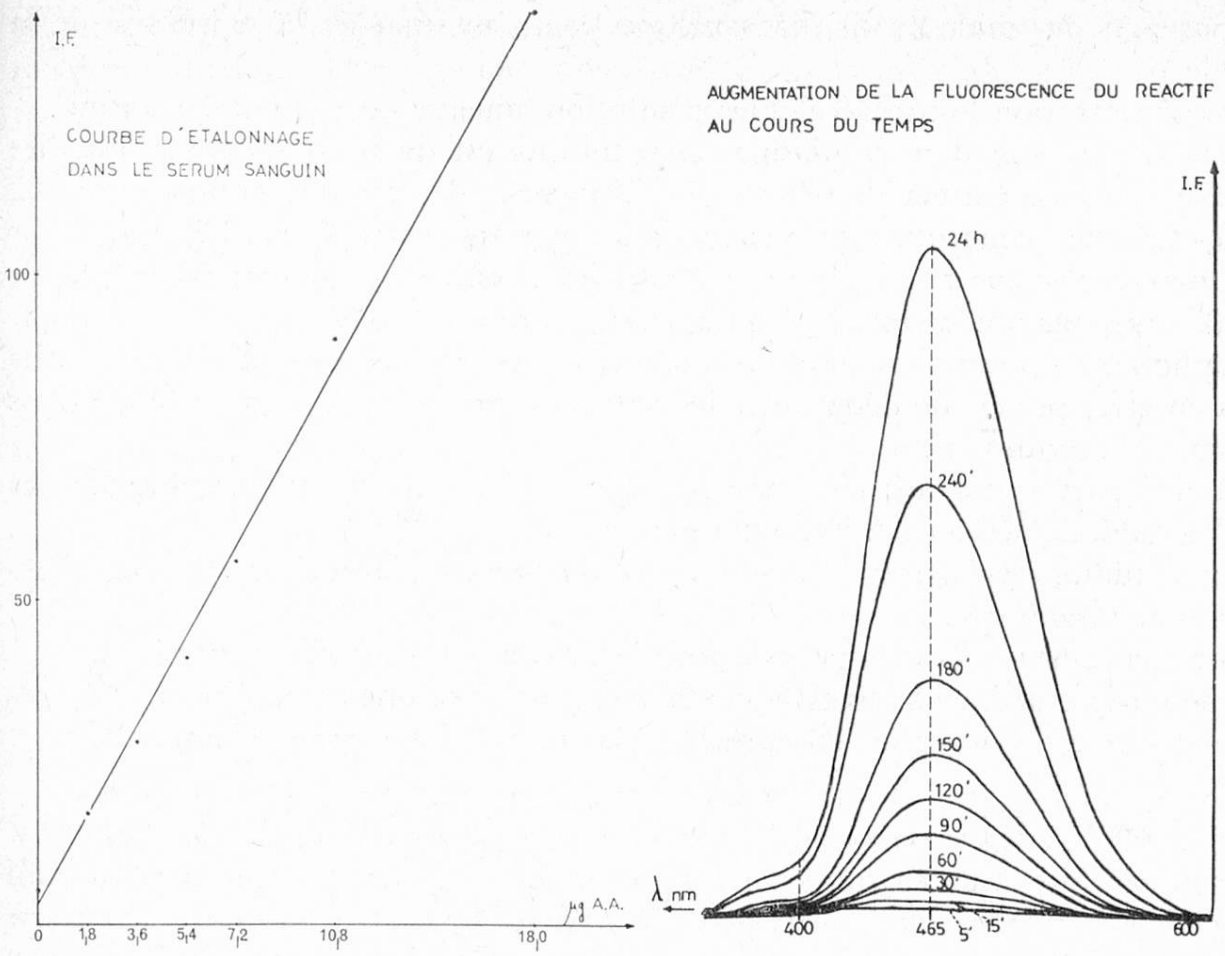
$$E_0\ {}^{II}/_{I} = 0{,}63\ V$$

La forme quinonique du réactif n'est pas fluorescente alors que sa forme réduite fluoresce intensément avec un maximum d'excitation à 330 nm et un maximum de fluorescence à 465 nm dans les conditions d'expérience.

Si à une quantité de I en excès on ajoute un échantillon contenant une quantité inconnue d'acide ascorbique, la réaction a lieu dans le sens de la réduction de I.

Un examen des potentiels redox des deux systèmes en présence montre que la réaction est quantitativement déplacée dans le sens de la réduction du réactif.

La formation du produit II fluorescent est proportionnelle à la quantité d'acide ascorbique, comme le montre la courbe d'étalonnage suivante:



On peut facilement mesurer la fluorescence de l'acide dihydroxy-naphtalène-sulfonique formé et, en la rapportant à un étalon d'acide ascorbique, calculer la quantité inconnue d'acide ascorbique présente dans l'échantillon.

Il est important de tenir compte de la fluorescence du blanc. On obtient sa valeur en mesurant la fluorescence d'un plasma débarrassé d'acide ascorbique par oxydation et traité comme les autres échantillons. Pour débarrasser le plasma de l'acide ascorbique qu'il contient, il suffit de le laisser séjourner deux à trois jours à température ambiante en présence d'air.

Des essais systématiques ont montré que le pH optimum se situe à 4. En effet, à des pH plus acides, la vitesse de réaction est fortement diminuée, alors qu'elle est instantanée à pH 4.

Pour des pH plus alcalins, l'acide dihydroxy-naphtalène-sulfonique subit une oxydation très rapide par l'oxygène de l'air et redonne le produit oxydé de départ. A cet effet, le réactif est préparé dans un tampon citrate 0,1 M de pH 4.

Il est important, d'autre part, d'effectuer la réaction à l'abri de la lumière. En effet, à pH 4 le réactif subit une réaction photochimique rapide, de l'ordre de 20 % à l'heure, qui augmente la fluorescence et fausse les résultats.

Nous voyons sur cet enregistrement l'augmentation de la fluorescence du réactif à la lumière en fonction du temps. Afin d'éviter ce phénomène gênant, les tubes dans lesquels s'effectue la réaction, ainsi que le flacon de réactif, sont protégés de la lumière par du papier d'aluminium.

Nous pouvons maintenant dire quelques mots au sujet de la sensibilité de la méthode.

La concentration limite décelable en solution aqueuse est égale à 0,1 µg/ml.

Dans le sérum et dans le plasma, la sensibilité est du même ordre. C'est dire que cette méthode permet de déterminer facilement des cas d'hypovitaminose C, c'est à dire des concentration plasmatiques variant entre 0 et 2,5 µg/ml.

La marge d'erreur a été déterminée par des essais de reproductibilité. Elle est de ± 0,3 µg pour une quantité de 5 µg, c'est à dire de ± 6 %.

Appliquée au plasma sanguin, cette méthode s'est révélée très satisfaisante. Elle nous a en effet permis de déterminer les valeurs normales d'acide ascorbique dans le plasma d'individus sains.

D'autre part, cette méthode nous a permis, dans un certain nombre de cas pathologiques, de déceler des hypovitaminoses C.

Nous étudions également l'incidence de quelques maladies sur les taux plasmatiques de vitamine C.

En résumé, cette méthode permet pour la première fois de doser spécifiquement la forme réduite de l'acide ascorbique dans le sang avec une sensibilité et une précision satisfaisantes. De plus, elle présente l'avantage d'une grande simplicité.

Klement Möhler und *Raul Pires*, Deutsche Forschungsarbeit für Lebensmittelchemie, München.

Bestimmung und Vorkommen von 2,3-Dihydroxy-2-methylbuttersäure in Wein

(Kurzfassung)

Bei der säulenchromatographischen Trennung der nichtflüchtigen Säuren von Wein an einer Kieselgelsäule wurde gemeinsam mit *Pires* (1) gefunden, daß die Anglicerinsäure, die 1966 bereits *Carles* und Mitarb. (2) qualitativ in Wein nachgewiesen hatten, ein ständiger Inhaltsstoff ist. Der Gehalt an dieser Säure, die mit einer synthetisch gewonnenen Erythro-2,3-dihydroxy-2-methylbuttersäure identisch ist, beträgt 50—500 mg/l mit einem Häufigkeitsmaximum bei 300 mg. Die Säure ist im Traubensaft nicht nachzuweisen, sie entsteht im Verlauf der Gärung. Zusammenhänge mit anderen Weininhaltsstoffen konnten bei den bisher untersuchten Proben von 77 Weiß- und Rotweinen nicht beobachtet werden. Der qualitative Nachweis gelingt durch Oxydation mit Perjodat, wobei je 1 Mol Acetaldehyd und Pyruvat auftreten, die durch ihre Dinitrophenylhydrazone charakterisiert werden können. Durch die Perjodatoxydation kann in reinen Lösungen auch der Gehalt an Anglicerinsäure jodometrisch bestimmt werden.

Ueber den Verlauf der Bildung der Anglicerinsäure in Wein und die biochemischen Zusammenhänge mit anderen Substanzen z. B. Butylenglykol ist noch

nichts bekannt. Dagegen stört die Säure bei der Analytik von vicinalen Dihydroxyverbindungen, sofern sie mit einer Perjodatoxydation einhergeht.

Literatur

1. *Möhler Kl.* und *Pires R.:* Nachweis und Bestimmung von Anglicerinsäure in Wein. Z. Lebensm. Unters. u. -Forsch. im Druck.
2. *Charles J., Layole J.* und *Lattes A.:* C. R. Acad. Sc. Paris, Ser. D **262**, 2788 (1966).

Zur Gesetzgebung betreffend Lebensmittelbestrahlung

R. Gerber,
Eidg. Gesundheitsamt, Bern

Einleitung

Die ionisierende Bestrahlung von Lebensmitteln ist ein vielversprechendes Verfahren mit dem allgemeinen Zweck der Haltbarkeitsverbesserung und Schädlingsbekämpfung. Allerdings sind die Strahlenwirkungen und die Probleme, sowohl der Analyse als der Sicherheit im weitesten Sinn, derart vielfältig und komplex, daß nicht nur Fragen, sondern auch Zweifel bestehen bleiben.

Eine grundsätzliche Gesetzgebung speziell für bestrahlte Lebensmittel erscheint gerechtfertigt. Im Hinblick auf die weitere Entwicklung und auf den schließlichen internationalen Handel braucht es ganz besonders allseitiges Vertrauen in die Sicherheit des Verfahrens. Das Vertrauen muß sich stützen können auf eine sachkundige, kritische Beurteilung glaubwürdiger experimenteller Angaben und auf eine wirksame amtliche Kontrolle. Es wird gefördert durch die internationale Angleichung einschlägiger Bestimmungen und durch die Gewißheit, daß überall gleich hohe Anforderungen zum Schutze des Konsumenten erfüllt werden.

Gesetzgebung

Bei den interessierenden gesetzlichen Bestimmungen (gemeint sind Gesetze und amtliche Verordnungen) ist wohl das Wichtigste, daß sie die Bestrahlung selbst und den Verkehr mit bestrahlten Lebensmitteln eindeutig regeln. In den meisten Ländern fällt die Lebensmittelbestrahlung in den Bereich des einen oder andern bestehenden Gesetzes. Es gibt aber da und dort Lücken, jedenfalls große Unterschiede in der gesetzgeberischen Behandlung und in der Formulierung. Leider stehen uns bisher nur wenige Originaldokumente zur Verfügung, so daß diese Ausführungen notwendigerweise unvollständig sind.*

* Eine neue Uebersicht wurde kürzlich von der Internationalen Atomenergie-Agentur veröffentlicht: Broschüre PL-313, *IAEA,* Wien (1968).

Etwa 20 von 25 europäischen Mitgliedländern der Internationalen Atomenergie-Agentur haben die gesetzliche Kontrolle von radioaktiven Substanzen und von Strahlungsapparaten, darunter auch die Schweiz mit der Strahlenschutz-Verordnung (1963). Nur wenige Länder haben gesetzliche Bestimmungen speziell für bestrahlte Lebensmittel (1). Diese Länder haben sich abgesichert, indem sie entweder bestrahlte Lebensmittel der Bewilligung einer oder mehrerer nationaler Behörden unterstellen oder Herstellung und Handel zunächst rundweg verbieten. Unter den ersteren sind *USA, Canada, Frankreich, Italien, Spanien* und die *Schweiz.* Bei uns wurden die Vorschriften betreffend bestrahlte Lebensmittel vorausschauend in die Eidg. Verordnung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen (Art. 11) eingebaut und die Bewilligung dem Eidg. Gesundheitsamt unterstellt.

Verbietende sind die *Bundesrepublik Deutschland, Belgien* und *England,* das erst 1967 ein Verbot erließ; vorher scheint es keine unbedingte Kontrolle gegeben zu haben. Ausnahmen für Versuchsprogramme sind in dieser Gruppe unter bestimmten Bedingungen möglich.

Die unbedingte Bewilligungspflicht als grundsätzliche Regelung ist der Lage besser angepaßt, da sie der fortschreitenden Entwicklung ohne Gesetzesänderung Rechnung tragen kann. Die zuständigen Behörden haben sich mit den Kriterien eines eventuellen Bewilligungsverfahrens und mit der Kontrolle zu befassen. Das ganze Bewilligungsverfahren, besonders die Beurteilung eingereichter Gesuche, muß veränderten Umständen und neuen Erkenntnissen dauernd angepaßt werden können.

Einige Länder haben bereits die Umschreibung der erforderlichen technischen und wissenschaftlichen Unterlagen vorbereitet oder veröffentlicht, darunter die *USA* (2, 3, 4), *England* und *Frankreich,* das schon 1960 durch die zuständige Kommission für künstliche Radioelemente ein verbindliches Protokoll veröffentlichte. Die Gesuche müssen die Sicherheit der bestrahlten Produkte für den menschlichen Genuß nachweisen. Kein europäisches Land außer der *UdSSR* hat bisher bestrahlte Lebensmittel freigegeben.

Vereinigte Staaten. Ueber die Vorgänge in den *USA* (3) sind wir dank dem öffentlichen Informationsdienst am besten orientiert. Grundgesetz ist der «Federal Food, Drug and Cosmetic Act» und «Food Additives Amendment 1958». Er umfaßt alle irgendwie mit Lebensmitteln in Kontakt stehenden Additive und ausdrücklich Strahlungsquellen und Bestrahlung von Lebensmitteln. Kontrollbehörde ist die «Food and Drug Administration» (FDA); sie erteilt die Bewilligung für Forschungszwecke und, in letzter Stufe, für das In-Verkehr-Bringen in Form einer speziellen amtlichen Bestimmung («regulation»). Aus den für neue Additive bestehenden gesetzlichen Anforderungen wurde allmählich das genaue Unterlagenprotokoll für die Gesuche um Freigabe bestrahlter Lebensmittel ausgearbeitet. Es umfaßt:

— Bezeichnung und genaue technische Angaben über Bestrahlungsanlage und Kontrollen.

— Vorgeschlagene Anwendung; Angaben über Zweck, Dosis und Beschriftung. Die Dosis muß zweckentsprechend sein.
— Induzierte Radioaktivität, nukleare Anregung.
— Experimentelle Daten zum Nährwert und zur Sicherheit. (Die vorgeschriebenen Tierversuche und ihre Auswertung sind enorm aufwendig.)
— Experimentelle Daten zur Wirksamkeit der Behandlung.
— Experimentelle Daten zu den organoleptischen und physikalischen Wirkungen.
— Berücksichtigung tatsächlicher Bedingungen der Produktion und Lagerung sowie des Transports.

Die «Atomic Energy Commission» einerseits, die Armee anderseits, betreiben seit über 15 Jahren vielseitige Forschungs- und Entwicklungsprogramme. Sie hofften, auf der Basis von umfassenden Versuchen mit 21 bestrahlten Lebensmitteln (bis zur durchgeführten militärischen Verpflegung), die von der Armee sehr bestimmt als sicher für den Genuß bezeichnet wurden, viele Gesuche bewilligt zu sehen. Nach den ersten drei Bewilligungen vor einigen Jahren übte die «Food and Drug Administration» in letzter Zeit große Zurückhaltung. Die Extrapolation von einem durchgetesteten bestrahlten Produkt auf andere wird sehr eng gefaßt. Die verschärfte kritische Beurteilung der Tierversuche führte dazu, daß einige Gesuche zurückgezogen werden mußten. Die Bewilligungen für strahlensterilisierten Speck («Code of Federal Regulations» 21, §§ 121.3002, 3004, 3005) wurden im August 1968 sogar annulliert (5). Damit bleiben nur die für Kartoffeln (Keimhemmung) und für Weizen und Weizenmehl (Schädlingsbekämpfung).

Internationale Tätigkeit

Die interessierten internationalen Organisationen unterstützen Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Lebensmittelbestrahlung, veranstalten Symposia (1) und Arbeitskonferenzen, und veröffentlichen Berichte darüber. Sie streben danach, Gesuche mit Unterlagen sowie Informationen über Beurteilung, Entscheide und Kontrolle über Behandlung und Produkt, zwischen den Amtsstellen frei verfügbar zu machen. 1966 kam der Bericht einer gemischen Expertenkommission (6) heraus. Er enthält detaillierte Vorschläge sowohl für Gesetzgebung und Kontrolle als auch für Art und Umfang der experimentellen Angaben in Gesuchen um Freigabe bestrahlter Lebensmittel. Er schließt u. a. mit folgenden Empfehlungen:

— Die Regierungen sorgen für gesetzliche Bestimmungen betreffend Herstellung von und Verkehr mit bestrahlten Lebensmitteln.
— Diese Bestimmungen sollten wenn möglich die im Bericht vorgeschlagenen Bedingungen vorsehen, da eine weitgehende Uebereinstimmung den internationalen Handel erleichtern wird.
— Bestrahlte Lebensmittel können erst nach Prüfung der Sicherheit des Genusses und nach Bewilligung durch die zuständige nationale Behörde in Verkehr gebracht werden.

— Die gesetzlich vorgesehene Kontrolle würde auf die einzelnen amtlich bewilligten Lebensmittel und Prozesse angewendet.
— Die beteiligten Organisationen bemühen sich weiterhin um Zusammenarbeit und Austausch von Informationen zwischen den Amtsstellen.

Bei bestrahlten Lebensmitteln spielt die Prüfung und Beurteilung der *Sicherheit des Genusses* («wholesomeness») (1) die wichtigste Rolle. Dieser Begriff enthält folgende Hauptkriterien:

— Toxikologische Sicherheit.
— Sicherheit in Bezug auf den Nährwert.
— Mikrobiologische Sicherheit (natürlich oder infolge nachträglicher Kontamination vorhandene Mikroorganismen; das Lebensmittel als Substrat; Wirksamkeit des Konservierungsprozesses).

Die Länder, die selbst keine umfassenden Versuchsprogramme durchführen können, werden sich weitgehend auf fremde Ergebnisse stützen müssen; dasselbe gilt für Bewilligungsverfahren.

Eidgenössisches Gesundheitsamt

Amtliche Bewilligungen bestrahlter Lebensmittel (besonders Kartoffeln, Weizen) wurden in einigen nichteuropäischen Ländern *(USA, Canada, Israel)* bereits vor Jahren erteilt. Es ist damit zu rechnen, daß bestrahlte Produkte früher oder später auf dem Weltmarkt erscheinen werden. Schon daraus ergibt sich, trotz des bis anhin bescheidenen landeseigenen Interesses, für das Eidg. Gesundheitsamt die Notwendigkeit, sich mit Fragen der Lebensmittelbestrahlung zu beschäftigen (Lebensmittelgesetz [1905], Art. 25). Das Gesundheitsamt als Kontrollbehörde beteiligt sich an den jetzt in der Schweiz laufenden Untersuchungen. Es studiert Probleme im Zusammenhang mit dem Bewilligungsverfahren für bestrahlte Lebensmittel, um zur gegebenen Zeit die nötigen Entscheide treffen zu können. Die Eidg. Ernährungskommission verfolgt ihrerseits die Lage aufmerksam.

Sowohl landeseigene Untersuchungen als die Beurteilung von experimentellen Unterlagen setzen qualifizierte Fachkräfte voraus. Daß diese verfügbar werden, verlangt Koordination der geplanten Arbeiten und die Mitarbeit kompetenter Instanzen.

Auf Grund von Besprechungen mit Vertretern des Eidg. Gesundheitsamtes erschien eine recht eingehende Interpretation des Art. 11 der Lebensmittel-Verordnung als Beilage zum Bulletin Nr. 11 (1964) der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie. Danach ist eine Bewilligung, bestrahlte Lebensmittel in Verkehr zu bringen, auf Grund von ausländischen wissenschaftlichen Unterlagen unter bestimmten Voraussetzungen möglich, wenn eine entsprechende amtliche Bewilligung im betreffenden Land erteilt wurde. Wie schon erwähnt, stützen wir uns auf Erfahrungen und Empfehlungen, die auf internationaler Ebene zur Frage einer befriedigenden Regelung des Verkehrs mit bestrahlten Lebensmitteln bekanntgegeben wurden (1, 6).

Zum Schluß möchten wir als Hauptthemen des Bewilligungsverfahrens, das in genau festgelegter Form noch nicht vorhanden ist, anführen:

— Umschreibung der für Gesuche erforderlichen Unterlagen und Belege (eventuell ausländische Originalgesuche).
— Beurteilung der Sicherheit und der wirtschaftlichen Bedeutung. (Das bestrahlte Produkt muß nach menschlichem Ermessen sicher für den Genuß, also unschädlich sein. Der Bestrahlungsprozeß sollte insgesamt besser als bisherige Verfahren sein.)
— Umschreibung der Kontrollen und ihrer Durchführung.
— Die Bestimmungen, die eine eventuelle Bewilligung enthalten soll.

Zusammenfassung

Es wird über den Stand der gesetzlichen Bestimmungen betreffend die Bewilligung bestrahlter Lebensmittel in verschiedenen Ländern berichtet. Bestrahlte Lebensmittel (Handel und Herstellung) sind entweder staatlich bewilligungspflichtig oder verboten. Versuchsprogramme sind teils mit, teils ohne Bewilligung möglich. Die Lage in den USA und in der Schweiz wird kurz erläutert.

Die Vorschläge internationaler Organisationen *(IAEA, FAO, WHO)*, sowohl für Gesetzgebung und Kontrolle als für die benötigten experimentellen Unterlagen in einem Bewilligungsverfahren für bestrahlte Lebensmittel, dienen als Richtlinien. Die Sicherheit des Genusses (Unschädlichkeit) muß nachgewiesen werden, bevor eine amtliche Bewilligung erteilt werden kann.

In der Schweiz befassen sich das Eidg. Gesundheitsamt und die Eidg. Ernährungskommission aufmerksam mit den sich stellenden Problemen.

Résumé

Les prescriptions légales de divers pays concernant l'irradiation des denrées alimentaires sont examinées. Selon le pays, la mise dans le commerce des denrées alimentaires traitées par les radiations ionisantes est soit interdite, soit soumise à autorisation. Les recherches dans ce domaine sont faites avec ou sans autorisation préalable. La situation aux USA et en Suisse est brièvement exposée.

Les directives émises par les organisations internationales *(IAEA, FAO, OMS)* servent de base à la législation et au contrôle et pour établir les procédures d'autorisation. Dans tous les cas l'innocuité absolue des produits irradiés doit être démontrée pour qu'ils puissent être mis sur le marché.

En suisse, le Service fédéral de l'hygiène publique et la Commission fédérale de l'alimentation étudient et suivent le problème avec attention.

Summary

Laws and regulations concerning irradiated food in several countries are discussed. Irradiated food (production and trade) is either subject to governement control or prohibited. Experimental programs, with and without official authorization, are possible. The situation in the USA and in Switzerland is briefly described.

The proposals of international organizations *(IAEA, FAO, WHO)*, both for regulation and control and for the experimental data in petitions concerning irradiated food,

serve as guidelines. Safety for consumption (wholesomeness) must be established before such products may be publicly and officially admitted.

In Switzerland, the Federal Service of Public Health and the Federal Committee for Nutrition study the arising problems.

Literatur

1. Food Irradiation, Proceedings of a Symposium, International Atomic Energy Agency, Vienna (1966).
2. *Garlock E. A.:* FDA Regulations for irradiated food and packaging materials. Isotopes and Radiation Technology **4** (No. 2), 137 (1966/67).
3. Radiation preservation of food, U. S. Atomic Energy Commission, CONF-670 202, CFSTI (1967).
4. Federal Register (USA) **32**, 11 443 (1967).
5. Federal Register (USA) **33**, 12 055 (1968).
6. Les bases techniques de la réglementation des aliments irradiés, *FAO/WHO/IAEA*, Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture, Rome (1966).

M. Devittori, Regìa federale degli alcool, Berna.

Determinazione dei fuseloli nelle bevande alcoliche e negli spirituosi

A. Piccolo cenno sui fuseloli

Prima di parlare della determinazione dei fuseloli nelle bevande alcoliche e negli spirituosi, sarà opportuno parlare della loro composizione e della loro comparsa nelle bevande sopraccitata.

Definizione

I fuseloli sono principalmente alcoli con un numero di atomi di carbonio che varia da 3 a 5 e che possono comparire nelle diverse bevande alcoliche e negli spirituosi in proporzioni non costanti. Essi si formano durante il processo di fermentazione.

Percentuale dei fuseloli nell'alcole etilico

La percentuale normale si aggira tra il 0,1 % e il 0,5 % dell'alcole di fermentazione.

In certi casi questa percentuale può salire fino al 5—6 % dell'alcole etilico.

Composizione media

La composizione media del fuselolo, in alcoli superiori, è la seguente:

dal 6 % al 12 % alcole propilico normale
15 % al 25 % alcole isobutilico
60 % al 70 % alcole amilico

E' naturale che la composizione dei diversi fuseloli possa variare col variare dei prodotti di partenza. Quando l'alcole è ricavato dalla fermentazione delle patate o del grano si possone avere le seguenti composizioni:

	patate	grano
alcole propilico normale	6,7 % ca.	4,0 % ca.
alcole isobutilico	25,4 % ca.	17,0 % ca.
alcole amilico	69,6 % ca.	79,0 % ca.

e ciò senza tener conto di altri prodotti «secondari» che entrano a far parte della composizione dei fuseloli, quali l'exanolo, gli acidi grassi, gli esteri degli acidi grassi, i terpeni, gli idrati dei terpeni, i furforoli ecc.

La provenienza dei fuseloli

Diversi fattori, sia chimici, biologici e fisici, possono avere un'importanza notevole sulla formazione dei fuseloli.

In un primo tempo si è creduto che la provenienza dei fuseloli fosse stata causata dalla «morte» dei lieviti e che gli stessi fossero prodotti secondari della fermentazione; si è anche creduto che la comparsa dei fuseloli nell'alcole grezzo fosse pure da attribuirsi all'azione di batteri durante la fermentazione, in ogni caso si era del parere che gli stessi derivassero direttamente ed esclusivamente dagli zuccheri. Oggi, invece, si è potuto dimostrare che lo zucchero non è la causa della formazione dei fuseloli, ma che gli stessi sono dei prodotti derivanti dalla trasformazione della materia proteica formante la cellula dei lieviti. Infatti, si è potuto constatare che dalla fermentazione prodotta con succo ricavato da lieviti pressati, dove il materiale fermentescibile non era altro che zucchero, non si è verificata nessuna presenza di fuseloli.

La formazione dei fuseloli è da attribuirsi principalmente ad aminoacidi dove la leucina, detta anche acido α-aminoisocapronico

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle CH - CH_2 - CH\ NH_2 - COOH)$$ e la isoleucina detta anche

acido α-amino-β-metiletilpropionico

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 - CH_2 \end{matrix} \Big\rangle CH - CH\ NH_2 - COOH)$$

sono i principali elementi per la formazione dell'alcole amilico. Comunque, questi due aminoacidi sono sempre presenti nelle miscele di fermentazione. Essi derivano o dal materiale di fermentazione di partenza o si formano durante il processo di fermentazione, più precisamente durante la trasformazione delle sostanze proteiche dei lieviti stessi.

Il meccanismo della trasformazione della materia proteica formante la cellula dei lieviti viventi, come la sintesi delle albumine (sostanze proteiche solubili nell'acqua e nelle soluzioni saline) dagli aminoacidi, come la formazione di aminoacidi dalla sostante albuminose durante il processo di fermentazione, è molto complesso e difficile da seguire.

Un mosto ricco in azoto assimilabile (l'ammoniaca e l'idrato di ammonio) produce un alcole grezzo meno ricco in fuseloli per il fatto che il lievito in queste circostanze ha poca tendenza ad attaccare gli aminoacidi mentre, se lo stesso è ricco in aminoacidi in mancanza di azoto assimilabile, la formazione dei fuseloli può raggiungere, come si è detto più sopra, il 5%—6 % in rapporto all'alcole etilico prodotto.

Una presenza di lievito di fermentazione in grande eccesso può essere la causa di una produzione anormale in fuseloli. Si riscontra in queste condizioni il fenomeno di autofagia. La fermentazione in ambienti simili continua anche dopo la completa trasformazione degli zuccheri in alcole grezzo. Il lievito per non soccombere divora per così dire i suoi alimenti di riserva, gli aminoacidi e il glicogene, polisaccaride detto anche amido animale, considerato come alimento di riserva che fa parte del protoplasma del lievito.

Verso la fine del processo di fermentazione, quando la miscela raggiunge la temperatura massima (il processo di fermentazione è una reazione esotermica), la formazione dei fuseloli è più pronunciata. Di conseguenza anche la temperatura di fermentazione, se è troppo alta, può essere causa di formazione di alcoli superiori.

Le diverse sostanze di partenza, come per esempio l'orzo, la segale, il frumento ecc., non hanno lo stesso contenuto in proteine o sostanze azotate. La segale, per esempio, ha un contenuto medio in proteine di ca. il 12 %, mentre il frumento raggiunge un contenuto medio pari a ca. il 19 %. Anche questi fattori possono far variare la quantità dei fuseloli nell'alcole grezzo ricavato dai suddetti cereali.

Il trattamento dei diversi prodotti di partenza, prima della fermentazione degli stessi può influenzare la quantità di formazione dei fuseloli. L'essiccamento artificiale della segale, del frumento e dei diversi cereali usati quali prodotti di fermentazione, ha una influenza non trascurabile sulla diminuzione della quantità dei fuseloli riscontrati nell'alcole etilico ricavato. Sembra che questa diminuzione sia da attribuirsi ad una perdita di solubilità in acqua da parte della leucina e della isoleucina; si presuppone anche che il contenuto in leucina e in isoleucina possa venire alterata durante il processo di essiccazione e che i due aminoacidi si trasformano in una forma di albumina non facilmente attaccabile dai lieviti.

Ci sono pertanto ancora molti punti di interrogazione nel processo di formazione dei fuseloli, punti che dovranno essere chiariti.

La composizione del liquido fermentato durante la distillazione ha pure la sua importanza nel riscontro della quantità dei fuseloli nell'alcole etilico ricavato dal processo di distillazione.

L'alcole amilico, uno dei prodotti più importanti del fuselolo, ha un punto di ebollizione superiore a quello dell'alcole etilico e dell'acqua, eppure esso è più

volatile dell'alcole etilico, se la composizione del liquido alla temperatura di ebollizione comporta una quantità di alcole etilico inferiore al 42 % in volume. La volatilità dell'alcole amilico diminuirà con l'aumento della percentuale in alcole etilico nella composizione del liquido alla temperatura di ebollizione e allora l'alcole amilico riprenderà il suo carattere di prodotto di coda durante la distillazione.

B. Analisi dei fuseloli

Introduzione

Anche per quello che concerne la determinazione dei fuseloli nelle bevande alcoliche e negli spirituosi, occorre innanzitutto accennare al principio su cui la stessa si basa e inoltre a ciò che è stato fatto onde mettere a punto un'analisi quantitativa dei fuseloli.

Principio

Dopo una serie di ricerche di base, *Komarowsky* (1) è riuscito a dimostrare che gli alcoli superiori in presenza di aldeidi cicliche possono essere deidrati formando composti di color rosso violetto.

Cenno di letteratura sui lavori eseguiti

Fellenberg (2) ha studiato la reazione descritta da Kamarowsky e ha constatato che una serie di prodotti facenti parte dei fuseloli e in modo speciale le aldeidi, influiscono in modo non indifferente la reazione di Komarowsky. Ha perciò proposto, per allontanare le aldeidi dalle bevande e dagli spirituosi da analizzare, di trattare le stesse con una soluzione alcalina di nitrato d'argento a controcorrente.

Tale metodo passa sotto il nome di von Fellenberg-Komarowsky. Molti però sono gli studiosi che hanno trovato divergenze sui risultati ottenuti seguendo il metodo accennato. Studi sono stati fatti usando quale prodotto di reazione varie soluzioni di aldeidi aromatiche quali l'aldeide salicilica, la p-dimetilaminobenzaldeide, la ortonitrobenzaldeide ecc.

Un altro problema sul quale si pone l'accento è la lunghezza d'onda di estinzione ideale da applicarsi onde poter ottenere risultati più confacenti.

Vedere pure lo studio eseguito dal sig. *H. Burmeister* (3).

C. Parte sperimentale

Procedimento iniziale

In una provetta con turacciolo smerigliato posta in un bagno d'acqua alla temperatura di 8—10 ° C sono stati messi:

2 ml di soluzioni d'analizzare
1 ml di p-dimetilaminobenzaldeide.

Si è mescolato il contenuto con una bacchetta di vetro con fondo piatto per circa un minuto. Dopo tre minuti dalla introduzione della soluzione aldeidica si sono aggiunti

10 ml di acido solforico

e si è mescolato di nuovo il contenuto per circa un minuto con la stessa bacchetta di vetro. Si è lasciato riposare la soluzione di reazione ancora un minuto e mezzo e poi la provetta è stata immersa in un bagno d'acqua alla temperatura di 100 ° C, per un periodo di 30 minuti, dopo di che la stessa è stata posta in un altro bagno d'acqua alla temperatura di 20 ° C per 20 minuti. Dopo un'ora, alla temperatura ambiente 22—23 ° C, la soluzione di reazione è stata versata in una cuvetta di vetro da un cm e i valori di estinzione sono stati letti con il fotospettrometro.

Influenza della variazione di concentrazione dell'acido solforico sulla reazione

Durante il processo si formano, a seconda della concentrazione dell'acido solforico, dei prodotti di reazione i quali assumono colorazioni più o meno intense. Considerando i valori di assorbimento riportati in tabella N. 1 concernente la concentrazione in alcole isobutilico di 2 mg/100 ml H_2O, si ha che l'assorbimento minimo è ottenuto con l'acido solforico alla concentrazione massima per le lunghezze d'onda d'estinzione 490—500 e 510 nm, mentre l'assorbimento massimo è dato dall'acido solforico alla concentrazione del 33 n seguita dall'acido solforico alla concentrazione del 31 n e da quella dell'acido solforico al 29 n.

A prima vista ciò potrebbe sembrare un paradosso ma, se si osserva il meccanismo di reazione, salta subito all'occhio che durante il processo, i prodotti che si formano sono dei composti di struttura intermedia i quali assumono una gamma di colorazione completamente differente dal prodotto finito.

L'intensità di colorazione dei composti di struttura intermedia aumenta fino a raggiungere un massimo durante la reazione, proporzionale alla concentrazione in alcole isobutilico..

A reazione ultimata si ha un viraggio di colorazione e l'assorbimento per le lunghezze d'onda 490—500 nm subisce una notevole diminuzione.

Si spiega perciò che per le concentrazioni in alcole isobutilico, considerate per una concentrazione in acido solforico uguale o inferiore al 31 n, il periodo di reazione alla temperatura di 100 ° C, non ha permesso ancora alla reazione di raggiungere il massimo di formazione dei prodotti intermedi.

Si può dedurre quindi che l'acido solforico svolge una azione catalitica durante il processo e che questa azione catalitica è direttamente proporzionale alla concentrazione dello stesso.

Dette considerazioni valgono per tutti i valori riportati nella tabella N. 1.

A questo punto si presentava il problema della scelta della concentrazione dell'acido solforico più confacente alla continuazione del lavoro.

Tabella 1

Concentr. A iB	Concentr. H_2SO_4	Lunghezza d'onda di estinzione in nm.					
		490	500	510	520	530	540
2 mg iB / 100 ml H_2O	Concentr.	0,385	0,355	0,330	0,315	0,315	0,299
	33 n	0,720	0,725	0,650	0,475	0,315	0,235
	31 n	0,535	0,535	0,485	0,365	0,245	0,175
	29 n	0,405	0,375	0,340	0,265	0,195	0,155
4 mg iB / 100 ml H_2O	Concentr.	1,070	1,060	0,910	0,660	0,475	0,360
	33 n	1,300	1,360	1,240	0,860	0,510	0,310
	31 n	0,835	0,825	0,770	0,565	0,365	0,250
	29 n	0,675	0,655	0,485	0,445	0,305	0,225
6 mg iB / 100 ml H_2O	Concentr.	1,820	1,900	1,590	1,000	0,675	0,475
	33 n	1,700	1,800	1,610	1,140	0,675	0,420
	31 n	1,110	1,080	1,030	0,760	0,580	0,335
	29 n	0,900	0,875	0,785	0,590	0,410	0,295

Considerando le curve di estinzione ottenute con le diverse concentrazioni in acido solforico (vedi grafici N. 1a, 1b, 1c, 1d) e considerando altri fattori di ordine pratico osservati durante gli esperimenti si è potuto concludere:

a) Acido solforico concentrazione massima

Si è potuto osservare durante gli esperimenti che la reazione avviene già nella provetta anche a temperatura bassa (0 ° C).

La soluzione risulta molto viscosa dopo l'aggiunta dei reagenti con formazione di bollicine d'aria durante la mescolazione della stessa, aria che pregiudica non poco la reazione, la quale risulta difficile da controllare.

Come si vede, le curve di estinzione ottenute, risultano troppo irregolari. Non è da escludere che anche l'alcole etilico, sotto queste condizioni, venga parzialmente deidrato.

NB. L'acido solforico è stato titrato con rosso di fenolo quale indicatore.

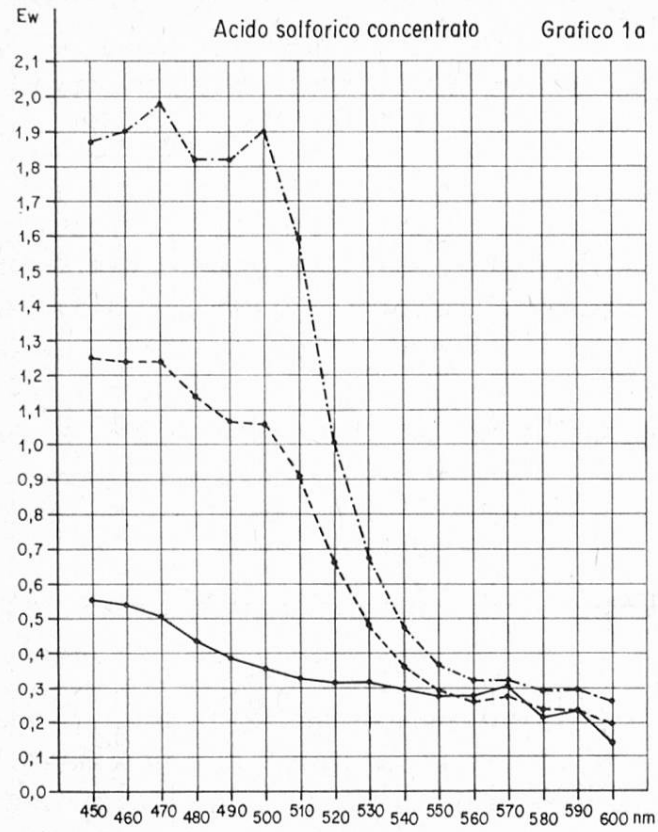
b) Acido solforico 33 n

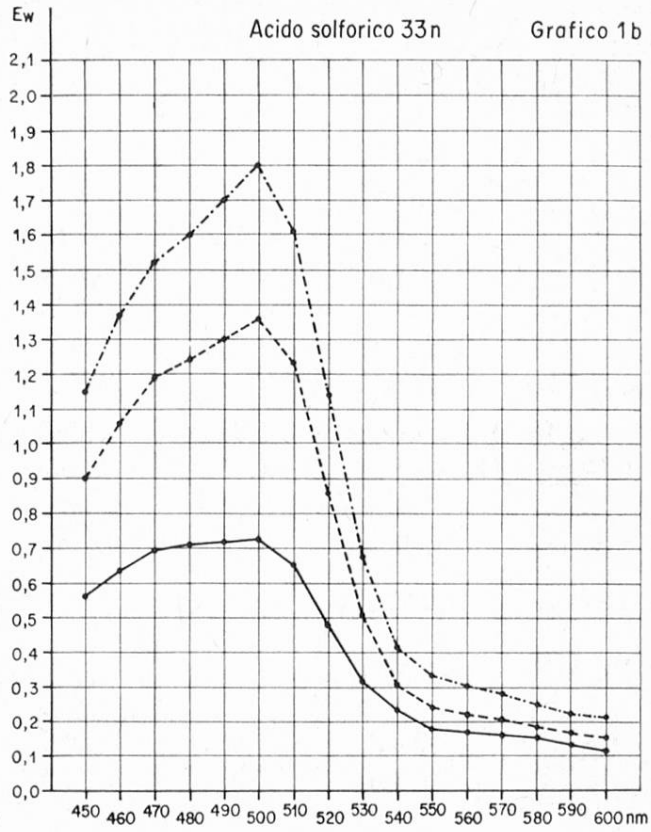
La reazione avviene, anche se debolmente, già alla temperatura di 10—12 ° C. Anche in questo caso, se sensibilmente meno viscosa, la soluzione incorpora aria durante la mescolazione.

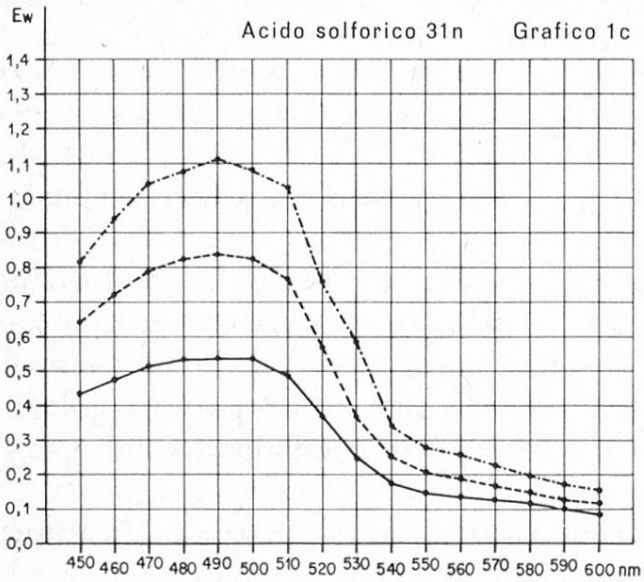
Grafici 1a ÷ 1d

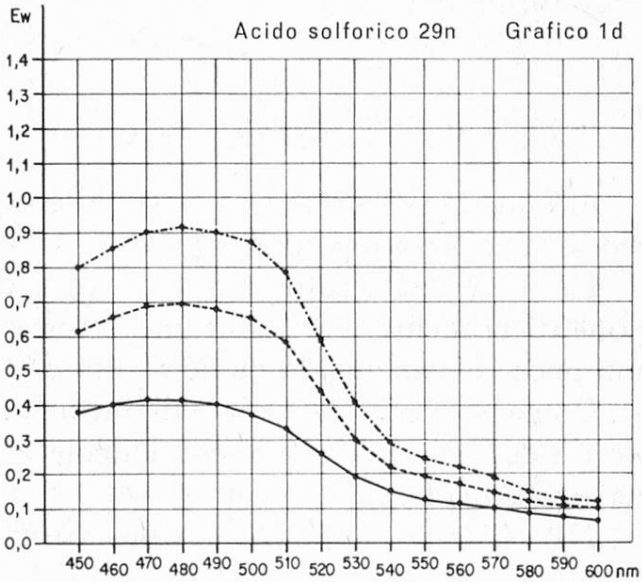
Reazione: Alcole isobutilico - p-Dimetilaminobenzaldeide - Acido solforico

—— 2 mg iB / 100 ml acqua ---- 4 mg iB / 100 ml acqua -·-·- 6 mg iB / 100 ml acqua









Le curve di estinzione hanno un massimo per la lunghezza d'onda corrispondente a 500 nm, esse però mostrano ancora delle irregolarità.

c) Acido solforico 31 n

La reazione non avviene in provetta durante l'aggiunta dei reagenti alla temperatura di 10—12 ° C.

La colorazione di reazione comincia ad essere osservabile, dopo pochi istanti dall'introduzione della provetta nel bagno d'acqua a 100 ° C.

La soluzione, dopo l'introduzione dei reagenti, risulta poco viscosa così da poter essere facilmente mescolata; la formazione di bollicine d'aria risulta trascurabile.

I valori di assorbimento massimi per tutta la gamma di lunghezze d'onda di estinzione variante dai 460 nm ai 600 nm risultano più bassi, però molto regolari per tutte le concentrazioni in alcole isobutilico considerate.

d) Concentrazione acido solforico 29 n

La curva dei valori di estinzione risulta regolare ma i valori di assorbimento ottenuti sono troppo bassi. Non si sono più fatti altri esperimenti a questa concentrazione.

e) Concentrazione acido solforico 19 n

Sono stati eseguiti esperimenti per una concentrazione in acido solforico 19 n. Il potere catalitico dell'acido solforico a questa concentrazione è risultato troppo debole per giustificare ulteriori esperimenti in questa direzione.

f) Conclusioni sulla normalità dell'acido solforico

Si può dedurre quindi che l'acido solforico svolge una azione catalitica durante il processo e che questa è direttamente proporzionale alla concentrazione dello stesso.

In considerazione dei motivi sopra esposti la concentrazione del 31 n dello acido solforico è stata scelta per gli ulteriori esperimenti.

Acido solforico 31 n. Riproducibilità dei risultati

a) Cenno sul metodo di analisi statistica adoperato

Una breve analisi statistica è stata eseguita per analizzare i risultati di una serie di cinque esperimenti, onde poter avere un'idea sulla riproducibilità del metodo analitico adottato, adoperando acido solforico 31 n.

Per l'analisi statistica è stato seguito il metodo dettato da *R. B. Dean* and *W. J. Dixon* (4).

Formule adoperate:

$w =$ limiti: differenza tra i valori massimi e minimi ottenuti.

$$Q_2 = \frac{x_n - (x_n - 1)}{w}$$

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{w}$$

Quozienti che danno, secondo i dati ricavati da una tavola, con una sicurezza del 90 %, se un valore ottenuto dell'esperimento può essere ritenuto valevole per l'analisi statistica o se detto dato deve essere eliminato. Nel caso specifico per $n = 5$ (numero degli esperimenti eseguiti). $Q_{90} = 0{,}64$. Se il quoziente ricavato è maggiore o uguale a 0,64 il dato d'esperimento deve essere eliminato poichè ritenuto con una probabilità del 90 % un risultato incorretto e causato da anomalie intervenute durante l'esperimento non imputabili al metodo d'analisi. Tutti i risultati ottenuti rispettano il limite del quoziente $Q_{90} = 0{,}64$ perciò non è stato necessario eliminare nessun valore.

$$\bar{x} = \frac{x}{n} = \text{media aritmetica}$$

$s = w \cdot K$ deviazione standard. K è un fattore ricavato da una tavola.

Nel nostro caso per $n = 5 \cdot K = 0{,}43$

$\Delta x = s \cdot t \ (P, n) =$ Limiti di dispersione

Δx garantisce con la sicurezza del 95 % che i valori ottenuti sono compresi entro i limiti di dispersione. Il valore di t, che è un fattore statistico e che si ricava da una tavola statistica, dipende dal numero degli esperimenti eseguiti e garantisce una sicurezza pari al 95 %. Nel caso specifico per P 95 % ($n = 5$) $t = 2{,}78$.

Nella tabella seguente N. 2 sono riportati i valori $E \pm \Delta E$.

Tabella 2

$E \pm \Delta E$

λ nm	2 mg iB / 100 ml H_2O	4 mg iB / 100 ml H_2O	6 mg iB / 100 ml H_2O
470	0,521 ± 0,051	0,804 ± 0,081	1,062 ± 0,072
480	0,541 ± 0,067	0,844 ± 0,112	1,110 ± 0,095
490	0,550 ± 0,078	0,858 ± 0,152	1,145 ± 0,146
500	0,546 ± 0,120	0,864 ± 0,200	1,148 ± 0,215
510	0,494 ± 0,111	0,795 ± 0,180	1,068 ± 0,167
520	0,366 ± 0,041	0,586 ± 0,078	0,780 ± 0,090
530	0,251 ± 0,035	0,385 ± 0,056	0,559 ± 0,094
540	0,173 ± 0,050	0,254 ± 0,066	0,339 ± 0,097

b) Commento sui risultati ottenuti

I risultati ottenuti non si possono considerare eccessivamente brillanti, in ogni caso essi rientrano nei limiti accettabili, non essendo ancora considerato questo lavoro finito per perfezionare, se possibile, il metodo d'analisi.

Le dispersioni maggiori si riscontrano per le lunghezze d'onda di estinzione varianti fra i 490 e i 510 nm.

Dai dati statistici risulta pure che la dispersione è direttamente proporzionata al quantitativo in alcole isobutilico in soluzione.

E' evidente che, malgrado i cambiamenti effettuati, esistono ancora altri parametri non ancora giustamente considerati che probabilmente, se non controllati in modo adeguato, influenzano notevolmente la reazione.

Scelta della lunghezza d'onda di estinzione più idonea per la determinazione della curva di riferimento

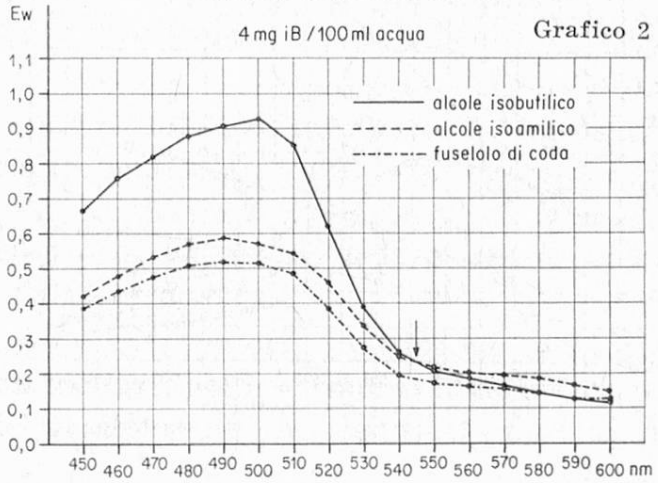
Secondo *H. Burmeister* (3), la lunghezza d'onda da usare dovrebbe essere data dal punto di intersezione delle curve di assorbimento degli alcoli isobutilico e isoamilico quando la reazione è eseguita con la p-dimetilaminobenzaldeide. In quel punto infatti, si ha lo stesso valore di assorbimento per i due alcoli.

Seguendo detta strada sono state eseguite diverse prove usando, non solamente gli alcoli sopra menzionati ma anche l'alcole amilico di fermentazione, un fuselolo di rettificazione e un fuselolo ottenuto quale prodotto di coda. Gli esperimenti sono stati eseguiti secondo il metodo già citato con acido solforico 31 n, con una concentrazione di p-dimetilaminobenzaldeide di 1 g/90 ml H_2O + 5 ml H_2SO_4 acido solforico conc., tre differenti concentrazioni degli alcoli e fuseloli sopra citati e cioè 2 mg/100 ml H_2O, 4 mg/100 ml H_2O e 6 mg/100 ml H_2O.

I risultati ottenuti si possono seguire guardando il grafico N. 2. (Alcole isobutilico, alcole isoamilico e fuselolo di coda). Occorre far rimarcare che l'assor-

Intersezione delle curve di estinzione

Acido solforico 31 n



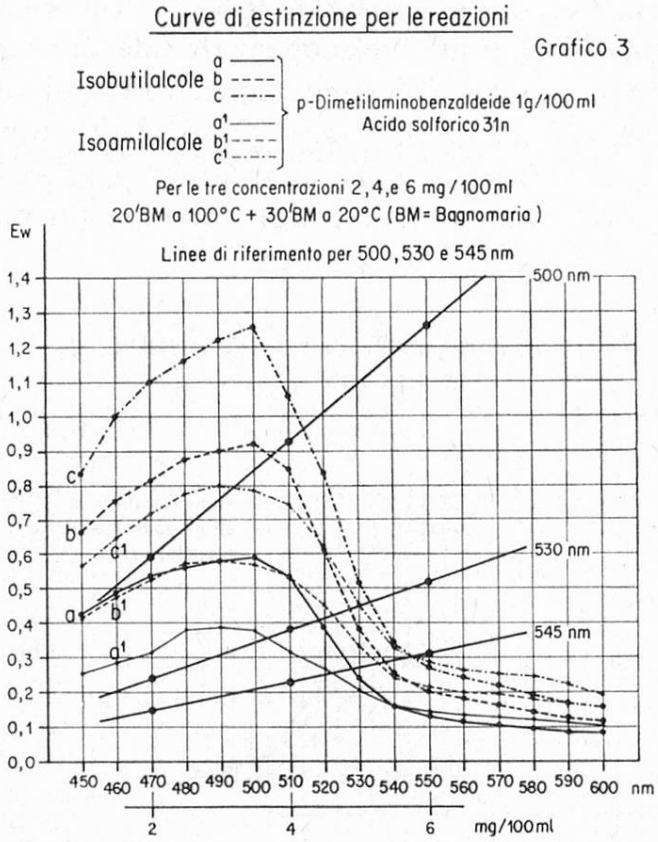
bimento massimo è dato, in tutti i tre casi dall'alcole isobutilico mentre l'ascorbimento minimo è dato dal fuselolo di coda. L'assorbimento massimo si riscontra con una lunghezza d'onda di estinzione di 500 nm per l'alcole isobutilico e per una lunghezza d'onda di estinzione di 490 nm per gli altri alcoli e fuseloli usati.

La curva di assorbimento dell'alcole isobutilico intersica la curva di assorbimento dell'alcole isoamilico in corrispondenza della lunghezza d'onda di estinzione di 545 nm per i quantitativi 4 mg/100 ml H_2O e 6 mg/100 ml H_2O e in corrispondenza delle lunghezze d'onda di estinzione di 540 nm per il quantitativo 2 mg/100 ml H_2O.

Nel caso dei due fuseloli usati e in quello dell'alcole amilico di fermentazione l'intersezione delle curve di assorbimento degli stessi con quella dell'alcole isobutilico è spostata verso lunghezze d'onda superiori.

Prendendo come riferimento le curve di assorbimento ottenute col metodo d'analisi descritto a pag. 494 si sono volute studiare le curve di riferimento date dalle tre lunghezze d'onda: 545 nm (intersezione delle due curve di assorbimento ricavate con il metodo descritto). 530 nm (proposto sul rapporto *Burmeister (3)* e 500 nm (punto di estinzione massima per l'alcole isobutilico).

a) Discussione sulle curve di riferimento ricavate



Punto di intersezione delle curve di assorbimento ricavate con alcole isobutilico e l'alcole isoamilico

545 nm La curva è rappresentata da una retta con un rapporto di pendenza uguale (1,5 : 8) = 0,188
Il valore di estinzione massima Ew

0,150 per 2 mg iB / 100 ml H_2O
0,230 per 4 mg iB / 100 ml H_2O
0,310 per 6 mg iB / 100 ml H_2O

Lunghezza d'onda proposta da Burmeister (3)

530 nm Anche in questo caso la curva è rappresentata da una retta con un rapporto di pendenza di (2,8 : 8) = 0,350.
Il valore di estinzione Ew

0,240 per 2 mg iB / 100 ml H_2O
0,385 per 4 mg iB / 100 ml H_2O
0,515 per 6 mg iB / 100 ml H_2O

Punto di estinzione massimo per l'alcole isobutilico in soluzione acquosa

500 nm Pure per questa lunghezza d'onda la curva è rappresentata da una retta con un rapporto di pendenza di (6,65 : 8) = 0,833.
Il valore di estinzione Ew

0,595 per 2 mg iB / 100 ml H_2O
0,925 per 4 mg iB / 100 ml H_2O
0,1260 per 6 mg iB / 100 ml H_2O

Analizzando, per primo, la curva di riferimento data dalla lunghezza d'onda di assorbimento di 500 nm, si possono fare le seguenti deduzioni:

a) Valori di estinzione massimi, ben distanziati per le diverse quantità in alcole isobutilico, che rappresentano un vantaggio specialmente per quantità minime di alcole in soluzione e che danno una sicurezza maggiore di lettura.

b) Valori ricavati con l'ausilio di un sol alcole che può essere procurato facilmente e puro. Garanzia quest'ultima per una buona riproducibilità della curva di riferimento.

c) Non dovendo trovare volari di intersezione, semplificazione del lavoro, in quanto si dovrà preparare una sola serie di soluzioni standard.

Curva di riferimento data dal punto di intersezione delle curve di estinzione con alcole isobutilico e alcole isoamilico:

a) L'unico vantaggio è che i valori di estinzione sono ottenuti con una curva di riferimento che rappresenta il punto di intersezione di due alcoli, che fanno parte della composizione del fuselolo, ciò che significa valori di estinzione uguali per alcoli diversi.

b) Questo vantaggio però è abbastanza menomato dal fatto che i valori di estinzione risultano alquanto bassi. Essi sono meno distanziati per le diverse quantità in alcole in soluzione e perciò portano ad una minore sicurezza di lettura.

c) Valori ottenuti con l'ausilio di due alcoli come, l'alcole isoamilico non tanto facile da procurarsi, con caratteristiche chimiche constanti ciò che porta ad una riproducibilità dubbia della curva di riferimento.

d) Per i dovuti controlli, dovendo preparare più soluzioni standard, meno garanzia di riproducibilità e più lavoro.

Lunghezza d'onda proposta da Burmeister (3) (530 nm.)

La curva di riferimento ottenuta con questa lunghezza d'onda, oltre ad avere valori di estinzione bassi in confronto di quella ottenuta con la lunghezza d'onda di 500 nm, rappresenta sempre una curva di riferimento di compromesso.

D'altra parte è necessario rilevare che questa lunghezza d'onda dà un punto d'intersezione, nel nostro caso a 545 nm, è non a 530 nm come proposto da *Burmeister* (3).

Non è pure da trascurare la pendenza della curva che ha la sua importanza specialmente quando i valori di estinzione subiscono variazioni più o meno pronunciati. L'errore pratico, se la variazione in % è medesima, probabilmente si tradurrebbe in differenza più o meno uguali, ma il più alto margine di sicurezza è pur sempre rappresentato dalla curva di pendenza maggiore, nel caso specifico, quella ricavata con 500 nm. Non è neppure detto che le variazioni menzionate siano uguali in %, si è piuttosto portati a credere che le variazioni siano percentualmente maggiori per piccoli valori d'estinzioni anche perchè, in questi casi dette variazioni potrebbero sommare con i limiti di esattezza dell'istrumento di misurazione.

Considerando i pro e i contro esposti sopra si è arrivati alla conclusione, che la curva di riferimento ottenuta dalla lunghezza d'onda di 500 nm (valori massimi di estinzione) è la più idonea e quindi adottata per ulteriori prove.

Influenza della durata di riscaldamento sulla cinetica della reazione

Un'altro esperimento è stato fatto modificando leggermente il metodo d'analisi e prendendo in considerazione solo l'alcole isobutilico e l'alcole isoamilico. La concentrazione dell'acido solforico e della p-dimetilaminobenzaldeide è stata mantenuta inalterata mentre, rispetto all'altro metodo d'analisi, è stato variato il tempo di riscaldamento nel bagno d'acqua a 100 ° C, riducendolo a solo 20 minuti e lasciando il rimanente corso d'analisi invariato.

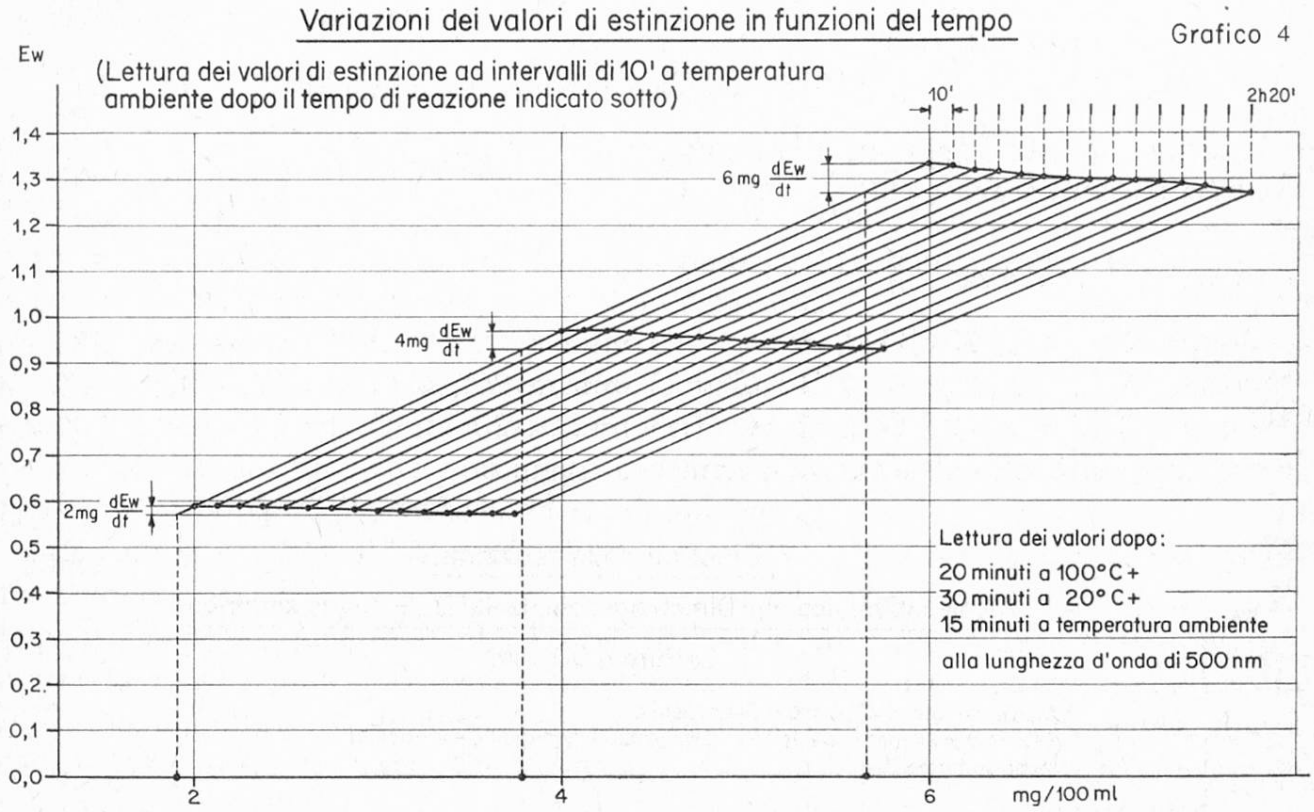
Con questo sistema (vedi grafico N. 3) sono state ottenute curve di assorbimento con valori di estinzione più alti in rapporto a tutta la gamma delle lunghezze d'onda di estinzione (450—600 nm). Anche in questo caso l'intersezione avviene per i quantitativi 4 mg/100 ml H_2O e 6 mg/100 ml H_2O in corrispon-

denza della lunghezza d'onda di estinzione di 545 nm e per i quantitativi 2 mg/ 100 ml H_2O in corrispondenza della lunghezza d'onda 540 nm.

a) Variazioni dei valori di estinzione in funzione del tempo e della temperatura di reazione

Si eseguì un secondo esperimento e i risultati del primo vennero confermati. (Lunghezza d'onda di estinzione 500 nm).

Come si può vedere dal grafico annesso N. 4 i valori di estinzione, a temperatura ambiente, tendono a diminuire col passare del tempo ma la loro diminuzione in rapporto a quest'ultimo non influisce sul risultato.



Dopo due ore e trentacinque minuti si ha per:

2 mg / 100 ml	invece di 2,00 mg / 100 ml	1,95 mg / 100 ml
4 mg / 100 ml	invece di 4,00 mg / 100 ml	3,91 mg / 100 ml
6 mg / 100 ml	invece di 6,00 mg / 100 ml	5,84 mg / 100 ml

Le linee di riferimento ottenute per ogni lettura presentano pendenze pressocchè uguali ma hanno tendenza a piccole flessioni.

Siccome i fattori chimici e fisici che possono influenzare la reazione sono parecchi e piuttosto complessi, si è voluto studiare la cinetica della reazione ad una data temperatura in funzione del tempo di riscaldamento. Si voleva una temperatura controllabile senza dover ricorrere ad un bagno di glicerina o di

olio. Fu scelta la temperatura di 80 ° C. La reazione fu controllata ad intervalli di 2 minuti.

Ad ogni lettura fu indispensabile preparare un nuovo esperimento. Si è cercato di preparare ogni singolo esperimento con condizioni invariate e usando la massima esattezza.

b) Condizioni d'esperimento

Soluzione dell'alcole isobutilico
1 mg iB / 100 ml H_2O

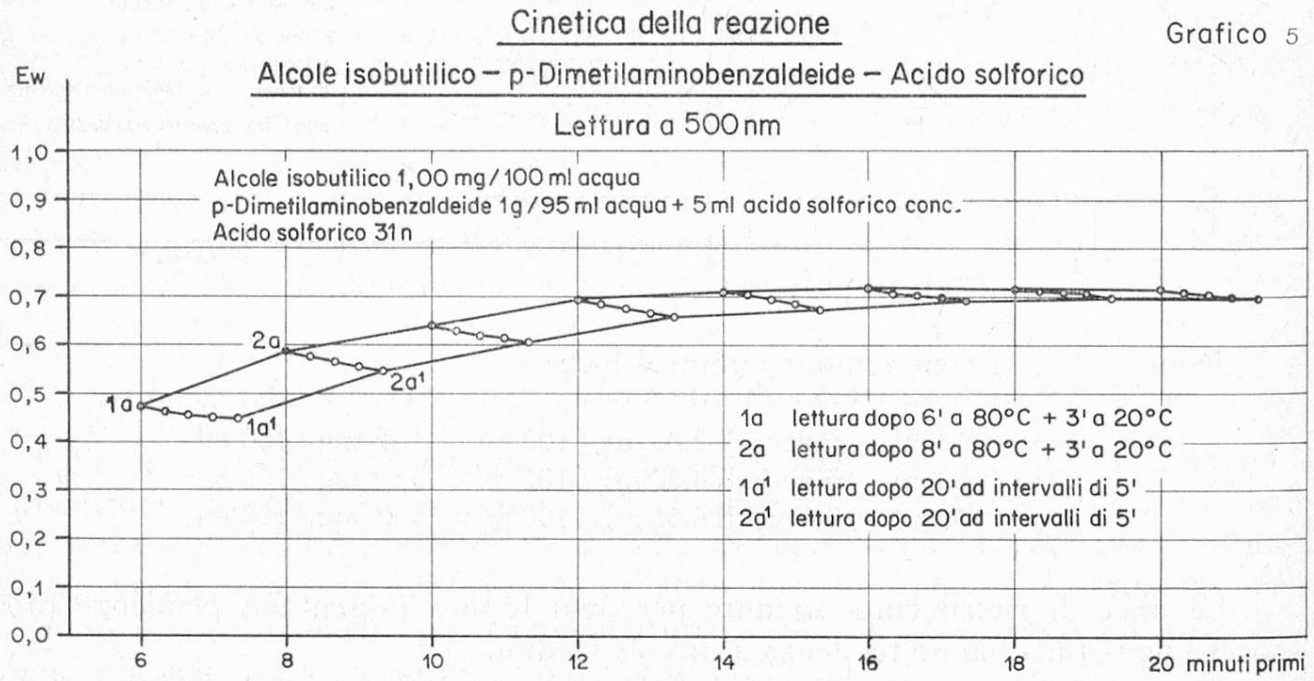
Soluzione della p-dimetilaminobenzaldeide
1 g / 90 ml H_2O + 5 ml H_2SO_4 (d = 1,840)

Acido solforico
(d = 1,840) (816 cc H_2SO_4, ca. 98 % + 184 cc H_2O)

I reagenti sono stati aggiunti alla temperatura di 10—11 ° C.
Temperatura di reazione 80 ° C ± 1 ° C.

c) Tempo di reazione

I esp. 6 min. a 80 ° C ± 1 ° C + 3 min. a 20 ° C ± 1 ° C — lett. 500 nm
II esp. 8 min. a 80 ° C ± 1 ° C + 3 min. a 20 ° C ± 1 ° C — lett. 500 nm
III esp. 10 min. a 80 ° C ± 1 ° C + 3 min. a 20 ° C ± 1 ° C — lett. 500 nm
e così di seguito fino all'ultimo esperimento eseguito.



La curva ottenuta (N. 5) fu studiata per le dovute deduzioni.

Lo scopo di questo lavoro non è tanto quello di indagare sulla natura chimica dei prodotti che si formano durante la reazione, bensì quello di studiare l'ef-

fetto fisico che le strutture chimiche ricavate possono avere sull' intensità dei valori d'estinzione. Lo scopo, dunque, è di provare se, sotto medesime condizioni di reazione, dette strutture mantengono sempre le medesime proprietà fisiche e chimiche, onde arrivare a dei valori di estinzione costanti.

Fatte queste premesse si può passare allo studio del grafico ottenuto. Si nota subito che l'acido solforico ha un effetto catalitico pronunciato sulla reazione.

d) Questo effetto è in funzione

I della conc. dell'acido solforico (come si vedrà più sotto)
II della temperatura di reazione
III del tempo di riscaldamento.

Dal grafico si constata che tolto lo stimolo della temperatura l'azione catalitica dell'acido solforico si arresta di colpo e i valori di estinzione a temperatura ambiente decrescono gradatamente (letture dei valori ogni 5 minuti con lo spettrofotometro). L'intensità di colorazione aumenta fino ad arrivare ad un massimo che probabilmente mantiene (almeno per la temperatura studiata) per un determinato periodo di tempo, per poi decrescere.

Nel caso specifico, dal 16mo minuto in poi la reazione ha quasi raggiunto il suo massimo d'intensità di colorazione. I valori di estinzione dopo 16 minuti di reazione quando la provetta è portata a temperatura ambiente, tendono a diminuire più lentamente, che non dopo i primi 6 minuti di reazione, quando la provetta è riportata alle stesse condizioni ambientali.

A concentrazione d'acido solforico più alte (33 n per esempio) sotto le medesime condizioni di reazione i valori di estinzione aumentano sensibilmente. E' logico, chiedersi, quale è il motivo in proposito, ed è lecito fare delle supposizioni. Si è già potuto osservare che l'intensità dell'effetto catalitico dell'acido solforico diminuisce o aumenta col variare delle condizioni a cui la reazione è sottoposta. Ora può darsi che l'effetto catalitico dell'acido solforico influenzi sensibilmente la struttura chimica e fisica dei prodotti che si formano durante la reazione.

Si è già accennato prima ad una possibile formazione di sostanze resinose durante il processo di reazione. Queste sostanze resinose possono, sotto diverse condizioni di formazione, cambiare la loro struttura polimerica.

La variazione dell'ambiente di reazione ed il mutamento dell'azione catalitica dell'acido solforico possono influenzare notevolmente lo stato di polimerizzazione dei prodotti di reazione, variando di conseguenza l'intensità di colorazione degli stessi e perciò anche i valori di estinzione.

A conseguenza di ciò, si può senz'altro ammettere che, mantenendo costanti le condizioni di reazione e tenendo conto delle condizioni in cui la reazione viene eseguita, i risultati finali saranno sempre uguali.

In ogni modo è opportuno sottolineare che la concentrazione dell'acido solforico, la temperatura di reazione e il periodo di reazione ad una data tempera-

tura, hanno un'importanza non trascurabile e, se si vogliono ottenere dei risultati soddisfacenti, le condizioni sopra esposte devono essere mantenute constanti nel modo più corretto possibile. Senza queste premesse il valore di estinzione subisce delle variazioni che possono modificare i risultati dell'analisi. Seguendo i concetti sopra esposti si è potuto mettere a punto un metodo d'analisi con risultati alquanto soddisfacenti.

Determinazione della curva di riferimento secondo determinate condizioni d'esperimento

Per la determinazione della curva di riferimento sono stati eseguiti tre esperimenti:

I Curva di riferimento con alcole isobutilico in soluzione acquosa.
II Curva di riferimento con alcole isobutilico in soluzione alcole extra fino al 40 % vol.
III Curva di riferimento con alcole isobutilico in soluzione alcole extra fino al 96 % in vol.
(vedere grafico annesso)

Si è usato il seguente sistema d'analisi:

In una provetta con turacciolo di vetro smerigliato in un bagno d'acqua corrente alla temperatura di ca. 10—13 ° C sono stati messi:

2 ml di soluzione da analizzare
1 ml di soluzione di p-dimetilaminobenzaldeide

il tutto è stato mescolato per mezzo di una bacchetta di vetro con fondo piatto durante un minuto. Dopo tre minuti dall'introduzione della soluzione aldeidica si è aggiunto:

10 ml di acido solforico

e si è mescolato di nuovo per circa un minuto e mezzo con la stessa bacchetta di vetro. Si è lasciato riposare ancora un minuto e mezzo e poi la provetta è stata portata in un bagno d'acqua alla temperatura di 80 ° C ± 1 ° C per un periodo di 15 minuti esatti (cronometro). Dopo di che la provetta è stata immersa in un altro bagno d'acqua a 20 ° C ± 1 ° C per altri 3 minuti.

Il contenuto della provetta è stato versato in una cuvetta di vetro da 1 cm e i valori di estinzione misurati con lo spettrofotometro. L'ultimo operazione, compresa la taratura dell'istrumento, deve essere eseguita nel tempo più breve possibile (2—3 minuti) per ottenere risultati soddisfacenti.

Le concentrazioni in alcole isobutilico prese in considerazione sono state le seguenti:

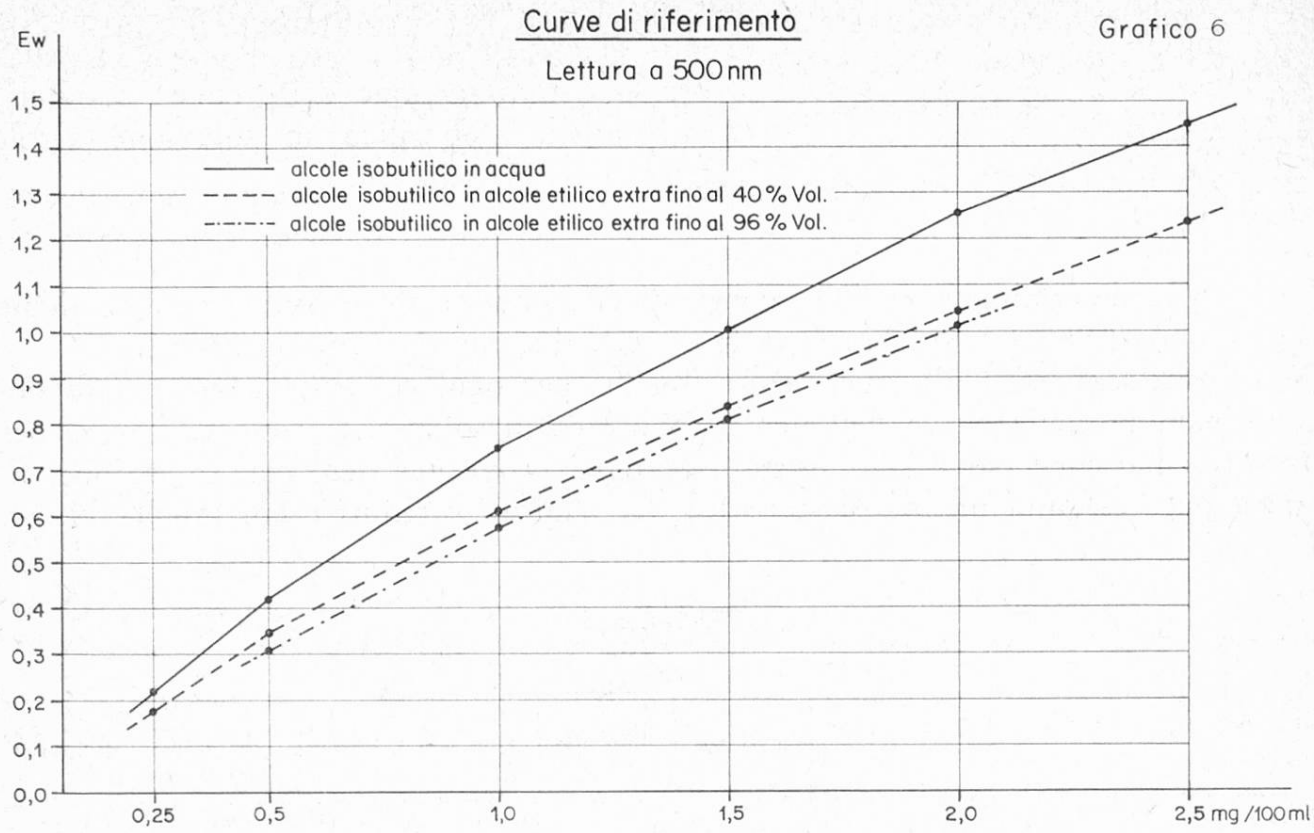
0,25 mg iB 0,50 mg iB 1,00 mg iB 1,50 mg iB 2,00 mg iB 2,50 mg iB	per 100 ml H_2O	Per la determinazione della curva di riferimento alcole isobutilico in soluzione acquosa e per la determinazione della curva di riferimento alcole isobutilico in soluzione alcole extra fino al 40 % in vol.

Per la determinazione della curva di riferimento alcole isobutilico in alcole extra fino al 96 % in vol. si son tralasciate le due concentrazioni estreme.

Nove, sono stati gli esperimenti eseguiti per ogni concentrazione per la determinazione della curva dell'alcole isobutilico in soluzione acquosa, mentre per le altre due curve sono state eseguite solo sei prove per ogni concentrazione. E' stata pure eseguita un'analisi statistica dei risultati ottenuti (vedi tabella N. 3).

Tabella 3

		0,25 mg	0,50 mg	1,00 mg	1,50 mg	2,00 mg	2,50 mg
iB acqua dest.	Media aritmetica $\bar{x}$	~0,220	~0,422	~0,744	~1,003	~1,253	~1,447
	Limite w	0,009	0,012	0,017	0,020	0,015	0,015
	Deviazione Standard Sw N = 9 Kw = 0,34	0,003	0,004	0,005	0,007	0,005	0,005
	Limiti di dispersione Δ x N = 9 P = 95 % t = 2,31	±0,007	±0,009	±0,012	±0,016	±0,012	± 0,012
iB alcole E.F. 40 % Vol.	Media aritmetica $\bar{x}$	~0,172	~0,341	~0,605	~0,830	~1,035	~1,235
	Limite w	0,004	0,004	0,017	0,013	0,015	0,018
	Deviazione Standard Sw N = 6 Kw = 0,40	0,002	0,002	0,007	0,005	0,006	0,007
	Limiti di dispersione Δ x N = 6 P = 95 % t = 2,57	±0,006	±0,005	±0,018	±0,013	±0,015	±0,018
iB alcole E.F. 96 % Vol.	Media aritmetica $\bar{x}$	—	~0,307	~0,576	~0,810	~1,012	—
	Limite w	—	0,010	0,007	0,020	0,025	—
	Deviazione Standard Sw N = 6 Kw = 0,40	—	0,004	0,008	0,008	0,010	—
	Limiti di dispersione Δ x N = 6 P = 95 % t = 2,57	—	±0,010	±0,008	±0,021	±0,026	—



Dal grafico N. 6, rappresentante le tre curve di riferimento menzionate, si nota una diminuzione d'intensità dei valori d'estinzione per le curve in alcole extra fino al 40 % in volume e in alcole extra fino al 96 % in volume, questa ultima con i valori di estinzione più bassi.

La diminuzione dei valori può essere spiegata dal differente grado di dissociazione dell'acido solforico nelle diverse soluzioni che può provocare una diminuzione dell'azione catalitica dello stesso durante il corso della reazione.

E' pure opportuno far notare che nei tre casi studiati la curva è rappresentata da una retta nell'intervallo fra 1,00 mg iB / 100 ml H_2O e 2,00 mg iB / 100 ml H_2O. Per concentrazioni superiori e inferiori ai limiti citati esiste una tendenza di flessione dei valori di estinzione. Adottando questo metodo di analisi bisogna aver cura di diluire i campioni d'analizzare onde entrare all'intorno, rappresentato dalla linea retta della curva di riferimento, per ottenere risultati soddisfacenti.

Comparando i risultati ottenuti con quelli della tabella N. 2 (500 nm e 2 mg iB / 100 ml H_2O) si deve ammettere che vi è stato un notevole miglioramento di riproducibilità.

In quella tabella i limiti di dispersione per il caso sotto considerazione sono di $\Delta x = \pm 0{,}120$ per $n = 5$, col nuovo metodo d'analisi il limite di dispersione è di $\Delta x = \pm 0{,}012$ per $n = 9$, limite di dispersione ridotto dunque di dieci volte.

Come nel caso della tabella N. 2, i limiti di dispersione, sono direttamente proporzionali alla concentrazione della soluzione in alcole isobutilico.

D. Metodo d'analisi

Principio

La determinazione si basa su una modificazione della reazione di Komarowsky con la p-dimentilaminobenzaldeide in accido solforico 31 n. L'intensità della colorazione, che varia dal rosa chiaro al rosa scuro, vien misurata spettrograficamente. I valori delle diverse concentrazioni vengono ricavati da una curva di riferimento che vien ottenuta con soluzioni acquose standard di alcole isobutilico.

Prima di eseguire l'analisi, le bevande alcoliche devono essere distillate in modo da allontanare le eventuali aldeide presenti, le quali possono influenzare i risultati ottenuti.

Reagenti

Acido solforico, p. a. (Siegfried) 31,0 n (eseguire una titrazione).

Soluzione di p-dimetilaminobenzaldeide 1 %:

1,0 g di p-dimetilaminobenzaldeide vien pesato esattamente in un matraccio da 100 ml. Si scoglie con una soluzione composta di 90 ml di acqua distillata da più 5 ml di acido solforico conc. Quando tutta l'aldeide è ben disciolta si mette il matraccio in bagno d'acqua a 20 ° C. Dopo circa 20 minuti si porta a 100 ml.

NB. La soluzione è utilizzabile ancora dopo 3 settimane, se la stessa è mantenuta al riparo della luce.

Alcole isobutilico, purissimo, punto di evap. 107—108 ° C.

Apparecchiatura

Spettrofotometro.
2 bagnimaria a temperatura regolabile.
Colonna di distillazione Widmer (lunghezza della colonna 20 cm) NS 29.
Provetta, ⌀ 18 mm con turacciolo smerigliato.
Palloncini da 200 ml collo smerigliato NS 29.
Palloncini da 100 ml collo smerigliato NS 29.

Separazione delle aldeide dalle bevande alcoliche d'analizzare

— In un palloncino da 200 ml con collo smerigliato si versano 50 ml precisi della bevanda alcolica d'analizzare, più 50 ml di alcole extra fino 96 % in vol.
— (Una concentrazione forte in alcole impedisce ai fuseloli di passare, durante la distillazione, come prodotti di testa) e si distilla per mezzo di una colonna di distillazione Widmer.
— Si distillano in un palloncino da 100 ml con collo smerigliato circa 30—35 ml della sostanza alcolica preparata (D1).

— Il rimanente (R 1) contiene con l'acqua la maggior parte dei fuseloli.
— Far raffreddare (R1) e versarlo poi quantitativamente in un matraccio da 100 ml. (Risciacquare con poca acqua distillata).
— (D1) Distillarlo con la medesima colonna Widmer. Se ne distilla circa il 40 % (15 cm). (D2) distillato, rimanente (R2).
— (D2) Eliminarlo.
— (R2) Raffreddarlo e versarlo quantitativamente nel matraccio contenente (R1). (Risciacquare con un ‚po' d'acqua distillata).
— Mettere il matraccio da 100 ml contenente (R1) e (R2) in un bagnomaria a 20 ° C. Dopo circa 20 minuti portare il tutto a 100 ml esatti.

Preparazione delle soluzioni standard per la determinazione della curva di riferimento

— In un matraccio da 100 ml si pesano esattamente 0,05 g di alcole isobutilico, si aggiungono subito 80—90 ml di acqua distillata e si pone il matraccio in un bagnomaria a 20 ° C. Dopo circa 20 minuti si porta con acqua distillata a 100 ml esatti.
Si ricava una soluzione standard da 0,5 g iB/l.H_2O.
— Si versano con una buretta di precisione 1, 2, 3, 4, ml di soluzione standard in altrettanti matracci da 100 ml. Si aggiungono subito nei rispettivi matracci da 70 a 80 ml di acqua distillata e dopo averli lasciati per ca. 20 minuti in un bagnomaria da 20 ° C si portano a 100 ml esatti. (Si ottengono soluzioni contenenti rispettivamente 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 mg iB/100 ml H_2O.

Diluizione

La soluzione ottenuta, dopo la separazione delle aldeide, deve essere diluita con acqua in modo che il contenuto in fuseloli sia compreso tra i 2,0 e i 2,5 mg/100 ml H_2O.

Reazione

— 2,0 ml della soluzione diluita (o da analizzare) si versano in una provetta con turaccioli di vetro smerigliato.
— Si esegue parallelamente anche una prova in bianco con 2 ml di H_2O.
— Si mettono le provette in un bagno d'acqua fredda (acqua corrente) da 10—15 ° C.
— In ogni provetta si versa 1 ml della soluzione di p-dimetilaminobenzaldeide.
— Con bastoncini vetro con fondo piatto si mescola 3 minuti.
— Sotto le medesime condizioni si aggiungono 10 ml di acido solforico 31 n.
— Si mescola per circa 1 minuto e mezzo.
— Si lasciano scolare bene i bastoncini nelle provette, si aspetta ancora 1 minuto ca.
— Le provette si mettono poi in un bagno d'acqua a 80 ° C ± 1 ° C per 15 minuti precisi (cronometro).

— Si prendono le provette dal bagnomaria a 80 ° C ± 1 ° C e si mettono in un altro bagnomaria a 20 ° C ± 1 ° C per altri 3 minuti precisi (cronometro).
— Il valore d'estinzione della soluzione colorata si misura allo spettrofotometro nel modo più rapido possibile (2—3 minuti) alla lunghezza d'onda di 500 nm.

Calcolo

I valori si leggono dalla curva di estinzione di riferimento preparata con le soluzioni standard.

Il contenuto in fuselolo si riferisce in mg/100 ml alcole puro.

$$\textit{Bevande alcoliche} = \frac{\text{concentrazione ottenuta} \cdot 2 \cdot 100 \cdot \text{diluzione}}{\text{contenuto in alcole della bevanda alcolica}}$$

$$\textit{Spirituosi} = \frac{\text{concentrazione ottenuta} \cdot 100 \cdot \text{diluzione}}{\text{contenuto in alcole dello spirituoso}}$$

Siccome negli spirituosi il contenuto in aldeidi è trascurabile o nullo, la distillazione per la separazione delle aldeidi non vien eseguita.

Precisione

± 3 mg / 100 ml A. p.

Conclusioni

Dal rapporto si nota:

1. che la concentrazione dell'acido solforico ha una grande influenza sui risultati finali dell'analisi;
2. che la temperatura di reazione e il tempo di reazione a quella temperatura possono influenzare non di poco la struttura dei prodotti di reazione e che, per conseguenza, anche i valori di estinzione possono subire variazioni molto importanti, si dà pregiudicare i valori finali d'analisi;
3. i valori di estinzione si misurano a 500 nm, lunghezza d'onda che corrisponde ai valori massimi d'estinzione;
4. seguendo il metodo descritto con esattezza, si ricavano risultati con valori di limite di dispersione Δx circa dieci volte minori metodo finora descritto;
5. i valori di estinzione ottenuti con soluzioni acquose standard di alcole isobutilico sono più pronunciati di quelli con soluzione standard in soluzioni alcoliche e che, se la percentuale in alcole cresce, i valori di estinzione decrescono. Questo può essere spiegato dal fatto che l'azione catalitica dell'acido solforico viene diminuita poichè la dissociazione dello stesso in soluzione alcoliche è meno pronunciata;
6. per quantità minime e massime in alcole isobutilico $<$ 1,0 mg iB / 100 ml H_2O e $>$ 2,5 mg iB / 100 ml H_2O), la curva di riferimento ha tendenze a flessioni più o meno importanti sì da raccomandare diluzione della soluzione da analizzare in modo che i valori cadano nell'intorno dei limiti suggeriti;
7. sono in programma ulteriori espermenti onde poter ovviare, se possibile, a detti inconvenienti.

Résumé

Une modification de la réaction de Komarowsky a été étudiée pour la détermination des alcools supérieurs (huiles de fusel).

On a pu constater que l'influence de la concentration de l'acide sulfurique, l'influence de la température de réaction, le temps de réaction à une température donnée ont une importance assez grande sur le résultat final de l'analyse.

Les valeurs d'extinction ont été mesurées à laide d'un spectrophotomètre. La longueur d'onde adoptée a été celle de 500 nm correspondent a la longueur d'extinction maximale de la réaction.

Zusammenfassung

Eine Modifikation der Komarowsky Farbreaktion für die Analyse der Fuselöle ist entwickelt worden, indem die Effekte der Konzentration der Schwefelsäure, der Temperatur und der Dauer der Reaktion unter einer spezifischen Temperatur studiert worden sind.

Man hat gefunden, daß die obgenannten Effekte einen großen Einfluß auf die Endresultate der Analyse betragen.

Die Extinktionswerte werden mit einem Spektrophotometer abgelesen. Die gewählte Wellenlänge ist 500 nm, welche dem maximalen Extinktionswert der Farbreaktion entspricht.

Summary

With this study it has been proved that the effect of the concentration of the sulphuric acid, the temperature of reaction and also the time of reaction at a specified temperature have an important bearing on the Komarowsky reaction.

It was also proved, that when those paramenters are thoroughly controlled the final result of the analysis remains nearly constant.

The values of extinction are measured by means of a spectrophotometer. Adopted wavelengt 500 nm. This wavelengt corrisponds to the highest extenction values of the colored reaction.

Elenco di letteratura

1. *Komarowsky A.:* Chem. Ztg. 27, 807, 1086 (1903).
2. *Fellenberg von IH.:* Schweiz. Mitt. Lebensmitt. Untersuchung 1, 311 (1910).
3. *Burmeister H.:* Mitteilung aus dem Laboratorium der Hermann Meyer & Co. K. G., Berlin, (Februar 1962).
4. *Dean R. B.* and *Dixon W. J.:* Analytic. chem. 23, 636 (1951).