

<b>Zeitschrift:</b>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
<b>Herausgeber:</b>	Bundesamt für Gesundheit
<b>Band:</b>	66 (1975)
<b>Heft:</b>	1
<b>Rubrik:</b>	Bericht über die 86. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 20. und 21. September 1974 in Zug = Compte rendu de la 86ème Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 20 et 21 septembre 1974 à Zug

#### 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:** 04.02.2026

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

Bericht über die 86. Jahresversammlung  
der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte  
Chemie

am 20. und 21. September 1974 in Zug

Compte rendu de la 86ème Assemblée annuelle  
de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

les 20 et 21 septembre 1974 à Zoug

**Teilnehmer - Participants**

*A. Gäste und Ehrenmitglieder - Invités et membres d'honneur*

Herr und Frau *W. A. Hegglin*, Stadtratsvizepräsident, Zug

Herr Dr. *Ph. Schneider*, Stadtpräsident, Zug

Monsieur et Madame le Dr *E. Matthey*, délégué du Département fédéral de l'intérieur, chef du contrôle des denrées alimentaires, Service fédéral de l'hygiène publique, Berne

Herr Prof. Dr. *K. G. Bergner*, Stuttgart

Herr Prof. *R. Casares*, Ministro Ibanez Martin, Madrid

Herr Dr. *H. U. Daepf*, Präsident der Schweiz. Gesellschaft für Lebensmittelwissenschaft und Technologie, Baar

Herr Dr. *P. Flubacher*, Vertreter des Amtes für Wissenschaft und Forschung, Bern

Herr Dr. *L. Gisiger*, Ehrenmitglied, Innerberg, Säriswil

Herr Dr. *E. Häberli*, Vertreter der Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie, Zofingen

Herr Dr. *H. Hadorn*, Ehrenmitglied, Basel

Herr Prof. Dr. *O. Högl*, Ehrenmitglied, Bern

Herr Dr. *O. Isler*, Präsident der Schweiz. chemischen Gesellschaft, Hoffmann-La Roche, Basel

Herr und Frau *P. Meyer*, Multiforsa AG, Steinhausen

Monsieur *J. Ruffy*, membre d'honneur, Berne

Herr Prof. Dr. *H. Schmid*, Präsident des Schweiz. Komitees für Chemie, Zürich

Herr Prof. *G. Schwarzenbach*, Ehrenmitglied, Zürich

Herr Prof. *N. B. Susz*, Vertreter der Schweiz. naturforschenden Gesellschaft, Cologny

Monsieur *R. Souverain*, Ministère de l'agriculture, Paris  
Herr Prof. Dr. *H. Thaler*, Braunschweig  
Herr Prof. Dr. *K. Woidich*, Wien

*B. 128 Einzel- und Kollektivmitglieder - 128 Membres individuels et collectifs  
82 Damen - 82 dames*

Den folgenden Firmen danken wir für ihre Spenden bestens:

Brauerei Baar AG, Baar  
Chandor SA, Baar  
Effems AG, Zug  
Paul Etter Söhne AG, Zug  
J. C. Fridlin, Zug  
Howeg, Grenchen und Zug  
Landis & Gyr AG, Zug  
Lustenberger & Dürst, Cham  
Milchverband Winterthur, Winterthur  
Multiforsa AG, Steinhäusen  
Schweiz. Obstverband, Zug  
Orris Fettwerke AG, Zug  
C. Speck, Zug  
J. Treichler, Zug  
Trichema AG, Baar  
Varian AG, Zug  
Verzinkerei Zug AG, Zug  
Wasserwerke Zug AG, Zug

**Geschäftlicher Teil - Partie administrative**

*Traktandenliste 1974 - Ordre du jour 1974*

Die Traktandenliste sieht die Behandlung folgender Punkte vor:

1. Jahresbericht des Präsidenten
2. Jahresrechnung
3. Jahresbeitrag
4. Kommissionsberichte
5. Wahl des Vorstandes und des Präsidenten
6. Wahl der Rechnungsrevisoren
7. Festsetzung des nächstjährigen Tagungsortes
8. Verschiedenes

**Jahresbericht des Präsidenten - Rapport du président  
1973—1974**

Der Präsident, Dr. *Yves Siegwart*, Kantonschemiker in Brunnen, eröffnet die Jahresversammlung um 14.15 Uhr in der Aula des Loreto-Schulhauses in Zug. Bevor er zur Tagesordnung übergeht, wendet er sich wie folgt an die Teilnehmer:

Sehr geehrte Damen und Herren,

Nach einer Pause von beinahe einem halben Jahrhundert führt unsere Gesellschaft endlich wieder einmal ihre Jahresversammlung im Kanton Zug durch. Es freut uns deshalb ganz besonders, die Gastfreundschaft dieses kleinsten Kantons in der Innerschweiz neu erfahren und in Zug eine angenehme Aufnahme finden zu dürfen. Herrn *Franz Zeder*, Kantonschemiker, dem gewieften Organisator der Tagung, sowie seinen Mitarbeitern sei bereits an dieser Stelle bestens gedankt.

Auch dieses Jahr vermochte unsere Jahresversammlung nebst vielen Mitgliedern eine größere Anzahl Gäste aus dem In- und Ausland anzulocken. Sie begrüßen wir besonders herzlich und danken ihnen für die unserer Gesellschaft erwiesene Ehre. Zum Zweck einer ersten Kontaktnahme laden wir unsere Gäste anschließend an die Geschäftssitzung zu einer kurzen Begegnung im Bibliotheksräum dieses Schulhauses ein. Diejenigen Herren, die unsere persönliche Einladung nicht erreicht hat, bitten wir, trotzdem daran teilzunehmen.

Auch alle übrigen Anwesenden an der Jahresversammlung heiße ich herzlich willkommen und erkläre hiermit den geschäftlichen Teil als eröffnet.

Das Protokoll der letzten Jahresversammlung vom 28. und 29. September in Lenzburg ist in Heft 1 der «Mitteilungen», Jahrgang 1974 erschienen. Es sind keine Einwände und Bemerkungen eingegangen, so daß es mit bestem Dank an den Sekretär, Herrn Dr. *A. Miserez*, genehmigt ist.

#### **Mitgliederbewegung - Mouvement des membres**

Seit der letzten Versammlung sind folgende 16 Damen und Herren als Einzelmitglieder in unsere Gesellschaft aufgenommen worden:

Herr *Robert Aeschbach*, Zürich  
Herr Dr. *Paul Anderegg*, Horgen  
Herr Dr. *Xaver Berger*, Konolfingen  
Herr Dr. *Reto Battaglia*, Hombrechtikon  
Herr *Gottfried Feldmann*, Stein am Rhein  
Herr Dr. *Hans Guggisberg*, Bern  
Monsieur le Prof. Dr *Werner Haerdi*, Genève  
Herr Dr. *Peter Kohler*, Luterbach  
Herr Dr. *Oswaldo Moor*, Effretikon  
Herr Dr. *Klaus Prosénz*, Zürich  
Herr Dr. *Christoph Reinhard*, Würzburg  
Fräulein *Renée Ricker*, Zürich  
Herr Dr. *Wolfgang Schlegel*, Ebmatingen  
Herr Dr. *Thomas Schmidhofer*, Tafers  
Frau Dr. *Margot Sontag*, Ludwigshafen  
Herr *Peter Weiersmühle*, Winterthur

Als neues Kollektivmitglied verzeichnen wir die Firma

*Spectra-Physics*, Basel.

Allen diesen Neumitgliedern wünschen wir in unserer Gesellschaft viele menschlich angenehme und beruflich anregende Kontakte.

Ich freue mich, 4 Herren in Anerkennung ihrer 35jährigen Treue zur Gesellschaft zu Freimitgliedern ernennen und Ihnen die entsprechende Urkunde überreichen zu dürfen. Es sind dies:

Herr Dr. *A. Hasler*, Liebefeld/Bern

Monsieur le Dr *H. Sollberger*, Neuchâtel

Herr Dr. *H. Sturm*, Zürich

Herr Dr. *S. Wehrli*, Zürich

Im vergangenen Jahr sind 4 unserer Mitglieder gestorben:

Am 1. April verschied Herr Dr. *Emile Novel*, Genf. Er war seit 1948 Mitglied unserer Gesellschaft.

Am 12. April 1974 starb Herr *Jean Tiercy*, Adjunkt am chemischen Laboratorium des Kantons Genf. Herr Tiercy war im Jahre 1967 in unsere Gesellschaft eingetreten.

Am 9. Mai erhielten wir die Todesnachricht von Herrn Prof. *Franz Borbély*, Zürich, Mitglied seit 1957. Prof. Borbély war Gründer und Leiter des Schweiz. Toxikologischen Informationszentrums. Er hielt im Jahre 1970 an der Generalversammlung in St. Gallen einen der Hauptvorträge, der sehr beachtet wurde.

Herr Dr. *Edwin Ziegler*, Direktor der Schweiz. Müllereifachschule, St. Gallen, verschied am 8. Juni. Sein Eintritt in die Gesellschaft ging auf 1966 zurück.

Wir gedenken anerkennend und ehrend dieser verstorbenen Mitglieder und bezeugen dies durch Erheben von den Sitzen und kurzes Stillschweigen.

Wir hatten folgende Austritte zu verzeichnen:

Monsieur *Marcel Mottier*, Berne

Herr *Paul Seitz*, Liestal

Die Firma *Heß AG*, Bern

Der Bestand unserer Mitglieder stellt sich heute folgendermaßen zusammen:

	1974	1973
Ehrenmitglieder	7	7
Einzelmitglieder	334	325
Kollektivmitglieder	<u>121</u>	<u>119</u>
Total	462	451

Er hat sich somit um 11 Mitglieder erhöht.

## Nekrologe - Nécrologie

### Emile Novel

(1907—1974)

*Emile Novel* est né le 29 octobre 1907 à Genève, où il est décédé le 1er avril 1974. Il a fait toutes ses études dans sa ville natale, gravissant les échelons jusqu'au titre de docteur ès sciences naturelles (1943). En 1942, il est lauréat de la faculté des sciences de l'Université (Prix Davy), pour un important travail sur les techniques de numération bactérienne.

Après un bref passage dans l'enseignement secondaire au collège de Florimont, Emile Novel se tourne vers les problèmes qui le passionneront toute si vie: la bactériologie et l'hygiène. Il devient chef des travaux au laboratoire de bactériologie et d'hygiène dirigé par le Professeur Dr Th. Rey puis par le Professeur Dr Ed. Grasset. Nommé privat-docent à la faculté des sciences il enseigne durant de nombreuses années la microbiologie appliquée au diagnostic des maladies humaines et animales et à l'analyse bactériologique des denrées alimentaires.

En 1946, Emile Novel est nommé chef du Service cantonal d'analyses bactériologiques et biologiques, et en 1960, chef du Service d'hydrobiologie et de microbiologie des denrées alimentaires.

Au cours de cette période et jusque vers 1970 il fait de nombreuses conférences et communications scientifiques. Il publiera près d'une centaine d'articles, les premiers plus particulièrement consacrés à la bactériologie humaine, pour se vouer ensuite aux problèmes de bactériologie des denrées alimentaires et de l'eau; l'analyse bactériologique quantitative (les techniques de dénombrement des germes) deviendra alors «son domaine» par excellence.

Emile Novel fut membre de notre Société de 1948 à 1974.

Il a participé à titre d'expert, aux travaux de la Commission du manuel suisse des denrées alimentaires en ce qui concerne la bactériologie générale (1948) et les eaux potables (1949). Il se chargea également de la traduction en français de divers chapitres dudit manuel.

Emile Novel fut un grand admirateur de l'œuvre de Pasteur et jusqu'à la fin il se montra très respectueux des traditions dues à son maître.

Nous sommes persuadés que les services rendus par Emile Novel à la bactériologie appliquée à l'hygiène sont unanimement reconnus et qu'on rendra à sa mémoire l'hommage qu'elle mérite. Pz

### Jean Tiercy

(1920—1974)

Le 12 avril 1974, le Laboratoire cantonal de Genève a perdu *Jean Tiercy*, ingénieur-chimiste et cela après une maladie très pénible pour sa famille et ses amis. Il était un membre dévoué de notre Société depuis 1967.

Entré comme chimiste au Laboratoire cantonal, en 1955, Jean Tiercy avait passé son examen de chimiste en denrées alimentaires et avait été nommé chimiste cantonal adjoint le 1er juillet 1967.

Homme très compétent, très conscientieux et humain, il était un collaborateur agréable et respecté de ses collègues.

Dans la logique des choses, il aurait dû assumer la fonction de chimiste cantonal dès le 1er janvier 1974. La Providence ne lui a pas permis de satisfaire à cette aspiration méritée.

C'est un départ cruel et prématué qui ne laisse que stupeur, amertume et profonds regrets chez tous ceux qui ont connu Jean Tiercy et espéraient le voir déployer pendant de longues années encore une féconde activité.

Ch. B.

**Professor Dr. med. Franz Borbély**

(1900—1974)

Am 9. Mai 1974 ist im Alter von 74 Jahren Professor *Franz Borbély* nach schwerer Krankheit verstorben. Professor Borbély war ein hervorragender Toxikologe, der sich vor allem durch die Gründung und Leitung des Schweizerischen toxikologischen Informationszentrums verdient gemacht hat.

Den Lebenslauf und die Leistungen von Professor Borbély schildert *Hartmann\** wie folgt:

Franz Borbély wurde in Ungarn geboren und studierte Medizin in Budapest, wo er 1925 das Staatsexamen ablegte. In verschiedenen Universitätskliniken bildete er sich als Assistent, später als Oberarzt während 11 Jahren gründlich aus, wobei zunehmend seine Neigung für den Dienst an der Allgemeinheit durchbrach, vor allem auf dem Gebiet der Arbeitsmedizin. Deshalb berief man den jungen Mann im Jahre 1936 in die großen Manfred-Weiß-Werke, wo er als Leiter des Fabrikspitals schließlich 40 000 Arbeiter medizinisch zu betreuen hatte. Einen Schwerpunkt bildete dabei die Gewerbetoxikologie, d. h. die Erkennung und Beseitigung von Gefährdungen durch langfristige Einwirkung chemischer Noxen. 8 Jahre lang erwarb er sich reiche Erfahrungen in gruppenmedizinischer Krankheits- sowie Unfallprophylaxe und baute eine vorbildliche ärztliche Fabrikorganisation auf. Um so schwerer war für ihn der Verlust der Stelle mit gleichzeitigem Auszug aus seiner Heimat im Jahre 1944. Seine Gesinnung erlaubte ihm keine andere Wahl. Als unbezahlter Volontär suchte und fand er in Zürich eine neue Lebensbasis. Hierbei war ihm seine vieljährige Ausbildung und Erfahrung von Nutzen. Bereits 1949 wurde er zum Oberarzt und Leiter der medizinisch-toxikologischen Untersuchungsstelle am Gerichtlich-medizinischen Institut der Universität befördert. In Kürze kam es zu einer engen und fruchtbaren Zusammenarbeit mit den hiesigen Universitätskliniken.

Franz Borbély wurde innert weniger Jahre als Toxikologe in der Schweiz und im Ausland bekannt. Von Aerzten, Spitätern, Fachgruppen und Kommis-

\* Hanspeter Hartmann, Schweizerische Medizinische Wochenschrift, 1974.

sionen wurde er häufig um Rat gefragt. Seine Gutachten waren überall geschätzt wegen ihrer vorsichtigen, wohlfundierten und differenzierten Stellungnahme. Bald beteiligte er sich auch an der Ausbildung der Studenten und an Fortbildungskursen für Aerzte. Immer wieder setzte er dabei seine Zuhörer in Erstauinen, wenn er ihnen auf die Nennung irgendwelcher Krankheitssymptome mit einer bestimmten Vergiftung als möglicher Ursache zu antworten vermochte. Seine vielseitige aktive Tätigkeit hinderte ihn nicht daran, ständig weiterzuforschen und zu publizieren. Bis zu seinem Tode veröffentlichte er in Zusammenarbeit mit zahlreichen Kollegen und Schülern insgesamt 92 Arbeiten. Im Jahre 1960 wurde er zum Privatdozenten der Medizinischen Fakultät ernannt und bereits 1964 zum Titularprofessor befördert.

Franz Borbély vermochte innert 20 Jahren, praktisch auf sich selbst gestellt, eine derart umfassende Vergiftungsdokumentation zu sammeln, daß daraus der Grundstein für das heutige Schweizerische toxikologische Informationszentrum gelegt werden konnte. Dies verdient im Zeitalter des Computers besonders hervorgehoben zu werden. Im Mai 1966 wurde die Auskunftsstelle feierlich eröffnet. Seither hat sie in ununterbrochener Arbeit über Tag und Nacht insgesamt 56 000 Vergiftungsanfragen beantwortet. Rastlos identifizierte sich der Verstorbene als Leiter mit seinem «Tox-Zentrum», das bald internationales Ansehen genoß und bei der Verhütung und Bekämpfung von Intoxikationen zum Begriff wurde. Der Dank und die Anerkennung für sein großes Werk wurde ihm mit der Verleihung des Ehrendoktors unserer Universität im Jahre 1971 zum Ausdruck gebracht.

Franz Borbély war seit 1957 Mitglied unserer Gesellschaft. Verschiedentlich hat er an der Jahresversammlung zu toxikologischen Problemen gesprochen. Als sich im gleichen Jahr verschiedene an hygienischen und toxikologischen Problemen der Lebensmittelerzeugung, -verarbeitung und -kontrolle interessierte Spezialisten, die meisten aus unserer Gesellschaft, zur «Fachgruppe für die hygienische Beurteilung landwirtschaftlicher Hilfsstoffe» zusammenschlossen, lag es auf der Hand, daß Franz Borbély auch mitmachte und später die Gruppe präsidierte. Seine weisen Ratschläge, seine kritische toxikologische Beurteilung landwirtschaftlicher Hilfsstoffe, aber auch seine kollegiale Zusammenarbeit wurde von allen Mitgliedern der Gruppe hoch geschätzt.

Alle, die den Verstorbenen näher kannten, wußten seine freundliche, bescheidene und seriöse Art, gepaart mit einem feinen Humor sehr zu schätzen. Wir haben in Franz Borbély einen fähigen Toxikologen und vor allem einen guten Freund verloren.

A. Sch.

### **Dr. Edwin Ziegler**

(1903—1974)

Auf dem Weg zu seinen Vorlesungen an der Schweizerischen Müllereifachschule in St. Gallen (SMS), dessen Direktor er seit der Gründung vor 17 Jahren war, erlag Dr. *Edwin Ziegler* am 8. Juni 1974 einem plötzlichen Herzversagen im

Alter von 71 Jahren. Um ihn trauern nicht nur seine Gattin, Tochter und zwei Söhne mit Familien, sondern auch die Dozenten und Studenten des 17. Jahresstudienkurses der SMS, die bei der Abdankungsfeier in der Kirche Zollikon am 12. Juni zugegen waren.

In London, England, im Jahre 1903 geboren, besuchte er dort unter Obhut seiner Schweizereltern bis zum 16. Lebensjahr die Schulen, um danach in Neuenburg und Genf Gymnasien zu besuchen. In England wurde seine Liebe zur klassischen Musik erweckt, so daß er das Musikkonservatorium in London für Klavier und Orgel erfolgreich besuchte. Sein Chemiestudium schloß er mit dem Doktorat als Ingenieur-Chemiker an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ab. Danach spezialisierte er sich in Getreidechemie an der Kansas State University, USA, um 1930 die Stelle als Chef des getreidechemischen Labors bei Gebr. Bühler AG, Uzwil, anzutreten. 1943 wurde er Chef des Forschungslabors von Nestlé in Vevey und nach der Fusion mit Maggi im Jahre 1948 wurde er Fabrikdirektor der Maggi AG in Kempthal/Zürich.

Nach der Gründung der Schweizerischen Müllereifachschule in St. Gallen durch Dr. René Bühler, Uzwil, im Jahre 1957 übernahm er dessen Direktion und versah auch diesen verantwortungsvollen Posten leidenschaftlich und gewissenhaft bis zu seinem Tode. Er half am Auf- und Ausbau dieser weltweit bekannten internationalen Müllereifachschule in St. Gallen mit, an der inzwischen über 350 junge Leute aus 44 Nationen der Welt erfolgreich zu Müllereitechnikern mit Diplomabschluß ausgebildet wurden. Perfekt in drei Sprachen, hielt er auch mit vielen Absolventen in aller Welt Kontakt aufrecht. Hier wurde ihm nie eine Auskunft oder ein Hinweis in irgend einer Form zuviel. Viele Studenten aus dem Ausland denken noch gerne an die persönliche Ehre zurück, bei Dr. Ziegler und Frau in Zollikerberg/Zürich zu Weihnachten eingeladen worden zu sein. Neben seinem großen Wissen spielte der Mensch bei ihm immer eine bedeutende Rolle im Leben.

Edwin Ziegler war in vielen Erziehungs-, kirchlichen und fachlichen Organisationen und Verbänden aktiv tätig. Dank seiner großen Erfahrung auf dem Gebiet der Analytik war er Mitglied der Schweiz. Lebensmittelbuchkommission. 1966 trat er in unsere Gesellschaft ein. Mit großem Interesse hat er in der Internationalen Gesellschaft für Getreidechemie mitgearbeitet. Er hat zahlreiche Fachartikel geschrieben und war Mitautor vieler Fachbücher. Seine Hobbies waren Molekularbiologie und Musik. Oft werden seine ehemaligen Studenten an die meisterhaft gespielten Klavierstücke denken, die er bei besonderen Schulanlässen zu spielen pflegte. Mit Edwin Ziegler ist ein lieber Kollege und Freund von uns gegangen. Ve

### **Vorstand - Comité**

Der Vorstand hat 4 Sitzungen abgehalten. Sie galten in erster Linie der Vorbereitung der Jahresversammlung. Ferner wurden die übrigen Veranstaltungen besprochen, bei denen unsere Gesellschaft mitwirkte oder bei denen sie sich vertreten

ließ, sowie allgemeine Fragen der Tätigkeit der Gesellschaft oder solche der Finanzen.

An folgenden Anlässen war der Vorstand vertreten:

Wintertagung des Chemikerverbandes durch den Präsidenten

Jahresversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft durch Dr. E. Romann;

Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie durch den Präsidenten;

Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie durch Prof. D. Reymond;

Hundertjahrfeier der Gesellschaft für analytische Chemie Großbritanniens durch Prof. D. Reymond.

An den Arbeitssitzungen zur Vorbereitung der ILMAC nahmen teil:

einmal Herr M. Salvisberg;

ein anderes Mal Dr. E. Romann.

Der Präsident des Vorstandes vertrat die Schweiz an der dritten Sitzung der Analytical Working Party in Paris.

Die Sitzung des Schweiz. Komitees für Chemie wurde besucht durch Dr. M. Potterat und den Präsidenten Dr. Y. Siegwart.

### **Wissenschaftliche Tätigkeit - Activité scientifique**

Im Juni 1974 kam eine gemeinsame Analytikertagung Deutschland-Oesterreich-Schweiz zum vierten Male zur Durchführung, dieses Jahr turnusgemäß in Deutschland. Die Vorträge fanden im Stadttheater in Lindau statt und befaßten sich mit dem Thema «Strukturanalyse organischer und anorganischer Verbindungen». Von der Schweiz beteiligten sich wiederum die Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie gemeinsam mit unserer Gesellschaft an der Organisation der Tagung. Wir hatten die Aufgabe, Vertreter ins wissenschaftliche Komitee zu bestimmen und geeignete Referenten für die Plenarvorträge ausfindig zu machen. Da das behandelte Gebiet doch eher Spezialisten interessierte, war die Beteiligung aus den Reihen unserer Mitglieder sowie allgemein aus der Schweiz ziemlich bescheiden.

Bei der ILMAC 1974 gehörte unsere Gesellschaft, wie bei den früheren Veranstaltungen dieser Art, zum Patronatskomitee. Sie bestritt zudem, in Zusammenarbeit mit der Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie sowie der Schweiz. Gesellschaft für Klinische Chemie, eine Vortragsreihe im Rahmen des 4. Treffens der Chemie, welches sich parallel zur ILMAC abwickelte. Das Thema der Vorträge lautete: «Vergleich der Leistungsfähigkeit analytischer Methoden», dargestellt am Beispiel «Spurenbestimmung von Metallen in organischer Matrix».

Zum Abschluß seines Berichtes dankt der Präsident seinen Kollegen im Vorstand aufrichtig für ihre aktive und freudige Mitarbeit sowie die ihm gegenüber bezeugte Freundschaft.

### **Jahresrechnung und Bericht der Rechnungsrevisoren Rapport du caissier et des vérificateurs des comptes**

Der Kassier, Herr *Salvisberg*, kommentiert die Rechnung des Jahres 1973, von welcher er die Bilanz verteilt hatte.

Die Jahresrechnung zeigt folgendes Bild:

	Fr.	Fr.
a) Postchecksaldo auf 1. Januar 1973	817.70	
Eingänge und Bezug aus Sparheft	18 618.15	
Ausgänge		17 086.80
Postchecksaldo auf 31. Dezember 1973	<hr/> 2 349.05	
	19 435.85	19 435.85
b) Vermögen auf 1. Januar 1973	38 479.70	
Vermögen auf 1. Januar 1974	<hr/> 34 027.60	
Vermögensabnahme 1973	4 452.10	

Die Rechnungsrevisoren *Tb. Stäheli* und *Dr. W. Manz* schlagen in ihrem Bericht der Versammlung vor, dem Kassier Decharge zu erteilen, was durch Applaus geschieht.

### **Jahresbeitrag - Cotisation annuelle**

Im Namen des Vorstandes schlägt Herr *Salvisberg* vor, den Jahresbeitrag folgendermaßen zu bestimmen:

- Fr. 30.— für Einzelmitglieder in der Schweiz
- Fr. 35.— für Einzelmitglieder im Ausland
- Fr. 80.— (zum mindesten) für Kollektivmitglieder

Die Jahresversammlung genehmigt diese Vorschläge.

### **Kommissionsberichte - Rapports des Commissions**

Die ersten fünf der nachfolgend wiedergegebenen Kommissionsberichte wurden den Mitgliedern vor der Tagung zugestellt.

# Schweizerisches Komitee für Chemie

Periode 1973/74

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Schmid, Präsident, Zürich

## 1. Mutationen im Komitee

Dr. O. Isler (Basel), Präsident der Schweiz. Chemischen Gesellschaft ab 1. April 1974 anstelle von V. Prelog (Zürich).

Prof. J. P. von Wartburg (Bern), Präsident der Schweiz. Gesellschaft für Biochemie ab 1. Januar 1974 anstelle von Prof. G. Semenza (Zürich).

## 2. Sitzung des Komitees vom 23. November 1973 in Zürich

Die folgenden Beschlüsse wurden u. a. gefaßt:

- a) Schaffung eines Quästorates. Dieses Amt wird von Dr. M. Lüthi, Burgdorf, verwaltet.
- b) Beizug eines Sekretärs. Der Präsident wird im Laufe des Jahres einen Antrag stellen.
- c) Nachwuchsproblem. Der Präsident hat durch Gespräche mit mehreren Persönlichkeiten der Industrie die finanzielle Basis für eine allenfalls im Herbst 1974 notwendig erscheinende Aktion geschaffen.
- d) Die Kommission für Forschungspolitik hatte am 28. März 1974 in Bern eine Sitzung zusammen mit Vertretern des Schweizerischen Nationalfonds.
- e) Kassenbericht. Der Saldo pro 31. Dezember 1973 beträgt Fr. 7 453.— und erfuhr damit eine Abnahme von Fr. 3 314.—.
- f) Das Komitee hat dem neuen Status der Schweiz bei der IUPAC — Kategorie A — zugestimmt, ebenso wie dem Finanzierungsmodus via Beiträge durch das Komitee und «Company Associate Members».
- g) Das Komitee wird sich zusammen mit den angeschlossenen Gesellschaften an der ILMAC 1974 (10. September bis 14. September 1974) in Bern durch eine kleine Ausstellung beteiligen.
- h) Das Komitee beantragt Mitgliedschaft bei der Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften.

## 3. Vertretungen

Das Komitee war bei folgenden Veranstaltungen vertreten: 19./20. Oktober 1973 Wintertagung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft in Lugano; 9. Februar 1974 Wintertagung des Schweiz. Chemikerverbandes, Greifensee; 22. Februar 1974 13th Euchem Meeting, Den Haag, NL; 6./7. Juni 1974 5. Internat. Makromolekulares Symposium in Interlaken; 27./28. Juni 1974 Generalversammlung der Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie in Genf.

## 4. IUPAC

Die Verbindung mit der IUPAC wurde in der üblichen Weise aufrecht erhalten. Es wurde versucht, den Informationsfluß zwischen den dem Komitee angeschlossenen Gesellschaften und der IUPAC zu verbessern.

## *5. Nationale Komitees für Chemie - Komitee für EUCHEM-Konferenzen*

Das EUCHEM-Komitee hielt seine Sitzung pro 1974 in Den Haag, 22. Februar 1974, ab. Für eine Reihe von geplanten EUCHEM-Konferenzen wurde die Zustimmung erteilt und neue Richtlinien zuhanden der Organisatoren ausgearbeitet.

## *6. Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften*

Mit Wirksamkeit ab 14. April 1974 wurde das Schweizerische Komitee für Chemie anstelle der Schweiz. Chemischen Gesellschaft zum Mitglied der Föderation gewählt. Das Komitee war bei folgenden Veranstaltungen der Föderation vertreten:

Working Party über Analytische Chemie, Paris, 25. Oktober 1973, durch Dr. Y. Siegwart (Brunnen).

Working Party über «Professional Affairs, Wien, 21. März 1974, durch Dr. M. Dutler (Zürich).

Working Party über Metallorganische Chemie, Warschau, 23. April 1974, durch Prof. L. M. Venanzi (Zürich).

Generalversammlung der Föderation, Keszthely (Ungarn), 14. Juni 1974, durch Prof. H. Dahn (Lausanne).

## **Schweizerische Milchkommission**

Berichterstatter: O. Dönz, dipl. Ing. agr., Chur

### *Nitratzsätze bei der Käsefabrikation*

Die viel diskutierte Frage des Nitratzatzes bei der Halbhart- und Weichkäsefabrikation gab auch den Gremien der Schweiz. Milchkommission Anlaß zu mehreren intensiven Diskussionen. Diese Frage wurde im Vorstand und in der Studienkommission (Vorstand und Präsidenten und Sekretäre der Spezialkommissionen) behandelt.

Der Zusatz von Nitrat bei der Käsefabrikation wird allgemein äußerst bedauert. Nitrathaltige Käse aus Holland, Dänemark und auch aus Oesterreich erreichen die Schweiz seit längerer Zeit. Daß auch die einheimische Käsefabrikation zum Teil nicht mehr auf Nitrat verzichten kann, ist kein Geheimnis mehr.

Einerseits wurde der Standpunkt vertreten, daß keine diesbezüglichen Ausnahmeverfügungen durch die Gesundheitsbehörden mehr erteilt werden sollen: der Verwendung von Nitrat in der Käsefabrikation sei unverzüglich gemäß LMV entgegenzuwirken. Gleichzeitig sollte man über den gesundheitsschädlichen Effekt in bezug auf Nitratgehalt im Käse im klaren sein und diese Frage mit Toxikologen abklären.

Andererseits herrscht die Meinung, daß in erster Linie das Finden einer praktischen Ausweichmöglichkeit für die Verwendung von Nitrat, z. B. Baktofugation, Priorität verdiene und auch hinsichtlich des gesundheitsschädlichen Effektes genaue Untersuchungen zu studieren seien, bevor die zuständigen Instanzen strikte

Maßnahmen ergreifen würden. Da gegenwärtig die schweizerische Halbhart- und Weichkäsefabrikation u. a. aufgrund der wirtschaftlichen Abhängigkeit und des vorläufigen Fehlens einer anderen praktischen Möglichkeit z. T. nicht verzichten kann, sollte als Uebergangsmaßnahme eine gewisse Menge von Nitratgehalt in Käse toleriert werden können.

Diese Toleranzgrenze wurde aufgrund der diesbezüglichen Diskussionen in der wissenschaftlichen Subkommission der Eidg. Ernährungskommission auf maximal 60 mg pro kg Käse festgesetzt. Die betreffende Subkommission beurteilt den Nitratzusatz bei der Käsefabrikation hinsichtlich gesundheitsschädigender Wirkungen als ungefährlich. Es wird jedoch nach wie vor das Prinzip der Reinhaltung von Milch und Milchprodukten, d. h. der Vermeidung von chemischen Zusätzen, unterstützt.

Auf Basis der durch die Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft fortlaufend durchgeföhrten Untersuchungen auf den Gehalt an Nitrat und Nitrit von Halbhart- und Weichkäse wird man in nächster Zeit eine neue Toleranzgrenze festlegen können (Herabsetzung von 60 mg/kg auf eventuell 30—40 mg/kg). Zu diesem Thema sei noch erwähnt, daß vom Milchverband Winterthur in Zusammenarbeit mit der Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft Versuche zur Prüfung der Auswirkungen der Verkäsung von Milch aus der Silozone unter Einsatz der Baktofugation und unter Verzicht auf Nitratzusatz durchgeführt wurden und weiterhin geplant sind.

### *Vorzugsmilch*

Nachdem ein während langer Zeit und mit viel Einsatz diskutierter Entwurf für ein Reglement über Vorzugsmilch auf den 1. Mai 1973 an das Eidg. Gesundheitsamt weitergeleitet werden konnte, wurde aufgrund eines Salmonellenfalles in einem Vorzugsmilchbestand im August 1973 eine erneute Ueberarbeitung des Entwurfes notwendig. Dieser Entwurf soll nach Genehmigung des SMK-Vorstandes wiederum ans Eidg. Gesundheitsamt weitergeleitet werden.

### *Rahmfertigverpackung / Datierung*

Es besteht ein altes Postulat, wonach Rahm grundsätzlich nurmehr in Fertigverpackungen abgegeben werden sollte. Diese Forderung zur Verhütung einer Sekundärinfektion ist für dieses pasteurisierte Produkt zweifellos ebenso berechtigt wie für die pasteurisierte Milch. Dabei stellt sich automatisch die Frage der Datierung. Zur Behandlung dieses Problems wurde eine entsprechende Arbeitsgruppe innerhalb der Spezialkommission für amtliche Kontrolle der Milch und Milchprodukte eingesetzt.

### *Aufklärungs- und Schulungsmaterial für die Milchproduzenten*

Aufgrund einer Initiative der Spezialkommission für hygienische Milchgewinnung wurde eine Arbeitsgruppe für die Schaffung von neuem Aufklärungs- und Schulungsmaterial für Milchproduzenten eingesetzt.

### *Arbeitsgruppe zur «Beurteilung neuer Fabrikations- und Pflegeverfahren»*

Bisher wurde in der Käserei vor allem die Arbeit bei der Fabrikation rationalisiert. Es ist zu erwarten, daß in nächster Zeit das Transportwesen und die Kellerarbeit vereinfacht werden. Es wurde vorgeschlagen, innerhalb der Spezialkommission für Käse- und Butterfabrikation eine Arbeitsgruppe zu bilden, die technische Neuerungen für die Käsereien kritisch beurteilen soll.

### *Spezialkommission für internationale Angelegenheiten*

Alljährlich findet bekanntlich in Rom eine Session des FAO/WHO-Komitees des «Code de Principes» für Milch und Milchprodukte statt, zu welcher jeweils auch der Bundesrat seine entsprechenden Experten delegiert. Die durch das erwähnte Komitee an die Regierungen gerichteten Fragen werden von kompetenten, vor allem milchwirtschaftlichen Fachspezialisten im Rahmen der Spezialkommission für internationale Angelegenheiten bearbeitet. Um eine intensiv studierte und den schweizerischen Verhältnissen möglichst gerecht werdende Stellungnahme auszuarbeiten, beschloß die Spezialkommission, die bezüglichen Aufgaben zu teilen und folgende kleine Arbeitsgruppen zu bilden:

Hygienenormen, Yoghurt, Käse, Bezeichnung der rekombinierten und rekonstituierten Produkte, Norm A9 für Rahm, Kasein.

Einzelne Arbeitsgruppen haben bereits getagt, andere werden in nächster Zeit zusammentreffen. Am 22. August 1974 fand die Sitzung der Spezialkommission statt, wo die gesamtschweizerische Antwort zuhanden des Komitees in Rom ausgearbeitet wird.

### *Internationaler Milchwirtschaftskongress, Indien 2.—6. Dezember 1974*

Zuhanden der Kongress-Sitzungen wurden ca. 840 «Kurze Mitteilungen» von Wissenschaftlern aus aller Welt geliefert. Die Schweiz beteiligt sich mit 20 entsprechenden Berichten vom Milchtechnischen Institut der ETH, der Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft sowie der Nestlé.

Die diesjährige Generalversammlung der SMK wird am Dienstag, den 5. November 1974 in Freiburg stattfinden.

### **Kommission für Wasch- und Reinigungsmittel**

Berichterstatter: Dr. J. Jutz, Biel

Leider kann die Grundsatzfrage, ob die Wasch- und Reinigungsmittel weiterhin dem Lebensmittelgesetz unterstellt bleiben, noch nicht beantwortet werden.

Am 21. November 1973 sprach die Kommission für Wasch- und Reinigungsmittel im Eidg. Gesundheitsamt vor. Unter dem Vorsitz von Herrn Dr. Stoll von der Eidg. Giftsektion, stellvertretend für Herrn Dir. Sauter vom EGA, und in Anwesenheit von weiteren Vertretern des EGA sowie des Eidg. Amtes für Umweltschutz wurden die Artikel der Lebensmittelverordnung, welche die Wasch-

und Reinigungsmittel betreffen, durchdiskutiert. Es zeigte sich, daß Doppelpurigkeiten mit den neuen schweizerischen Gesetzen vorhanden, beziehungsweise gewisse Artikel überholt sind. Der Antrag unserer Kommission, die Wasch- und Reinigungsmittel aus dem Lebensmittelgesetz zu entlassen, wurde einstimmig akzeptiert. Ein erneuter schriftlicher Vorstoß blieb bis heute noch unbeantwortet.

Einzelne Mitglieder der Kommission arbeiteten auch vergangenes Jahr auf internationaler Ebene aktiv an der Ausarbeitung von Analysen- und Prüfvorschriften intensiv mit.

### Schweizerische Tabakkommission

Berichterstatter: Dr. E. Romann, Zürich

Infolge allgemeiner Arbeitsüberlastung war es noch nicht möglich geworden, das Kapitel Tabak und Tabakwaren für das Lebensmittelbuch abzuschließen, was eines der momentanen Hauptanliegen der Kommission ist. Anderseits erwartet sie demnächst eine Revision der entsprechenden Artikel der Lebensmittelverordnung.

Im übrigen verfolgen die Mitglieder möglichst die Entwicklung auf dem gesamten Tabakgebiet. Ein Mitglied hat an der Arbeitstagung zur Bekämpfung des Tabakmißbrauchs in der Schweiz teilgenommen, welche im September 1973 in Bern stattfand.

### Schweizerische Lebensmittelbuchkommission

Berichterstatter: Dr. E. Matthey, Präsident, Bern

Es wurden in der Berichtsperiode 3 Sitzungen abgehalten, wobei 3 Kapitelentwürfe nicht abschließend besprochen und 1 Kapitel grundsätzlich diskutiert wurden. Außerdem diskutierte die Kommission allgemein über statistische Angaben und enzymatische Methoden im LMB. Sie hat beschlossen, daß beide Themen im LMB zusammenhängend behandelt werden sollen. Die Herren Dr. H. Hadorn und Dr. M. Potterat haben es übernommen, mit Hilfe zweier deutscher Autoren einen Text über Statistik vorzuschlagen, wofür ihnen auch an dieser Stelle warm gedankt sei. Herr Dr. E. Romann wurde anderseits beauftragt, sich über das Gerüst eines künftigen Kapitels «Enzymatische Methoden» Gedanken zu machen.

Wie wir schon im vorigen Jahr feststellten, hat sich die Fertigstellung neuer Entwürfe stark verlangsamt. Einige gewichtige Kapitel sind im Entwurf weit fortgeschritten, und ihre Ablieferung wird im laufenden Jahr erwartet. Besonders tätig waren die Subkommissionen 1 (Milchprodukte), 7 (Zucker), 14 (toxische Metalle, Verschiedenes), 17 (Gelier- und Verdickungsmittel), 19 (Pestizidrückstände), 21 (Mikrobiologie), 22 (Aromastoffe), 23 (Antiklumpmittel, Emulgatoren).

*LMB Zweiter Band, deutsch:* Im Winter erschienen zwei weitere Lieferungen mit den Kapiteln «Mayonnaise, Salatsaucen», «Anishaltige Spirituosen», «Konservierungsmittel und Antioxydantien», «Backhefe», «Kaffee und Kaffee-Ersatz».

Zusätzlich wurde das revidierte Kapitel «Wein» (ohne Schaumweine) separat veröffentlicht.

*LMB Zweiter Band, französisch (MDA):* Die überfällige 1. Lieferung mit der Einleitung und 3 Kapiteln erschien im Herbst 1973. Weitere Kapitel, deren Druckabzüge bereinigt werden, sind «Aliments diététiques», «Miel et miel artificiel», «Eau de boisson», «Vin». Die nächste Lieferung dürfte im Herbst erwartet werden. Ein Prospekt, der insbesondere auch in Ländern mit französischem Einfluß mögliche Interessenten auf das MDA hinweisen soll, wird vorbereitet.

**Schweizerisches Komitee der Internationalen Union für  
Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie**

Berichterstatter: Prof. Dr. J. Solms, Präsident, Zürich

Das Komitee hielt im Berichtsjahr eine Sitzung ab. Herr Professor Dr. G. Fanconi ist als Mitglied zurückgetreten. Herr Dr. F. Escher wurde als ständiger Korrespondent der «Education and Training Section» bezeichnet. Die Mitglieder wurden laufend über die eingegangene Korrespondenz orientiert, insbesondere wurden Informationen über den 4. Internationalen Kongreß für Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie, Madrid, 1974, weitergegeben.

**Redaktionskommission der «Mitteilungen»**

Berichterstatter: Dr. A. Miserez, Präsident, Bern

Die Redaktionskommission der Mitteilungen (Mitglieder: Dr. H. Hadorn, Dr. A. Miserez, Prof. Dr. D. Reymond, Dr. B. Zimmerli; Sekretariat: Frl. H. Griessen) trat am 11. September 1974 in Bern zu ihrer 2. Sitzung zusammen. Es wurde festgestellt, daß im letzten Jahr die eingegangenen Arbeiten im allgemeinen innerhalb der gesetzten Frist von der Redaktionskommission geprüft und weitergeleitet werden konnten. Die Ablieferungstermine konnten ebenfalls eingehalten werden, so daß die Hefte nun regelmäßig erscheinen.

In bezug auf die zukünftige Gestaltung von Tätigkeitsberichten machte die Redaktionskommission einige Vorschläge.

Vom 1. Juli 1973 bis 19. September 1974 sind beim Redaktionssekretariat 34 Artikel zur Publikation in den Mitteilungen eingegangen (inkl. 9 kurze Mitteilungen und 8 Referate, die anlässlich der 85. Jahresversammlung der Gesellschaft in Lenzburg gehalten wurden). Davon konnten 23 ohne Änderungen und 2 nach Ueberarbeitung publiziert werden. 5 Arbeiten befinden sich im Druck und 4 Arbeiten sind noch bei der Redaktionskommission.

Den Mitgliedern und dem Sekretariat sei für ihre Bemühungen und ihre wertvolle Mitarbeit der beste Dank ausgesprochen.

Die Kommissionsberichte werden genehmigt.

Der Präsident benützt dieses Traktandum, um noch bekanntzugeben, daß der Vorstand Herrn Dr. H. Hänni, Adjunkt der Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Liebefeld, an Stelle des zurücktretenden Herrn O. Dönz, Ing. agr.,

Chur, als Vertreter der Gesellschaft in die Milchkommission bestimmt hat. Herr Dönz hat diese Funktion während 16 Jahren bekleidet und besorgte jeweils den jährlichen Bericht anlässlich unserer Generalversammlung. Herr Dr. Siegwart dankt ihm an dieser Stelle für seine langjährige gewissenhafte und einsatzfreudige Erfüllung des ihm übertragenen Mandates.

### **Wahl des Vorstandes und des Präsidenten Election du Comité et du président**

Mit Befriedigung kann der Präsident mitteilen, daß keines der Vorstandsmitglieder amtsmüde ist und daß sich somit alle Bisherigen für eine Wiederwahl zur Verfügung stellen.

Durch Erheben der Hand werden alle Vorstandsmitglieder in ihrer Funktion bestätigt.

### **Wahl der Rechnungsrevisoren - Election des réviseurs des comptes**

Nach Rücksprache mit den Beteiligten kann Herr Dr. Siegwart im Namen des Vorstandes auch hier eine Wiederwahl der bewährten Revisoren, der Herren *Stäheli* und Dr. *Manz*, Basel, beantragen.

Ihre Wahl wird durch Applaus bestätigt.

### **Festsetzung des nächstjährigen Tagungsortes Choix du lieu de la prochaine assemblée annuelle**

Der Präsident führt aus: Nach zwei Jahresversammlungen in der deutschen Schweiz sind Sie sicher damit einverstanden, daß wir nächstes Jahr in der Westschweiz tagen. Ich schlage Ihnen den Kanton Freiburg als nächstjährigen Tagungsort vor und möchte dem Freiburger Kantonschemiker, Herrn Dr. Perriard, den Auftrag erteilen, unsere Gesellschaft im kommenden Jahr zu empfangen.

Diesem Vorschlag wird mit großem Applaus zugestimmt und Herrn Dr. Perriard schon zum voraus der Dank für seine damit verbundenen Bemühungen ausgesprochen.

### **Verschiedenes - Divers**

Unter diesem Traktandum unterbreitet Herr Dr. *Siegwart* kurz die Stellungnahme des Vorstandes zu einem Vorschlag, der letztes Jahr von Herrn Dr. *Miserez* eingebracht wurde: Der Vorstand wurde von der Mehrheit der Versammlung beauftragt zu überprüfen, ob und inwieweit die Zinsen unseres Kapitals zur Schaffung eines Preises verwendet werden könnten. Es wurde u. a. angeregt, den

betreffenden Preis dem Verfasser der besten in den «Mitteilungen» erscheinenden Arbeit als Anerkennung zu verleihen. Dem Vorschlag zu einem derartigen Preis steht der Vorstand nach wie vor positiv gegenüber, wobei man sich allerdings bezüglich der Form und besonders auch bezüglich der Art der Verleihung noch etwas Besseres einfallen lassen müßte. Der derzeitige Stand der Kasse und die heute beschlossene Beitragserhöhung lassen es aber kaum zu, die an und für sich gute Idee sofort zu verwirklichen. Wir werden aber die Angelegenheit im Auge behalten und nach Klärung der finanziellen Situation sie erneut vorbringen.

Die anwesenden Mitglieder sind mit dem vorgeschlagenen Vorgehen einverstanden.

Da sich niemand mehr zum Wort meldet, kann der geschäftliche Teil unter bestem Dank für das dem Vorstand gegenüber erwiesene Vertrauen sowie für Interesse und Aufmerksamkeit abgeschlossen werden.

### **Wissenschaftlicher Teil - Partie scientifique**

Der wissenschaftliche Teil wurde mit zwei Hauptvorträgen von PD. Dr. B. Hoffmann, München, und Dr. F. Alder, Würenlingen, eröffnet. Sowohl diese beiden Vorträge als auch die 6 am Samstagvormittag gehaltenen Kurzvorträge sind im folgenden wiedergegeben.

### **Geselliger Teil - Partie récréative**

Eine große Anzahl Teilnehmer traf sich bereits am Freitagvormittag zu einem sehr interessanten Besuch der Multiforsa AG, Fabrik für Vitamin- und Mineralstoffpräparate in Steinhausen. Besonderes Interesse fand die von der Firma sehr sorgfältig ausgearbeitete Verarbeitung der Weizenkeime und die u. a. damit hergestellten Flocken. Der Besuch schloß mit einem reichlichen, mit einer Käsedegustation verbundenen Aperitif.

Am Freitagabend, nach einem von der Stadt Zug im prächtigen gotischen Saal des Rathauses offerierten Aperitif, fand im Casino Zug das mit den üblichen Ansprachen des Vorsitzenden, des Vertreters der örtlichen und kantonalen Behörden sowie des Chefs der Lebensmittelkontrolle gewürzte offizielle Bankett statt. Im Anschluß daran lud ein temperamentvolles Orchester die Tanzlustigen bis spät in die Nacht zu fröhlichen Tanzrunden ein. Mit einer gemütlichen Seerundfahrt, unterbrochen in Walchwil zum Mittagessen, wurde die Tagung am Samstag abgeschlossen.

Der Sekretär: Dr. A. Miserez

## Hommage au Dr Jean Deshusses, ancien chimiste cantonal de Genève

Le 6 janvier 1975 *Jean Deshusses* est subitement décédé après quelques jours de maladie. Né le 29 mars 1901 à Genève, Jean Deshusses a fait toutes ses études dans sa ville natale; malgré de grosses difficultés et avec beaucoup de mérite — il dut travailler pour en payer les frais — il les mena à bien. Entré en 1932 au Laboratoire cantonal pour le contrôle des denrées alimentaires en qualité de chimiste, il fut nommé chimiste cantonal adjoint en août 1947 et la même année encore chimiste cantonal. Il a été un membre des plus distingués de notre Société depuis 1946.

Très curieux de la connaissance chimique, cette science a, en fait, rempli sa vie. La liste de ses publications est le plus éloquent témoignage de la somme de ses connaissances scientifiques et de sa passion pour la chimie. Plus de cinquante travaux et résultats de recherches démontrent ses qualités de chercheur dans le domaine de la chimie analytique des denrées alimentaires. Son esprit, son penchant l'ont porté avant tout vers l'étude des problèmes qui touchent à la santé humaine: recherche des agents conservateurs, étude des épices, de produits diététiques, de certains arômes, des antioxydants, des traces de solvants dans les denrées, des colorants alimentaires et analyse des cosmétiques notamment.

En 1954, il fut l'un des promoteurs du Groupement romand d'hygiène industrielle. Pendant de très longues années, il fut membre de la Commission des toxiques créée par l'Association des chimistes cantonaux, membre aussi de la Commission du manuel suisse des denrées alimentaires de la Commission d'examen des chimistes pour l'analyse des denrées alimentaires et de la Commission fédérale de l'hygiène de l'air.

En 1954 également, la médaille Werder lui fut décernée pour ses très nombreux et remarquables travaux dans le domaine de l'alimentation. Il fut également membre de la Société des experts-chimistes de France.

En 1963 déjà, il spécialisait un chimiste de son laboratoire dans la recherche des résidus de produits antiparasitaires dans les denrées. Parallèlement, il créait un groupe pour l'analyse des polluants atmosphériques, groupe qui devint plus tard la Section de toxicologie industrielle et d'analyse de l'air.

A côté de sa passion pour la chimie, il fut également un entomologiste distingué, science qu'il dut cependant plus ou moins laisser de côté, ses fonctions de chimiste cantonal absorbant beaucoup de son temps.

Avec le décès de Jean Deshusses, Genève a perdu un éminent analyste à l'esprit constamment en éveil et qui a su dispenser le fruit de ses vastes connaissances. Nous gardons de lui un souvenir ému et reconnaissant. Ch.B.

B. Hoffmann, H. Karg, K. H. Heinritzi, H. Behr und E. Rattenberger, Südd. Versuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft Weihenstephan, Technische Universität München, Institut für Physiologie, Freising-Weihenstephan

## **Moderne Verfahren der Oestrogenbestimmung und deren Anwendung für die Rückstandsproblematik**

### **Einleitung**

Die zahlreichen in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von Oestrogenen können praktisch in die in Tabelle 1 angeführten 3 Meßprinzipien unterteilt werden.

Während uns die biologischen Verfahren sowie die chemisch-physikalischen Verfahren schon seit längerer Zeit zur Verfügung stehen, handelt es sich bei den hier angesprochenen biochemischen Methoden um Neuentwicklungen der vergangenen 4—5 Jahre. Diese Methoden, mit denen — ähnlich wie bei den chemisch-physikalischen Verfahren — der spezifische Nachweis eines bestimmten Oestrogens geführt werden soll, zeichnen sich nicht nur durch ihre hohe Empfindlichkeit (siehe Tabelle 1) und Spezifität aus, sondern auch durch die Tatsache, daß es bei ihrer Anwendung erstmals gelungen ist, echte Routinetests für die Bestimmung von Oestrogenen und anderen Steroidhormonen im Blutplasma einzurichten.

Bei diesen neuen biochemischen Verfahren handelt es sich allgemein um Proteinbindungsmethoden, d. h. die Messung der Oestrogene (oder anderer Steroidhormone) erfolgt durch Bindung des Hormons an ein Protein, wobei dieser Bindungsvorgang durch die Verwendung von radioaktiv markiertem Hormon erfassbar gemacht wird.

Speziell für die Oestrogenbestimmung wurden bisher 3 Bindungsproteine eingesetzt, das sog. SBP (Sexsteroid-binding-plasmaprotein), uterine-cytoplasmatische Rezeptorproteine und Antikörper. Hiervon hat sich die Verwendung von Antikörpern am besten bewährt. Eine solche Proteinbindungsreaktion, bei der

*Tabelle 1. Meßprinzipien zur Bestimmung von Oestrogenen*

Verfahren	Empfindlichkeit
a) biologisch	$10^{-5}$ — $10^{-8}$ gr
b) chemisch-physikalisch	$10^{-6}$ — $10^{-9}$ gr
c) biochemisch	$10^{-9}$ — $10^{-12}$ gr

Antikörper als Bindungsproteine eingesetzt werden, wird allgemein als *Radioimmunotest (RIA)*\* bezeichnet. Eine Uebersicht hinsichtlich der Verwendung unterschiedlicher Bindungsproteine zur Oestrogenbestimmung gibt Hoffmann (1).

## Prinzip und Durchführung der radioimmunologischen Oestrogenbestimmung

### Gewinnung von Antikörpern

Die niedermolekularen Oestrogene, wie auch alle anderen Steroide, gehören nach immunologischen Gesichtspunkten zur Gruppe der Haptene, also Verbindungen, die selbst direkt nicht antigen wirksam sind, gegen die jedoch auf indirektem Wege Antikörper erzeugt werden können. Im Falle der Steroidhormone gelingt dies, indem als Antigene Steroid-Proteinkonjugate eingesetzt werden, wie dies erstmals von Erlanger et al. (2, 3), Beiser et al. (4), Liebermann et al. (5) und Goodfried und Sehon (6) detailliert gezeigt werden konnte. Mit einem gegen Oestradiol- $17\beta$ -Hemisuccinat-Rinderserum-Albumin ( $17\beta$ -E2-HS-RSA) gerichteten Antiserum wurde von Abraham (7) Oestradiol- $17\beta$  erstmals radioimmunologisch bestimmt.

Von Bedeutung ist, daß die Spezifität, d. h. die Kreuzreakтивität der gebildeten Antikörper, wesentlich von der Position und Art der Koppelung zwischen dem Oestrogen (oder Steroid allgemein) und dem Protein abhängt (8). In den Abbildungen 1 und 2 (entnommen aus [9]) ist die Kreuzreakтивität eines Anti-

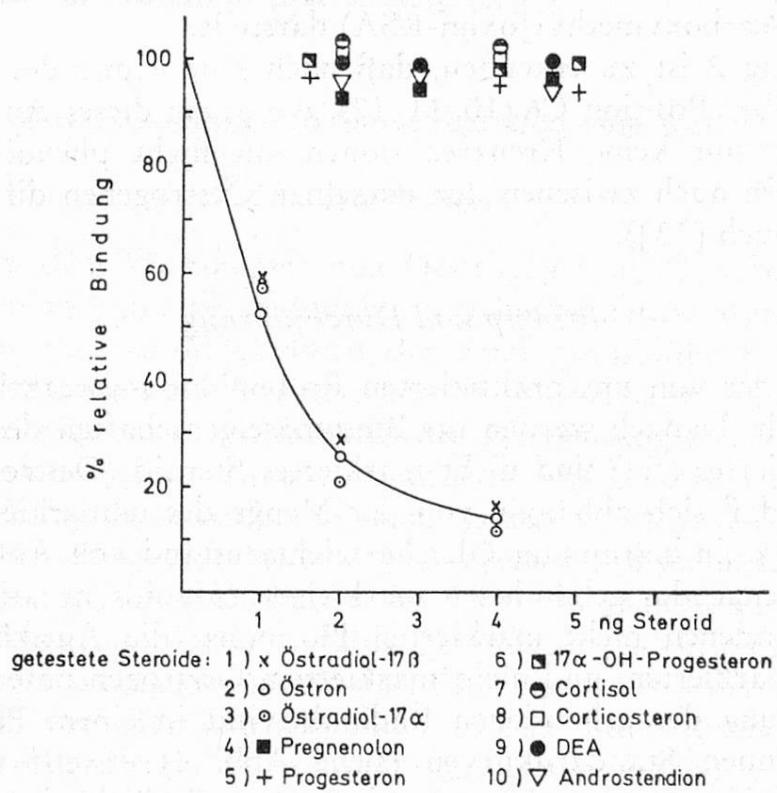


Abb. 1. Kreuzreaktionen verschiedener Steroide mit Antikörpern gegen  $17\beta$ -Oestradiol-Hemisuccinat-Rinderserum-Albumin.

\* RIA = radio-immuno-assay

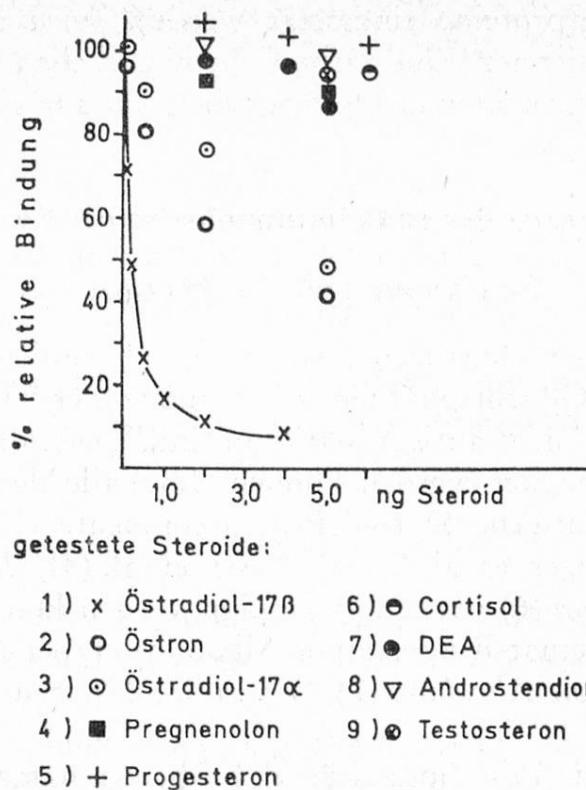


Abb. 2. Kreuzreaktionen verschiedener Steroide mit Antikörpern gegen C6 konjugiertes Oestradiol-17 $\beta$ .

serums gegen 17 $\beta$ -E2-HS-RSA bzw. gegen C6-konjugiertes Oestradiol-17 $\beta$  (17 $\beta$ -Oestradiol-6-[O-carboxymethyl]oxim-RSA) darstellt.

Aus Abbildung 2 ist zu erkennen, daß nach Koppelung des Proteins an das Oestradiol-17 $\beta$  über Position C6 (10, 11, 12), die gegen dieses Antigen gerichteten Antikörper nicht nur keine Kreuzreaktionen mit nicht phenolischen Steroiden aufweisen, sondern auch zwischen den einzelnen Oestrogenen differenzieren können (siehe dazu auch [13]).

#### Prinzip und Durchführung

Das Schema der von uns praktizierten Proteinbindungsreaktion ist in Abbildung 3 dargestellt. Danach werden die Bindungseigenschaften des Antiserums für radioaktiv markiertes ( $^3\text{H}$ ) und nicht markiertes Steroid (Oestrogen) gleichzeitig beansprucht, so daß sich abhängig von der Menge des unmarkierten Steroids im Inkubationsansatz ein bestimmter Gleichgewichtszustand von Anfang an einstellt. Dabei ist die Menge des gebundenen markierten Steroids negativ korreliert zur Menge des gebundenen nicht markierten Hormons (die Antikörper können ja nicht zwischen markiertem und nicht markiertem Oestrogen unterscheiden). Nach selektiver Erfassung der gebundenen Radioaktivität in einem Flüssigkeitsszintillationszähler können Standardkurven (siehe Abb. 4) erstellt und unbekannte Mengen quantifiziert werden. Um eine hohe Empfindlichkeit der Methode zu garantieren, sollte die spezifische Aktivität der eingesetzten radioaktiv markierten Steroide möglichst hoch bei 50—100 Ci/mM liegen. Unter diesen Umständen wird eine geringe zu messende Hormonmenge deutlich mit einer ähnlich niedrigen,

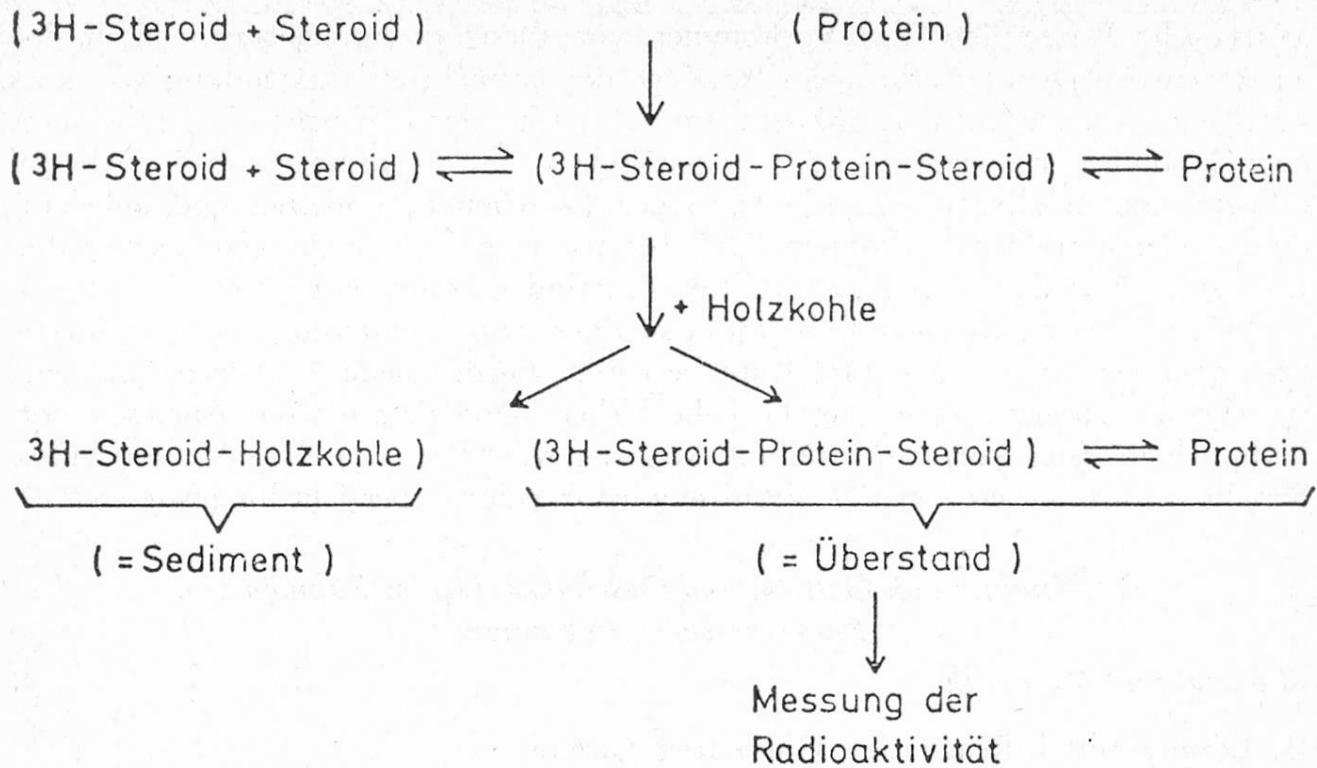


Abb. 3. Prinzip des Radioimmunotests.

aber mit einer hohen Impulszahl ( $^{3}\text{H}$ ) versehenen Hormonmenge als Konkurrent um Bindungsstellen am Protein in Erscheinung treten.

### Untersuchungen in Gewebsproben vom Kalb

#### *Problemstellung*

Die Frage nach dem Vorkommen von Oestrogenen im Gewebe stellt sich einmal im Zusammenhang mit physiologischen Überlegungen, insbesondere jedoch im Zusammenhang mit der Möglichkeit der Rückstandsbildung bei Anwendung östrogenhaltiger Anabolika zur Verbesserung des Masterfolges in der Rindfleischproduktion. Auf die gesamte Problematik der Anwendung solcher Stoffe in der tierischen Produktion wurde von uns an anderer Stelle ausführlich eingegangen (14). Soweit die Analytik betroffen ist, kann gesagt werden, daß mit den bisher zur Verfügung stehenden biologischen und chemisch-physikalischen Methoden Oestrogenmessungen lediglich im Futter, im Urin und Kot sowie gegebenenfalls in unmittelbarer Umgebung einer zufällig gefundenen Injektions- oder Implantationsstelle sinnvoll waren (15, 16, 17, 18). Die eigentlich interessierende Frage nach dem Verbleib von Hormonrückständen in den die Verbraucher regelmäßig erreichenden Tierkörperbestandteilen konnte mit diesen Methoden nicht beantwortet werden. Die Kenntnis dieser Gegebenheiten ist aber Voraussetzung, um aus physiologischer und toxikologischer Sicht die Rückstandsproblematik wissenschaftlich beurteilen zu können. Die Anwendung hochempfindlicher und spezifischer radioimmunologischer Methoden zeigt erstmals die Möglichkeit auf, exakte

analytische Daten über das Vorkommen von Oestrogenkonzentrationen in den einzelnen Geweben zu erbringen. Im Zuge der vermehrten Anwendung von körpereigenen Oestrogenen als Masthilfsmittel (siehe dazu Tabelle 2) erscheint es auch besonders notwendig, die physiologischen Oestrogenspiegel im Gewebe zu erfassen, um möglicherweise Abgrenzungen zwischen behandelten und unbehandelten Tieren treffen zu können. Daß bereits beim noch nicht geschlechtsreifen Kalb eine ovariale Oestrogenproduktion stattfindet, konnte gezeigt werden (9, 16).

Obwohl in zahlreichen Publikationen über radioimmunologische Oestrogenbestimmungen im Plasma vom Rind berichtet wurde (siehe 9), liegen über entsprechende Untersuchungen im Gewebe bisher keine detaillierten Angaben vor. Lediglich in einer kurzen Mitteilung konnten wir (19) über erste Meßergebnisse berichten. Auf weitere eigene Ergebnisse wird in einer Uebersicht hingewiesen (14).

*Bestimmung von Oestrон und Oestradiol-17 $\beta$  im Rahmen von  
Rückstandsuntersuchungen*

*Material und Methodik*

1. Lösungsmittel, Reagentien, Glaswaren, Geräte

Aether pro narcosi (Hoechst) wurde wie geliefert verwendet, alle anderen Lösungsmittel waren p. a. Qualität und wurden vor Gebrauch destilliert; NaOH und HCl (Merck) waren auf den Faktor  $F = 1$  eingestellt.

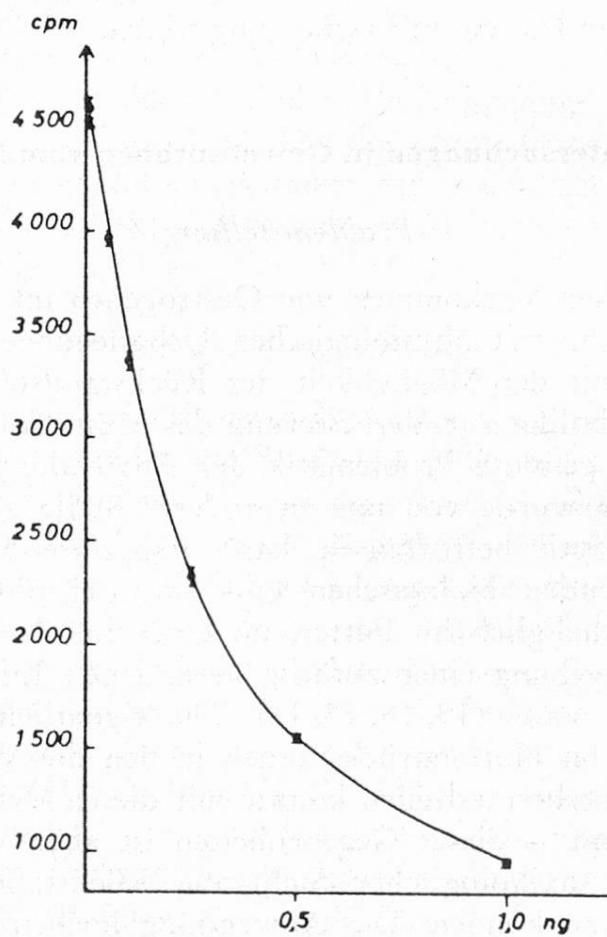


Abb. 4. Standardkurve Oestradiol-17 $\beta$

*Tabelle 2. Uebersicht über einige östrogenwirksame Anabolika, deren Einsatz in der Rindermast bzw. zu therapeutischen Zwecken propagiert wird*

Biologische Beurteilung des Oestrogens	Präparat östrogene   nichtöstrogene Komponente	Präparatenname	Applikation, soweit propagiert	
körpereigen	Oestradiol-17 $\beta$ (20 mg)	Progesteron (200 mg) Testosteron (200 mg) Trenbolonacetat (140 mg)	V-Implix-M <sup>Rx</sup> V-Implix-W <sup>Rx</sup> Revalor <sup>Rx</sup>	Implantation s.c. auf den Ohrgrund bei ♂ Kälbern dto. ♀ Kälber  Implantation s.c. auf den Ohrgrund bei ♂ und ♀ Kälbern
«körpereigen» nach Hydrolyse	Oestradiolbenzonat (20 mg)	Progesteron (200 mg) Testosteronpropionat (200 mg)	Synovex-S <sup>xx</sup> Synovex-H <sup>xx</sup>	s.c. Pelletimplantat hinter dem Ohr neben dem Ohrgrund, bei Ochsen dto. bei Färden
körperfremd	DÄS  DÄS Zeranol (36 mg) 6- (6,10 dihydroxy-undecyl)- $\beta$ -resorcylsäure- $\mu$ -lacton Zeranol (36 mg)  Hexöstrol (60 mg)  DÄS-dipropionat Dienöstrol	— — — —  —  —	— xx — xx — xx  Ralgro <sup>Rx</sup>  Cyren-B <sup>x</sup> Foragynol <sup>x</sup>	oral, 48 Stunden vor dem Schlachten absetzen s.c. Pelletimplantat auf dem Ohrgrund s.c. Pelletimplantat hinter dem Ohr 65 Tage vor der Schlachtung  bei Kälbern bis 300 kg Implantation s.c. in die Ohrmuschel als Implantat in den Ohrgrund 90 Tage vor Schlachtung — —

25 x für therapeutische Zwecke vorgeschlagen

xx legaler Einsatz für Mastzwecke in den USA

Phosphatpuffer (pH 7,2) setzte sich zusammen aus 2,686 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 8,336 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und 0,325 g NaN<sub>3</sub>.

Die Homogenisierung der Gewebsproben erfolgte mit einem Ultra-Turrax-Gerät (Jahnke & Kunkel KG) in standardisierten Glaszählküvetten für Scintillationsmessungen mit Schraubverschluß und Deckeln mit Kork-Zinnfolie-Einlagen. Lösungsmittel wurden entweder bei 40°C im N2-Strom oder in einem Vakuumtrockenschrank (Heraeus-Christ) abgedampft.

Die Extraktion erfolgte in einem 2dimensionalen Schüttelautomat (Typ S m 2, Fa. Bühler).

## 2. Besondere Verfahren

### a) Säulenchromatographie

Die Trennung von Oestradiol-17 $\beta$  und Oestron wurde auf 9 cm langen Sephadex-LH 20 Säulen mit einem Durchmesser von 8 mm durchgeführt. Laufmittel war Benzol/Methanol (85/15). Vier Fraktionen (F1—F4) von 2,0—3,0—1,0 bzw. 4,0 ml wurden gesammelt. Fraktion F2 enthielt das Oestron, Fraktion F4 das Oestradiol-17 $\beta$ . Nach einer Spülung mit 100 ml Laufmittel waren die Säulen wieder verwendbar.

### b) Radioimmunotest (RIA)

Durchführung und Auswertung der eigentlichen Proteinbindungsreaktion sowie Bezug und Kontrolle der radioaktiven (<sup>3</sup>H) und nicht markierten Oestrogene wurden an anderer Stelle ausführlich beschrieben (9, 20, 21). Die verwendeten Antisera waren gegen C6-konjugiertes Oestron und -Oestradiol-17 $\beta$  gerichtet.

## 3. Extraktionsgang für Muskel, Leber, Niere und Fett

Das bis zur Aufarbeitung bei — 20°C aufbewahrte Muskel-, Leber- und Nierengewebe wurde vorzerkleinert und je 1 g davon wurden, nach Zugabe von 5 ml H<sub>2</sub>O dest., in Scintillationsgläsern homogenisiert. Zur Korrektur der Aufarbeitungsverluste wurden jeder Probe zuvor ca. 2000 dpm <sup>3</sup>H-Oestron und 2000 dpm <sup>3</sup>H-Oestradiol-17 $\beta$ , das entsprach jeweils ca. 2 pg, zugesetzt. Nach einer 20minütigen Extraktion mit 5 ml Aether am Schüttelautomat wurde die wäßrige Phase eingefroren und der überstehende Aether abgekippt. Dieser Extraktionsvorgang wurde 2mal wiederholt.

Anstelle der Homogenisierung mit nachfolgender Extraktion wurden 0,5 g Fett 2 Stunden bei 50°C in 6 ml Chloroform geschüttelt; danach konnte das bindegewebige Stützgerüst abfiltrert werden, Oestrogene und Lipide waren im Chloroformextrakt gelöst.

Nach vollständiger Einengung der Primärextrakte folgte eine Lösungsmittelverteilung zwischen je 5 ml Petroläther (50—70°C Siedebereich) und 1 ml 80%igem Methanol, 3mal hintereinander. Die vereinigten methanolischen Fraktionen wurden zur Trockne gebracht und zur Gewinnung der phenolischen Fraktion wurde eine weitere Lösungsmittelverteilung zwischen 5 ml Tetrachlor-

kohlenstoff/Chloroform (5/1) und 0,5 ml 1 N NaOH durchgeführt; insgesamt wurde die organische Phase 3mal mit NaOH extrahiert. Nach Neutralisierung der wäßrigen Phase mit 1 N HCl wurden daraus die Oestrogene mit Chloroform ( $3 \times 2$  ml) rückextrahiert. Die vereinigten Chloroformextrakte wurden danach auf ca. 3 ml eingeengt, zunächst mit 1 ml Phosphatpuffer, dann 2mal mit 1 ml H<sub>2</sub>O dest. gewaschen und schließlich niedergetrocknet.

Dieser Extrakt wurde der unter 2. beschriebenen Säulenchromatographie unterworfen, mit den Fraktionen F<sub>2</sub> und F<sub>4</sub> wurde, nach Niedertrocknung derselben und Bestimmung der Wiederfindung (Aufarbeitungsverluste) über den anfangs zugesetzten radioaktiven internen Standard, der RIA durchgeführt.

Die durchschnittliche Wiederfindung lag für Oestrone bei  $54,5 \pm 8,8\%$  (n = 441) und für Oestradiol-17 $\beta$  bei  $52,2 \pm 10,0\%$  (n = 298).

Für die Berechnung der Gewebskonzentrationen wurde von dem aus der Standardkurve ermittelten Ablesewert der Reagentienleerwert abgezogen und der so erhaltene Wert mit dem Wiederfindungsfaktor korrigiert.

#### *Beurteilung der angewandten Methodik*

##### 1. Spezifität und Richtigkeit

Aufgrund der Spezifität der eingesetzten Antikörper und des entwickelten Extraktionsganges kann praktisch ausgeschlossen werden, daß durch ursprünglich mitextrahierte andere Steroide die Messung von Oestrone und Oestradiol-17 $\beta$  beeinflußt wird.

Zur weiteren Kontrolle, ob nicht doch durch andere möglicherweise noch vorhandene nicht näher definierte Störsubstanzen eine Beeinflussung des Radioimmunotests stattfindet, wurde überprüft, inwieweit die Regressionskoeffizienten von b = 1 abweichen, die sich aus der Wiederfindung abgestufter dem Gewebe vor der Extraktion zugesetzter Hormonmengen ergaben. Das Ergebnis zeigt Tabelle 3. Es ist zu erkennen, daß die errechneten Regressionskoeffizienten teilweise nur sehr gering von 1 abweichen (z. B. Oestrone und Oestradiol-17 $\beta$  in Muskel), teilweise jedoch größere Schwankungen aufweisen, wie dies besonders für Lebergewebe

*Tabelle 3. Regressionskoeffizienten (b) für die Wiederfindung abgestufter Oestrogenmengen nach Zusatz zu Gewebe*

Hormon	Gewebe			
	Muskel	Leber	Niere	Fett
Oestrone	1,04	1,29	1,37	1,13
	1,04	0,92		0,79
Oestradiol-17 $\beta$	0,97	1,27	0,89	1,04
	1,01	0,72		1,13

gilt. Die gleichmäßige Verteilung der Schwankungen schließt jedoch systematische Fehler aus und weist eher auf noch bestehende Probleme bei der Genauigkeit hin.

Als ein weiterer Maßstab für Spezifität und Richtigkeit wurde die Uebereinstimmung im Verlauf der Standardkurven herangezogen, die einmal regulär und einmal in Gegenwart von Gewebsextrakten entwickelt worden waren. Weiterhin wurde überprüft, ob sich nach einer Vorbehandlung des Extraktes mit Holzkohle, d. h. nach Adsorption etwaiger Störsubstanzen, die Uebereinstimmung im Verlauf der Standardkurven verbessern lässt.

Das Ergebnis für Oestradiol- $17\beta$  ist in den Abbildungen 5 und 6 dargestellt; entsprechend ist das Ergebnis für Oestron. Es kann zusammenfassend festgestellt werden, daß die Standardkurven mit und ohne Gewebsextrakt einen gut übereinstimmenden und in einigen Fällen nahezu deckungsgleichen Verlauf zeigten. Durch die Behandlung mit Holzkohle ließ sich der Grad der Uebereinstimmung nicht mehr oder nur unwesentlich verbessern.

## 2. Genauigkeit und Reproduzierbarkeit

Beide Parameter wurden anhand der Wiederfindung abgestufter Oestrogenmengen überprüft, die jeweils 1 g bzw. 0,5 g Gewebe vor der Extraktion zugesetzt wurden. Als Maßstab für die *Genauigkeit* diente die durchschnittliche Wiederfindung, für die *Reproduzierbarkeit* der Variationskoeffizient (VK). Das Ergebnis ist in den Tabellen 4 und 5 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß — abge-

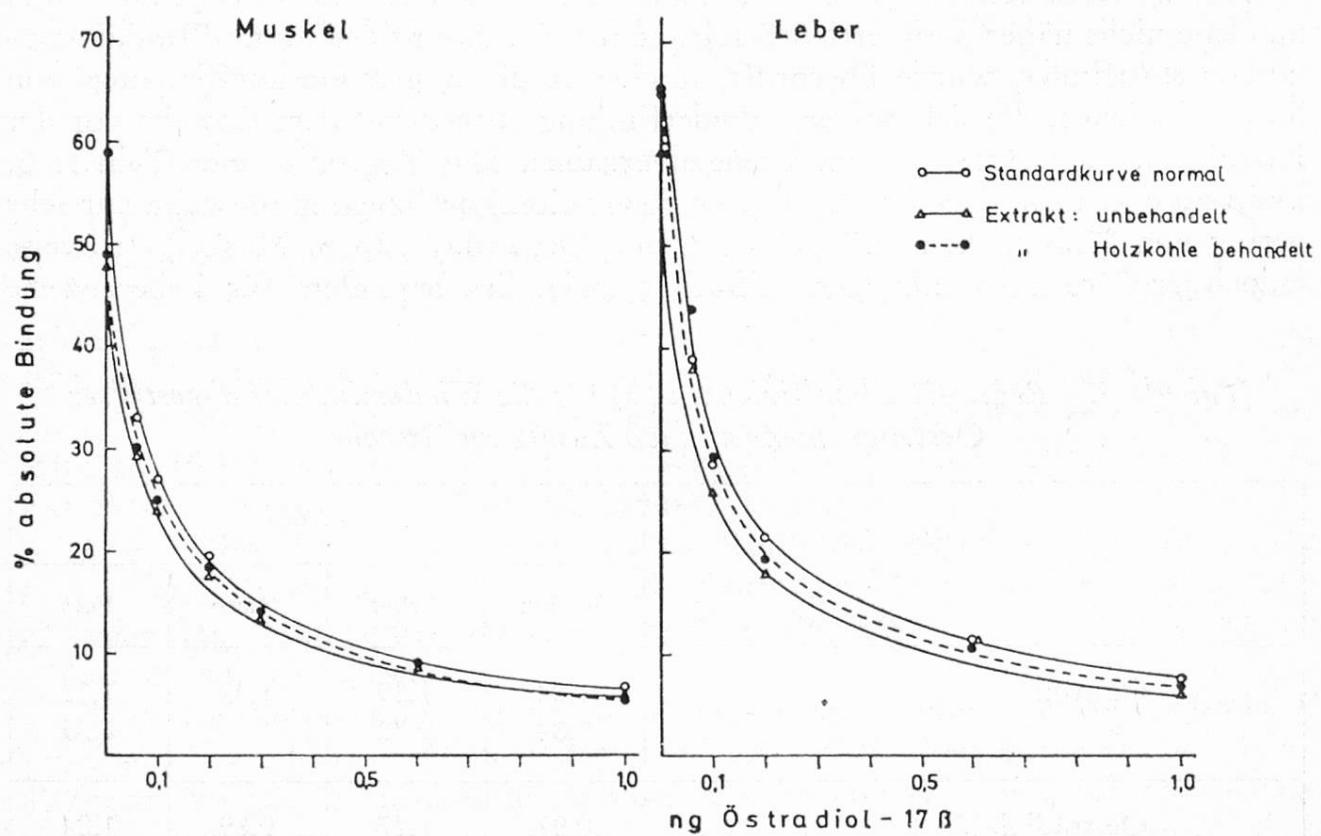


Abb. 5. Muskel, Leber: Uebereinstimmung von regulären Standardkurven mit solchen entwickelt in Gegenwart von mit Holzkohle behandeltem und unbehandeltem Gewebsextrakt.

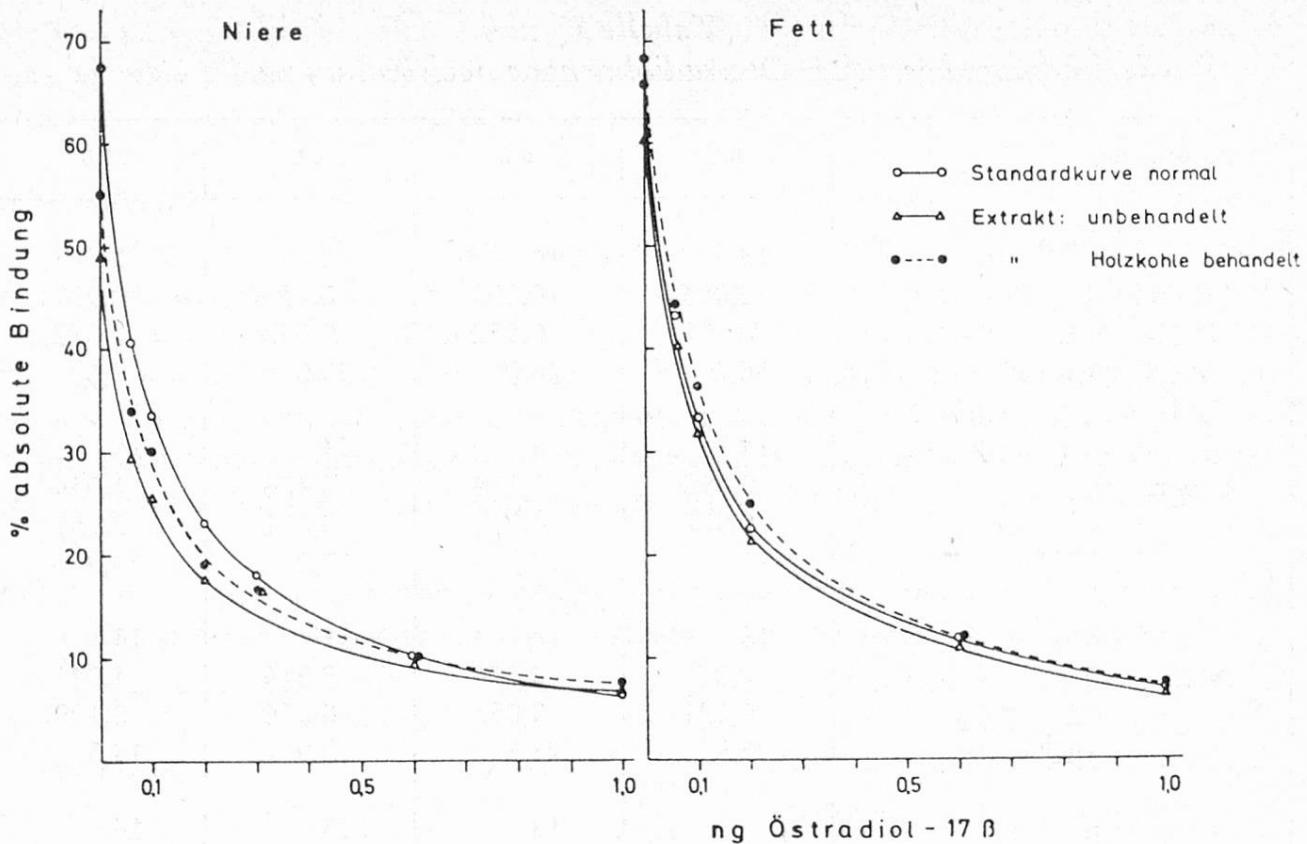


Abb. 6. Niere, Fett: Uebereinstimmung von regulären Standardkurven mit solchen entwickelt in Gegenwart von mit Holzkohle behandeltem und unbehandeltem Gewebsextrakt.

Tabelle 4. Wiederfindung abgestufter Oestronmengen nach Zusatz zu 1 g Gewebe

Zusatz (ng)	0,1	0,2	0,5	1,0
Muskel	n	14	14	14
	$\bar{x}$	0,108	0,214	0,501
	s $\pm$	0,032	0,038	0,058
	VK%	30,3	17,8	11,7
Leber	n	16	20	24
	$\bar{x}$	0,184	0,292	0,660
	s $\pm$	0,129	0,182	0,202
	VK%	70,2	62,2	30,6
Niere	n		8	13
	$\bar{x}$		0,244	0,477
	s $\pm$		0,073	0,131
	VK%		29,8	27,6
Fett	n		15	15
	$\bar{x}$		0,186	0,491
	s $\pm$		0,054	0,140
	VK%		29,4	28,5

*Tabelle 5*  
*Wiederfindung abgestufter Oestradiolmengen nach Zusatz zu 1 g Gewebe*

Zusatz (ng)	0,1	0,2	0,5	1,0
Muskel	n	13	16	16
	$\bar{x}$	0,095	0,203	0,435
	s $\pm$	0,017	0,052	0,087
	VK%	18,2	26,0	20,0
Leber	n	19	23	24
	$\bar{x}$	0,090	0,174	0,476
	s $\pm$	0,037	0,031	0,081
	VK%	41,5	17,9	17,0
Niere	n	10	14	12
	$\bar{x}$	0,073	0,196	0,516
	s $\pm$	0,021	0,055	0,056
	VK%	28,9	28,2	10,9
Fett	n		18	15
	$\bar{x}$		0,184	0,530
	s $\pm$		0,061	0,098
	VK%		33,4	18,5

sehen bei der Bestimmung von 0,1 und 0,2 ng Oestron nach Zusatz zu 1 g Lebergewebe — die durchschnittlichen Wiederfindungswerte im wesentlichen den Sollwerten entsprechen. Die Abweichungen vom Sollwert lagen durchschnittlich bei 11,1 ( $\pm 11,1\%$ ) für Oestron bzw. 8,2 ( $\pm 7,0\%$ ) für Oestradiol-17 $\beta$ .

Für die berechneten Variationskoeffizienten ergibt sich, daß diese sowohl von der Art des extrahierten Gewebes als auch von der Größe des Meßbereiches abhängen können. Während sich unabhängig von der Art des gemessenen Oestrogens und des untersuchten Gewebes für die Wiederfindung von 0,5 und 1,0 ng ein rel. einheitlicher und akzeptabler Schwankungsbereich für den VK zwischen 7,6% und 34,5% ergibt, liegt er für die Wiederfindung von 0,1 und 0,2 ng Oestron zwischen VK = 70,2% und VK = 17,8%, wobei die Ergebnisse für Leber und Niere sehr viel ungünstiger als die für Muskel und Fett zu werten sind. Die entsprechenden VK-Werte für Oestradiol liegen erheblich besser zwischen 41,5% und 17,9%. Der am meisten abfallende Wert mit VK = 41,5% wurde wieder für Lebergewebe ermittelt.

### 3. Empfindlichkeit

Die Festlegung der unteren Grenze der Empfindlichkeit basiert auf den gemessenen Reagentienleerwerten (Methodenblank). Für Oestron wurde ein durchschnittlicher Reagentienleerwert von 0,017 ( $\pm 0,016$ ) ng Oestronäquivalenten und

für Oestradiol-17 $\beta$  ein solcher von 0,014 ( $\pm$  0,016) ng Oestradioläquivalenten gemessen. Bei Berücksichtigung der Standardabweichung ergibt sich für beide Oestrogene eine untere Meßgrenze von ca. 0,04 ng.

### Ergebnisse

In einem *ersten* Tierversuch wurde einem 12 Wochen alten weiblichen Kalb eine Gesamtdosis von 25 mg Oestradiolbenzoat und 140 mg Trenbolonacetat subcutan in den Triel implantiert. Das Tier wurde 36 Tage später geschlachtet und für die Oestrogenbestimmungen wurden Muskel-, Leber- und Nierengewebe entnommen. Die entsprechenden Gewebsproben wurden von einem gleichalten und gleich gehaltenen Kontrollkalb nach der Schlachtung am selben Tag gewonnen. Das Ergebnis der Oestrogenbestimmungen ist in Tabelle 6 zusammengefaßt.

*Tabelle 6. Oestrogenkonzentrationen (ng/g) in Gewebsproben eines unbehandelten sowie eines östrogenbehandelten Kalbes 36 Tage nach der Behandlung*

Oestrogen	Gewebe	Kalb	
		unbehandelt	behandelt
Oestron (ng/g)	Muskel	0,41	0,19
	Leber	0,04	0,06
	Niere	0,13	0,08
Oestradiol-17 $\beta$ (ng/g)	Muskel	0,61	5,50
	Leber	0,17	0,22
	Niere	0,06	0,28

Mit Ausnahme von Oestradiol-17 $\beta$  im Muskelgewebe, wo mit 5,5 ng/g beim behandelten Kalb ein 9mal höherer Wert als beim unbehandelten Tier gemessen wurde, zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Tieren.

In einem *zweiten* Tierversuch, durchgeführt in Zusammenarbeit mit einer vom Bayerischen Tiergesundheitsdienst e. V. gebildeten interdisziplinären Arbeitsgruppe, erhielten 6 männliche Mastkälber im Alter von ca. 4 Wochen eine Gesamtdosis von 20 mg Oestradiol-17 $\beta$  und 200 mg Progesteron als Implantat subcutan in den Ohrgrund. Eine Kontrollgruppe von 5 Mastkälbern wurde in entsprechender Weise mit einem Placebo behandelt. Die Schlachtung erfolgte 72 Tage nach der Behandlung. Für die Oestrogenmessungen wurden Muskel-, Leber-, Nieren- und Fettproben entnommen. Das Ergebnis der Untersuchung zeigt Tabelle 7.

Daraus ist zu erkennen, daß für keine der untersuchten Gewebsarten signifikante Unterschiede zwischen behandelten und nicht behandelten Kälbern festgestellt werden konnten. Die gemessenen Konzentrationen lagen zwischen 0,011 und 0,275 ng Oestrogen/g Gewebe.

Tabelle 7. Oestrogen-Konzentrationen (ng/g) in Geweben behandelter und unbehandelter Kälber 72 Tage nach der Implantation

Hormon	Gewebe	Kontrollgruppe		Behandlungsgruppe	
		$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
Oestrone (ng/g)	Muskel	0,075	0,038	0,084	0,065
	Leber	0,204	0,088	0,271	0,144
	Niere	0,047	0,038	0,081	0,076
	Fett	0,275	0,084	0,252	0,183
Oestradiol-17 $\beta$ (ng/g)	Muskel	0,113	0,143	0,177	0,149
	Leber	0,073	0,136	0,108	0,071
	Niere	0,011	0,010	0,029	0,028
	Fett	0,129	0,057	0,104	0,087

In einem *dritten* Versuch wurden Muskelgewebsproben von 2 graviden Färsen im Rahmen von Normalschlachtungen am Schlachthof gewonnen. Die in diesen Proben gemessenen Oestrogenkonzentrationen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Es scheint, daß mit Zunahme der Graviditätsdauer ein deutlicher Oestronanstieg im Gewebe erfolgt. Mit 2,09 ng/g Muskelgewebe liegt der Oestronwert in der gleichen Größenordnung, wie sie bei einem behandelten und vorzeitig nach 32 Tagen geschlachteten Kalb gefunden wurde.

### Diskussion

Bei der Entwicklung radioimmunologischer Verfahren zur Bestimmung von Oestrogenen in Geweben zeigte sich, daß — im Gegensatz zu den bei Plasmaproben gemachten Erfahrungen — neben einer primären Extraktion zusätzliche Aufarbeitungsschritte notwendig sind. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der einzelnen Gewebe erwies es sich als notwendig, die Zuverlässigkeit der Methode für Muskel, Leber, Niere und Fett getrennt nachzuweisen. Für Muskel, Niere und Fett kann gesagt werden, daß die beschriebene Methode bereits bei Konzentrationen von weniger als 0,1 ng Oestrogen/g Gewebe zuverlässige Messungen zuläßt. Für Lebergewebe gilt, daß bei Konzentrationen von < 0,2 ng Oestrogen/g Gewebe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Methode noch gewisse Mängel aufweisen. Durch Erhöhung der Strichprobenzahl ließ sich die Genauigkeit jedoch soweit verbessern, daß aussagefähige Durchschnittswerte erhalten wurden.

Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich auch, daß insbesondere in den sehr niederen Meßbereichen unter 0,2 ng nur dann reproduzierbare Meßwerte erhalten wurden, wenn das Untersuchungsgut absolut homogen war. Da es jedoch sehr schwer ist, auch bei einer Vorzerkleinerung des Gewebes absolut identische

Proben zu erhalten, wurde bei den meisten Untersuchungen im 5fach Ansatz gearbeitet und anschließend das Mittel errechnet.

Die Zuverlässigkeit der angewandten Methode ergab sich letztlich auch daraus, daß der höchste gemessene Wert von 5,5 ng Oestradiol- $17\beta$ /g Muskelgewebe (siehe Tabelle 8) bei Anwendung einer fluoreszenzphotometrischen Methode (22) bestätigt werden konnte.

*Tabelle 8*

*Oestrogenkonzentrationen (ng/g) im Muskelgewebe von 2 graviden Färsen*

Tier	Oestrogen (ng/g)	
	Oestrone	Oestradiol- $17\beta$
1 4. Monat gravid	0,12	0,86
2 9. Monat gravid	2,09	0,37

Das vielleicht als überraschend zu bezeichnende Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß auch bei nicht behandelten Kälbern deutlich meßbare Gewebsspiegel endogener, d. h. körpereigener Oestrogene vorhanden waren und daß sich nach einer Wartezeit von 72 Tagen Unterschiede zwischen Kontrolltieren und behandelten Tieren nicht mehr ergaben. Auch bei einer kürzeren Verstreichsfrist von nur 36 Tagen ergab sich lediglich in einem Gewebe (Muskel) ein deutlich höherer Oestrogenwert beim behandelten Tier im Vergleich zum Kontrolltier. Dieser meßtechnisch abgesicherte Wert, der in der gleichen Größenordnung liegt wie sie bei graviden Tieren wohl aufgrund der placentären Oestrogenproduktion gefunden wird, bedarf sicherlich einer weiteren physiologischen Bestätigung, da es sich um einen Einzelbefund handelt.

#### *Schlußfolgerungen*

Die methodisch-analytischen Fortschritte der letzten Jahre haben die Voraussetzungen geschaffen, Antworten auf die Frage nach Vorkommen und Rückstandsbildung von Sexualhormonen im Tierkörper zu quantifizieren und damit für die Diskussion über ein eventuelles Verbraucherrisiko nach Anwendung von Sexualhormonpräparaten bei Masttieren eine wissenschaftliche Grundlage zu erstellen. Es ist zu fordern, daß die Entwicklung dieser radioimmunologischen Methoden — die Konzentrationen von weniger als 0,1 ppb erfassen können — nicht auf den in Tabelle 9 dargelegten Entwicklungsstand beschränkt bleibt, sondern daß auch für andere körpereigene Sexualhormone sowie für andere synthetische hormonal wirksame Verbindungen die entsprechenden Methoden bereitgestellt werden. Erste Schritte dazu wurden bereits unternommen (23, 24).

*Tabelle 9. Radioimmunologische Oestrogenbestimmung: derzeitiger Entwicklungsstand der Methodik*

Oestrogen	RIT		Messung in Extrakt von		
	Anti-serum	<sup>3</sup> H-Oestrogen	Plasma	Urin	Gewebe
Oestrone	+	+	+	+	+
Oestradiol-17 $\beta$	+	+	+	+	+
Oestradiol-17 $\alpha$	+	+ <sup>1</sup>	+	+	-
Oestriol	+	+	+	+	-
Oestradiolbenzoat	+	+ <sup>1</sup>	-	-	-
Stilbene	+	+ <sup>1, 2</sup>	-	-	-

<sup>1</sup> kommerziell nicht erhältlich

<sup>2</sup> Vorrat grundsätzlich beschränkt

Letztlich sollten die gemeinsamen Bemühungen von Physiologen, Pharmakologen und Toxikologen darin resultieren, daß einheitliche Kriterien erstellt werden, die eine objektive Beurteilung des Einsatzes von Anabolika in der tierischen Produktion gestatten.

### *Dank*

Diese Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

Das Antiserum gegen C6-konjugiertes Oestrone wurde uns freundlicherweise von P. D. Dr. E. Kuß, 1. Universitätsfrauenklinik München, zur Verfügung gestellt.

Bei Frau Renate Löfflmann möchten wir uns für hervorragende technische Mitarbeit bedanken.

### *Zusammenfassung*

Mit der Entwicklung radioimmunologischer Bestimmungsverfahren in letzter Zeit ist es erstmals möglich geworden, spezifische Oestrogenmessungen im Pikogrammbereich durchzuführen. Die Anwendung dieser Methodik zur Bestimmung der körpereigenen Oestrogene (Oestrone, Oestradiol-17 $\beta$ ) in Gewebsproben von östrogenbehandelten und unbehandelten Kälbern wird beschrieben.

Die erstellten Zuverlässigkeitsskriterien zeigen, daß Bestimmungen in einem Konzentrationsbereich von < 0,1 ppb möglich sind. Die durchgeführten Untersuchungen ergaben nicht nur, daß auch bei nicht behandelten Kälbern ein endogener Hormonspiegel vorhanden ist, sondern auch, daß die Oestrogen-Gewebsspiegel bei 72 Tage nach einer Behandlung geschlachteten Kälbern keine Unterschiede mehr zu Kontrolltieren aufwiesen. Die bei geschlachteten graviden Rindern im Muskelgewebe gemessenen Oestrogenwerte liegen in ähnlicher Größenordnung (2 ppb), wie sie bei einem behandelten Kalb (5 ppb) festgestellt wurde, das vorzeitig zur Schlachtung kam.

## Résumé

Grâce à l'amélioration des méthodes radioimmunologiques, il a été possible récemment de doser spécifiquement pour la première fois les oestrogènes au niveau du pico-gramme ( $10^{-12}$  g). L'application de la méthode au dosage des oestrogènes endogènes (oestrone, oestradiol- $17\beta$ ) dans des tissus de veaux, soumis et non soumis à un traitement aux oestrogènes, est décrite. Les essais effectués ont démontré qu'il était possible de les doser jusqu'à des concentrations inférieures à 0,1 ppb. En outre, les études faites ont montré qu'il existe non seulement un taux hormonal endogène chez les veaux non traités, mais aussi que le taux d'oestrogènes des tissus de veaux, abattus 72 jours après un traitement, ne diffère pas de celui des animaux témoins. La teneur en oestrogènes des tissus musculaires de génisses fécondées se situe à un niveau semblable (2 ppb) à celui d'un veau traité, abattu prématûrement (5 ppb).

## Summary

The rather recent development of radioimmuno-assay-techniques has allowed specific quantitation of pg-amounts of oestrogens. The application of these methods for the determination of endogenous oestrogens (oestrone, oestradiol- $17\beta$ ) in tissue samples of oestrogen treated and untreated calves is described. Reliability criteria allow quantitation of less than 0.1 ppb. The experiments performed have shown that there is an endogenous oestrogen level in untreated calves and that there is no difference between treated and untreated animals, when calves are slaughtered 72 days after treatment. Oestrogen concentrations determined in pregnant heifers (2 ppb) are in the similar range as found in one oestrogen treated animal (5 ppb) which was slaughtered before time 36 days after treatment.

## Literatur

1. Hoffmann, B.: Bestimmung von Oestrogenen. In: Fortschritte der Klinischen Chemie-Enzyme und Hormone, S. 491. Hrsg. E. Kaiser. Verlag der Wiener Medizinischen Akademie 1972.
2. Erlanger, B. F., Borek, F., Beiser, S. M. and Liebermann, S.: Steroid-protein conjugates. I. Preparation and characterisation of conjugates of bovine serum albumin with testosterone and corticosterone. *J. Biol. Chem.* **228**, 713—727 (1957).
3. Erlanger, B. F., Borek, F., Beiser, S. M. and Liebermann, S.: Steroid-protein conjugates. II. Preparation and characterisation of conjugates of bovine serum albumin with progesterone, desoxycorticosterone and estrone. *J. Biol. Chem.* **234**, 1090—1094 (1959).
4. Beiser, S. M., Erlanger, B. F., Agate, F. J. and Liebermann, S.: Antigenicity of steroid-protein conjugates. *Science* **129**, 564—565 (1959).
5. Liebermann, S., Erlanger, B. F., Beiser, S. M. and Agate, F. J., jr.: Steroid-protein conjugates: Their chemical, immunochemical and endocrinological properties. *Recent Progr. Hormone Research* **15**, 165—200 (1959).
6. Goodfriend, L. and Sehon, A. H.: Antibodies to estrone-protein conjugates. I. Immunological studies. *Canad. J. Biochem. Physiol.* **39**, 941—960 (1961).
7. Abraham, G. E.: Solid-phase radioimmunoassay of estradiol- $17\beta$ . *J. Clin. Endocrinol.* **29**, 866—870 (1969).

8. Niswender, G. D. and Midgley, A. R., jr.: Hapten-radio-immuno-assay for steroid hormone. In: Immunological methods in steroid determination, S. 149. Hrsg. F. G. Peron and B. V. Caldwell. Appleton Century Crofts, New York 1970.
9. Hoffmann, B.: Bestimmung von Steroidhormonen beim weiblichen Rind. Entwicklung von Meßverfahren und physiologische Daten. Habilitationsschrift, Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau der Technischen Universität München 1972.
10. Kuß, E. und Goebel, R.: Synthese von Antigen mit Oestrogenen als determinante Gruppen. In: Fortschritte der klinischen Chemie; Enzyme und Hormone, S. 519. Hrsg. E. Kaiser. Verlag der Wiener medizinischen Akademie 1972.
11. Kuß, E. and Goebel, R.: Determination of estrogens by radio-immuno-assay with estrogen-C6-conjugate antibodies. I. Synthesis of estrone-, estradiol-17 $\beta$  and estriol-6-albumin conjugates. *Steroids* **19**, 509—518 (1972).
12. Lindner, H. R., Perel, E., Friedlander, A. and Zeitlin, A.: Specificity of antibodies to ovarian hormones in relation to the site of attachment of the steroid hapten to the peptide carrier. *Steroids* **19**, 357—375 (1972).
13. Kuß, E., Goebel, R. and Enderle, H.: Influence of oxo-, and/or hydroxy-groups at C-16/C-17 of estrogens on affinity to anti-estrone-, anti-estradiol-17a and antiestradiol-17 $\beta$ -antisera. *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* **354**, 347—364 (1973).
14. Hoffmann, B., Karg, H., Vogt, K. und Kyrein, H. J.: Aspekte zur Anwendung, Rückstandsbildung und Analytik von Sexualhormonen bei Masttieren. DFG-Kolloquium über Rückstände von Bioziden und Umweltchemikalien im Fleisch, Bonn-Bad Godesberg 22. 3. 1974 (Manuskript im Druck).
15. Karg, H., Schaarschmidt, H. und Waldschmidt, M.: Versuche zum Nachweis der illegalen Anwendung von Diäthylstilbostrol bei männlichen Mastkälbern. *Arch. Lebensmittelhyg.* **1**, 1—13 (1970).
16. Karg, H., Hoffmann, B., Vogt, K. und Behr, H.: Radioimmunologische versus fluorimetrische Bestimmung exogener und endogener Steroidöstrogene bei Mastkälbern. *Tierärztl. Umschau* **27**, 385—389 (1972).
17. Vogt, K., Waldschmidt, M. und Karg, H.: Bestimmung von Ausscheidungsverlauf und Rückständen von Oestradiol beim Kalb nach intramuskulärer bzw. subcutaner Implantation von Preßlingen mit entsprechendem Oestrogengehalt. *Arch. Lebensmittelhyg.* **4**, 70—76 (1972).
18. Waldschmidt, M.: Einfacher dünnenschichtchromatographischer Screening-Test zur Differenzierung von Oestrogenen in Extrakten. *Arch. Lebensmittelhyg.* **4**, 76—77 (1972).
19. Hoffmann, B. and Karg, H.: Determination of tissue-levels of steroid-oestrogens in the bovine using a radioimmunological technique. *Acta endocr. (Kbh) Suppl.* **177**, 44 (1973).
20. Hoffmann, B., Schams, D., Giménez, T., Ender, M. L., Herrmann, Ch. and Karg, H.: Changes of progesterone, total oestrogens, corticosteroids, prolactin and LH in bovine peripheral plasma around parturition with special reference to the effect of exogenous corticoids and a prolactin inhibitor respectively. *Acta endocrinol.* **73**, 385—395 (1973).
21. Hoffmann, B., Kyrein, H. J. and Ender, M. L.: An efficient procedure for the determination of progesterone by radioimmunoassay applied to bovine peripheral plasma. *Hormone Research* **4**, 302—310 (1973).
22. Ittrich, G.: Eine Methode für die klinische Routinebestimmung der Harnöstrogene. *Zentr. Gynäkol.* **82**, 429—438 (1960).

23. Karg, H., Kyrein, H. J. and Hoffmann, B.: Development of a radioimmunoassay for trenbolonacetate and oestradiolbenzoate and characterization of both compounds concerning their affinity to uterine oestrogen receptors. *J. Animal Sci.* **37**, 256 (1973).
24. Rombauts, P., Pierdet, A. et Jouquey, A.: Préparation et propriétés d'immun-sérum antidiethylstilbestrol. *Compte rend.* **277**, 1921—1924 (1973).

Priv.-Doz. Dr. B. Hoffmann  
 Prof. Dr. H. Karg, Dr. K. H. Heinritzi  
 Dr. H. Behr, E. Rattenberger  
 Südd. Versuchs- und Forschungstanstalt  
 für Milchwirtschaft Weihenstephan  
 Technische Universität München  
 Institut für Physiologie  
*D-8050 Freising-Weihenstephan*

F. Alder, EIR, Würenlingen

## Das Strahlenrisiko in der Schweiz

### Grundlagen

Daß Strahlung — genauer gesagt: ionisierende Strahlung — eine Gefahr für den Menschen bedeuten kann, ist schon seit rund 80 Jahren bekannt. Das Interesse der Öffentlichkeit für diese Gefahr ist allerdings erst etwa 50 Jahre später erwacht, nämlich nach dem Abwurf der ersten Atombomben gegen Ende des zweiten Weltkrieges.

Bereits 1928 kam es zur Gründung einer internationalen Kommission für Strahlenschutz, der ICRP, mit dem Zweck, grundlegende Empfehlungen zum Schutze des Menschen gegen die Strahlengefahren auszuarbeiten. Seither hat die ICRP unter Bezug der hervorragendsten Fachleute aus aller Welt und aus allen einschlägigen Fachgebieten die Entwicklung und den Stand des Wissens ständig verfolgt und in über 20 sog. «Publikationen» Empfehlungen herausgegeben, die heute die Grundlage für den Strahlenschutz und seine Gesetzgebung auf der ganzen Welt bilden und die auch von internationalen Organisationen wie der IAEA, d. h. der Internationalen Atomenergie-Agentur in Wien, der OECD und der WHO übernommen wurden. Zwei Publikationen der ICRP, nämlich Nr. 8 und Nr. 14, befassen sich insbesondere mit dem Strahlenrisiko (1).

Unabhängig von der ICRP haben sich weitere fachlich hochqualifizierte Gremien mit dem Strahlenrisiko befaßt, so u. a. das United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, abgekürzt UNSCEAR, und das Advisory Committee on the Biological Effects of Ionizing Radiation der National Academy of Sciences der Vereinigten Staaten, das sogenannte BEIR-Komitee (2, 3). Die Schlußfolgerungen dieser verschiedenen Gremien stimmen recht gut überein und lassen sich etwa wie folgt zusammenfassen:

1. Das «individuelle Risiko» beträgt etwa  $10^{-4}$  pro rad Ganzkörperbestrahlung, d. h. wird eine Einzelperson mit der Strahlendosis 1 rad bestrahlt, so ist das Risiko, einen Spät-Strahlenschaden zu erleiden, also z. B. ein Knochensarkom, einen Schilddrüsenkrebs, Leukämie usw., 1 zu 10 000.
2. Wird eine ganze Bevölkerungsgruppe bestrahlt, so setzt sich das Gesamtrisiko zusammen aus den «individuellen Risiken» sowie einem «genetischen Risiko». Das genetische Risiko läßt sich ebenfalls quantifizieren: Bei dauernder Bestrahlung dieser Bevölkerungsgruppe mit 1 rad pro Generation erhöht sich die Zahl der genetisch bedingten Erbschäden gegenüber den bereits bestehenden um etwa 1%.

Diese Zahlen beruhen auf sehr vorsichtigen Abschätzungen und enthalten einen wesentlichen Sicherheitsfaktor. Insbesondere beruhen sie auf der sog. «linearen Hypothese», d. h. man nimmt an, daß jede zusätzliche Bestrahlung eine Wirkung besitzt, die unabhängig von der vorausgegangenen Bestrahlung ist. Ferner vernachlässigt die Abschätzung einen evtl. Reparierungsmechanismus und insbesondere das mögliche Vorhandensein einer unteren, gefahrlosen Schwelle. Gerade letztere Effekte sind jedoch für bestimmte Auswirkungen nachgewiesen worden.

Der Vorteil der vereinfachten Annahmen liegt indessen darin, daß sie mit Sicherheit zu konservativen Risikofaktoren führen und daß die bei hohen Dosen gefundenen Resultate durch einfache lineare Extrapolation auf das Gebiet der interessierenden kleinen Dosen übertragen werden können.

### Ergebnisse

Wenden wir uns nun den Verhältnissen in der Schweiz zu. Dabei wollen wir der Reihe nach die hauptsächlichsten Quellen diskutieren, die zu einer Bestrahlung des Menschen Anlaß geben. Da ist zuerst einmal die sogenannte *natürliche Strahlung* zu nennen. Sie setzt sich im wesentlichen aus folgenden 3 Komponenten zusammen:

Kosmische Strahlung	30— 50 mrad/Jahr
Terrestrische Strahlung	50 mrad/Jahr
Kalium-40	20 mrad/Jahr
Total	100—120 mrad/Jahr

Die kosmische Strahlung ist abhängig von der Höhe und nimmt 1—2 mrad pro 100 m zu. Die terrestrische Komponente hängt sehr stark von der geologischen Zusammensetzung der Erdoberfläche ab und ist dementsprechend ortsabhängig. Extreme Werte in der Schweiz können das 4—5fache des oben angegebenen Wertes betragen und im Ausland, z. B. in Indien und Südamerika, sind Werte von 600 bis 1000 mrad und mehr festgestellt worden.

Als nächste Quelle der Strahlenbelastung der Bevölkerung muß die *medizinisch-diagnostische Verwendung ionisierender Strahlung* erwähnt werden. Im März des vergangenen Jahres hat sich eine Tagung des Fachverbandes für Strahlenschutz ganz diesem Thema gewidmet. Von besonderem Interesse waren dabei die Ausführungen eines besonders prominenten Fachmannes für Strahlenschutz, nämlich des Amerikaners K. Z. Morgan (4). Morgan nannte für verschiedene diagnostische Untersuchungen folgende Werte, die in den USA festgestellt wurden:

	Hautdosis in mrad
Röntgenaufnahme des Brustkastens	10— 300
Durchleuchtung des Brustkastens	200— 2 000
Gesamtaufnahme des Gebisses	1 000—100 000
Magen-Darm-Aufnahme	650— 1 250

Diese Zahlen dürften weitgehend auch für die Schweiz gelten, wie aus einer Untersuchung von Prof. Zuppinger im Jahre 1961 hervorgeht.

Berücksichtigt man die Zahl solcher diagnostischer Untersuchungen, so findet man für die Schweiz eine genetisch signifikante Strahlenbelastung von etwa 50 mrad pro Person und Jahr.

Diese Zahl muß kommentiert werden. Sie stellt, wie wir noch sehen werden, den größten Beitrag aller künstlichen Strahlenquellen dar. Gleichzeitig — und dies muß leider ebenfalls gesagt werden — stellt sie denjenigen Beitrag dar, der am leichtesten massiv reduziert werden könnte, ohne eine nennenswerte Einbuße an sinnvoller Information für den Arzt zur Folge haben. Dr. Morgan hat eine Reihe von Gründen angeführt, die in den USA schuld sind für eine übermäßige Bestrahlung der Patienten. Wieweit diese Gründe auch für die Schweiz gelten, mögen Sie am besten selbst beurteilen.

### *Gründe für übermäßige Exposition von Patienten*

#### 1. Ungenügende Ausbildung der Aerzte und demzufolge:

- Unkenntnis der Gefahren
- Verwendung unempfindlicher Filme
- Schlechte Entwicklungstechnik
- Strahlenbündel ausgedehnter als Film
- Falsche Filter
- Ungenügende Abschirmung
- Schlechte Adaption

#### 2. Unnötige Expositionen

- Aufnahmen sind lukrativ
- Patienten erwarten Röntgenaufnahmen
- Arbeitgeber verlangen Röntgenaufnahmen
- Versicherungen verlangen Röntgenaufnahmen
- Neue Aufnahmen bei Ueberweisungen

Durch bessere Ausbildung der Aerzte und Aufklärung der Oeffentlichkeit könnte bei mindestens gleichem Erfolg ohne weiteres die Expositionsdosis auf die Hälfte reduziert werden.

Eine weitere Quelle der Bestrahlung der gesamten Bevölkerung bilden die *Atombomben-Tests* auf der ganzen Welt. Die daraus resultierenden radioaktiven Spaltprodukte verbreiten sich weltweit und führen zu einer unmittelbaren Exposition des Menschen oder gelangen über die Nahrungskette in den menschlichen Körper, wo sie zu einer internen Exposition Anlaß geben. Diese Bestrahlungsquelle wird auf der ganzen Welt ständig verfolgt und die Ergebnisse werden regelmäßig veröffentlicht, so beispielsweise vom UNSCEAR und von der amerikanischen «Environmental Protection Agency». Zurzeit kann als repräsentativer Wert für die Ganzkörperdosis angenommen werden: 4 bis 4,5 mrad/Jahr.

Diese Dosis ist zur Hauptsache eine Folge des Isotops Cs-137, das sowohl durch Niederschlag auf dem Erdboden als äußere Strahlenquelle wirkt, als auch über den Umweg Gras-Kuh-Milch in den Körper hineingelangt. Ebenfalls be-

deutend ist das Isotop Sr-90, das wie das Cäsium über die Milch in den Körper, vorwiegend in die Knochen gelangt.

Für die genetischen Schädigungen spielt nur die Dosis, die die Keimdrüsen erhalten, eine Rolle. Diese ist etwa 25—30% geringer als die Ganzkörperdosis, also etwa 3 mrad/Jahr. Die Knochendosis allerdings ist zufolge der Akkumulation des Sr-90 etwa zehnmal höher, d. h. über 30 mrad/Jahr.

Weitere Strahlenquellen, denen die Menschen dank unserer Zivilisation ausgesetzt sind, sind in der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

	Ganzkörperdosis
Leuchtuuhren (Tritium und Radium)	1—4 mrad/Jahr
Farbfernsehen	5 mrad/Jahr
Linienflug	0,5 mrad/Stunde

Schließlich müssen wir uns noch den *Kernkraftwerken* zuwenden. Ueber die Strahlengefahren als Folge der radioaktiven Emissionen, insbesondere für die Bevölkerung, existiert eine beinahe unübersehbare Menge von Veröffentlichungen. Wohl als Folge der allgemeinen Skepsis oder gar Angst in der Bevölkerung ist der Frage nach den radioaktiven Auswirkungen von Kernkraftwerken mehr Aufmerksamkeit geschenkt worden als irgendeiner zivilisationsbedingten Gefahr. Dabei stimmen die Ergebnisse all dieser Untersuchungen weitgehend überein. Ich möchte hier einige Werte angeben, die typisch sind für alle Länder, in denen Kernkraftwerke betrieben werden.

Die Abgabe radioaktiver Edelgase und Aerosole erfolgt routinegemäß meist über ein Hochkamin und verursacht an Orten in der Umgebung, an denen sich Personen aus der Bevölkerung aufhalten können, jährliche Ganzkörperdosen, die höchstens einige mrad betragen. Moderne Anlagen werden so geplant, daß an keiner Stelle in der Umgebung die Dosisbelastung 5 mrad/Jahr überschreiten soll.

Für die genetischen Schäden spielt weniger die Dosis des einzelnen, sondern vielmehr die gesamte Dosis einer Bevölkerungsgruppe eine Rolle. Diese hängt natürlich sowohl von der Bevölkerungsdichte, insbesondere in der Nahzone einer Anlage, als auch von der Anzahl Kraftwerke, die auf eine Bevölkerungsgruppe einwirken, ab. Zurzeit ist die mittlere Keimdrüsendiffusionsdosis einer Bevölkerungsgruppe noch sehr klein. Sie mag etwa  $1/100$  mrad/Jahr betragen. Mit der Zunahme der Zahl in Betrieb stehender Anlagen dürfte diese Dosis bis zum Jahr 2000 etwa auf das 10—20fache ansteigen, also auf etwa  $1/10 - 2/10$  mrad/Jahr.

Fassen wir nun alle diese Ergebnisse zusammen und fragen wir uns, welche Risiken diese verschiedenen Strahlenquellen darstellen, wobei wir die eingangs erwähnte Beziehung zwischen Dosis und Risiko verwenden (Tabelle 1).

Diese Zahlen für verschiedene Strahlenrisiken können etwas verdeutlicht werden, wenn zum Vergleich noch einige Risiken angeführt werden, denen wir im täglichen Leben ebenfalls ausgesetzt sind (Tabelle 2).

Man kann sich nur fragen, wie zuverlässig all die Angaben sind, die hier für die Strahlenrisiken gegeben wurden. Wer kontrolliert die Dosen bei der ärztlichen Diagnostik, wer überwacht die Auswirkungen der Kernkraftwerke und wer mißt

Tabelle 1. Individuelles und genetisches Strahlenrisiko

	Individuelle Personendosis (mrad/Jahr)	Genet. signifik. Dosis (mrad in 30 Jahren)	Individ. Risiko-zuwachs (pro Jahr)	Genetische Risiko-Erhöhung
Natürliche Strahlung	120	3 600	$10 \cdot 10^{-6}$	3,6 %
Medizinische Diagnostik	50	1 500	$5 \cdot 10^{-6}$	1,5 %
A-Bomben-Versuche	5	100	$0,5 \cdot 10^{-6}$	0,1 %
Leuchttuhren	4	120	$0,4 \cdot 10^{-6}$	0,12 %
Farbfernsehen	5	150	$0,5 \cdot 10^{-6}$	0,15 %
Flug New York retour	8	—	$0,8 \cdot 10^{-6}$	—
Kernkraftwerke	5	0,3	$0,5 \cdot 10^{-6}$ (max.)	0,0003 %

Tabelle 2. Vergleich mit anderen Risiken

	Individuelles Risiko pro Jahr
Leukämie	$10 \cdot 10^{-6}$
Ertrinken	$30 \cdot 10^{-6}$
Elektrizität	$20 \cdot 10^{-6}$
Blitzschlag	$0,5 \cdot 10^{-6}$
Selbstmord	$200 \cdot 10^{-6}$
Rauchen	$500 \cdot 10^{-6}$
Autofahren	$1 \cdot 10^{-6}$ (pro Stunde)
Zahnarztspritze	$6 \cdot 10^{-6}$ (pro Spritze)
Kernkraftwerke	$0,5 \cdot 10^{-6}$
medizinische Diagnostik	$5 \cdot 10^{-6}$

die Radioaktivität, die sich als Folge der leider immer noch nicht eingestellten Atombombenversuche in unserem Lande niederschlägt und über Ernährungsketten in unseren Körper gelangt?

Grundsätzlich ist dazu zu sagen, daß jedermann, der mit radioaktiven Stoffen oder ionisierender Strahlung umgeht, gemäß Schweiz. Strahlenschutz-Verordnung eine Bewilligung benötigt. Das gesamte Tätigkeitsgebiet ist in 3 Teilgebiete unterteilt und für jedes Teilgebiet besteht eine Kontrollbehörde. Diese drei Kontrollbehörden überwachen jede in ihrem Bereich sowohl die Risiken derjenigen Personen, die mit Strahlung umgehen, als auch die Risiken, die für Dritte entstehen könnten, also insbesondere die Bevölkerung.

Der radioaktive Niederschlag von A-Bomben-Versuchen, aber auch von Kernkraftwerken hat allerdings nicht nur eine ganz lokale Auswirkung, und im

Gründe bedarf es daher einer landesweiten Ueberwachung, um eine zuverlässige Ueberwachung der Bevölkerung zu gewährleisten. Deshalb hat der Bundesrat schon im Jahre 1956 eine Kommission ernannt mit der Aufgabe, die Radioaktivität der Biosphäre landesweit zu überwachen; es ist dies die Eidgenössische Kommission zur Ueberwachung der Radioaktivität (KUeR). Seit bald 20 Jahren führt diese Kommission regelmäßig Messungen durch über den Radioaktivitätsgehalt der Luft, der Wasser, der Böden usw. und veröffentlicht die Resultate in ausführlichen Jahresberichten.

Neben der KUeR gibt es noch weitere Instanzen, die durch systematische Messungen spezieller Komponenten unser Lebensmilieu überwachen und damit die Kontrollen der KUeR sinnvoll ergänzen. Speziell erwähnt werden muß hier die Arbeitsgemeinschaft zur Ueberwachung der Radioaktivität der Lebensmittel. Sie besteht aus einer Gruppe von 5 kantonalen und einem städtischen Laboratorium sowie dem Laboratorium der Sektion Lebensmittelchemie und Radioaktivität des Eidg. Gesundheitsamtes. Auf freiwilliger Basis führen diese Laboratorien schon seit 1957 regelmäßige Aktivitätsmessungen an Lebensmitteln durch, insbesondere an Milch, Gras und Heu, an Gemüsen und Früchten, an Weizen und Mehl sowie an Trinkwasser. Diese Arbeitsgruppe steht unter dem Vorsitz von Herrn Dr. Miseréz und ihre Publikationen werden wohl den meisten von Ihnen bekannt sein.

Alle diese Kontrollmessungen bestätigen immer wieder, daß die Strahlengefahren zufolge der Kernkraftwerke und anderer Anwendungen der Kerntechnik sehr klein sind gegenüber den Risiken der natürlichen Strahlung.

Man kann sich abschließend fragen, wie groß darf ein Strahlenrisiko sein, damit es noch akzeptiert werden kann? Diese Frage ist sicher nicht einfach zu beantworten. Letztenendes wird es auf ein Abwagen zwischen Risiko einerseits und dem Nutzen der Anwendung, die dieses Risiko verursacht, anderseits ankommen. Dies mag in einzelnen Fällen leicht überblickbar sein. Beispielsweise kann nach einer Krebsoperation eine anschließende Strahlentherapie die Krebsgefahr so stark vermindern, daß die durch die Bestrahlung selbst erzeugte Krebsgefahr daneben unbedeutend ist. Schwieriger ist es, beispielsweise den Nutzen der Kernenergie gegen das Strahlenrisiko abzuwagen. Hier müssen zwei ungleiche Sachen verglichen werden und jeder Entscheid wird subjektiv sein. Hier kann man ein Maß für das tolerable Risiko dadurch gewinnen, daß man untersucht, welche Risiken denn mit anderen Energieerzeugungsmethoden, beispielsweise mit ölthermischen Werken, verbunden sind. Solche Abschätzungen sind wiederholt vorgenommen und zu Gunsten der Kernenergie ausgefallen.

Abschließend kann man also feststellen: Das Strahlenrisiko in der Schweiz — wenn man vom unvermeidlichen natürlichen Untergrund absieht — ist einzig auf dem medizinischen Sektor nennenswert. Hier kann es auch am besten gerechtfertigt werden. Allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß es ohne Einbuße des Nutzeffektes noch reduziert werden könnte. Schließlich darf festgestellt werden, daß das Strahlenrisiko von den Behörden gut überwacht wird, wohl besser als irgendein anderes zivilisationsbedingtes Risiko, und es darf angenommen werden, daß die verantwortlichen Behörden sofort eingreifen werden, wenn ein unzumutbares Risiko irgendwo entstehen könnte.

## Zusammenfassung

Der Zusammenhang zwischen Strahlendosis und Strahlenrisiko ist relativ gut bekannt: Das «individuelle Risiko» beträgt etwa  $10^{-4}$  pro rad. Das «genetische Risiko» nimmt um etwa 1% pro rad pro Generation zu. Wenn man vom unvermeidlichen natürlichen Untergrund absieht, ist das Strahlenrisiko in der Schweiz einzig auf dem medizinischen Sektor nennenswert. Hier kann es auch am besten gerechtfertigt werden. Allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß es ohne Einbuße eines Nutzens noch wesentlich reduziert werden könnte. Schließlich darf festgestellt werden, daß das Strahlenrisiko von den Behörden gut kontrolliert wird.

## Résumé

La relation existant entre la dose de radiation et le risque qu'elle représente est relativement bien connue: le «risque individuel» est environ  $10^{-4}$  par rad; le risque génétique augmente d'environ 1% par rad et par génération. Abstraction faite de l'inévitable irradiation naturelle, le risque encouru en Suisse réside essentiellement dans le secteur médical, où il est aussi le mieux légitimé, mais pourrait être sans inconvénient passablement abaissé. Il faut reconnaître, cependant, que le risque des radiations est bien contrôlé par les autorités responsables.

## Literatur

1. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, ICRP Publication Nr. 8 (1966) und 14 (1969).
2. The effects on populations of exposure to low levels of ionizing radiation. National Academy of Sciences, Washington 1972.
3. Ionizing radiation: level and effects. United Nations, 1972.
4. K. Z. Morgan: Possible consequences of excessive medical exposure in the United States. 7. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz, Bern 1973.

Dr. F. Alder

Eidg. Institut für Reaktorforschung

CH-5303 Würenlingen

H. U. Daepf, Schweiz. Obstverband, Zug

## Qualitätsbeurteilung und analytische Probleme bei der Obstverwertung

An der Qualitätsbeurteilung und -förderung bei der Produktion und Vermarktung von Obst und Obstprodukten ist der Schweiz. Obstverband (SOV) als Dachorganisation der helvetischen Obstwirtschaft seit Jahrzehnten maßgebend beteiligt. Nachdem nun Ihre Gesellschaft einerseits als diesjährigen Tagungsort den schönen Kanton Zug gewählt hat, und weil andererseits Zug auch der Sitz unseres Verbandes ist, erlaube ich mir, Sie nachfolgend über einige unserer Aufgaben und unser Wirken kurz zu orientieren. Dies nicht zuletzt deshalb, weil sowohl Sie als Lebensmittelchemiker, als auch wir uns unter anderem für eine vorzügliche Qualität von Nahrungsmitteln und damit für das Wohl des Konsumenten einsetzen.

Unter Obstverwertung wird an dieser Stelle nicht nur die technische Verarbeitung, sondern auch die Tafelobstvermarktung wenigstens am Rande mit eingeschlossen. Es ist aber in der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit sicher unmöglich, auf alle technischen und fachlichen Fragen und Probleme der Qualitätsbeurteilung und Analytik einzugehen. Vielmehr sollen einige grundsätzliche und organisatorische Gesichtspunkte der Qualitätsförderung auf dem Obstsektor kurz besprochen werden. Ich hoffe, daß dies auch Sie als analytische und angewandte Chemiker interessieren kann.

Für Qualitätsbeurteilung und -bezeichnung beim Handel mit Obst, Gemüse und Kartoffeln stellt die Lebensmittelverordnung und insbesondere deren vom schweizerischen Bundesrat am 30. August 1972 neu verordnete Artikel 186 bis 189 und 193 bis 198 eine erste Grundlage dar. Mit dieser neuen Regelung werden nunmehr die im Großhandel geltenden Qualitätsbegriffe, d. h. die Normen der entsprechenden Fachorganisationen, also für Obst diejenigen des Schweiz. Obstverbandes, auch für den Detailverkauf als obligatorisch erklärt. Ebenso wird eine vollumfängliche Bezeichnungspflicht (Qualitätsklasse, Sorte, Lieferant usw.) vorgeschrieben. Beide Neuregelungen gelten sowohl für inländische wie auch für importierte Erzeugnisse. Damit bildet nunmehr die Lebensmittelverordnung eine geeignete Rechtsgrundlage, indem sie die Anwendung der Vorschriften (Normen und Bezeichnungen) nicht nur bei der Abgabe an den Konsumenten, sondern bei der Lieferung an den Detailhandel verlangt. Diese Bedingung zwingt praktisch automatisch zur Unterstellung unter die Qualitätskontrolle des Schweiz. Obstverbandes. Im Zuge dieser Neu-Orientierung der Qualitätskontrolle ist der bisherige Bundesratsbeschuß (BRB) vom Jahre 1955 über die obligatorische Qualitätskontrolle von Kernobst im Inlandverkehr aufgehoben worden. An dessen Stelle trat der «BRB über die Ueberwachung der Qualität von Tafelobst im Großhandel» vom 5. September 1973. Es handelt sich hier um einen sog. «Förderungsbeschuß», welcher die Eidg. Alkoholverwaltung ermächtigt, die

Durchführung der vom Schweiz. Obstverband getroffenen Selbsthilfemaßnahmen für die Ueberwachung der Qualität von Äpfeln, Birnen, Kirschen und Zwetschgen in- und ausländischer Herkunft im Großhandel finanziell zu unterstützen. Diese Unterstützung kann vor allem für nachfolgende Zwecke in Frage kommen:

- Ueberwachung der Qualität, Sortierung, Verpackung und Bezeichnung im Großhandel;
- Unterstützung der Organe der amtlichen Lebensmittelkontrolle in fachtechnischen Fragen bei der Kontrolle im Detailhandel gemäß den für Früchte geltenden Bestimmungen der Lebensmittelverordnung;
- Beratung und Information der Obstproduzenten, des Obsthandels und der Konsumenten über die mit der Qualität zusammenhängenden Fragen.

Aufgrund der neuformulierten Lebensmittelverordnung und des erwähnten BRB über die Ueberwachung und Qualität von Tafelobst hat nun der Schweiz. Obstverband auf 1. August 1974 ein neues Reglement für die Qualitätsförderung im Absatz von frischen Früchten in Kraft gesetzt. Aufgrund dieses Qualitäts-Reglementes werden für alle wichtigen Früchtearten Normen über Qualitäts- und Größensorientierung, Konditionierung, Präsentation und Bezeichnung erlassen. Diese SOV-Normen werden z. Z. erarbeitet bzw. überarbeitet, wobei versucht wird, diese möglichst auf die internationalen Normen auszurichten. Zudem soll dabei auch die innere Qualität der Früchte vermehrt mit einbezogen werden.

Organisatorisch obliegt der amtlichen Lebensmittelkontrolle die Stichprobekontrolle im Detailhandel und an Wochenmärkten. Die Chefkontrolleure des Schweiz. Obstverbandes dagegen befassen sich vorwiegend mit der Instruktion des Fachpersonals auf allen Handels- und Kontrollstufen und daneben mit der Qualitätsüberwachung bei den Lagerbetrieben, Verladern, Abpackbetrieben, Großabnehmern und auch an der Verkaufsfront. Diesen Chefkontrolleuren stehen für die Ueberwachung einige nebenamtliche Kontrolleure zur Verfügung. Ohne Zweifel kann auf der Grundlage der den heutigen Anforderungen gut angepaßten Vorschriften die Zusammenarbeit zwischen der Lebensmittelkontrolle einerseits und unserem Beratungs- und Kontrolldienst andererseits in beidseitigem Interesse noch weiter ausgebaut und vertieft werden.

Nach diesen Ausführungen zum Frischobstmarkt nun noch einige Erläuterungen zur Qualitätsförderung bei Obstprodukten, d. h. insbesondere Obstsäften, Obstweinen und auch Obstbranntweinen. Die Verarbeitung oder vielleicht treffender gesagt die Haltbarmachung der leicht verderblichen Früchte und Fruchtinghaltsstoffe ist keine Errungenschaft unserer Zeit, denn nach verschiedenen Geschichtsschreibern zu schließen, wurden bereits im vorchristlichen Zeitalter fruchtsaft- oder fruchtweinähnliche Produkte hergestellt und konsumiert. Auf Adam und Eva zurück dagegen geht unsere Branche kaum, wie dies aus dem nachfolgenden Spruch eines Spaßvogels hervorgeht:

«In den Apfel biß der Adam,  
weil ihn Eva beißen hieß,  
hätt' er Most daraus bereitet,  
wär' heut er noch im Paradies».

Die ersten gewerblichen Obstverarbeitungsbetriebe entstanden in den letzten Jahren des 19. Jahrhunderts, und zwar vorwiegend auf genossenschaftlicher Basis. Anfänglich wurde von diesen nur Obstwein hergestellt, und erst mit den Forschungsarbeiten von Prof. Dr. Müller-Thurgau, dem damaligen Direktor der Eidg. Versuchsanstalt in Wädenswil, wurde zu Beginn dieses Jahrhunderts auch mit der gewerblichen Süßmostbereitung begonnen. Nach den ersten Erfahrungen bei uns in der Schweiz dehnte sich die gewerbliche und industrielle Fruchtsaftbereitung auch auf die umliegenden Länder und später fast über die ganze Erde aus.

Mit den vielen technologischen Entwicklungen auf diesem Gebiet wurde die Qualität der Produkte laufend verbessert und damit die Qualitätsanforderungen an die Produkte gesteigert.

Nachdem sich die Mostereien bereits im Jahre 1911 im Rahmen des damals gegründeten Schweiz. Obstverbandes zu einer Interessengemeinschaft, genannt «Fachgruppe der Technischen Obstverwertung», zusammenschlossen, wurde später auch der technisch-fachlichen und der Qualitätsseite vermehrte Beachtung geschenkt. Einerseits wurde zu Beginn der 40er Jahre die Gründung der Schweiz. Obst- und Weinfachschule angeregt und unterstützt, und andererseits eröffnete der Schweiz. Obstverband einige Jahre später ein eigenes Laboratorium. Dieses Laboratorium hat nicht die Aufgabe, die auf dem Gebiet der Obstverwertung sehr aktiv und erfolgreich forschende Eidg. Forschungsanstalt in Wädenswil zu konkurrenzieren, sondern soll für die Mostereien ein zentrales Betriebs- und Kontroll-Laboratorium darstellen. Verbunden mit dem Laboratorium ist zudem eine technische Betriebsberatung.

Da bekanntlich die Zukunft und Entwicklung eines Betriebes und einer Branche wesentlich von der Qualität deren Produkte abhängt, hat sich das Laboratorium von Anfang an sehr intensiv mit der Qualität der Produkte befaßt. Während Jahren wurden in den vielen Betrieben von Zeit zu Zeit sämtliche vorhandenen Obstweine und Obstsafte degustiert und beurteilt. Zu Beginn der 60er Jahre war die Entwicklung dann soweit, daß man sich auf die Kontrolle der in Flaschen abgefüllten und verkaufsfertigen Produkte beschränken und konzentrieren konnte. So werden nun jährlich mindestens einmal sämtliche aus Äpfeln oder Birnen hergestellten Getränke des Marktes, das sind z. Z. gegen 300, eingesammelt und in unserem Laboratorium sowohl analytisch als auch degustativ untersucht und beurteilt.

Bei dieser Beurteilung wird einmal kontrolliert, ob die Vorschriften der Lebensmittelverordnung eingehalten werden, was erfreulicherweise fast ausnahmslos der Fall ist. Wir geben uns aber mit diesen gesetzlichen Kriterien nicht zufrieden, sondern haben uns für den internen Gebrauch zusätzliche, wesentlich strengere Maßstäbe zugelegt.

Wenn wir diese ganze Aktion auch Markt-«Kontrolle» nennen, so bezwecken wir doch in erster Linie eine fachliche «Beratung» und «Orientierung» der Hersteller. Der Betrieb soll ersehen können, wo er innerhalb einer Region und innerhalb der ganzen Schweiz steht. Wichtig ist, daß sämtliche Bewertungszahlen und Analysenwerte absolut vertraulich behandelt werden, d. h. nur den einzelnen Betrieben zugänglich sind. Zu Vergleichszwecken werden die Gesamtergebnisse in

einem ausführlichen Bericht, ergänzt durch Tabellen und Diagramme, zusammengestellt. Daraus kann dann jeder Betrieb ermitteln, wo er bezüglich Produktqualität gegenüber seiner Konkurrenz steht. Werden bei der Degustation nach Farbe, Klarheit, Geruch, Geschmack und Gesamteindruck (maximal 18 Punkte) beispielsweise bei einem Apfelsaft 11 Punkte und bei einem Apfelwein 16,5 Punkte erzielt, so kann der Herstellerbetrieb aus der ihm zugestellten Zusammenstellung (z. B. Abbildung 1) ersehen, daß sein Apfelsaft sowohl regional als auch gesamtschweizerisch als sehr gering, sein Apfelwein dagegen als einer der besten anzusehen ist.

Aus den Ergebnissen der Marktkontrollen der letzten 10 Jahre geht eine deutliche Steigerung der Durchschnittsqualität hervor. Wichtig erscheint uns aber zudem, daß nicht nur die Durchschnittsqualität gehoben wird, sondern daß vor allem die noch vereinzelt vorkommenden fehlerhaften Produkte mit der Zeit

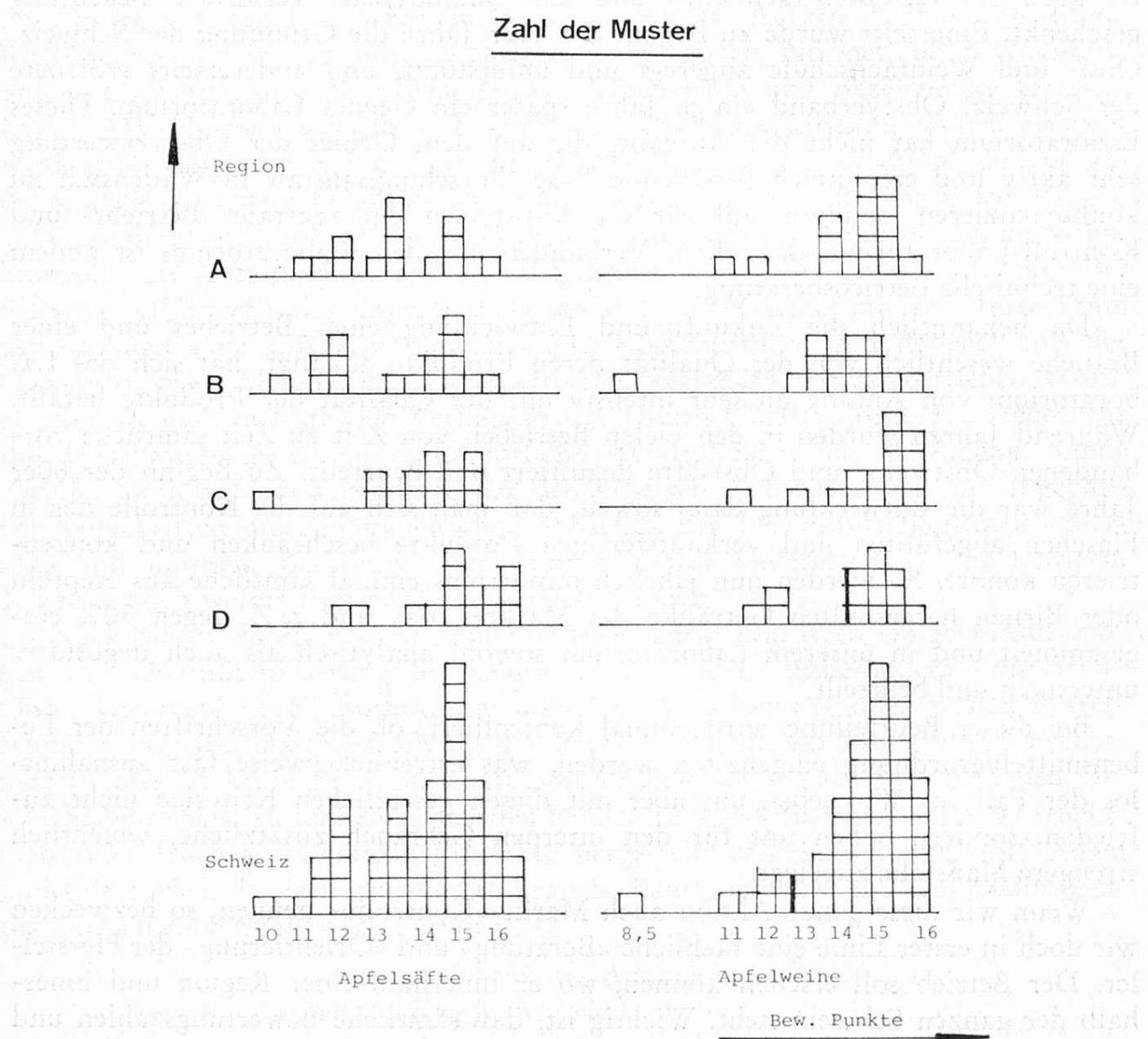


Abb. 1. Zahlenmäßige, regionale und gesamtschweizerische Verteilung der Saftmuster nach sensorischen Bewertungspunkten

vollständig ausgemerzt werden können. Um dies zu erreichen, werden die Hersteller von fehlerhaften Säften speziell beraten und zudem bieten wir den Fachleuten der Betriebe die Möglichkeit, sich anlässlich von regional durchgeführten Demonstrations- und Lehrdegustationen in der Getränkebeurteilung auszubilden und zu üben. Hinzu kommen von Zeit zu Zeit Praktikerkurse über einzelne Teilgebiete der Obstverwertungstechnologie.

Neben dieser fachlichen und technischen Unterstützung und Beratung ist natürlich wichtig, daß auch das Rohmaterial, also das Mostobst, von einwandfreier Qualität ist. Um dies zu gewährleisten, besteht z. Z. eine obligatorische, vorläufig visuelle Qualitätskontrolle bei der Anlieferung (sog. Silokontrolle) und zudem wird intensiv an der Entwicklung eines objektiven Verfahrens zur Mostobstbezahlung nach innerer Qualität gearbeitet.

Im Verlauf der Jahre und Jahrzehnte hat sich die Technologie der technischen Obstverwertung sehr stark verändert und modernisiert. Die z. T. sehr kostspieligen Einrichtungen und Anlagen resultieren wie bei anderen Branchen sicher auch aus Gründen der Rationalisierung und Personaleinsparung, nicht zuletzt aber aus Qualitätsgründen.

Insgesamt glauben und hoffen wir, daß all die erwähnten Qualitätsbestrebungen im Interesse des Konsumenten erfolgen und daß damit zugleich ein weiterer Anstieg des Obstsaftgetränke-Ausstoßes und -Konsums erzielt werden kann.

Abschließend nun noch einige Worte zur internationalen Zusammenarbeit und Koordination. Als Folge der bereits erwähnten internationalen Ausbreitung der Fruchtsaftherstellung schlossen sich 1948 8 nationale Verbände zur Internationalen Fruchtsaftunion (IFU) zusammen. Diese Union soll die Fruchtafterzeuger einander näher bringen, den Informationsaustausch über Gesetzgebung, Technik, Propaganda, Statistik usw. fördern, von Zeit zu Zeit Kongresse durchführen (bisher fanden 7 internationale Fruchtsaftkongresse statt) und nicht zuletzt auch für den Fruchtsaft an sich werben. Das Generalsekretariat der IFU befindet sich in Paris; präsidiert wird die Organisation aber seit der Gründung ununterbrochen durch Schweizer.

Auch die beiden wichtigsten und aktivsten Kommissionen, die Wissenschaftlich-Technische und die Analysenkommission wurden vorwiegend durch ihre langjährigen Schweizer-Präsidenten Prof. Dr. H. R. Lüthi und Dr. H. Rentschler, beide von der Eidg. Forschungsanstalt Wädenswil, geprägt. Die Wissenschaftlich-Technische Kommission hat seit 1958 13 Symposien oder Arbeitstagungen durchgeführt und die Vorträge sowie die wichtigsten Schlußfolgerungen daraus anschließend in Buchform publiziert. Diese Sammlung enthält die wichtigsten und neuesten wissenschaftlich-technologischen Arbeiten und Errungenschaften auf dem Gebiet der Fruchtsäfte. Neben der Herstellungs- und Verarbeitungstechnologie werden jeweils auch die Inhaltsstoffe sowie ernährungsphysiologische Gesichtspunkte der Fruchtsäfte bearbeitet.

Aus der Wissenschaftlich-Technischen Kommission ist zu Beginn der 60er Jahre eine aus 10—12 Mitgliedern bestehende Expertengruppe und daraus später eine selbständige Analysenkommission gebildet worden. Parallel zur internationalen Fruchtsaftstandardisierung und -normierung im Rahmen der FAO wurde

es notwendig, verbindliche und einheitliche Analysenmethoden zur Verfügung zu haben. Nur so können die in den Standards festgelegten Minimal- und Maximalanforderungen genau und einheitlich ermittelt und überprüft werden. Viele der IFU-Analysen wurden übrigens inzwischen nach eingehender Ueberprüfung auch vom Codex Alimentarius übernommen.

Die von der Kommission entwickelten und überprüften Methoden stützen sich durchwegs auf langjährige praktische Beobachtungen und Erfahrungen in den verschiedenen Ländern. Zudem wird jede Methode vorgängig ihrer Aufnahme in die Analysensammlung in verschiedenen Laboratorien kritisch geprüft und mit Konkurrenzmethoden verglichen. Um die Methoden in möglichst vielen Ländern benutzen zu können, sind sie durchwegs in den 3 Sprachen Deutsch, Französisch und Englisch abgefaßt. Heute enthält die IFU-Analysensammlung 48 verschiedene Methoden. Neu erscheinende oder abgeänderte Methoden werden den Käufern der Sammlung von Zeit zu Zeit wieder zugestellt..

### Zusammenfassung

Das Referat orientiert über die gesetzliche Neuregelung der Qualitätskontrolle von Obst und insbesondere über die diesbezügliche Aufgabenverteilung zwischen der amtlichen Lebensmittelkontrolle und dem Schweiz. Obstverband.

Im weiteren werden die vielseitigen Anstrengungen des Laboratoriums des Schweiz. Obstverbandes zur Qualitätsverbesserung bei den aus Äpfeln und Birnen hergestellten Getränken aufgeführt und beschrieben.

Abschließend weist der Referent auf die Organisation und die Aktivitäten der Internationalen Fruchtsaftorganisation hin, deren Publikationen (Symposiumsberichte und Analysensammlung) beim Schweiz. Obstverband, Baarerstraße 88, CH-6300 Zug 2, bezogen werden können.

### Résumé

L'exposé renseigne sur le nouveau règlement du contrôle de la qualité des fruits et surtout sur la répartition des tâches confiées dans ce domaine aux organes du contrôle officiel des denrées alimentaires et à la Fruit-Union Suisse.

Il contient également des détails relatifs aux multiples efforts faits par le laboratoire de la Fruit-Union Suisse en faveur de l'amélioration qualitative des boissons à base de pommes et de poires.

Le rapporteur en vient enfin à parler de l'organisation et de l'activité de la Fédération internationale des producteurs de jus de fruits, dont les publications (rapports sur les symposiums, méthodes d'analyse), peuvent être commandées à la Fruit-Union Suisse, Baarerstraße 88, CH-6300 Zug 2.

Dr. H. U. Daepf  
Schweiz. Obstverband  
CH-6300 Zug 2

Ch. Schlatter, Veterinär-Physiologisches Institut der Universität Zürich

## Bedeutung der Umweltkontamination mit Blei für Mensch und Tier

### Einleitung

Die Gefährlichkeit von Blei ist seit Jahrhunderten bekannt, beschrieben doch schon die alten Griechen Nikander und Dioskorides Bleivergiftungen (1). Als Mordmittel wurden Bleisalze bereits von den Aegyptern benutzt (2). Große Probleme bereiteten die industriellen Bleivergiftungen vor einigen Jahrzehnten (2, 3). Diese Krankheiten können zwar heute verhindert werden, dennoch ist das Interesse an den biologischen Wirkungen von Blei seit etwa 15 Jahren wieder aufgeflackert. Grund für diese Wiederaufnahme eines alten Problems ist nicht das erneute Auftreten von Bleivergiftungen, sondern die Beunruhigung weiter Kreise der Bevölkerung über die Umweltkontamination mit Blei, verursacht durch die Verwendung von Bleitetraäthyl als Antiknockmittel im Benzin. Diese Organobleiverbindungen wurden 1923 in Amerika eingeführt. In der Schweiz wurde ein Zusatz bis zu einem Bleigehalt von 0,63 g/l Benzin erst 1947 erlaubt. Anfangs 1972 wurde der Gehalt für Superbenzin auf 0,57 und für Normalbenzin auf 0,54 g/l begrenzt (4). Seit 1. Januar 1975 sind nur noch 0,4 g/l zugelassen (5). In der Schweiz gelangten 1947 ca. 100 t und 1969 etwa 1000 t Blei durch die Auspuffrohre der Automobile in die Umwelt (4). Seither hat diese Menge nicht mehr stark zugenommen (6). Ob diese Bleimengen für Mensch und Tier eine Gefahr darstellen, ist heute allerorts Gegenstand heftiger, leider oft wenig sachlich geführter Diskussionen. Die Ansichten streben darum so auseinander, weil unsere Kenntnisse über die Wirkungen einer lebenslangen Aufnahme kleinsten Bleimengen noch recht lückenhaft sind. Nicht einmal die Bestimmung von Blei in biologischem Material kann heute überall zuverlässig durchgeführt werden: Bei einem Ringversuch unter 22 europäischen, auf Bleiuntersuchungen spezialisierten Laboratorien erhielten 1972 nur 70% der Teilnehmer für eine wäßrige Eichlösung von 100 µg/l ein Resultat innerhalb  $\pm$  10% des Sollwertes. Die Werte von Bleibestimmungen in derselben Blutprobe einer nicht exponierten Person lagen bei diesen 70% zwischen 25 und 70 µg/100 ml, also in einem Bereich von völlig normal bis deutlich erhöht (7). Dennoch werden häufig Resultate verschiedener Autoren verglichen und aufgrund von Unterschieden von wenigen µg/100 ml Schlüsse gezogen.

### Quellen der Bleiaufnahme

#### Luft

Die Bleikonzentration in der Stadtluft beträgt durchschnittlich etwa 1 bis 5 µg/m<sup>3</sup> (8, 9, 10), diejenige in Innenräumen in der Stadt ca. 0,2—0,4 µg/m<sup>3</sup> (11).

Vom eingeatmeten Blei werden ungefähr 30—50% in der Lunge zurückgehalten (8). Bei einem Atemvolumen von 15 m<sup>3</sup>/Tag absorbiert demnach ein Erwachsener täglich etwa 5—10 µg aus der Luft. In ländlichen Gebieten ist dieser Anteil 10mal geringer. Das Blei in der Luft stammt nahezu ausschließlich aus Motorfahrzeugabgasen.

### Lebensmittel

Ein Erwachsener nimmt täglich etwa 200—400 µg Blei in der Nahrung auf (12). Davon werden nur ca. 5—10%, also 15—30 µg/Tag aus dem Darm ins Blut aufgenommen (13). Die Hauptmenge des Bleis stammt aus pflanzlichen Lebensmitteln (14, 15). Der größte Teil der 2—6 ppm Blei in der Pflanzentrockensubstanz (16, 17) (oder 0,2—0,6 ppm im Frischgewebe) kommt aus dem Boden, welcher auch in verkehrsfernen Gebieten beträchtliche Bleimengen von 2—200 ppm aufweist (8, 18). Einzig in unmittelbarer Nachbarschaft stark befahrener Autostraßen werden vor allem Pflanzenteile mit großer und rauher Oberfläche wie Salatblätter und Gräser aus der Luft kontaminiert, so daß dort 20—200 ppm Blei in der Trockensubstanz gefunden werden können (18, 19). Lebensmittel tierischer Herkunft enthalten weniger Blei als Pflanzen, nämlich nur 0,04 ppm im frischen Muskelfleisch (= 0,16 ppm bezogen auf Trockensubstanz), 0,02 ppm in der Milch und 0,1—0,4 ppm in Leber und Niere (19, 20). Eine Zunahme des Bleigehaltes im Rindviehfutter von normalerweise 5—10 ppm auf 100 ppm führt nur in Leber und Niere zu einer deutlichen Erhöhung auf 1—2 ppm (19).

### Trinkwasser

Vor Jahrzehnten, als Bleirohre noch verbreitet waren, dürfte der Bleigehalt von Trinkwasser, der heute meist geringer als 10 µg/l ist (13), häufig höher als 1 mg/l gewesen sein. Solche Werte können jetzt noch an Orten mit Bleirohren und saurem und weichem Wasser gefunden werden (21, 22).

### Geschirr und Konservenbüchsen

Vergiftungsfälle nach Genuss von sauren Getränken, welche in schlecht gebrannten Keramikgefäßen mit enorm hohen Bleilässigkeiten von 10 bis 500 mg/l aufbewahrt worden sind, kommen hin und wieder vor (8). Vor allem in Entwicklungsländern werden in vielen Kleinbetrieben mangels genügender Kenntnisse und geeigneter Oefen solche Geschirre in großen Mengen hergestellt. Die Bleiaufnahme durch Migration aus Geschirren guter Qualität in Lebensmittel dürfte geringer als 30 µg/Tag sein.

Kontakt mit Bleilot kann bei sauren Speisen in Konservenbüchsen zu erhöhtem Bleigehalt führen. Solche Kontaminationen lassen sich jedoch bei sorgfältiger Herstellung vermeiden (15, 23).

### Bleihaltige Farben

In England und vor allem in Amerika sind Bleivergiftungen bei Kindern, welche in Slums abblätternde Farbstücke aufnehmen, recht häufig. In gewissen Quartieren Chicagos konnten 1967 bei 50% der Kinder Blutbleispiegel von mehr

als 40 µg/100 ml gefunden werden. Dank der Sanierungsprogramme hatten 1971 nur noch 10% der Kinder solche Gehalte (24). In Kontinentaleuropa wurde bis jetzt nicht über solche Fälle berichtet (25).

### *Straßenstaub*

Straßenstaub und Schmutz auf Gesimsen von Gebäuden in Straßennähe enthalten mit 1000—2000 ppm etwa 10—50mal mehr Blei als Erde (8, 10). Wohl nur in seltensten Fällen dürften Kinder durch Abschlecken schmutziger Hände wesentliche Bleimengen aufnehmen (26).

### *Illegales Schnapsbrennen*

Aus angelsächsischen Ländern erscheinen immer wieder Berichte über Vergiftungen durch stark bleihaltige Spirituosen, die in selbstgebastelten Apparaturen aus Autokühlern und alten Röhren mit Bleilotverbindungen destilliert worden waren (8).

### *Toxizität geringer Bleimengen*

Zur Abklärung der Wirkung von Fremdstoffen stehen im Prinzip 3 Methoden zur Verfügung, nämlich die Untersuchung großer Gruppen der allgemeinen Bevölkerung, die Untersuchung von besonders exponierten Arbeitern und Experimente an Versuchstieren.

Die Untersuchung von großen Gruppen mit geringgradig unterschiedlicher Exposition, zum Beispiel der Vergleich von Stadt- und Landbevölkerung, kann nützlich sein, falls chronische Aufnahme kleiner Bleimengen sehr spezifische, also nur durch Bleiexposition hervorgerufene Abweichungen verursacht. Eine solche Veränderung konnte tatsächlich gefunden werden. Ein beim Aufbau des Hämoglobin und der Cytochrome beteiligtes Ferment, die δ-Amino-lävulinsäure-dehydratase, zeigt eine erniedrigte Aktivität bereits bei Blutspiegeln von 10—30 µg/100 ml, also bei Werten, die bei weiten Teilen der Bevölkerung gefunden werden (27). Entsprechend der geringeren Exposition sind die Werte bei der Landbevölkerung höher als bei Stadtbewohnern. Bis heute bestehen jedoch keine Anhaltspunkte dafür, daß diese Aktivitätsabnahme von irgendwelcher praktischen Bedeutung ist. Die Synthese von Hämoglobin ist auch dann nicht beeinträchtigt, wenn durch Aderlässe die Neubildung maximal angekurbelt wird (28). Somit ist es nicht gerechtfertigt, aufgrund dieser biochemischen Veränderung, die sich nur in einem *in vitro*-Test äußert, die vorliegende Bleiexposition als unzumutbar und schädlich zu bezeichnen. Wenn eine erhöhte Bleiexposition nur zu uncharakteristischen Befunden führte wie Kopfschmerzen, Müdigkeit, Ubelkeit, Verstopfung oder Gefäßveränderungen, also zu Symptomen, die durch eine Vielzahl von anderen Faktoren ebenfalls verursacht werden, ist die Chance zum Auffinden einer Korrelation zur Bleiexposition minimal, es sei denn, die Häufigkeit eines Symptoms nehme bei erhöhter Exposition um ein Vielfaches zu, so wie das Bronchialkarzinom bei starken Rauchern. Es ist bis heute noch nicht gelungen, eine solche Störung auf Blei-Exposition in der Umwelt zurückzuführen.

Im Falle von Blei können wir aus dem Erfahrungsschatz der Arbeitsmedizin, also der Untersuchung kleinerer Gruppen mit deutlich erhöhter Belastung, mehr

schöpfen als bei irgendeinem anderen Fremdstoff. Wir wissen darum recht präzis, daß erst ab einem Blutgehalt von 80 µg/100 ml, der einer langdauernden Absorption ins Blut von 0,5 mg/Tag entspricht, manifeste Krankheitserscheinungen auftreten (8). Tägliche Zufuhr von 20—40 mg führt bereits nach kurzer Zeit zu Störungen (8). Die Exposition der erwachsenen Bevölkerung liegt mit einer Absorption von 20—40 µg/Tag ins Blut somit 10—20mal tiefer als die beim Menschen Symptome erzeugende Menge. Die Wahrscheinlichkeit, daß einzelne Individuen durch ihre Tätigkeit im Stadtverkehr oder durch Verzehr stark kontaminierte Nahrung gefährliche Bleimengen erhalten, ist außerordentlich gering, handelt es sich doch in solchen Fällen maximal um eine Verdoppelung der normalen Aufnahme. Allerdings geben die Untersuchungen von Arbeitern der Bleiindustrie keine Auskunft über die Gefährdung von Kindern. Recht häufig wirken Fremdstoffe auf wachsende Individuen andersartig als auf adulte. Blei bewirkt bei Kleinkindern in allererster Linie Veränderungen des Zentralnervensystems mit psychischen Veränderungen und später Krampfzuständen (29). Beim Erwachsenen sind solche Erscheinungen selten. In den meisten Fällen ist die Exposition der Kinder nicht bekannt, so daß als Vergleichsbasis nur die Blutbleiwerte zur Verfügung stehen. Die Unzuverlässigkeit vieler dieser Werte ist wohl der Grund für die große Diskrepanz in den Meinungen, ab welchem Wert eine solche sogenannte Bleiencephalopathie auftreten kann. Man spricht von Werten zwischen 40 und 80 µg/100 ml Blut (1). Da Kinder wegen der mit der größeren Körperoberfläche verbundenen größeren Wärmeabstrahlung und wegen des Wachstums einen intensiveren Stoffwechsel und damit einen größeren Nahrungs- und Atemluftbedarf haben, beträgt bei einem Luftbleigehalt von 1—2 µg/m<sup>3</sup>, einem täglichen Atemvolumen von 5 m<sup>3</sup> und 100 µg Blei in der Nahrung (12) die tägliche Absorption eines 2jährigen Kindes bezogen auf kg Körpergewicht das Doppelte derjenigen des Erwachsenen. Auf der andern Seite enthalten bei Kindern die Knochen, die mehr als 90% des absorbierten Bleis aufnehmen, noch weniger Blei als diejenigen von Erwachsenen, so daß mit einer erhöhten Kapazität bei Kindern zu rechnen ist. Bis jetzt bestehen keine Anhaltspunkte dafür, daß unter gleichen Lebensbedingungen die Bleigehalte im Blut von Kindern höher als bei Erwachsenen sind (25). Auch fehlen Hinweise für eine Gefährdung der Gesundheit von Kindern mit Blutspiegeln unter 40 µg/100 ml. Es ist noch unklar, ob Symptome bei Werten von 40—80 µg/100 ml auftreten können.

Das Hauptproblem bei der Beurteilung toxikologischer Befunde bei Versuchstieren ist ihre Uebertragbarkeit auf den Menschen. In manchen Fällen können abweichende Befunde bei verschiedenen Säugetierspezies erklärt werden durch Unterschiede in Aufnahme, Verteilung im Körper, Ausscheidung und Abbau von Fremdstoffen. Da Blei beim Menschen über Jahrzehnte sich in den Knochen allmählich anreichert (1), die Exposition von Versuchstieren 2 Jahre jedoch kaum übersteigen kann, können solche Experimente über die zulässigen Dosen bei jahrzehntelanger Aufnahme nur sehr unsichere Auskünfte geben. Einen weiteren Hinweis auf die beschränkte Aussagekraft von Untersuchungen an Versuchstieren geben die Organgehalte, die bei gleicher Bleikonzentration im Futter während 2 Jahren je nach Tierart sehr verschieden sind (28):

Tierart	Bleigehalt im Trockenfutter ( $\mu\text{g/g}$ )	Blut-Pb ( $\mu\text{g}/100 \text{ ml}$ )	Nieren-Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	Leber-Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	Gehirn-Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	Knochen-Pb ( $\mu\text{g/g}$ )
Ratte	550	78	13,2	1,9	1,1	91,4
Hund	580	76	2,9	7,9	0,6	17,4

Nierentumoren entwickelten sich nur bei Ratten, wohl deshalb, weil diese Tiere Blei in der Niere in viel höherem Maße ablagern als Hunde oder auch Menschen, deren Nieren bei Blutspiegeln um  $20 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$  nur 0,5 ppm enthielten. Eine weitere Diskrepanz zwischen verschiedenen Spezies sind die Blutwerte, die bei derselben Luftkonzentration von  $21,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  gefunden wurden (30). Zu erwarten wären ähnlichere Werte bei Mensch und Affe im Vergleich zur kleinen Ratte mit ihrem intensiven Stoffwechsel. Es wurden jedoch bei Affen 18 und bei Ratten  $28 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$  gemessen. Beim Mensch ist bei dieser Exposition der Gehalt höher als  $40 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ .

Der in verschiedenen Langzeitexperimenten an Ratten, Hunden und Affen (28, 30) gefundene No-effect-level, der außer einer Erniedrigung der  $\delta$ -Aminolävulinsäure-dehydratase-Aktivität keine erkennbaren Störungen ergab, liegt bei einer täglichen peroralen Aufnahme von 5—10 mg Blei/kg Körpergewicht. Bei Nutztieren, deren Normalfutter in der Regel 5—10 ppm Blei in der Trockensubstanz (6) enthält, und die längere Zeit Futter mit 100 ppm schadlos ertragen können, scheint der No-effect-level im gleichen Bereich zu liegen (31, 32). Tiere sind somit 50—100mal weniger empfindlich gegenüber Blei als der Mensch, bei welchem der No-effect-level bei peroraler Aufnahme etwa 0,1 mg/kg Körpergewicht und Tag beträgt. Die Gründe für diesen wesentlichen Unterschied sind noch nicht bekannt. Wahrscheinlich ist eine abweichende Kinetik des Bleis hiefür verantwortlich, denn die Tiere zeigen beim No-effect-level ungefähr gleiche Blutspiegel von  $40$ — $80 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$  wie Menschen mit einem 50- bis 100fach geringeren Bleigehalt in der Nahrung.

### Zusammenfassung

Die gegenwärtige Exposition des Menschen liegt etwa 10—20fach unterhalb der für den Menschen schädlichen Grenze. Die Empfindlichkeit von Kleinkindern ist allerdings noch nicht genügend gut bekannt.

Tiere können 50—100fach höhere Bleimengen als der Mensch schadlos ertragen. Selbst stark kontaminiertes Gras und Heu aus der Nachbarschaft stark befahrener Straßen stellt darum für die Nutztiere keine Gefahr dar. Ergebnisse aus Tierversuchen können nur mit wesentlichen Vorbehalten auf den Menschen übertragen werden.

### Résumé

L'exposition actuelle de l'homme est environ 10—20fois inférieure à sa limite dangereuse. La sensibilité des enfants en bas âge n'est toutefois pas encore suffisamment connue.

Les animaux peuvent supporter sans danger une quantité de plomb 50—100 fois plus élevée que l'homme. Même l'herbe et le foin fortement contaminés par un trafic routier intense ne présentent aucun danger pour les animaux domestiques. Les résultats d'essais sur les animaux ne peuvent de ce fait être appliqués à l'homme qu'avec circonspection.

### Summary

The actual exposure of humans to lead is about 5—10% of that considered to be a dangerous level, although the permissible level for infants is still relatively unknown.

Animals can tolerate up to 50—100 times more lead than humans. Grass and hay which grows by heavily trafficked streets, and which is strongly contaminated, presents no danger for domestic animals. Results from research with animals can be applied to humans only with certain reservations.

### Literatur

1. *Hammond, P. B.*: Lead poisoning. An old problem with a new dimension. Essays in toxicology (Ed. F. R. Blood). Vol. I, S. 115—135. Academic Press, New York 1969.
2. *Browning, E.*: Toxicity of industrial metals, 2nd ed., chapter 20, lead. S. 172—199. Butterworth, London 1969.
3. *Aub, J. C., Fairhall, L. T., Minot, A. and Reznikoff, P.*: Lead poisoning. Medicine Monographs, Vol. 7. William and Wilkins, Baltimore 1926.
4. *Högger, D.*: Das Problem der Benzinverbleiung. Bull. Eidg. Ges.-amt, Beilage B, 71—87 (1971).
5. Verordnung des Bundesrates über verbotene Stoffe, Ergänzung vom 25. 11. 1974. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1974.
6. *Gartenmann, E.*: Persönliche Mitteilung.
7. *Berlin, A., Del Castilho, P. and Smeets, J.*: European intercomparison programmes. Envir. health aspects of lead, Int. Symp., Amsterdam 1972, S. 1033—1049. Commission Europ. Communities, Luxembourg 1973.
8. *Dinman, B. D.*, ed.: Airborne lead in perspective. National Academy of Science, Washington 1972.
9. Health Protection Directorate, ed.: Air lead concentrations in the European Community, April 1971 — March 1972. Commission Europ. Communities, Luxembourg 1972.
10. *Jutzi, W.*: Bleigehalt des Straßenstaubes und der Straßenluft in der Stadt Zürich im Frühjahr 1970. Bull. Eidg. Ges.-amt, Beilage B, 145—151 (1971).
11. *Jutzi, W. und Högger, D.*: Messungen des Bleigehaltes der Luft in Straßen und Innenräumen in der Stadt Zürich in den Jahren 1971—1973. Bull. Eidg. Ges.-amt, Beilage B, 214—223 (1974).
12. *Kolby, A. C., Mahaffey, K. R., Fiorino, J. A., Corneliusen, P. C. and Jelinek C. F.*: Food exposures to lead. Envir. Health Perspect. No. 7, 65—74 (1974).
13. WHO: Lead. Food Additives Series No. 4, 34—50. WHO, Genf 1972.
14. *Lehnert, G., Stadelmann, G., Schaller, K.-H. und Szadkowski, D.*: Usuelle Bleibelastung durch Nahrungsmittel und Getränke. Arch. Hyg. 153, 403—412 (1969).
15. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food: Survey of lead in food. Her Majesty's Stationery Office, London 1972.
16. *Adler, G., Oelschläger, W. und Menke, K. H.*: Gefahren der Blei-Immission durch Kraftfahrzeugabgase. Uebers. Tierernährung 2, 59—84 (1974).

17. Waldron, H. A. and Stöfen, D.: Subclinical lead poisoning. Academic Press, London 1974.
18. Motto, H. L., Daines, R. H., Chilko, D. M. and Motto, C. K.: Lead in soils and plants: Its relationship to traffic volume and proximity to highways. Envir. Sci. Tech. **4**, 231—238 (1970).
19. Bovay, E.: Les dépôts de plomb sur la végétation le long des auto-routes. Essai d'affouragement de vaches laitières avec du foin souillé par du plomb. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **61**, 303—321 (1970).
20. Sansoni, B., Kracke, W., Dietl, F. und Fischer, J.: Mikrospurenbestimmung von Blei in verschiedenartigen Umweltproben durch flammenlose Atomabsorption nach externer Naßveraschung mit  $H_2O_2Fe^{2+}$ . Envir. health aspects of lead, Int. Symp., Amsterdam 1972, S. 1107—1116. Commission Europ. Communities, Luxembourg 1973.
21. Goldberg, A.: Drinking water as a source of lead pollution. Envir. Health Perspect. No. 7, 103—105 (1974).
22. Heusghem C. et De Graeve J.: Importance de l'apport alimentaire en plomb dans l'est de la Belgique. Envir. health aspects of lead, Int. Symp., Amsterdam 1972, S. 85—92. Commission Europ. Communities, Luxembourg 1973.
23. Mitchell, D. G. and Aldous, K. M.: Lead content of foodstuffs. Envir. Health Perspect. No. 7, 59—64 (1974).
24. Sachs, H. K.: Effect of a screening programm on changing pattern of lead poisoning. Envir. Health Perspect. No. 7, 41—45 (1974).
25. Haas, T., Mache, K., Schaller, K., Wieck, A., Mache, W. und Valentin, H.: Untersuchungen über die ökologische Bleibelastung im Kindesalter. Envir. health aspects of lead, Int. Symp., Amsterdam 1972, S. 741—748. Commission Europ. Communities, Luxembourg 1973.
26. Barltrop, D., Strehlow, C. D., Thorton, I. and Webb, J. S.: Significance of high soil lead concentrations for childhood lead burdens. Envir. Health Perspect. No. 7, 75—82 (1974).
27. Hernberg, S., Nikkanen, J., Mellin, S. and Lilius, H.:  $\delta$ -Aminolevulinic acid dehydrase as a mesure of lead exposure. Arch. Envir. Health **21**, 140—145 (1970).
28. Azar, A., Trochimowicz, H. J. and Maxfield, M. E.: Review of lead studies in animals carried out at Haskell Laboratory; two-year feeding study and response to hemorrhage study. Envir. health aspects of lead, Int. Symp., Amsterdam 1972, S. 199—210. Commission Europ. Communities, Luxembourg 1973.
29. Chisolm, J. J.: Lead poisoning. Sci. American **224**, No. 2, 15—23 (1971).
30. Cole, J. F. and Lynam, D. R.: Ilzro's research to define lead's impact on man. Envir. health aspects of lead, Int. Symp., Amsterdam 1972, S. 169—188. Commission Europ. Communities, Luxembourg 1973.
31. Richter, R. H. H. und Schlatter, Ch.: Zur Frage der Wirkung von Blei aus Motorfahrzeugabgasen auf Nutztiere. Bull. Eidg. Ges.-amt, Beilage B, 154—168 (1971).
32. Horber, H. und Schlatter, Ch.: Bleikontamination und Nutztierleistung. Schriften Schweiz. Ver. Tierzucht, Nr. 46, S. 148—151. Benteli, Bern 1974.

Ch. Schlatter

Prof. Dr. med., Dr. phil. II

Veterinär-Physiologisches Institut

der Universität Zürich

Winterthurerstraße 260

CH-8057 Zürich

P. Hegersweiler, Kantonales Laboratorium Basel-Stadt

## Untersuchungen über die Blei- und Cadmiumabgabe in Geschirren

### Einleitung

Die Arbeitsgruppe Bleitoleranzen für Geschirre (EGA Bern [Vorsitz], Prof. Dr. Ch. Schlatter [Zürich], Kant. Laboratorien von Basel, Bern, Lausanne, der Urkantone und Zürich) erhielt den Auftrag, den Artikel 453 der Lebensmittelverordnung zu revidieren. Es heißt dort u. a., daß mit Email, Lack oder Glasur versehene Gefäße und Geschirre an den Teilen, welche mit Lebensmitteln oder dem Mund des Benützenden in Berührung kommen können, bei 24stündiger Behandlung mit vierprozentiger Essigsäure bei Zimmertemperatur nicht mehr als 3 mg Blei, Cadmium oder Zink, einzeln oder zusammen, pro 100 cm<sup>2</sup> Oberfläche an die Säure abgeben dürfen. Es müssen einerseits für die einzelnen Schwermetalle neue Grenzwerte festgesetzt und anderseits die Frage geprüft werden, ob die Untersuchungsmethode mit Essigsäure den heutigen Anforderungen und Erkenntnissen noch entspricht. Um die bei diesem komplexen Gebiet auftauchenden Probleme besser abklären zu können, hat die Arbeitsgruppe beschlossen, verschiedene Untersuchungen durchzuführen. Im folgenden werden die einzelnen Arbeiten kurz zusammengefaßt.

### Abklärung der Einheitlichkeit

Wichtig erschien uns zuerst die Abklärung der Einheitlichkeit eines Geschirrs innerhalb der gleichen Charge. Ein Problem, dem große Bedeutung zukommt, sowohl für die Durchführung von Versuchen mit verschiedenen Testlösungen als auch für die Bestimmung der Probenerhebungsanzahl.

Im ersten Versuch wurden deshalb von gleichen Geschirrsorten 10—20 Proben erhoben und je 24 Stunden mit 4% Essigsäure getestet. Es wurden im ganzen 20 verschiedene Qualitäten geprüft. Das Resultat ergab, daß sich jedes Geschirr etwas anders verhält. In der Tabelle 1 sind 3 Fälle aufgeführt.

Das erste Beispiel (BE) zeigt ein Geschirr mit ziemlich gleichmäßiger Charge, d. h. die einzelnen Proben variieren, was die kleinste und größte Abweichung vom Mittelwert anbelangt, zwischen 0,9—12%. Es gab auch eine Qualität mit einer Differenz von nur 0,6—4,8%. Im allgemeinen handelte es sich dabei um Muster, deren einheitliche Charge gesichert war, da wir sie direkt vom Hersteller erhielten, welcher sie für uns speziell ausgesucht oder hergestellt hatte.

Im zweiten Fall (Nr. 5) sehen wir, daß die Werte auch sehr stark variieren können, nämlich hier von 15,9—445%. Diese Proben stammen zwar aus einem Geschirr, welches in einem Warenhaus erhoben worden und dessen Einheitlichkeit also nicht unbedingt gewährleistet ist. Aber auch aus kontrollierten gleichen Char-

Tabelle 1. Bleilässigkeit innerhalb gleicher Chargen

Probe	mg Pb/dm <sup>2</sup>					Mittelwert	Abweichung in %
BE	71,4	66,2	68,7	73,8	69,0		
	71,0	68,1	66,4	76,2	69,0	68,92	0,9—12
	63,4	70,4	69,1	66,7	67,1		
	71,1	66,2	62,8	69,9	72,0		
Nr. 5	0,80	3,43	0,62	0,35	0,38		
	0,06	0,16	0,13	0,17	0,21	0,63	15,9—445
Nr. 13	0	0	1,72	0	1,26		
	0,43	0,68	0,57			0,58	1,7—197

gen direkt vom Lieferanten wurden starke Abweichungen bis über 100% erhalten. Hier können wir übrigens gut erkennen, wie problematisch es ist, wenn nur eine Probe geprüft wird. Wenn man per Zufall nur den zweiten Teller mit 3,43 mg/dm<sup>2</sup> erhoben hätte, so müßte die Sendung beanstandet werden, hätte man jedoch einen anderen Teller ausgesucht, so wäre die Ware in Ordnung gewesen.

Das dritte Beispiel (Nr. 13) zeigt, daß das ganze Problem Glasur sehr komplex sein muß, wenn man neben Proben, in denen Blei vorhanden ist, auch solche Geschirrstücke findet, die nichts abgeben obwohl es sich einwandfrei um eine gleiche Charge handelt. Diese großen Unterschiede können u. a. auf folgende Ursachen zurückgeführt werden:

1. Unregelmäßiger Auftrag des Dekors bzw. verschiedene Dicke der Glasur.
2. Unterschiedliche Einbrenndauer bzw. Höhe der Einbrenntemperatur.
3. Uebertragung von Blei aus bleihaltigem Geschirr oder Ofen auf bleifreie Ware während des Einbrennens.
4. Katalytische Wirkung bestimmter Farbpigmente. So konnten wir die in der Literatur oft erwähnte katalytische Wirkung von Kupferoxid auf die Bleiabgabe an einem Beispiel sehr schön erkennen. Wir untersuchten zwei hellgelbbraune Teller mit gleicher Glasur, deren Ränder mit Kupferoxid grün gefärbt waren. Wir extrahierte dieses Geschirr, indem wir einmal nur gerade den Boden, d. h. nur die gelbbraune Oberfläche, das andere Mal den ganzen Teller mit 4% Essigsäure bedeckten. Wir erhielten dabei folgende Werte:

	F (dm <sup>2</sup> )	μg Pb	mg Pb/dm <sup>2</sup>
Volle Oberfläche	3,46	3102	0,896
Fläche ohne Rand	2,10	153	0,073
	1,36	2949	2,168
			~ 30 x

Bei der vollen Oberfläche wurden also 3102 μg extrahiert, was einem Wert von 0,896 mg Pb/dm<sup>2</sup> entspricht. Bei der inneren Oberfläche wurden nur 153 μg

oder  $0,073 \text{ mg/dm}^2$  abgegeben. Berechnet auf den grünen Rand erhalten wir dann eine Abgabe von  $2949 \mu\text{g}$ . Vergleicht man den Wert von ca.  $2,2 \text{ mg Pb/dm}^2$  mit demjenigen von  $0,073$  so erkennt man, daß die Bleiabgabe durch das Kupferoxid in diesem speziellen Fall um das dreißigfache zunahm. Die Erfahrungstatsache, daß vor allem grüne Geschirre vermehrt Blei abgeben, ist auf diese Ursache zurückzuführen.

#### *Einfluß verschiedener Einwirkungszeiten*

Bei der folgenden Untersuchung haben wir den Einfluß verschiedener Einwirkungszeiten mit 4% Essigsäure geprüft. Auch hier mußten wir die Feststellung machen, daß sich fast jede Qualität etwas anders verhält. Es wurden im ganzen 31 verschiedene Geschirrsorten analysiert, von denen in der Tabelle 2 u. a. die beiden Extremfälle vorgestellt werden.

*Tabelle 2. Bleilässigkeit in Funktion der Zeit*

Extraktionszeit	Nr. 7		Nr. 11		Nr. 15	
	mg Pb/dm <sup>2</sup>	%	mg Pb/dm <sup>2</sup>	%	mg Pb/dm <sup>2</sup>	%
1 Std.	1,354	~ 64,2	0,687	~ 16,7	0,130	~ 8,1
2	1,692	80,2	1,128	27,4	0,224	14,0
5	2,042	96,8	1,981	48,2	0,460	28,7
10	2,099	99,5	2,863	69,6	0,822	51,3
24	2,110	100	4,114	100	1,604	100
2 Tage	0,022	1	1,764	42,9	1,599	99,7
3	0,028	1,3	1,482	36,0	1,621	101,1
4	0	0	1,287	31,3	1,607	100,2
5	0	0	1,222	29,7	1,758	109,6
6	0	0	1,121	27,3	1,672	104,3
7	0,011	0,5	1,273	30,0	1,845	115

Die Proben wurden während 1, 2, 5, 10 und 24 Stunden und anschließend noch  $6 \times 24$  Stunden, also bis zu 7 Tagen, extrahiert. Bis zum Wert von 1 Tag wurden die einzelnen Teilabgaben addiert, so daß der 24-Stundenwert die gesamte bis zu diesem Zeitpunkt extrahierte Menge darstellt und dann als 100% angenommen wurde. Bei den weiteren Extraktionen bedeuten die Zahlenwerte nur die zusätzlichen neuen einzelnen Teilabgaben, wobei sich der Prozentsatz auf den ersten 24-Stundenwert bezieht.

Bei der Probe Nr. 7 handelt es sich um eine Glasur, bei welcher das Blei schon nach kurzer Zeit (ca. 5 Std.) fast ganz herausgelöst wird und bei der man nach dem ersten 24-Stundenextrakt praktisch kein Metall mehr herausbekommt.

Beim Beispiel Nr. 15 wird hingegen nach der 7. Extraktion immer noch gleichviel Blei abgegeben wie nach dem ersten Tag.

Dazwischen haben wir alle Uebergänge wie es in unserer Tabelle durch die Nr. 11 dargestellt wird. Allen gemeinsam scheint aber eventuell folgende Ge-

setzmäßigkeit zugrunde zu liegen, daß nämlich nach ca. 3 Tagen die Bleiabgabe ziemlich konstant bleibt. Man könnte also u. U. auch so prüfen, daß die Proben zuerst 2—3 Tage in 4% Essigsäure eingelegt und erst dann die herauslösbar Bleimenge pro  $\text{dm}^2$  bestimmt würde. Eine solche Änderung der Methodik würde jedoch weitere Untersuchungen und unter Umständen neue Limiten erfordern.

### *Verlauf der Total- und Teilabgabe*

In Abbildung 1 wird der Verlauf der Total- und Teilabgabe bei einer gleichen Geschirrsorte mit dicker und dünner Glasur dargestellt. Man erkennt deutlich, wie die Qualität mit dicker Glasur mehr Blei abgibt als diejenige mit dünner Schichtdicke. So wurden z. B. nach 4 Tagen bei der Totalabgabe ca. 129 gegenüber 90 mg Pb/ $\text{dm}^2$  herausgelöst, also ca. 43% mehr.

*Schale mit dünner und dicker Glasur*

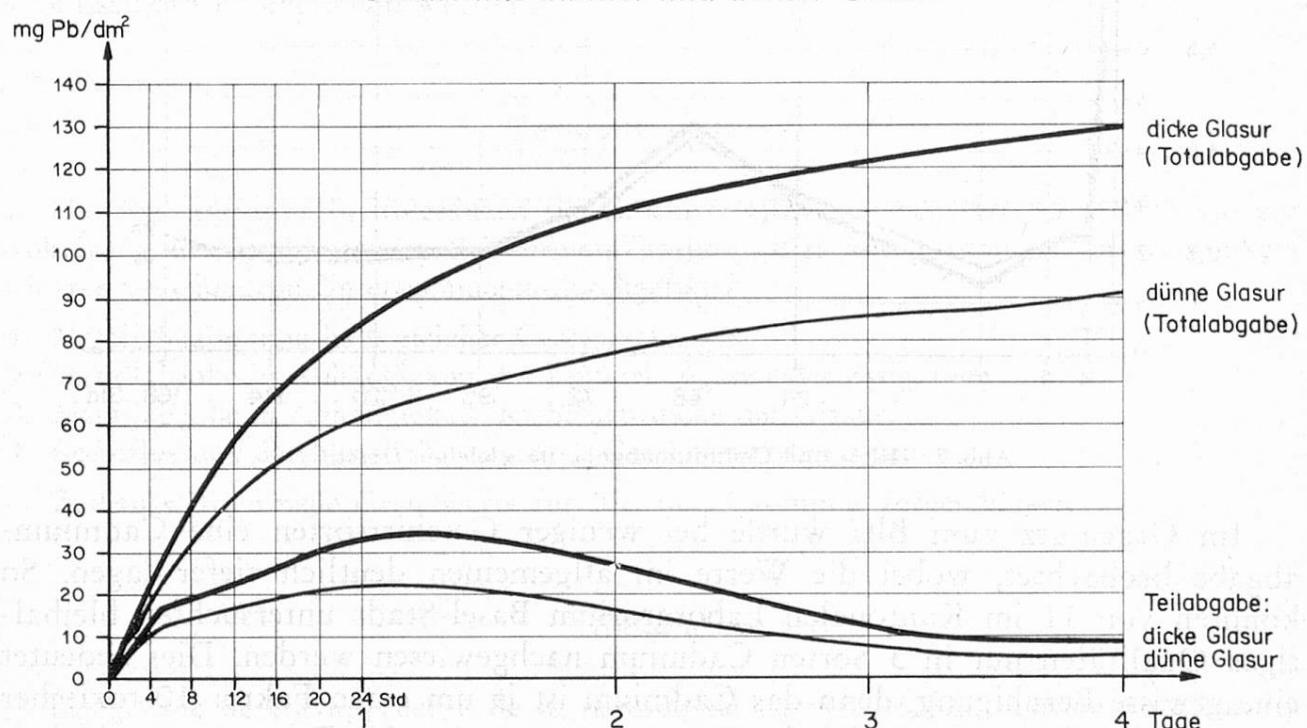


Abb. 1. Schale mit dünner und dicker Glasur.

### *Cadmiumabgabe*

Was die Cadmiumabgabe anbelangt, so konnten nicht so viele Versuche wie beim Blei durchgeführt werden, da weniger Material, nämlich nur 6 Geschirrsorten, zur Verfügung stand. Trotzdem können wir in großen Zügen die gleichen «Gesetzmäßigkeiten» wie beim Blei erkennen, d. h.

1. z. T. starke Abweichungen innerhalb der gleichen Charge.
2. Unterschiedlich schnelles Herauslösen des Metalls je nach Qualität.
3. Im allgemeinen nach 3 Tagen ebenfalls konstante Cadmiumabgabe.

In der Tabelle 3 werden sowohl die Blei- als auch die Cd-Abgabe des gleichen Geschirrstückes verglichen, und zwar dieses Mal in  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ , da nur wenig heraus-

Tabelle 3. Blei- und Cadmiumabgabe in  $\mu\text{g}/\text{dm}^2$  im gleichen Geschirr

	1	2	5	10	24		48	72	96	120	144	168	Std.
Pb	7,4	2,3	2,3	1,7	3,1	(= 16,8)	4,2	2,6	2,0	1,8	1,7	2,2	
Cd	1,5	0,56	0,63	0,35	0,7	(= 3,74)	1,1	0,7	0,49	0,49	0,49	0,49	

gelöst wurde. Der ähnliche Verlauf in der grafischen Aufstellung der Teilabgabe kommt deutlich zum Ausdruck (Abb. 2). Die herausgelöste Cadmiummenge beträgt jedes Mal ziemlich genau  $\frac{1}{4}$  der entsprechenden Bleimenge.

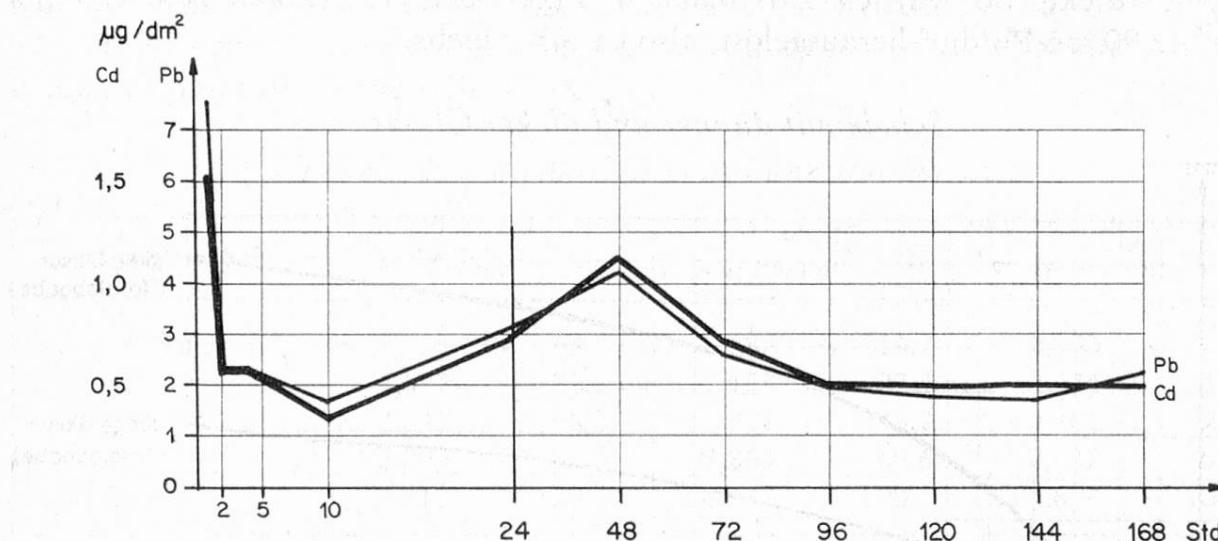


Abb. 2. Blei- und Cadmiumabgabe im gleichen Geschirr.

Im Gegensatz zum Blei wurde bei weniger Geschirrsorten eine Cadmiumabgabe beobachtet, wobei die Werte im allgemeinen deutlich tiefer lagen. So konnten von 11 im Kantonalen Laboratorium Basel-Stadt untersuchten bleihaltigen Qualitäten nur in 3 Sorten Cadmium nachgewiesen werden. Dies bedeutet eine gewisse Beruhigung, denn das Cadmium ist ja um einen Faktor 10 toxischer als Blei, so daß ein entsprechender Grenzwert auch um eine Zehnerpotenz kleiner sein müßte.

#### Schlußfolgerungen

Aufgrund der heutigen toxikologischen Erkenntnisse, auf die in dieser kurzen Zusammenfassung leider nicht eingegangen werden kann, schlägt die Arbeitsgruppe folgende neue Limiten vor:

	Blei mg/dm <sup>2</sup>	Cadmium mg/dm <sup>2</sup>
a) Innenseite der Gefäße und Oberseite von Tellern	0,5	0,05
b) Rand aller Trinkgefäß, der mit den Lippen in Beührung kommt, in einer Breite von mind. 2 cm	1,0	0,10
c) Aeußere Gesamtoberfläche	20,0	2,0

Da Zink nicht zu den eigentlichen toxischen Metallen zu zählen ist, wird dafür kein Toleranzwert aufgestellt. Sollte es aber trotzdem nötig sein, so wird diese Limite höher liegen als bis jetzt, da dieses Metall ca. 50mal weniger giftig ist als Blei.

Unsere Untersuchungen sind damit noch nicht abgeschlossen, sondern werden weitergeführt. So haben wir u. a. festgestellt, daß die Bleiabgabe durch das Reinigen in einer Abwaschmaschine je nach Geschirrqualität stark beeinflußt werden kann. Bei bestimmten Sorten wird nach der Behandlung in der Maschine gegenüber einer normalen Spülung mit destilliertem Wasser eine deutlich bis stark erhöhte Metallabgabe beobachtet, während in anderen Fällen kein Unterschied auftritt. Also auch hier große Variationen zwischen verschiedenen Geschirren.

In weiteren Versuchen möchten wir auch einige praxisnahe Untersuchungen durchführen. So wird die Bleiabgabe verschiedener Lebensmittel (Milch, Fruchtsäfte, Wein, Salatsaucen, Konfitüre, Kartoffelstock, Fondue usw.) gegenüber 4 % Essigsäure verglichen werden.

### Zusammenfassung

Die Arbeitsgruppe Bleitoleranzen für Geschirre (Revision von Art. 453 LMV) hat zur Abklärung des Problems der Schwermetallabgabe (Blei und Cadmium) in Keramikgeschirren verschiedene Untersuchungen durchgeführt:

1. Metallabgabe innerhalb gleicher Geschirrchargen.
2. Metallabgabe in Abhängigkeit der Einwirkungszeit der Essigsäure.
3. Metallabgabe in Abhängigkeit der Schichtdicke der Glasur.
4. Beeinflussung der Metallabgabe durch Geschirrwaschmaschinen.

Zudem werden neue Grenzwerte für Blei und Cadmium vorgeschlagen.

### Résumé

Un groupe de travail chargé de la révision de l'article 453 de l'Ordonnance sur les denrées alimentaires a effectué les essais suivants en vue d'établir de nouvelles normes pour les quantités de plomb et de cadmium qui peuvent être cédées par la vaisselle à l'acide acétique:

1. Variations du métal cédé dans un même lot.
2. Variations du métal cédé en fonction de la durée d'action de l'acide acétique.
3. Variations du métal cédé en fonction de l'épaisseur de la glaçure.
4. Influence du lavage automatique de la vaisselle.

De nouvelles normes sont proposées pour les quantités de plomb et de cadmium qui peuvent être cédées à l'acide acétique à 4%.

Dr. P. Hegersweiler  
Kant. Laboratorium Basel-Stadt  
Kannenfeldstraße 2  
CH-4056 Basel

Helena Windemann und U. Müller, Kantonales Laboratorium für Lebensmittel- und Trinkwasserkontrolle, Bern

## Die Bestimmung von Cadmium in Tabak mittels Atomabsorptions-spekrophotometrie

### Einleitung und Problemstellung

Wir sind gegenwärtig im Rahmen eines Ringversuches, an welchem verschiedene amtliche und industrielle Laboratorien beteiligt sind, daran, die Bestimmung von Pb in biologischen Materialien mittels Atomabsorptionsspektrophotometrie (AAS) kritisch zu beleuchten. Dabei beschäftigen uns vor allem große Schwierigkeiten sowohl bei der Aufarbeitung als auch bei der eigentlichen Vermessung der Proben. Die vorliegende Arbeit soll nun zum Ziele haben, aufgrund der bei den obenerwähnten Untersuchungen gemachten Erfahrungen unsere Methodik der Cd-Bestimmung zu überprüfen. Insbesondere wollten wir in diesem Zusammenhang die Fehlermöglichkeiten beim Aufschluß des Probematerials studieren und auf eigene Parameter der eigentlichen Bestimmung mittels AAS eingehen.

Als Testsubstanz diente uns Tabak, welcher mit einfachen Mitteln gut homogenisierbar ist. Im übrigen sind gerade bezüglich des Cd-Gehaltes von Tabak in letzter Zeit verschiedene Einzelresultate veröffentlicht worden, wobei sich die Literaturangaben (1, 2, 3, 4) im allgemeinen auf Werte von  $1,4 \pm 0,2 \mu\text{g}$  Cd pro Cigarette abstützen.

### Analytisches

#### Apparatives

- AAS-Gerät: Beckman Einstrahl-Gerät Mod. 1301
- Brenngasmisch: Wasserstoff-Luft
- Brenner: Turbulenzbrenner
- Beckman Digital-Concentration-Converter
- Beckman 3115 Printer
- Schreiber: W + W 3002
- Tieftemperatur-Plasma-Veraschungsgerät Mod. 248 ANA International Plasma Corporation.

#### Reagenzien

$\text{HNO}_3$  65%, mit Dithizon geprüft, Merck

$\text{H}_2\text{O}_2$  30% z. A., Merck

$\text{HClO}_4$  60% z. A., Merck

$\text{H}_2\text{SO}_4$  z. A., Merck

$\text{NaOH}$  z. A., Merck

Pufferlösung pH 5,0, Titrisol, Merck

Dithizon z. A., Merck

Methylisobutylketon (MIBK), zur Extraktionsanalyse, Merck

Essigsäure 100% z. A., Merck

Pyrrolidindithiocarbonsäure-(1)-Ammoniumsalz z. A., Merck

Cd-Stammlösung: 1000 ppm, Fisher Scientific Company.

### Veraschung

Die Veraschung der Tabakproben wurde nach fünf verschiedenen Methoden vorgenommen.

#### 1. Trockene Veraschung in der Platinschale

2—5 g Probe werden bei 450—500°C verascht. Die resultierende Asche wird zuerst 1—2mal mit dest. Wasser, anschließend mit konz.  $\text{HNO}_3$  behandelt. Es sei hier erwähnt, daß zur Ueberprüfung evtl. Veraschungsverluste neben reinen Tabakproben auch Cd-freie Tomatenpulverproben mit bekannten Cd-Zusätzen sowie Cd-Eichlösungen verascht wurden.

#### 2. Trockene Veraschung im Tieftemperatur-Plasma-Veraschungsgerät

Die Plasma-Oxidation von organischem Material im Tieftemperatur-Veraschungsgerät ist eine schnelle, saubere und präzise neue Veraschungsmethode. Dabei wird die Probe in eine evakuierte Reaktionskammer gebracht und einem oxidierenden Plasma-Strom unterworfen. Plasma ist ein ionisiertes Gas, welches freie Radikale sowie andere reaktive Komponenten enthält und organisches Material bei tiefer Temperatur oxidieren kann. Die Plasma-Veraschung ist praktisch temperaturunabhängig. Die einzige Wärme, die bei der Veraschung auftritt, ist die eigene exotherme Oxidations-Reaktionswärme der Probe. So erreicht die durchschnittliche Temperatur in der Veraschungskammer 100—125°C.

Im vorliegenden Fall wurden jeweils 1—2 g Probe einem Freon-Sauerstoff-Strom (Fluor- und Sauerstoffatome im Plasma) der Veraschung unterworfen.

#### 3. Nasse Veraschung mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

Zu 5,0 g trockener Probe werden 20 ml konz.  $\text{HNO}_3$  gegeben und die Mischung über Nacht stehen gelassen. Anschließend wird erwärmt und portionenweise je 2—5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  abwechselnd mit konz.  $\text{HNO}_3$  zugefügt, bis der Aufschluß klar wird. Nötigenfalls wird eingedampft und der Aufschluß in einen 50-ml-Meßkolben eingefüllt. Gleicherart wird ein Reagenzienblindwert erarbeitet.

#### 4. Nasse Veraschung mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$

5 g Probe, 20 ml Wasser sowie 4 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden erhitzt. Nach dem Verdampfen des Wassers werden abwechselungsweise portionenweise je 2—5 ml  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugefügt. Nach jeder Chemikalienzugabe wird bis zum

Auftreten weißer Nebel erhitzt. Ist die Lösung farblos, wird sie eingeengt, mit Wasser aufgenommen und in den Meßkolben übergeführt. Auch hier ist ein Reagenzienblindwert zu erarbeiten.

### 5. Nasse Veraschung mit $\text{HClO}_4$

0,5 g Probe werden mit 20 ml 60%iger  $\text{HClO}_4$  auf dem Infrarotbrenner gekocht, bis die Lösung klar geworden ist. Nach dem Abkühlen wird mit dest. Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

Gleichzeitig wird ein Reagenzienblindwert erstellt.

#### *Herstellung der Meßlösung*

Aufgrund unserer ersten Versuche mußten wir annehmen, daß die Bestimmung von Cadmium in Aufschlußlösungen je nach Zusammensetzung der Asche mit erheblichen Störmöglichkeiten verbunden sein kann (unspezifische Absorption). Diese Störeffekte können bei der direkten Vermessung der Aschelösung durch geeignete apparative Vorkehrungen (Deuterium-Kompensation) oder durch Extraktion des komplexierten Cd (Komplexbildner Dithizon, Na-Diaethyldithiocarbamat, Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat usw.) mit Methylisobutylketon weitgehend eliminiert werden. Da uns die Methode der  $\text{D}_2$ -Kompensation apparativ nicht zur Verfügung stand, griffen wir auf die Extraktionsmethode zurück, um so mehr als bei diesem Vorgehen gleichzeitig eine Cd-Anreicherung und somit eine Verbesserung der Erfassungsgrenze erreicht werden kann.

#### 1. Herstellen der Aschelösung zur direkten Vermessung

Die trockene Asche wird in einigen ml einer 25%igen  $\text{HNO}_3$ -Lösung aufgelöst und mit entionisiertem Wasser auf das 10fache Volumen verdünnt. Gemessen wird gegen eine Blindlösung von 2,5%iger  $\text{HNO}_3$ .

Die nasse Asche wurde auf 50—100 ml aufgefüllt, nötigenfalls zentrifugiert und ohne weitere Zusätze direkt vermessen.

#### 2. Herstellen der Meßlösung unter Anwendung der Extraktionsmethode

Die Extraktion von komplexiertem Cd aus der Aschelösung ist je nach Komplexbildner und Matrix der Probe sehr stark pH-abhängig. Vergleichsmessungen mit den Komplexbildnern Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat und Dithizon haben ergeben, daß der Einfluß der Probe-Matrix bei Verwendung von Dithizon weniger pH-abhängig und bei Vermessung in einem pH-Bereich von 4—6 relativ stabil ist. Dies wird gut ersichtlich, wenn eine Tabakprobe nach der Veraschung sowohl mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat als auch mit Dithizon komplexiert und der resultierende Cd-Komplex mit Methylisobutylketon bei verschiedenen pH-Werten extrahiert und mittels AAS gemessen wird (Abbildungen 1 und 2).

Uebrigens konnten wir auch bei der Cd-Bestimmung in Salatproben mit den Komplexbildnern Dithizon und Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat die gleichen Beobachtungen wie bei Tabakproben machen: So zeigten bei der Kom-

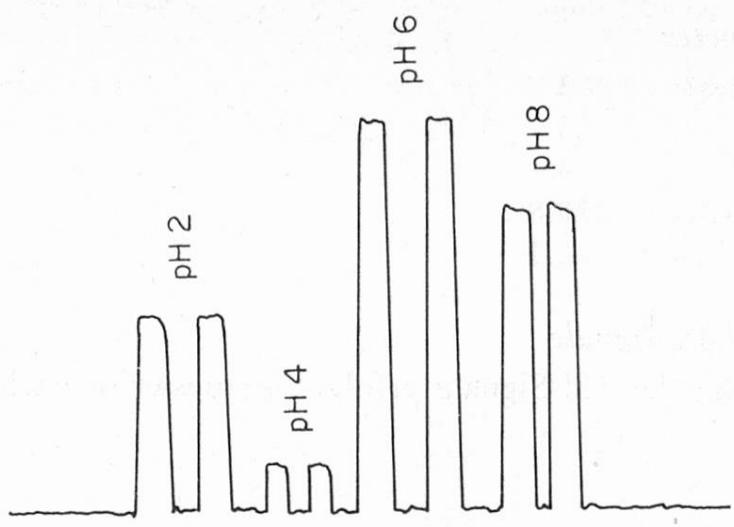


Abb. 1. Cd-Bestimmung von Tabak: Extraktion mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat/MIBK in Funktion des pH-Wertes.

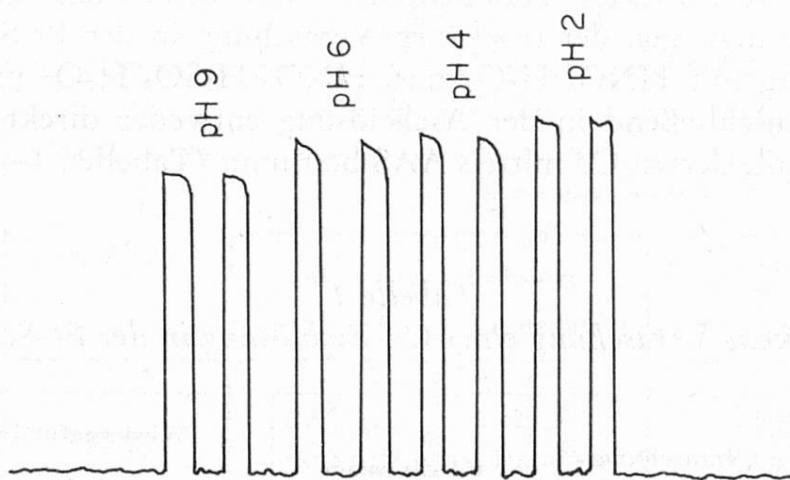


Abb. 2. Cd-Bestimmung von Tabak: Extraktion mit Dithizon/MIBK in Funktion des pH-Wertes.

plexierung mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat reine Salatproben bei pH 6 höhere Cd-Werte an als gleiche Salatproben mit Cd-Zusätzen bei pH 4. Damit ergibt sich folgende Versuchsvorschrift: Die Aufschlußlösung wird unter Zugabe von einigen ml 10%öiger NaOH auf einen pH-Wert von ca. 5 gebracht; dann werden 5 ml einer Pufferlösung pH 5 zugesetzt und der resultierende pH-Wert mit NaOH auf 5 eingestellt. Anschließend werden 5—10 ml einer Dithizonlösung (0,03%ig in Methylisobutylketon) zugefügt und 2 Minuten lang geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und gegen Methylisobutylketon, welches mit entionisiertem Wasser gesättigt worden ist, gemessen.

### AAS-Geräteparameter

Brennerhöhe (inches):	3
Luft (p.s.i.):	25
H <sub>2</sub> (p.s.i.):	4
Wellenlänge (nm):	228,8
Spaltbreite (mm):	0,1

### Auswertung der AAS-Signale

Die Auswertung der Cd-Signale erfolgt vorzugsweise nach der Methode der Standardzusätze.

### Resultate

#### Trockene und nasse Veraschung von Cd-Eichlösungen sowie von Cd-freiem Tomatenpulver mit bekanntem Cd-Zusatz

Als Vorversuch zu den Tabakanalysen wurden Cd-Lösungen bekannten Cd-Gehaltes sowie ein Cd-freies Tomatenpulver mit bekanntem Cd-Zusatz unter verschiedenen Bedingungen der trockenen Veraschung in der Pt-Schale sowie der nassen Veraschung mit HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unterworfen und der Cd-Gehalt anschließend in der Aschelösung entweder direkt oder nach Extraktion des komplexierten Cd mittels AAS bestimmt (Tabellen 1—5).

*Tabelle 1  
Trockene Veraschung einer Cd-Eichlösung in der Pt-Schale*

Veraschungs-temperatur	Veraschungs-dauer	Cd-Einwaage	Wiedergefundene Cd-Menge	
			nach Extraktion aus Aschelösung	Ausbeute
500°C	7 Stunden	40 µg	38 µg	95%

*Tabelle 2  
Nasse Veraschung einer Cd-Eichlösung mit HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

Veraschungsdauer	Cd-Einwaage	Wiedergefundene Cd-Menge	
		nach Extraktion aus Aschelösung	Ausbeute
10—12 Stunden	40 µg	40 µg	100%

*Tabelle 3*  
*Trockene Veraschung eines Cd-freien Tomatenpulvers mit bekanntem Cd-Zusatz  
 in der Pt-Schale*

Veraschungs-temperatur	Veraschungs-dauer	Cd-Zusatz	Wiedergefundene Cd-Menge			
			direkt in Aschelösung		nach Extraktion aus Aschelösung	
			Ausbeute		Ausbeute	
450°C	8 Stunden	50 µg	35,5 µg	71,0%	32,4 µg	64,8%
			40,0 µg	80,0%	33,4 µg	66,8%
550°C	7 Stunden	50 µg	32,8 µg	65,6%	32,8 µg	65,6%
			34,3 µg	68,6%	32,5 µg	65,0%
650°C	6 Stunden	50 µg	20,2 µg	40,4%	17,2 µg	34,4%
			18,3 µg	36,6%	16,2 µg	32,4%

*Tabelle 4*  
*Nasse Veraschung eines Cd-freien Tomatenpulvers mit bekanntem Cd-Zusatz  
 mit HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

Veraschungs-dauer	Cd-Zusatz	Wiedergefundene Cd-Menge			
		direkt in Aschelösung		nach Extraktion aus Aschelösung	
		Ausbeute		Ausbeute	
10—12 Std.	40 µg	39,7 µg 40,8 µg	99,3% 102,0%	38,2 µg 38,9 µg	95,5% 97,2%

*Tabelle 5*  
*Nasse Veraschung eines Cd-freien Tomatenpulvers mit bekanntem Cd-Zusatz  
 mit HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*

Veraschungs-dauer	Cd-Zusatz	Wiedergefundene Cd-Menge			
		direkt in Aschelösung		nach Extraktion aus Aschelösung	
		Ausbeute		Ausbeute	
10—12 Std.	40 µg	40,8 µg	102,0%	39,3 µg	98,2%
		41,2 µg	103,0%	40,4 µg	101,0%
		41,9 µg	104,7%	40,1 µg	100,2%

*Bestimmung von Cd in Cigaretten- und Pfeifentabak nach trockener Veraschung bei 500°C: direkte Vermessung der Aschelösung und Vermessung des Cd in organischer Extraktionsphase*

In dieser Versuchsreihe wurde der Cd-Gehalt von Tabak nach identischer trockener Veraschung sowohl durch direkte Vermessung der Aschelösung als auch durch Vermessung des Methylisobutylketon-Extraktes des mit Dithizon komplexierten Cd mit AAS bestimmt. Dadurch sollte es möglich werden, den Einfluß von Störfaktoren (unspezifische Absorption), wie sie theoretisch bei der direkten Vermessung der Aschelösung auftreten könnten, nachzuweisen (vgl. Tabelle 6).

*Tabelle 6  
Cd-Gehalt von Tabak bei direkter Vermessung der Aschelösung und Vermessung des Cd in organischer Extraktionsphase (trockene Veraschung)*

Tabakprobe	Cd-Gehalt in mg/kg	
	direkt aus Aschelösung	aus org. Extraktionsphase
Boston, American Blend	1,56	1,00
Camel, Filters	1,54	0,88
Chesterfield, Filter	1,36	0,89
Française Papier Mais	3,09	1,86
Gauloises gelb, Filter	3,25	2,31
Kent, Micronite Filter	1,80	1,05
Krone, King Size Filter	1,98	1,25
Look, Super King Size Filter	1,78	1,00
Marlboro, Filter	1,91	1,43
Milla, Filter	1,90	1,05
Muratti Ambassador, Filter	1,69	1,00
Parisienne Super	2,45	1,83
Peer 100, Filter	1,59	1,10
Priméros, Filter	2,09	1,34
Royale Versailles, Filter	1,36	0,90
Valmont, Filter	1,83	1,26
Virginie	2,73	1,56

*Bestimmung von Cd in Cigarettentabak unter Anwendung der Extraktionsmethode: Einfluß der Veraschungsart*

In dieser Versuchsreihe sollte der Einfluß der Veraschungsart auf die Bestimmung von Cd in Tabak geprüft werden. Dabei gelangten die trockene Veraschung in der Pt-Schale bei 500°C (ca. 7 Stunden) und im Tieftemperatur-Plasma-Veraschungsgerät sowie die nasse Veraschung mit HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und HClO<sub>4</sub> zur Anwendung. Das in der Asche vorliegende Cd wurde — wie es sich aus den vorhergehenden Versuchen ergeben hatte — mit Dithizon komplexiert und mit Methylisobutylketon extrahiert (vgl. Tabelle 7).

*Tabelle 7*  
*Cd-Gehalt von Tabak unter Anwendung verschiedener Veraschungsarten*

Tabakprobe	Cd-Gehalt in mg/kg			
	trockene Veraschung Pt-Schale	trockene Veraschung Tieftempera- tur-Plasma	nasse Veraschung $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	nasse Veraschung $\text{HClO}_4$
Virginie	1,56	2,10	2,45	2,15
Krone	1,25	1,85	1,69	1,91
Française	1,86	2,60	2,56	2,53
Marlboro	1,43	1,45	1,41	2,14
Priméros	1,34	1,82	1,80	3,26

*Bestimmung des Cd-Gehaltes in biologischem Standard-Referenz-Material*

Zur Ueberprüfung der durch uns in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagenen Bestimmungsmethode wurde der Cd-Gehalt in Standard-Referenz-Materialien bekannten Cd-Gehaltes ermittelt (Tabelle 8). Als Referenzsubstanzen standen uns zur Verfügung:

- a) Standard Reference Material 1571: Obstbaumblätter.  
National Bureau of Standards, U. S. Department of Commerce, Sollgehalt an Cd gemäß Analysenzertifikat:  $0,11 \pm 0,02$  mg/kg.
- b) Standard Reference Material 1577: Rindsleber.  
National Bureau of Standards, U. S. Department of Commerce, Sollgehalt an Cd gemäß Analysenzertifikat:  $0,27 \pm 0,04$  mg/kg.

Diese beiden Referenzsubstanzen wurden sowohl der trockenen Veraschung bei  $500^\circ\text{C}$  (ca. 7 Stunden) als auch der nassen Veraschung mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  unterworfen. Anschließend wurde das Cd mit Dithizon komplexiert und mit Methyl-isobutylketon extrahiert.

*Tabelle 8*  
*Cd-Gehalt der Referenzsubstanzen 1571 und 1577*

Referenzmaterial	Cd-Gehalt in mg/kg			
	trockene Veraschung Pt-Schale		nasse Veraschung $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	Ausbeute	Ausbeute		
1571	0,07	63,2%	0,12	109 %
1577	0,25	92,6%	0,29	103,7%

## *Diskussion*

Die vorliegende Arbeit zielt darauf hin, die Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Cd in Tabak aufzudecken. Es ging also keineswegs darum, den tatsächlichen Cd-Gehalt in der Gasphase nach einer evtl. Passage durch ein Filtermaterial festzulegen. In diesem Sinne ist auch den Cd-Gehaltsangaben der aufgeführten Tabake (wir bemühten uns, eine einigermaßen repräsentative Reihe zusammenzustellen) nur relativer Wert beizumessen.

Unsere Resultate zeigen, daß bei der trockenen Veraschung in der Pt-Schale je nach Art der Probe sowie Bindung des Cd an der Probe mit teilweise erheblichen Cd-Verlusten gerechnet werden muß: Währenddem Tomatenpulver mit bekanntem Cd-Zusatz bei der trockenen Veraschung in Funktion der Temperatur recht große Cd-Verluste erleidet, bewegen sich die Cd-Verluste bei der trockenen Veraschung von Tabak in viel kleineren Grenzen. Ersetzt man die trockene Veraschung in der Pt-Schale durch die trockene Behandlung im Tieftemperatur-Plasma-Veraschungsgerät, stellen sich die erwarteten Resultate ein: Die Cd-Ausbeute wird infolge schonenderer Veraschung besser und jener der nassen Veraschung mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  vergleichbar.

Den geschilderten unverkennbaren Vorteilen des Tieftemperatur-Veraschungsgerätes stehen jedoch als Nachteile der relativ teure Betrieb des Gerätes sowie die Limitierung in der Probemenge gegenüber.

Auf gewisse Störmöglichkeiten bei der Bestimmung von Cd in der Asche bzw. Aschelösung (unspezifische Absorption) ist bereits hingewiesen worden. Steht einem Laboratorium die apparative Möglichkeit der  $\text{D}_2$ -Kompensation, mit welchem die Störfaktoren doch einigermaßen in Schach gehalten werden können, nicht zur Verfügung, dann drängt sich sicher als Methode der Wahl die Extraktion des komplexierten Cd (bei Tabak vorzugsweise die Kombination Dithizon/Methylisobutylketon) aus der Aschelösung auf. Bei der direkten Vermessung der Aschelösung muß mit teilweise erheblich überhöhten Cd-Gehalten gerechnet werden.

Abschließend sei erwähnt, daß sich die durch uns gefundenen Cd-Gehalte von Tabak mit den meisten Literaturangaben von ca. 1,4 µg Cd pro Cigarette im Durchschnitt decken.

## *Dank*

Das Tieftemperatur-Plasma-Veraschungsgerät wurde uns von der Firma Kontron Technik AG zur Verfügung gestellt, wofür wir bestens danken.

Die nasse Veraschung mit  $\text{HClO}_4$  wurde in verdankenswerter Weise durch das Laboratorium des Eidg. Veterinäramtes vorgenommen.

## *Zusammenfassung*

Die Bestimmung von Cadmium in Tabak mittels Atomabsorptionsspektrophotometrie ist mit großen Störmöglichkeiten verbunden. Insbesondere werden die trockene und nasse Veraschung sowie die Anwendung des Tieftemperatur-Plasma-Veraschungsgerätes dis-

kutiert, und die Cd-Bestimmung direkt in der Aschelösung jener im Methylisobutylketon-Extrakt des Cd-Dithizon-Komplexes gegenübergestellt. Im weiteren wurden die Cd-Gehalte verschiedener Tabaksorten tabelliert.

### Résumé

La détermination du cadmium dans le tabac, par absorption atomique spectrophotométrique peut être perturbée par d'importantes interférences. Les auteurs étudient ensuite les minéralisations par voie sèche et humide ainsi que l'emploi de l'appareil à minéralisation plasmatique à basse température. Ils comparent notamment les résultats obtenus après mesure directe du cadmium dans la solution des cendres et à partir du complexe de dithizonate de cadmium dans l'extrait de méthyl-iso-butylcétone. Un tableau indique les teneurs en cadmium de différentes sortes de tabac.

### Literatur

1. Barth, D., Stelte, W. und Feldheim, W.: Wissenschaftliche Veröffentlichungen auf dem Gebiet Spurenelemente und Ernährung, Heft 2, Giessen 1971.
2. Szadkowski, D., Schultze, H., Schaller, K. H. und Lehnert, A.: Arch. Hyg. Bakteriol. **153**, 1—8 (1969).
3. Unterhalt, B. und Pindur, U.: Zum Cadmiumgehalt von Tabak. Z. Lebensm. Unters.-Forsch. **150**, 99—100 (1972).
4. Menden, E. E., Elia, V. J., Michael, L. W. and Petering, H. G.: Distribution of cadmium and nickel of tobacco during cigarette smoking. Environmental Science and Technology **6**, 830—832 (1972).

Helena Windemann  
Dr. U. Müller  
Kantonales Laboratorium für  
Lebensmittel- und Trinkwasserkontrolle  
Muesmattstraße 19  
CH-3000 Bern 9

E. Hauser, Eidg. Veterinäramt, Bern

## Zur Wertbestimmung von Fleischwaren mittels chemischer Analyse, dargelegt am Beispiel Corned Beef verschiedener Herkunft

### Einleitung

Unter der Führung der angelsächsischen und der skandinavischen Länder sind unsere Gesellschaften in den Konsumerismus hineingeleitet worden. Ueber die Kriterien der herkömmlichen Sensorik hinaus will heutzutage der Verbraucher über die wertbestimmenden Inhaltsstoffe der Ware orientiert werden. Bei der Wahl der Berater, die ihm Qualitätskriterien definieren sollen, fällt der Konsument oft geradezu unter die Räuber und wird von interessierter Seite oft in einer Art und Weise geführt, die ins Groteske gehen kann. Wir möchten konkret an den im letzten Jahr in Szene gesetzten «Wurst- und Schinkenstreik» in der Westschweiz erinnern, dessen Motive in der angeblichen Wässerung und Ueberfettung von Wurst und Schinken lagen (1).

### Beurteilungsgrundsätze

Der Artikel 13 der Eidgenössischen Fleischschauverordnung (2) schreibt dem Eidg. Volkswirtschaftsdepartement die Aufstellung «von Mindestanforderungen an die Qualität von Fleischwaren aus zerkleinertem Fleisch ...» vor. Wer die Aufgabe, gesetzliche Mindestanforderungen aufzustellen, übernehmen will, muß vorgängig eine eindeutige Vorstellung der hauptsächlichen Kriterien besitzen, die die Mindestgüte einer Sorte zahlenmäßig umschreibt. Diese Umschreibung sollte in aller Regel nicht durch Negativkriterien geschehen («Cervelas darf nicht mehr als 35% Fett enthalten»). Schlimm wird es dann, wenn eine solche gesetzliche Regelung eine Summe von Negativkriterien beinhaltet, wie da und dort vorgeschlagen wurde («Cervelas darf nicht mehr als 35% Fett und nicht mehr als 5% Bindegewebeweiß und nicht mehr als 60% Wasser enthalten ...»), weil in diesem Fall der Produzent infolge der naturbedingten Schwankungen des Rohmaterials im Fettgehalt, im Bindegewebeweißgehalt, im Magerfleischeiweißgehalt und im Wassergehalt derart eingeengt wird, daß er mit Sicherheit in die Beanstandung gerät sowie bald einmal Gerät und Beruf an den Nagel hängen kann. Die naturbedingten Schwankungsbereiche der wertbestimmenden Hauptbestandteile können für jede Fleischwarensorte nur durch die sachgemäße gemeinsame Betrachtung einer großen Zahl von Analysenergebnissen im Rahmen von Marktuntersuchungen bestimmt werden.

Es war schon zur Pionierzeit der chemischen Fleischwarenanalytik kaum bestritten, daß der relative Anteil an Magerfleisch das Wertmaß einer Fleischware sei (4). Zahlreich waren die Bemühungen, diesen Magerfleischanteil mit genügen-

der Sicherheit in einem positiven Maß darzustellen. Es sei an die präparativ-gravimetrischen Verfahren nach *Schönberg* (4) erinnert, im weiteren an die Auskochverfahren nach *Kotter* und Mitarbeiter (4), *Langner* (6), *Linke* (7) und weiteren. Einen entscheidenden Durchbruch für die chemische Analyse als Werkzeug zur Ermittlung des Magerfleischanteils brachten grundlegende Arbeiten *Kotters* (5), *Schmidhofers* (8) und *Prändls* (9) über die Differenzierung der Qualität verschiedener Fleischeiweiße, auf die im Rahmen dieses Vortrages im einzelnen nicht eingegangen werden kann. Für uns ist die von den genannten Autoren definierte Unterscheidung zwischen den Eiweißen aus dem Gesamtkomplex Muskelfleisch einerseits und den Eiweißen aus dem Gesamtkomplex Bindegewebe andererseits wichtig. Bindegewebe wird von altersher auch vom Laien als weniger wertvoll als rotes Muskelfleisch betrachtet.

### *Analytik und Grenzwerte*

Die analytische Erfassung des Muskelfleischanteils und des bindegewebigen Teils der Fleischwaren bildet auch heute noch Gegenstand zahlreicher Bemühungen. Zur direkten Messung des Muskelfleischanteils wurden neben histometrischen Methoden (10) vorgeschlagen die Bestimmung des Gesamtkreatinins (11), die Heranziehung des Tryptophanwertes (12); weiter sind noch direkte spektrophotometrische Meßverfahren bekannt geworden (15). Die genannten Verfahren haben auch für die Praxis einen hohen Wert, sind u. E. jedoch mit dem fatalen Nachteil der Verfälschungsmöglichkeit durch Zusatz der maßgebenden und zu messenden Substanz behaftet (die genannten Aminosäuren kann man in den Futtermittelhandlungen kaufen), weshalb sie sich zu Lebensmittelkontrollzwecken wohl weniger gut eignen dürften. Diesen Nachteilen geht die direkte chemische Bestimmung des als relativ minderwertig betrachteten Bindegewebeeiweißes aus dem Wege. *Möhler* und *Antonacopoulos* (13), *Linke* (7) und *Prändl* (9) zeigen in ihren Arbeiten die Möglichkeiten und die Grenzen einer Erfassung des Bindegewebeeiweißes durch die Bestimmung der für Kollagen maßgebenden Aminosäure Hydroxyprolin auf. Heute kann die Beziehung  $\text{Hydroxyprolin} \times 7,1 = \text{Bindegewebeeiweiß}$  (außer Elastin) als gesichert gelten, abgeleitet von der von *Prändl* 1966 ermittelten Tatsache, daß Kollagen in relativ konstanter Menge 14% Hydroxyprolin enthält. Die zwei für die Beurteilung wichtigsten, wertmäßig verschiedenen Fleischeiweißbereiche, der Komplex des schieren Muskelfleisches und der Komplex des Bindegewebes, können damit nach Bekanntwerden der Menge an Gesamteiweiß chemisch ermittelt werden:

$$\frac{(\text{«Gesamtes Fleischeiweiß*»})}{(N \times 6,25)} - \frac{(\text{«Bindegewebeeiweiß»})}{(\text{Hypro} \times 7,1)} = (\text{«Muskeleiweiß»})$$

Erstaunlich ist nun aber, daß die Folgerungen, die aus diesen gesicherten Fakten hätten gezogen werden müssen, in verschiedenen Ländern weder von den

\* Anmerkung. In der Untersuchungspraxis kommt selbstverständlich von der Menge  $N \times 6,25 = \text{Roheiweiß}$  ein allenfalls vorhandener Fremdeiweißgehalt und eventuell Rest-N  $\times 6,25$  in Abzug.

zuständigen Behörden noch von publizierenden Verbraucherorganisationen gezogen wurden. Die Folge davon waren da und dort gesetzgeberische und administrative Widersprüchlichkeiten, gefolgt von homerischen gerichtlichen Auseinandersetzungen, gefolgt auch von Verbraucherforderungen an die sogenannte Qualität von Fleischwarenarten, die aus verfahrenstechnischen und sensorischen Gründen unerfüllbar sind.

Fleischwaren bestehen im wesentlichen aus Eiweißen, Fett und Wasser. Ihr Kohlenhydratanteil und ihr Salz- bzw. Ascheanteil sind im Rahmen dieser Betrachtungen von untergeordneter Bedeutung. Zu erinnern ist allerdings daran, daß sie zumindest als Kontrollparameter bei Analysenbilanzen unbedingt nötig sind! Es ist einzusehen, daß unter den drei Hauptbestandteilen Eiweiß, Fett und Wasser der Gesamtkomplex Eiweiß der teuerste, weil wertvollste Bestandteil ist. Verbraucher fordern daher immer wieder für jede Fleischwarenart ein bestimmtes gesetzlich vorgeschriebenes Eiweißminimum (oft gerade noch verbunden mit einem Fettmaximum!), ohne zu beachten, daß gerade beim Fleischeiweiß differenziert werden muß, ansonst man sich buchstäblich ins eigene Fleisch schneidet. Durch belassenes und/oder zugesetztes minderwertiges Bindegewebeiweiß ist die Erfüllung eines auch hoch angesetzten gesetzlichen Fleischeiweißminimums mit Leichtigkeit möglich; eine gesetzliche Fixierung der geforderten Werte hieße Förderung der Warenfälschung in industriellem Maßstabe.

So mußte es erstaunen, als 1973 in dem für Fleischwaren zuständigen Codex-Komitee bei der Festlegung der Normen für Corned Beef südamerikanischer Herkunft als einzige chemische Mindestanforderung ein Mindestgesamteiweißgehalt von 25 Prozent postuliert und angenommen wurde. Wir haben in unserem Amt nach Verabschiedung dieses Antrages unsere Untersuchungsstatistik über Corned Beef verschiedener Herkunft ergänzt und kamen zu Ergebnissen und Schlüssen, die wir Ihnen nicht vorenthalten möchten.

«(Deutsches) Corned Beef ist eine Fleischkonserve, die in Blechdosen luftdicht abgeschlossen und sterilisiert wird. Sie besteht im wesentlichen aus gut aussortiertem, kernigem, durchgepökeltem Rindfleisch, und zwar aus ei- bis faustgroßen Stücken, die in die Dose fest eingefüllt werden, worauf bei Bedarf die Zwischenräume mit Brühe gefüllt werden. Die Ware muß festen Zusammenhang haben und schnittfest sein. Das Fleisch soll saftig, gar und von schöner roter Farbe sein und keine großen Sehnenstücke erkennen lassen.»

Diese im Jahre 1930 vom Reichsverband der Deutschen Fleischwarenindustrie gefaßte Begriffsbestimmung gilt auch heute noch für alle Corned-Beef-Varietäten, läßt jedoch außerordentlich weiten Raum für qualitativ-fleischinhaltlich sehr stark differierende Qualitäten, wie jetzt darzulegen versucht wird. Unter die Sachbezeichnung Corned Beef fallen nämlich auf dem Schweizer Markt zwei Gruppen von Fleischerzeugnissen, die im Sortierungsgrad des Rohmaterials und im Herstellungsverfahren wesentlich differieren. Es sind dies die in die Schweiz eingeführten südamerikanischen Erzeugnisse (aus Argentinien, Brasilien, Paraguay u. a.), einerseits und die sogenannten europäischen Corned-Beef-Typen (deutsches bzw. französisches Corned Beef) andererseits.

Die beiden Gruppen unterscheiden sich infolge der oben genannten Ursachen wesentlich voneinander. Die qualitätsbestimmenden Herstellungsmerkmale für südamerikanisches Corned Beef sind: Rindfleisch, gut bis sehr gut aussortiert; kein wesentlicher Brühezusatz, das heißt Frischfleischeinwaage zur Ausbeute größer oder gleich eins; die Magerfleischeinwaage ist nicht erkennbar. Beim europäischen Corned Beef wird Rindfleisch wie gewachsen verwendet. Regelmäßig ist ein mehr oder weniger großer Zusatz von Brühe aus gekochter Schwarze, Gelatine usw. Der Kochverlust ist dadurch mehr als ausgeglichen, Magerfleisch-einwaage zur Ausbeute ist kleiner als 1 (bis 0,65).

### *Untersuchungsergebnisse*

Die Tabellen 1 und 2 zeigen die nach Analysenparametern geordnete Ansammlung von 35 Stichproben südamerikanischen und 39 Stichproben europäischen Corned Beefs.

#### *Südamerikanisches Corned Beef*

Die Wassergehalte schwanken von 55,8—63,1, die prozentualen Fettgehalte von 10,4—16,4, die Gesamteiweißgehalte von 16,5—30,3, die Muskeleiweißgehalte von 11,2—26,1%.

#### *Europäisches Corned Beef*

Prozentuale Wassergehalte von 47,1—75,7, prozentuale Fettgehalte von 3,8—33,4, Gesamteiweißgehalte von 13,8—28,1, Muskeleiweißgehalte von 11,9 bis 24,3%.

Die aufgezeigten Streubereiche sind ein Beispiel für die Unwägsamkeit von Einzelparametern bei der Beurteilung von Fleischwaren, besonders dann, wenn gesetzliche Negativlimiten zur Anwendung kommen; sie können für den Hersteller wahre lebensmittelpolizeiliche Fallen bedeuten.

Tabelle 3 zeigt die gestraffte Resultatzusammenstellung der beiden Gruppen.

1. Wassergehalte:	$\bar{x}$ amerikanisch	58,8
	$\bar{x}$ europäisch	68,6

Der Unterschied liegt im Brühezusatz und im höheren Bindegewebsanteil beim europäischen Typ.

2. Fettgehalte:	$\bar{x}$ amerikanisch	13,7
	$\bar{x}$ europäisch	8,4

Ursache des Unterschiedes ist der rasse- und mastbedingte höhere Gehalt an intramuskulärem Fett beim amerikanischen Rohmaterial sowie der höhere relative Wasseranteil beim europäischen Typ. Bei gleichbleibendem angenommenem Eiweißanteil kann ja Wasser und Fett in gewissen Grenzen austauschbar sein.

Tabelle 1

## Untersuchung von Corned Beef

Lfd. Nr.	Wasser %	Trocken- substanz %	Fett %	Fett a. Tr. S. %	Roheiw. %	Roheiw. a. Tr. S. %	Bindegewebe		P-Zahl
							direkt %	a. Roheiw. %	
1	59,3	40,7	10,4	25,6	29,1	71,5	3,00	10,3	1,16
2	62,6	37,4	10,9	29,1	24,2	64,7	2,72	11,2	1,22
3	63,1	30,9	11,7	31,7	22,8	61,8	4,88	21,4	1,25
4	59,4	40,6	11,4	28,1	27,1	66,8	4,22	15,6	0,97
5	62,7	37,3	12,7	34,0	22,8	61,1	2,72	11,9	1,27
6	55,9	44,1	13,7	31,1	27,7	62,8	3,27	11,8	0,99
7	52,6	47,4	19,4	40,9	26,9	56,8	3,04	11,3	1,06
8	58,4	41,6	14,8	35,5	25,0	60,1	5,09	20,4	1,16
9	56,5	43,5	16,4	37,7	22,4	51,4	3,96	17,7	2,49
10	56,2	43,8	15,6	35,6	27,2	62,1	3,60	13,2	0,88
11	56,8	43,2	14,3	33,0	30,3	70,1	4,75	15,7	0,70
12	62,2	37,8	14,6	38,5	15,6	41,1	1,90	12,2	0,67
13	61,0	39,0	12,3	31,5	25,4	65,1	4,82	19,0	1,11
14	57,9	42,1	13,6	32,2	24,5	58,2	4,40	18,0	1,19
15	59,1	40,9	12,8	31,2	25,1	61,3	4,99	19,9	1,14
16	57,3	42,7	16,2	37,8	25,1	58,7	4,45	17,8	1,13
17	58,4	41,6	13,4	32,1	25,3	60,7	4,94	19,6	1,15
18	62,9	37,1	13,2	35,6	20,5	55,1	5,08	24,9	1,25
19	56,9	43,1	12,9	29,8	27,9	64,7	2,72	9,8	1,19
20	57,3	42,7	13,9	32,6	26,2	61,3	4,71	18,0	0,98
21	57,6	42,4	14,7	34,7	24,4	57,5	4,74	19,4	1,07
22	58,6	41,4	14,2	34,3	24,4	58,9	4,46	18,3	1,14
23	55,8	44,2	16,3	36,8	24,7	55,7	4,26	17,3	1,16
24	56,1	43,9	15,8	35,9	25,1	56,8	4,80	19,3	1,03
25	61,3	38,7	14,2	36,6	21,6	55,8	4,82	22,3	1,11
26	62,8	37,2	12,2	32,8	22,4	60,1	4,71	21,0	1,14
27	58,7	41,3	11,8	28,6	27,2	65,8	4,99	18,4	0,95
28	61,7	38,3	12,4	32,3	16,5	43,1	5,29	32,1	2,50
29	62,4	37,6	11,3	30,1	24,4	64,8	4,23	17,3	1,07
30	58,9	41,1	13,7	33,3	24,9	60,5	5,60	22,5	1,14
31	58,6	41,4	14,0	33,8	26,6	64,3	5,53	20,8	1,04
32	59,1	40,9	12,8	31,3	25,9	63,2	4,42	17,1	1,07
33	58,5	41,5	13,4	32,3	25,8	62,1	4,19	16,3	0,90
34	55,6	44,4	15,4	34,6	26,8	60,4	3,59	13,4	1,26
35	56,3	43,7	14,3	32,7	27,2	62,3	4,49	16,5	0,89

*Südamerikanische Produkte*

NaCl %	Muskel- eiweiß %	Wasser Roheiw. Q2	Fett Roheiw. Q3	Mager- milch- pulver DC	Polyphos- phate DC	Milch- eiweiß	Soja- eiweiß	Asche %
2,64	26,1	2,04	0,36	neg.	neg.	neg.	neg.	—
2,25	21,5	2,59	0,45	neg.	neg.	neg.	neg.	3,35
2,22	17,9	2,77	0,51	neg.	neg.	neg.	neg.	3,05
2,43	22,9	2,19	0,42	neg.	neg.	neg.	neg.	2,57
2,24	20,1	2,75	0,56	neg.	neg.	neg.	neg.	3,05
2,98	24,4	2,02	0,49	neg.	neg.	neg.	neg.	—
2,29	23,9	1,96	0,72	neg.	neg.	neg.	neg.	3,05
2,60	19,9	2,34	0,59	neg.	neg.	neg.	neg.	3,71
2,18	18,4	2,52	0,73	neg.	neg.	neg.	neg.	2,87
3,46	23,6	2,07	0,57	neg.	neg.	neg.	neg.	3,47
3,65	25,6	1,87	0,47	neg.	neg.	neg.	neg.	2,86
2,01	13,7	3,99	0,94	neg.	neg.	neg.	neg.	2,99
3,07	20,6	2,40	1,24	neg.	neg.	neg.	neg.	3,72
4,28	20,1	2,36	0,56	neg.	neg.	neg.	neg.	3,40
4,20	20,1	2,36	0,51	neg.	neg.	neg.	neg.	3,48
3,90	20,6	2,29	0,65	neg.	neg.	neg.	neg.	3,27
4,14	20,3	2,31	0,53	neg.	neg.	neg.	neg.	3,30
4,10	15,4	3,08	0,65	neg.	neg.	neg.	neg.	3,41
3,66	25,2	2,04	0,46	neg.	neg.	neg.	neg.	3,36
4,37	21,5	2,19	0,53	neg.	neg.	neg.	neg.	3,55
2,79	19,6	2,36	0,60	neg.	neg.	neg.	neg.	3,25
2,70	19,9	2,40	0,58	neg.	neg.	neg.	neg.	3,24
3,10	20,1	2,26	0,66	neg.	neg.	neg.	neg.	3,41
3,01	20,1	2,25	0,63	neg.	neg.	neg.	neg.	3,56
2,95	16,8	2,84	0,66	neg.	neg.	neg.	neg.	3,73
3,12	17,7	2,80	0,54	neg.	neg.	neg.	neg.	3,64
2,50	22,2	2,16	0,43	neg.	neg.	neg.	neg.	3,17
2,01	11,2	3,74	0,75	neg.	neg.	neg.	neg.	2,41
2,68	20,2	2,56	0,46	neg.	neg.	neg.	neg.	3,30
3,04	19,3	2,37	0,51	neg.	neg.	neg.	neg.	3,49
2,78	21,1	2,20	0,52	neg.	neg.	neg.	neg.	3,11
2,53	21,5	2,28	0,49	neg.	neg.	neg.	neg.	3,36
3,22	21,6	2,27	0,51	neg.	neg.	neg.	neg.	3,48
2,73	23,2	2,07	0,57	neg.	neg.	neg.	neg.	3,42
2,90	21,7	2,07	0,52	neg.	neg.	neg.	neg.	3,25

Tabelle 2

## Untersuchung von Corned Beef

Lfd. Nr.	Wasser % %	Trocken- substanz % %	Fett % %	Fett a. Tr. S. % %	Roheiw. % %	Roheiw. a. Tr. S. % %	Bindegewebe direkt % %	a. Roheiw. % %	P-Zahl
36	64,1	35,9	16,4	45,7	18,5	51,4	4,97	26,9	1,16
37	72,8	27,2	4,2	15,4	22,4	82,4	4,46	19,9	1,34
38	74,2	25,8	4,8	18,4	22,0	85,1	6,00	27,1	1,44
39	72,0	28,0	5,6	20,0	21,8	77,9	6,12	28,1	1,45
40	68,1	31,9	4,4	13,8	27,3	85,5	3,02	11,1	1,57
41	72,9	27,1	4,8	17,7	22,7	83,8	6,83	30,1	1,17
42	72,1	27,9	4,9	17,6	23,8	85,1	6,72	28,3	1,40
43	64,0	36,0	7,6	21,1	28,1	77,9	5,15	18,3	1,28
44	68,3	31,7	5,3	16,7	25,5	80,0	5,68	22,3	1,06
45	62,8	37,2	18,0	48,3	18,1	48,7	4,93	27,2	2,27
46	72,2	27,8	5,8	20,9	20,3	73,9	6,47	31,9	1,36
47	67,4	32,6	12,6	38,5	18,1	55,5	4,68	25,8	1,55
48	71,1	28,9	4,4	15,2	21,6	74,7	7,10	32,9	1,35
49	70,2	29,8	4,2	14,1	22,6	75,9	7,56	33,5	1,12
50	68,7	31,3	6,5	20,7	25,4	81,2	3,23	12,7	1,51
51	72,2	27,8	5,2	18,7	21,8	78,5	5,91	27,2	1,39
52	72,4	27,6	5,0	18,1	20,3	73,4	6,49	32,1	1,72
53	72,9	27,1	4,7	17,3	20,3	74,7	5,58	27,6	1,72
54	73,1	26,9	4,9	18,2	19,7	73,2	6,36	32,6	1,69
55	72,0	28,0	5,1	18,3	21,1	75,4	6,65	31,5	1,43
56	72,5	27,5	5,8	21,1	19,9	72,3	5,49	27,6	1,73
57	47,1	52,9	28,5	53,9	20,2	38,1	5,04	25,0	1,13
58	47,9	52,1	33,4	64,1	20,5	39,3	5,08	24,8	1,14
59	71,5	28,5	4,8	16,7	22,6	79,4	6,54	28,9	1,05
60	70,5	29,5	5,2	17,5	23,5	79,8	6,50	27,7	1,04
61	72,0	28,0	4,5	15,9	22,2	19,1	6,40	28,9	1,06
62	72,0	28,0	5,1	18,3	21,1	75,4	6,65	31,5	1,43
63	75,7	24,3	8,4	34,4	13,8	56,6	1,46	10,7	1,46
64	58,7	41,3	16,8	40,7	21,5	51,8	3,25	15,2	0,80
65	72,7	27,3	3,8	13,8	21,8	79,9	7,44	34,1	1,28
66	72,6	27,4	4,5	16,5	21,6	78,9	7,44	34,3	1,39
67	73,1	26,9	5,1	19,0	21,3	79,0	7,34	34,5	1,35
68	65,2	34,8	7,9	22,6	26,5	76,0	5,55	21,0	1,37
69	65,5	34,5	7,1	20,6	26,6	77,2	5,40	20,3	1,33
70	64,9	35,1	7,1	20,2	25,6	72,0	7,46	29,2	1,19
71	73,8	26,2	3,8	14,5	21,6	82,5	7,64	35,3	1,39
72	67,3	32,7	9,7	29,7	20,7	63,3	3,97	19,2	1,63
73	63,7	36,3	15,1	41,6	19,9	54,8	6,20	31,1	1,42
74	64,9	35,1	15,7	44,7	18,2	51,8	6,33	34,8	2,31

## Provenienz unbekannt

75	56,2	43,8	17,5	39,9	23,5	53,6	3,60	15,3	1,33
76	70,2	29,8	6,6	22,1	23,3	78,2	6,21	26,7	1,22
77	60,7	39,3	11,2	28,4	29,6	75,2	5,02	17,0	0,88
78	65,7	34,3	6,5	19,0	26,7	77,8	5,87	22,0	1,00
79	65,8	34,2	13,1	38,3	17,4	50,7	3,79	21,9	1,71

*Europäische Produkte*

NaCl %	Muskel- eiweiß %	Wasser Roheiw. Q2	Fett Roheiw. Q3	Mager- milch- pulver DC	Polyphos- phate DC	Milch- eiweiß	Soja- eiweiß	Asche %
1,76	15,3	3,46	0,89	neg.	neg.	neg.	neg.	—
1,66	17,9	3,25	0,17	neg.	neg.	neg.	neg.	2,41
1,42	16,0	3,37	0,22	neg.	neg.	neg.	neg.	—
2,38	15,7	3,30	0,26	neg.	neg.	neg.	neg.	—
1,74	24,3	2,49	0,16	neg.	neg.	neg.	neg.	—
1,97	15,9	3,21	0,21	neg.	neg.	neg.	neg.	—
1,51	17,1	3,03	0,21	neg.	neg.	neg.	neg.	—
2,04	23,0	2,28	0,27	neg.	neg.	neg.	neg.	—
1,91	19,8	2,68	0,21	neg.	neg.	neg.	neg.	2,66
1,91	13,2	3,47	0,99	neg.	pos.	pos.	neg.	2,89
2,39	13,8	3,56	0,29	neg.	neg.	neg.	neg.	3,14
1,90	13,4	3,72	0,70	neg.	neg.	pos.	neg.	2,73
1,95	14,5	3,29	0,2	neg.	pos.	neg.	neg.	2,05
1,97	15,0	3,11	0,19	neg.	neg.	neg.	neg.	1,87
2,52	22,2	2,70	0,26	neg.	neg.	neg.	neg.	2,73
2,04	15,9	3,31	0,24	neg.	neg.	neg.	neg.	2,63
3,08	13,8	3,58	0,25	neg.	neg.	neg.	neg.	2,60
2,96	14,7	3,60	0,23	neg.	neg.	neg.	neg.	2,83
2,92	13,3	3,75	0,25	neg.	neg.	neg.	neg.	2,85
2,05	14,5	3,41	0,24	neg.	neg.	neg.	neg.	2,99
2,68	14,4	3,65	0,29	neg.	neg.	neg.	neg.	2,36
2,40	15,1	2,34	1,41	neg.	neg.	neg.	neg.	3,16
2,20	15,4	2,34	1,63	neg.	neg.	neg.	neg.	3,59
1,95	16,1	3,16	0,21	neg.	neg.	neg.	neg.	2,55
1,85	17,0	3,00	0,22	neg.	neg.	neg.	neg.	2,79
1,94	15,8	3,25	0,20	neg.	neg.	neg.	neg.	3,34
2,05	14,5	3,41	0,24	neg.	neg.	neg.	neg.	2,99
1,88	12,2	5,51	0,61	neg.	neg.	neg.	neg.	2,71
2,36	18,2	2,73	0,78	neg.	neg.	neg.	neg.	2,76
2,12	14,4	3,33	0,17	neg.	neg.	neg.	neg.	2,76
2,63	14,2	3,36	0,20	neg.	neg.	neg.	neg.	2,73
1,95	13,9	3,44	0,25	neg.	neg.	neg.	neg.	2,60
2,27	20,9	2,46	0,29	neg.	neg.	neg.	neg.	2,76
2,17	21,2	2,46	0,26	neg.	neg.	neg.	neg.	2,68
3,59	18,1	2,53	0,27	neg.	neg.	neg.	neg.	4,57
1,84	14,0	3,41	0,17	neg.	neg.	neg.	neg.	2,57
2,27	16,7	3,25	0,46	neg.	neg.	neg.	neg.	3,00
1,99	13,7	3,20	0,75	neg.	neg.	neg.	neg.	2,62
2,21	11,9	3,56	0,86	neg.	pos.	pos.	neg.	3,16

*Provenienz unbekannt*

2,76	19,9	2,39	0,74	neg.	neg.	neg.	neg.	3,40
1,89	17,1	3,01	0,28	neg.	neg.	neg.	neg.	—
3,16	24,6	2,05	0,38	neg.	neg.	neg.	neg.	3,47
2,26	20,8	2,46	0,24	neg.	neg.	neg.	neg.	2,61
2,21	13,6	3,79	0,85	neg.	neg.	neg.	neg.	3,25

*Tabelle 3 Zusammenzug der Analysenwerte  
Corned Beef*

Herkunft:	Südamerika n = 35	Europa n = 39
1. Wasser %	$\bar{x} = 58,8$ $s = 2,6$	$\bar{x} = 68,6$ $s = 6,3$
2. Fett %	$\bar{x} = 13,7$ $s = 1,8$	$\bar{x} = 8,4$ $s = 6,7$
3. Gesamteiweiß % ( $N \times 6,25$ )	$\bar{x} = 24,8$ $s = 3,0$	$\bar{x} = 21,8$ $s = 2,8$
4. Bindegewebeeiweiß % (Hypro $\times 7,1$ )	$\bar{x} = 4,3$ $s = 0,89$	$\bar{x} = 5,8$ $s = 1,40$
5. Bindegewebeeiweiß zum Roheiweiß (Q1)	$\bar{x} = 17,5$ $s = 4,6$	$\bar{x} = 26,7$ $s = 6,7$
10. P-Zahl	$\bar{x} = 1,16$ $s = 0,36$	$\bar{x} = 1,40$ $s = 0,30$
9. NaCl	$\bar{x} = 3,0$ $s = 0,68$	$\bar{x} = 2,2$ $s = 0,45$
8. Muskeleiweiß (Gesamt-N $\times 6,25$ ) — (Hypro $\times 7,1$ )	$\bar{x} = 20,5$ $s = 3,1$	$\bar{x} = 16,1$ $s = 3,0$
6. Wasser/Gesamteiweiß Q2	$\bar{x} = 2,42$ $s = 0,45$	$\bar{x} = 3,20$ $s = 0,57$
7. Fett/Gesamteiweiß Q3	$\bar{x} = 0,58$ $s = 0,16$	$\bar{x} = 0,40$ $s = 0,35$

$\bar{x}$  = Mittelwert     $s$  = Standardabweichung

3. *Gesamteiweiß:*     $\bar{x}$  amerikanisch 24,8  
                                $\bar{x}$  europäisch 21,8

15 von 35 Proben = 43% des amerikanischen und 32 von 39 Proben = 82% des europäischen Corned Beef erfüllen die Codex-Norm von 25% nicht.

4. *Muskeleiweiß:*

Hier liegt in der Tat der frappanteste Unterschied in bezug auf den Wertinhalt der beiden Gruppen:     $\bar{x}$  amerikanisch 20,5  
                                        $\bar{x}$  europäisch 16,1  
                                       s praktisch gleich!

11 von 35 = 31,4% der amerikanischen und 34 von 39 = 87% der europäischen Proben erfüllen die für Erstklaß-Corned-Beef ermittelte Mindest-Muskeleiweißmenge von 20% nicht.

##### 5. $Q1 = \text{Verhältnis Bindegewebeeiweiß zum Gesamteiweiß}$

Durch dieses Verhältnis wird der obige Unterschied noch unterstrichen:

- amerikanisch 17,5!  
 europäisch 26,7!

Aus diesen kurzen Ueberlegungen kann gefolgert werden, daß zwischen dem wertbestimmenden durchschnittlichen Muskeleiweißgehalt von in die Schweiz importiertem Corned Beef südamerikanischen Ursprungs und Corned Beef europäischen oder inländischen Ursprungs wesentliche Unterschiede bestehen. Diese Unterschiede sind in dem unterschiedlichen Maß der Sortierung des Rohmaterials und einem Brühezusatz beim europäischen Typ zu suchen. Da einerseits die schweizerische Einfuhrverordnung nur die erste und allenfalls die zweite Qualitätskategorie einer bestimmten Fleischwarensorte zur Einfuhr zuläßt, sollte für die Varietät europäisches Corned Beef zumindest eine Modifizierung der Sachbezeichnung erwogen werden, die den Unterschied in der meßbaren Qualität der beiden Corned-Beef-Arten ausdrückt. In bezug auf den vorgeschlagenen Corned-Beef-Standard, der einen Minimalgehalt von 25% Gesamteiweiß empfiehlt, ist anstelle dieses groben Wertmaßes die Einführung der statistisch gesicherten Eiweißdifferenzierung in bindegewebeeiweißfreies Fleischeiweiß und Bindegewebeeiweiß zu empfehlen, da sonst grobe Beurteilungsfehler möglich werden.

#### Zusammenfassung

Wesentlicher Beurteilungsmaßstab zur Wertermittlung einer Fleischware ist ihr Magerfleischanteil. Der Standard-Anteil an Magerfleisch einer jeden Sorte kann durch Be trachtung einer großen Zahl von Bestimmungen im Rahmen einer Marktuntersuchung ermittelt werden. Es ist möglich, aus dem Sortenstandard Grenzwerte und daraus gesetzliche Mindestanforderungen abzuleiten. Am Beispiel Corned Beef südamerikanischer und europäischer Herkunft werden Beurteilungsgrundsätze, die durch den Parameter Wasser gehalt, Fettgehalt, Gesamteiweißgehalt und Bindegewebeeiweißgehalt bestimmt werden, dargelegt.

#### Résumé

Un critère essentiel pour apprécier la valeur d'un produit carné est sa teneur en viande maigre. La teneur usuelle en viande maigre des diverses sortes de produits peut être établie par l'examen d'un grand nombre d'échantillons des différentes sortes telles qu'on les trouve dans le commerce. On peut ainsi connaître les valeurs limites et en déduire des exigences ou prescriptions légales minimales. En prenant comme exemples les «corned beef» de provenances sud américaine et européenne, des critères d'appréciations de ces produits, sur leurs teneurs en eau, en graisse, en protéines totales et en protéines des tissus conjonctifs, sont exposés.

## Literatur

1. J'achète mieux, organe officiel de la fédération romande des consommatrices et bulletin de l'institut suisse de recherches ménagères (IRM) **42**, 4—8 (1972).
2. Eidgenössische Fleischschauverordnung, Stand vom 1. März 1970. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.
3. Feder, E.: Eine Grundlage zur Erkennung eines übermäßigen Wasserzusatzes bei zerkleinerten Fleischwaren. Z. Lebensm. Unters. -Forsch. **25**, 575—588 (1913).
4. Schönberg, F.: Zur Untersuchung und Beurteilung von Deutschem Corned Beef und Deutschem Kraftfleisch. Lebensmitteltierarzt **5**, 232—234 (1954).
5. Kotter, L., Krausse, G. und Pfeiffer, G.: Der Fleischanteil als entscheidendes Kriterium für die Beurteilung von Fleischerzeugnissen. Fleischwirtschaft **49**, 1465—1467 (1969).
6. Langner, H.: Vergleichende Untersuchungen nach dem Auskochverfahren durch Kochen in Wasser und dem Verfahren mit Weinsäure. 19. Fortbildungslehrgang des Senators für Arbeit, Gesundheit und Soziales für in Veterinäruntersuchungsämtern amtlich tätige Tierärzte vom 11. bis 13. Dezember 1968 in Berlin.
7. Linke, H. und Woltersdorf, W.: Zur Untersuchung und Beurteilung von Deutschem Corned Beef. Arch. Lebensmittelhyg. **19**, 102—108 (1968).
8. Schmidhofer, Th.: Zur Qualitätsnormierung bei Fleischwaren-Methoden zur Qualitätsprüfung und Auswertung der Ergebnisse. Arch. Lebensmittelhyg. **16**, 232—236 (1965).
9. Prändl, O., Haas, J. und Polke, E.: Zur Differenzierung des Rohproteins in Fleischwaren anhand der Hydroxyprolinmethode zum Zwecke der Qualitätsbeurteilung. Fleischwirtschaft **47**, 581—586 (1967).
10. Kotter, L. und Prändl, O.: Zur Bestimmung des Kollagenanteils in Wurstwaren mit dem Integrationstisch. Z. wiss. Mikroskop. **64**, 257 (1959).
11. Dahl, O.: Zur Beurteilung der Eiweißqualität von Fleischwaren. Fleischwirtschaft **48**, 444—449 (1968).
12. Brieshorn, K.-H. und Danziger, K.: Bemerkungen zur Farbreaktion des Tryptophans mit Glyoxalsäure-Schwefelsäure. Z. Lebensm. Unters. -Forsch. **137**, 362—370 (1968).
13. Möhler, K. und Autonacopoulos, N.: Chemische Bestimmung von Bindegewebe in Fleisch und seinen Zubereitungen. Z. Lebensm. Unters. -Forsch. **106**, 425—440 (1957).

Dr. Eugen Hauser  
Eidgenössisches Veterinäramt  
Sektion Lebensmittelchemie  
Viktoriastraße 85  
CH-3000 Bern

R. Aeschbach und H. Neukom, Institut für Lebensmittelwissenschaft ETH, Zürich

## Die Bildung von Dityrosin in Proteinen durch Oxidation von Tyrosinresten

Resilin, ein gummiartiges Protein, das z. B. in Flügelbändern von Libellen oder am Sprungbeinansatz von Flöhen vorkommt, weist eine sehr hohe Elastizität auf, ist vollständig unlöslich und zeigt unter der UV-Lampe eine starke Eigenfluoreszenz. 1964 konnte Andersen (1) im Hydrolisat von Resilin erstmals Dityrosin nachweisen, ein Dimeres von Tyrosin mit kovalenter Bindung zwischen den Phenolringen, das unter dem UV-Licht ebenfalls stark fluoresziert (Abbildung 1).

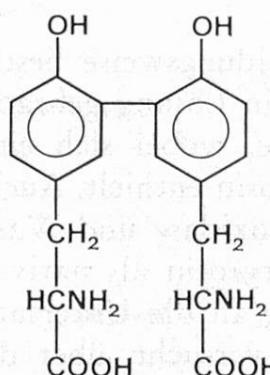
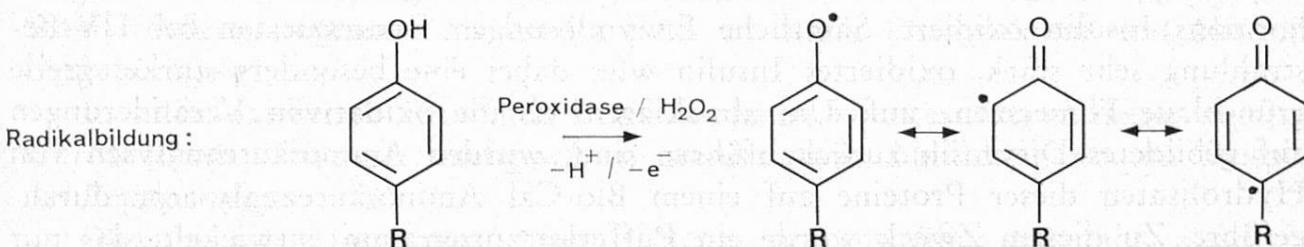


Abb. 1. Dityrosin

Schon 1959 wurde Dityrosin in der Literatur von Gross und Sizer (2) beschrieben. Sie erhielten es durch Oxidation von Tyrosin mit Peroxidase und Wasserstoffperoxid, wobei sie folgenden Mechanismus für die Reaktion vorschlugen:



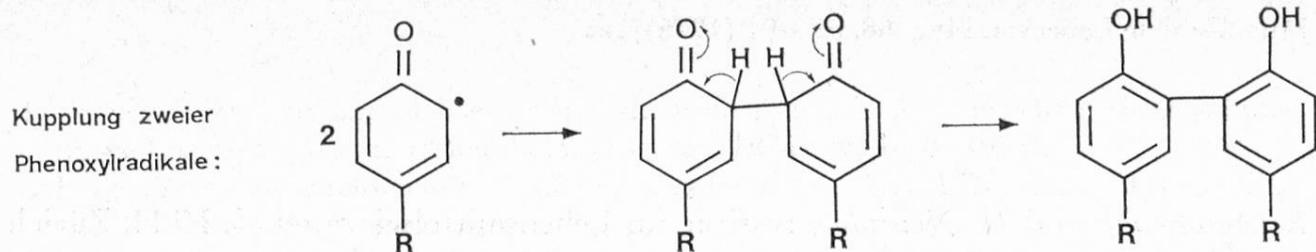


Abb. 2. Oxidation von Tyrosin zu Dityrosin mit Peroxidase und Wasserstoffperoxid  
R = —CH<sub>2</sub>—CHNH<sub>2</sub>—COOH

Später fand man Dityrosin in sehr geringen Mengen in Elastin aus der Aorta von Hühnerembryos (3) sowie in Collagen aus Rattenhaut (4). Außer in diesen drei Bindegewebepräparaten, die sich alle durch hohe mechanische Festigkeit auszeichnen, ist Dityrosin neuerdings in zwei weiteren Gerüstproteinen nachgewiesen worden: in Tussahseide, die bis zu 1% Dityrosin enthält, und spurenweise in einer Keratinfraktion aus Wolle (5).

Man darf annehmen, daß Dityrosin durch oxidative, phenolische Kupplung gebildet wird, wobei zwischen Tyrosinresten zweier benachbarter Polypeptidketten eine kovalente Vernetzung eintritt, die zu unlöslichen Proteinen führt (Abbildung 3).

Andersen (6) konnte diese Bildungsweise bestätigen, indem er Seidenfibrin, das zuerst mit Lithiumrhodanid in Lösung gebracht worden war, mit Peroxidase und Wasserstoffperoxid oxidierte, wobei sich ein Gel bildete, das bei UV-Bestrahlung fluoreszierte und Dityrosin enthielt. Auch im bereits erwähnten Collagen konnte durch Oxidation mit Peroxidase und Wasserstoffperoxid ein Gel erzeugt werden, das wesentlich mehr Dityrosin als natives Collagen aufwies (4).

Wir haben nun in Anlehnung an die Untersuchungen über die oxidative Glierung von Mehlpentosanen (7) versucht, über die Rolle der Proteine bei Vernetzungsreaktionen mehr Aufschluß zu erhalten. Insbesondere interessierte, ob auch pflanzliche Proteine oder Enzyme oxidativ über eine Dityrosinbildung vernetzt werden können. 4prozentige Lösungen von Soyamin und Gliadin sowie von Casein und Rinderserumalbumin in Natriumboratpuffer von pH 9,5 wurden mit Peroxidase und Wasserstoffperoxid bei 37°C oxidiert. Nach 24 Stunden waren alle Lösungen viskoser geworden und zeigten unter der UV-Lampe eine hellblaue Fluoreszenz. Unter den gleichen Bedingungen wurden 1prozentige Lösungen verschiedener Enzyme, die relativ viel Tyrosin enthalten, wie z. B. Pepsin, Trypsin, Chymotrypsin und Ribonuclease sowie 1—10prozentige Lösungen des Peptidhormons Insulin oxidiert. Sämtliche Enzymlösungen fluoreszierten bei UV-Bestrahlung sehr stark, oxidiertes Insulin wies dabei eine besonders starke, grelle grün-blaue Fluoreszenz auf. Um abzuklären, ob die oxidativen Veränderungen auf gebildetes Dityrosin zurückzuführen sind, wurden Aminosäureanalysen von Hydrolisaten dieser Proteine auf einem Bio-Cal Aminosäureanalysator durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein Pufferkurzprogramm entwickelt, das nur mit zwei Puffern läuft und inklusiv Säulenregeneration nur 2½ Stunden dauert. Als Referenz diente Dityrosin, das durch enzymatische Oxidation von N-Acetyl-

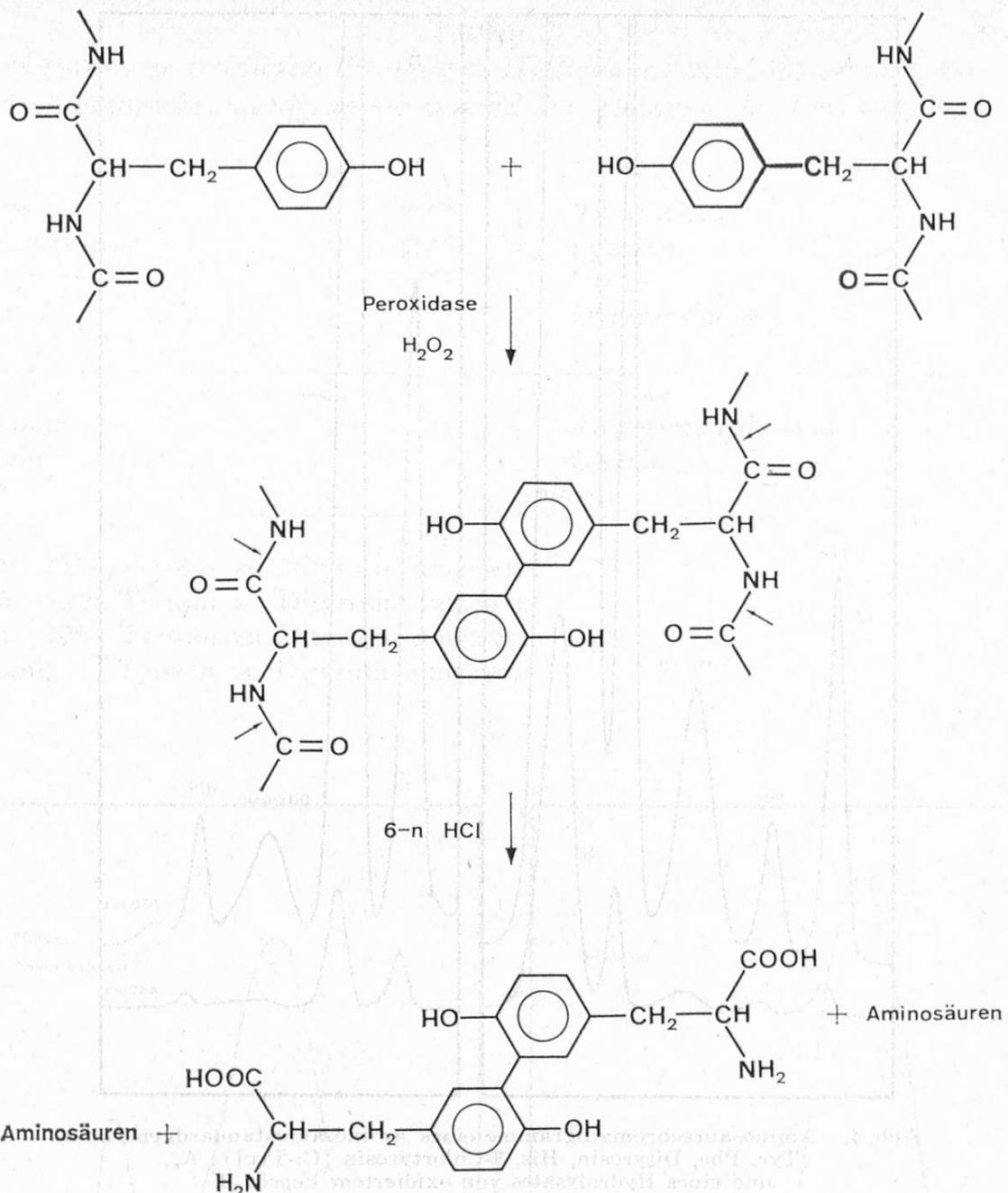


Abb. 3. Oxidative Vernetzung von Polypeptidketten mit Peroxidase und Wasserstoffperoxid durch Bildung von Dityrosin.

Die Pfeile zeigen die bei der sauren Hydrolyse gespaltenen Bindungen.

tyrosin und anschließender Hydrolyse hergestellt worden war; es erscheint im Standardchromatogramm als breiter Peak zwischen Phenylalanin und Histidin (Abbildung 4a).

In allen oxidierten Proteinen bzw. Enzymen konnte anhand dieser Aminosäureanalysen Dityrosin nachgewiesen werden, wie Abbildung 4b am Beispiel des Pepsins zeigt.

Obwohl fast alle untersuchten Proteine prozentmäßig ungefähr gleichviel Tyrosin enthalten, resultierten bei der Oxidation ganz unterschiedliche Mengen Dityrosin, wie Tabelle 1 zeigt.

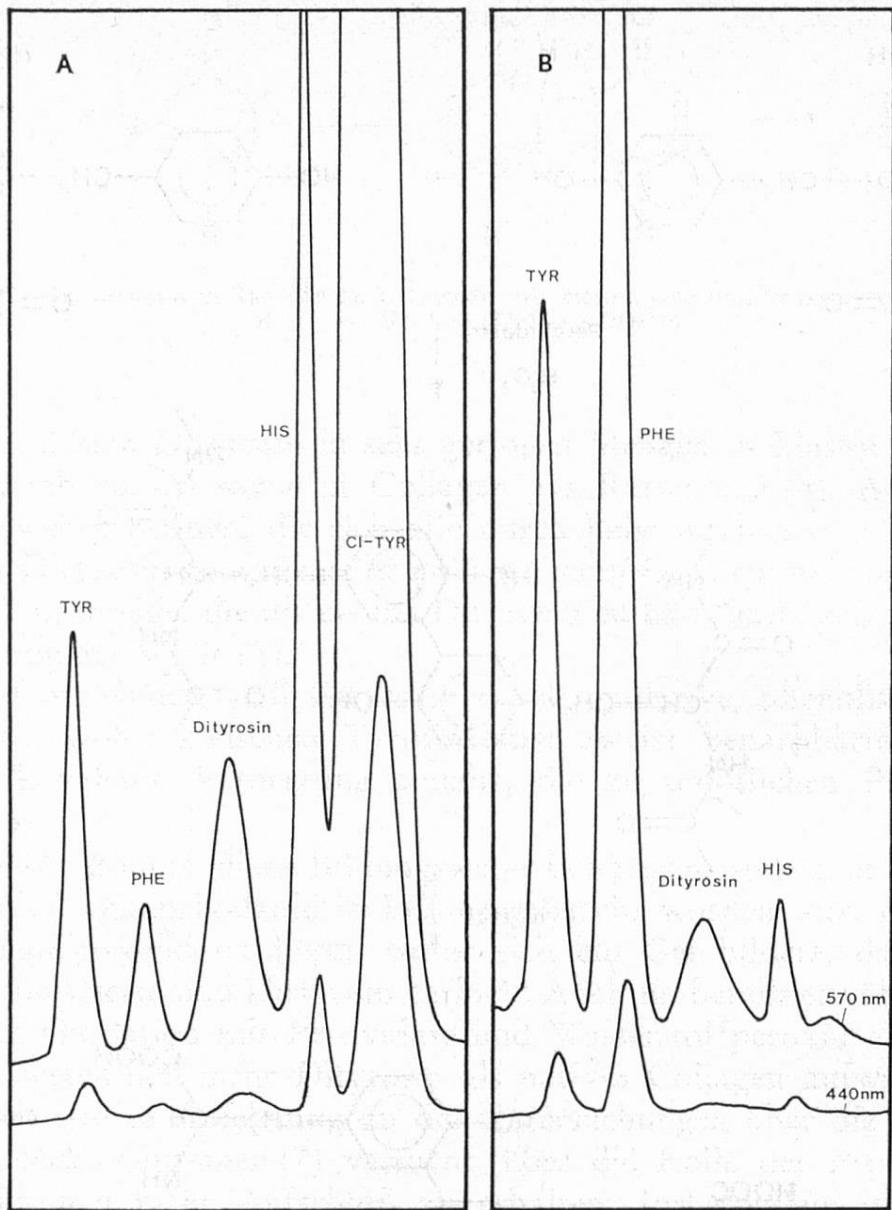


Abb. 4. Aminosäurechromatogramme eines Aminosäurestandardgemisches (Tyr, Phe, Dityrosin, His, 3-Chlortyrosin [Cl-Tyr]): A, und eines Hydrolysates von oxidiertem Pepsin B.

Fluoreszenzmessungen auf einem Aminco-Bowman Fluorimeter unterstrichen die Vermutung, daß die beobachtete Fluoreszenz von Dityrosin herrührt. Die Emissionsspektren, die von alkalischen Lösungen der oxidierten Proteine bei einer Anregungswellenlänge von 220 nm aufgenommen wurden, zeigten ein deutliches Maximum bei 400 nm, wie dies am Beispiel der oxidierten Ribonuclease (RNase) in Abbildung 5a ersichtlich ist, was genau dem Emissionsmaximum von Dityrosin (Abbildung 5b) entspricht.

Die Enzyme Trypsin und Chymotrypsin behielten nach der Oxidation noch 50% ihrer Aktivität, obwohl erhebliche Mengen ihres Tyrosingehalts in Dityrosin umgewandelt worden war. Bei Ribonuclease konnte kein Aktivitätsverlust festgestellt werden, hingegen war Insulin nach der Oxidation biologisch nicht mehr aktiv.

*Tabelle 1*  
*Dityrosin in oxidierten Proteinen: Halbquantitative Auswertung der Aminosäurechromatogramme anhand der Abnahme des Tyrosingehalts*

Trypsin	****	Ribonuclease	**
Chymotrypsin	****	Lysozym	*
Pepsin	***	Urease	*
Insulin	***	Ovotransferrin	*
Soyamin	**	Rinderserumalbumin	*
Casein	**	Gliadin	*

\*\*\*\* bis 75% Tyrosin zu Dityrosin umgesetzt

\*\*\* 25—50% Tyrosin zu Dityrosin umgesetzt

\*\* ca. 10% Tyrosin zu Dityrosin umgesetzt

\* wenig Tyrosin zu Dityrosin umgesetzt

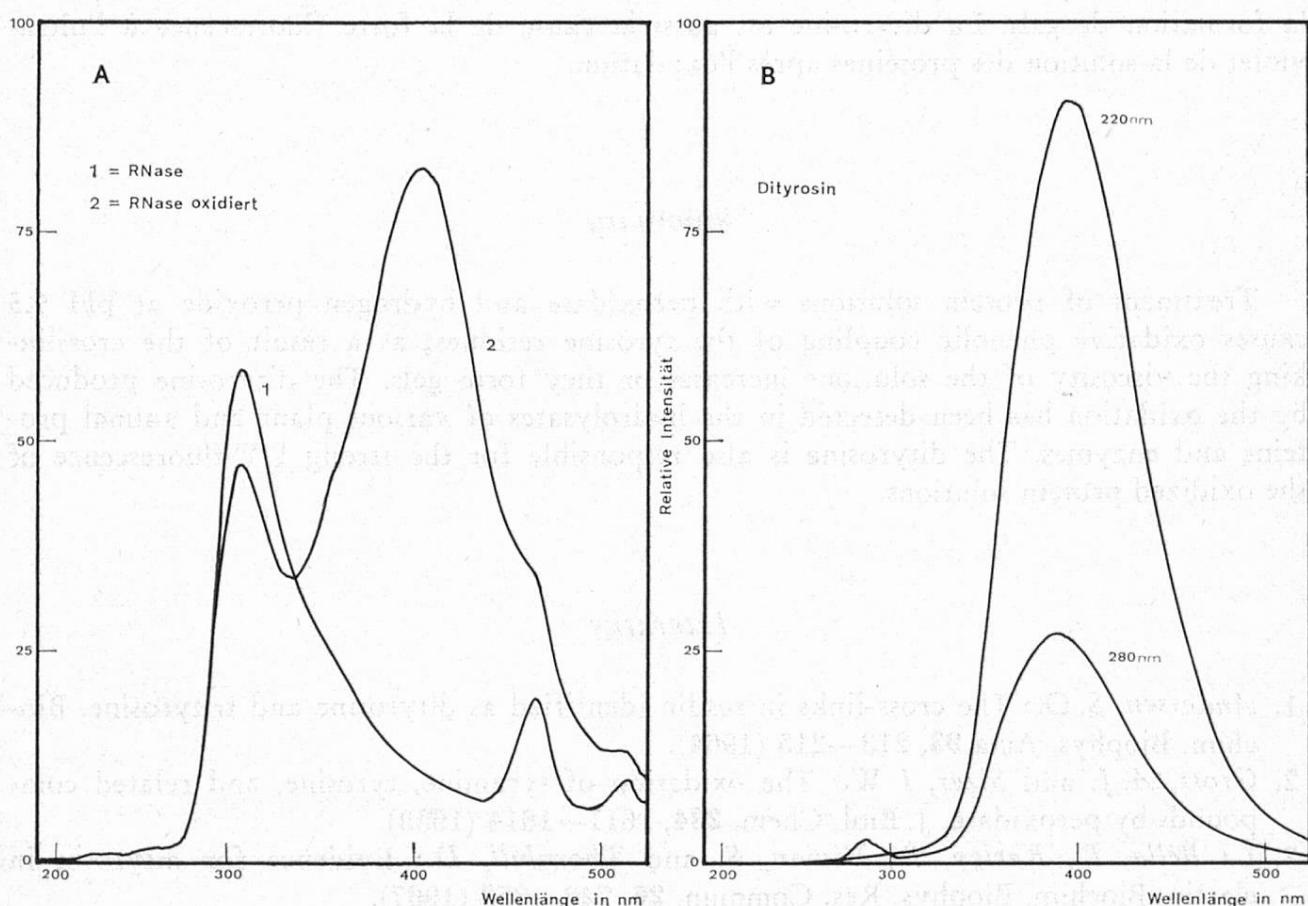


Abb. 5. Emissionsspektren von Ribonuclease und oxidiertem Ribonuclease

(Anregungswellenlänge: 220 nm : A, und  
von Dityrosin (Anregungswellenlänge: 220 nm + 280 nm) B,  
alle in alkalischem Milieu (pH 9,5) aufgenommen.)

## Dank

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch Mittel des Schweiz. Nationalfonds ermöglicht, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

## Zusammenfassung

Durch enzymatische Oxidation von Proteinen mit Peroxidase und Wasserstoffperoxid bei pH 9,5 tritt eine oxidative phenolische Kupplung der Tyrosinreste ein, wobei die Proteinlösungen zähflüssig oder gelartig werden. Das dabei entstehende Dityrosin konnte nach der Hydrolyse in verschiedenen pflanzlichen und tierischen Proteinen und in Enzymen nachgewiesen werden. Das gebildete Dityrosin ist auch für die starke UV-Fluoreszenz der Proteinlösungen, die nach der Oxidation auftritt, verantwortlich.

## Résumé

Le traitement enzymatique de protéines avec de la peroxydase et du peroxyde d'hydrogène à un pH de 9,5 provoque la formation d'un couplage phénolique des résidus tyrosines par oxydation. Il en résulte une augmentation de la viscosité des solutions ou la formation de gels. La dityrosine est aussi la cause de la forte fluorescence à l'ultra-violet de la solution des protéines après l'oxydation.

## Summary

Treatment of protein solutions with peroxidase and hydrogen peroxide at pH 9,5 causes oxidative phenolic coupling of the tyrosine residues; as a result of the crosslinking the viscosity of the solutions increases or they form gels. The dityrosine produced by the oxidation has been detected in the hydrolysates of various plant and animal proteins and enzymes. The dityrosine is also responsible for the strong UV-fluorescence of the oxidized protein solutions.

## Literatur

1. Andersen, S. O.: The cross-links in resilin identified as dityrosine and trityrosine. *Biochim. Biophys. Acta* **93**, 213—215 (1964).
2. Gross, A. J. and Sizer, I. W.: The oxidation of tyramine, tyrosine, and related compounds by peroxidase. *J. Biol. Chem.* **234**, 1611—1614 (1959).
3. La Bella, F., Keeley, F., Vivian, S. and Thornhill, D.: Evidence for dityrosine in elastin. *Biochim. Biophys. Res. Commun.* **26**, 748—753 (1967).
4. La Bella, F., Waykole, P. and Queen, G.: Formation of insoluble gels and dityrosine by the action of peroxidase on soluble collagens. *Biochim. Biophys. Res. Commun.* **30**, 333—338 (1968).

5. Raven, D. J., Earland, C. and Little, M.: Occurrence of dityrosine in Tussah silk fibroin and keratin. *Biochim. Biophys. Acta* **251**, 96—99 (1971).
6. Andersen, S. O.: Covalent cross-links in a structural protein, resilin. *Acta. Physiol. Scand.* **66**, Suppl. 263, 1—8 (1966).
7. Geißmann, T. und Neukom, H.: Vernetzung von Phenolcarbonsäureestern von Polysacchariden durch oxidative phenolische Kupplung. *Helv. Chim. Acta* **54**, 1108—1112 (1971).

R. Aeschbach  
 Prof. Dr. H. Neukom  
 Institut für Lebensmittelwissenschaft  
 ETH  
 Universitätstraße 2  
 CH-8006 Zürich