

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 63 (1972)

Heft: 1

Rubrik: Bericht über die 83. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 3. und 4. September 1971 in Arosa = Compte-rendue de la 83ème Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 3 et 4 septembre 1971 à Arosa

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 05.05.2025

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

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

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

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 28.— per Jahrgang (Ausland Fr. 33.—)
Suisse fr. 28.— par année (étranger fr. 33.—)

Preis einzelner Hefte Fr. 7.50 (Ausland Fr. 9.—)
Prix des fascicules fr. 7.50 (étranger fr. 9.—)

Band — Vol. 63

1972

Heft — Fasc. 1

Bericht über die 83. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

am 3. und 4. September 1971 in Arosa

Compte-rendue de la 83ème Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

les 3 et 4 septembre 1971 à Arosa

Teilnehmer - Participants

A. Gäste - Invités

Herr Dr. *D. Plozza*, Vertreter der Regierung des Kantons Graubünden

Herr *H. Ramstein*, Vertreter der Gemeinde Arosa

Herr Dr. *F. Arendt*, Laboratoire de l'Etat du Luxembourg

Monsieur le Professeur et Madame *Louis Chardonnens*, Fribourg

Herr *B. Cloetta*, Vertreter der Gesellschaft Schweiz. Lebensmittel-Inspektoren,
Liestal

Herr Dr. *P. Flubacher*, Vertreter der Abteilung für Wissenschaft und Forschung,
Bern

Herr Prof. Dr. *M. Hesse*, Vertreter der Schweiz. Chemischen Gesellschaft, Zürich
 Herr Prof. Dr. *O. Högl*, ehemaliger Präsident der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Bern
 Herr und Frau Dr. *H. Lehner*, Präsident der Gesellschaft Schweiz. Mikroanalytiker, Bern
 Herr Dr. *E. Leugger*, Vertreter der Schweiz. Gesellschaft für Chemische Industrie, Zürich
 Monsieur le Professeur *A. Lombard*, président de la Société Helvétique des Sciences Naturelles, Genève
 Monsieur et Madame le Dr *E. Matthey*, sous-directeur au Service fédéral de l'hygiène publique, délégué du département fédéral de l'Intérieur, Berne
 Monsieur *Jean Ruffy*, président du Codex alimentarius, Berne
 Monsieur et Madame *R. Souverain*, Inspecteur général du Service de la répression des fraudes et du contrôle de la qualité, Paris
 Herr und Frau Prof. Dr. *H. Thaler*, Technische Hochschule, Braunschweig
 Herr und Frau Prof. Dr. *K. Woidich*, Lebensmitteluntersuchungsanstalt, Wien

B. Ehrenmitglieder - Membres d'honneur

Monsieur le Professeur *Louis Chardonens*, Fribourg
 Herr Prof. Dr. *O. Högl*, Bern
 Monsieur *Jean Ruffy*, Berne

Ces trois membres d'honneur, déjà nommés parmi les invités, sur sept que compte notre Société, nous ont témoigné par leur présence tout l'attachement qu'il porte à notre assemblée annuelle. Nous leur en exprimons notre vive gratitude.

C. 147 Einzel- und Kollektivmitglieder - 147 membres individuels et collectifs
71 Damen - 71 Dames

Depuis la fondation de notre Société en 1887, le canton des Grisons, gardien du romanche aux accents harmonieux, nous recevait pour la 4ème fois. Arosa brillait du plein soleil de ses armoiries. Monsieur le Dr *M. Christen*, chimiste cantonal, s'est dévoué sans compter pour satisfaire invités et participants. Nous lui adressons nos chaleureux remerciements, ainsi qu'à son collaborateur Monsieur *Ignaz Beer*, inspecteur cantonal des denrées alimentaires.

L'accueil des autorités cantonales et de la commune de Coire, comme la générosité des Associations et des Etablissements nommés ci-après, ont contribué à la réussite de ces deux journées. Nous leur en exprimons notre gratitude.

Brauerei Hürlimann, Zürich
 Buschwerke AG, Chur
 «Cada» Teigwarenfabrik Caprez-Danuser, Chur
 Emserwerke AG, Domat/Ems

Papierfabriken, Landquart
Chocolat Grison AG, Chur
Verbandsmolkerei, Chur
Zanolari Söhne, Veltlinerweine, Chur

1. Sitzung - 1ère séance

Geschäftlicher Teil - Partie administrative

Le président, Monsieur le Dr *Yves Siegwart*, ouvre l'assemblée annuelle, à 14.00 h, au Casino d'Arosa. Il s'exprime en ces termes:

Sehr geehrte Damen und Herren,
Liebe Kollegen,

Nach einem Unterbruch von 17 Jahren ist unsere Gesellschaft in das Bündnerland zurückgekehrt, um in dieser bevorzugten Gegend ihre Jahresversammlung abzuhalten. Das letzte Mal bot der Kurort Flims den äußeren Rahmen für das in jeder Beziehung gut gelungene Treffen. Diesmal dürfen wir uns in einem weiteren, nicht weniger schönen und bekannten Bündner Kurort aufhalten.

Die große Zahl der Anmeldungen (über 210) ist der beste Beweis, daß wir bei der Wahl des diesjährigen Tagungsortes nicht fehl gegangen sind.

Den Organisatoren, vorab Herrn *Dr. Christen*, Kantonschemiker von Graubünden, möchte ich jetzt schon für die große Arbeit und die Bemühungen, unseren Aufenthalt in Arosa möglichst angenehm und vielseitig zu gestalten, recht herzlich danken.

Auch dieses Jahr wieder haben verschiedene Ehrenmitglieder und Gäste aus dem In- und Ausland ihre Teilnahme angemeldet. Ich heiße Sie alle unter uns recht herzlich willkommen.

Ihre geschätzte Anwesenheit, sehr verehrte Herren, bedeutet eine wertvolle Anerkennung unserer Tätigkeit und erfüllt uns mit aufrichtiger Freude.

Ich begrüße ferner Herrn *Professor Grob* der Universität Zürich, der sich bereit erklärt hat, den Hauptvortrag an der diesjährigen Jahresversammlung zu halten. Ich danke Ihnen, Herr Professor, bestens dafür und ich bin überzeugt, daß das von Ihnen gewählte Thema allgemeines Interesse unter den Zuhörern finden wird.

Erlauben Sie mir noch einen speziellen Gruß an meinen ehemaligen Lehrer, Herrn *Professor Chardonnens*, Ehrenmitglied unserer Gesellschaft, zu richten: Monsieur le Professeur Chardonnens, je suis très heureux qu'il vous ait été à nouveau possible, après plusieurs années, d'assister à notre assemblée générale. Votre présence à Arosa est un témoignage d'estime à l'égard de notre Société et il apporte une grande satisfaction à votre ancien élève que je suis. Je vous remercie, Monsieur le Professeur, de votre présence et vous souhaite un séjour agréable parmi nous.

Jahresbericht - Rapport annuel **1970—1971**

Der Bericht über die 82. Jahresversammlung in St. Gallen wurde im Heft 5/6 der «Mitteilungen» veröffentlicht. Es sind keine Bemerkungen über diesen Bericht eingegangen. Er ist somit genehmigt.

Die Traktandenliste der diesjährigen Versammlung wurde rechtzeitig zugestellt und sieht folgende Punkte vor:

1. Jahresbericht des Präsidenten
2. Kassabericht und Bericht der Rechnungsrevisoren
3. Jahresbeitrag
4. Kommissionsberichte
5. Wahl
 - a) des Vorstandes
 - b) des Präsidenten
 - c) der Rechnungsrevisoren
6. Vereinigung unserer Gesellschaft mit der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker
7. Festsetzung des nächsten Tagungsortes
8. Verschiedenes

Die Anwesenden sind mit der Traktandenliste und ihrer Reihenfolge einverstanden.

Mitgliederbewegung - Mouvement des membres

Im Verlaufe des vergangenen Jahres wurden folgende Mitglieder neu aufgenommen:

Peter Uebersax, stud. phil. nat., Bern
Dr. Wouter Goedkoop, Direktor des Warenprüfungsamtes
für den Bezirk Rotterdam
Fred Lebnherr, dipl. Chemiker, Gümligen
Dr. Renato Amadò, Luzern
Dr. Simon Perl, Chur-Masans
Dr. Jacques Aerny, Kehrsatz
Dr. Jean-Pierre Quinche, Epalinges

Der Präsident heisst die 7 neuen Mitglieder herzlich willkommen und wünscht, daß sie in unserer Gesellschaft wissenschaftliche Bereicherung und freundschaftlichen Kontakt finden werden.

Seit der letzten Jahresversammlung ist uns der Tod folgender Mitglieder zur Kenntnis gebracht worden:

Herr Prof. Dr. *A. Stoll*, Ehrenpräsident des Verwaltungsrates der Sandoz AG, Basel, verschieden am 13. Januar 1971 im Alter von 84 Jahren. Herr *Professor Stoll* war seit 1935 Mitglied unserer Gesellschaft und wurde im Jahre 1956 zum Ehrenmitglied ernannt.

Am 11. Februar 1971 ist Herr Dr. *F. Gisiger*, alt Zollchemiker, mit 74 Jahren in Münchenstein gestorben. Herr Dr. *Gisiger* hat unserer Gesellschaft während 43 Jahren die Treue gehalten.

Im Alter von erst 50 Jahren ist am 24. Februar 1971 Herr Dr. *W. Schoeniger* vom Mikrolaboratorium der Sandoz AG gestorben. Unserer Gesellschaft ist Herr Dr. *Schoeniger* im Jahre 1966 beigetreten.

Am 3. Mai 1971 haben wir die Nachricht erhalten, daß Herr Dr. *F. Achermann*, gewesener Kantonschemiker von Neuenburg, in seinem 72. Altersjahr verschieden ist. Herr Dr. *Achermann* gehörte seit 1933 der Gesellschaft an. Er war von 1944—1962 Mitglied des Vorstandes, während welcher Zeit er 3 Jahre als Sekretär amtierte.

Ferner wurde uns Herr *S. Gay*, der längere Zeit am kantonalen Laboratorium in Lausanne gearbeitet hat, als verstorben gemeldet. Er erreichte das Alter von 78 Jahren und war seit 1930 Mitglied unserer Gesellschaft.

Durch Aufstehen und kurzes Schweigen wird der verstorbenen Mitglieder in Freundschaft und Dankbarkeit gedacht.

Die Nachricht vom Tode von zwei weiteren Mitgliedern hat uns nach der Jahresversammlung in Arosa erreicht:

Am 16. Februar 1971 ist Herr Dr. *Paul Buillard*, Mitglied unserer Gesellschaft seit 1956, und am 3. November 1971 Herr Dr. *Jérôme Stalé* der seit 1932 Mitglied unserer Gesellschaft war, gestorben.

Wir möchten auch nachträglich für diese beiden verstorbenen Mitglieder unsere Anerkennung für ihre Treue und für die der Gesellschaft geleisteten Dienste zum Ausdruck bringen.

Die Zahl der Austritte beträgt 2: als Einzelmitglied Herr *Walter Eppenberger* und als Kollektivmitglied die *Laiterie Centrale* in Freiburg.

Zwei unserer Mitglieder haben das Ziel der 35jährigen Mitgliedschaft erreicht und wurden somit zu Freimitgliedern ernannt, es sind:

Herr Dr. *Philippe Clottu*, Kantonales Laboratorium Neuenburg;

Herr *W. Schoch*, Eidg. Forschungsanstalten, Liebefeld-Bern.

Der Präsident dankt den zwei treuen Freimitgliedern für die unserer Gesellschaft während 35 Jahren erwiesene Treue und wünscht ihnen weiterhin die Möglichkeit einer regen Anteilnahme an unserem Gesellschaftsleben.

Der Mitgliederbestand zeigt am 3. September 1971 folgendes Bild:

	1970	1971
Ehrenmitglieder	8	7
Einzelmitglieder	309	310
Kollektivmitglieder	122	121
	439	438

Unter den Einzelmitgliedern befinden sich 32 Freimitglieder. 242 Mitglieder stammen aus der Schweiz und 33 aus dem Ausland. Gegenüber dem letzten Jahr hat der Bestand um ein Mitglied abgenommen.

Nekrologe - Nécrologie

X **Prof. Dr. A. Stoll**
(1887—1971)*

Am 13. Januar 1971 verschied Prof. Dr. A. Stoll. Er wurde am 8. Januar 1887 in Schinznach-Dorf geboren und besuchte dort die Primar- und Bezirksschule. Im Herbst 1906 nahm er seine Studien in Geologie und Botanik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich auf. Von entscheidender Bedeutung für sein Leben war die Begegnung mit Prof. Richard Willstätter, seinem akademischen Lehrer und späteren Nobelpreisträger, der ihn für die Chemie gewinnen konnte. Unter ihm promovierte Stoll im Jahre 1911 zum Doktor der Naturwissenschaften. Er folgte danach seinem Lehrer an das neugegründete Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie nach Berlin-Dahlem und später an die Universität München. Mit der Verleihung des Professorentitels im Jahre 1917 wurden Arthur Stolls wissenschaftliche Verdienste öffentlich anerkannt.

Auf den 1. Oktober 1917 trat der junge, vielversprechende Forscher in die «Chemische Fabrik vormals Sandoz» ein mit dem festumrissenen Auftrag, der bisherigen Anilinfarben-Fabrik ein pharmazeutisches Departement anzugliedern. Eine Wertung seiner Leistung aus der heutigen Sicht gibt Gelegenheit, seine Tätigkeit als Förderer der industriellen Arzneimittelforschung zu würdigen und vor allem die Auswirkungen der von ihm geleiteten Forschungsorganisation auf die Medizin hervorzuheben.

Seine Ausbildung zum Chemiker pflanzenphysiologischer Richtung und verschiedene andere Faktoren, zum Teil auch wirtschaftlicher Art, beeinflussten ihn in der Wahl seines Arbeitsgebietes in der für ihn neuen, angewandten Industrieforschung. Bereits die erste von Arthur Stoll in der Industrie durchgeführte Extraktionsuntersuchung, jene des Mutterkornpilzes, war nach wenigen Monaten von Erfolg gekrönt und führte zum «Ergotamin», einem einheitlichen, uteruswirksamen Alkaloid. Seine weitgespannten Forschungen überstiegen bald die Arbeitskraft eines einzelnen; Arthur Stoll umgab sich daher, großzügig unterstützt durch die damalige Geschäftsleitung, mit einem Stab qualifizierter, dynamischer Mitarbeiter. Der Uebergang von der «Gesamtdroge» zum spezifisch wirksamen Einzelstoff kennzeichnet wohl den Beitrag der von Arthur Stoll geleiteten Forschung aufs treffendste. In die zweite Phase seiner industriellen Forschungstätigkeit fällt, etwa seit 1940, die chemische Strukturanalyse der bis dahin isolierten und der Therapie zugeführten reinen Naturprodukte. Diese Arbeiten, die

* Aus der Würdigung der Lebensarbeit durch die Firma Sandoz AG.

sich über viele Jahre hinzogen, haben die Grundlage für die erfolgreiche synthetische Herstellung einer Reihe von ihnen geliefert.

Als Leiter und Exponent der pharmazeutischen Forschung der Firma Sandoz hat Arthur Stoll zahlreiche Ehrungen und Auszeichnungen empfangen dürfen, die er nie für sich allein beansprucht, sondern stets seine Mitarbeiter und Kollegen miteinbezogen hat.

Neben der einmaligen wissenschaftlichen Arbeit, die an dieser Stelle nur kurz gestreift werden kann, steht Arthur Stolls industrielles Wirken, seine Tätigkeit als Leiter einer zum Konzern heranwachsenden Firma. Bereits 1923 zum Direktor ernannt, wirkte er von 1949 bis zu seinem Ausscheiden aus der aktiven Geschäftsleitung im Jahre 1956 als Direktionspräsident. Als langjähriger Vizepräsident des Verwaltungsrates, den er von 1964 bis 1967 als Präsident leitete und dem er bis zu seinem Ableben als Ehrenpräsident verbunden blieb, hat er seine große Erfahrung und seinen wertvollen Rat dem Konzern zur Verfügung gestellt.

Arthur Stoll hat im Jahre 1967 seinen 80. Geburtstag und gleichzeitig die Feierlichkeiten zum 50jährigen Bestehen des von ihm gegründeten pharmazeutischen Departementes als Präsident des Verwaltungsrates begehen dürfen. Ungezählte Freunde, Mitarbeiter und Kollegen, die aus aller Welt nach Basel kamen, haben ihn damals zu seinem erfolgsgekrönten Lebenswerk beglückwünscht.

Ueber alledem wird Arthur Stoll als Mensch und väterlicher Freund unvergessen bleiben. Er hatte für die Anliegen aller, besonders der Bedrängten, Verständnis und sah seine Aufgabe im Ausgleich von Gegensätzen.

Entspannung fand Arthur Stoll im Kreise seiner großen Familie. Seine Gattin, die ihn, soweit es ihre Familienpflichten erlaubten, auf Reisen begleitete, verstand es, durch ihre Fürsorge das dem Verstorbenen so wertvolle Familienleben in vorbildlicher Weise zu gestalten. Zu erwähnen ist auch seine ausgesprochene Kunst- und Musikliebe.

Prof. Dr. Arthur Stoll war seit 1935 Mitglied der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie. In Anerkennung seiner hervorragenden Arbeiten als Forscher auf dem Gebiete der Naturstoffe und als Förderer der reinen und angewandten Chemie wurde er 1956 zum Ehrenmitglied ernannt. Mit seiner Familie, seinen zahlreichen Freunden und Mitarbeitern betrauern wir seinen Hinschied und gedenken in Verehrung der großen und bedeutenden Persönlichkeit.

X **Dr. F. Gisiger**
(1897—1971)

Dr. *Franz Gisiger-Herb* aus Münchenstein ist in seinem 74. Altersjahr von uns gegangen. Er wurde 1897 in Münchenstein geboren. Er war eine sehr beachtete Persönlichkeit. Schon die Matura bestand er in Sarnen mit lauter Sechsern. In Basel bestand er das Doktorat der Chemie in kürzester Zeit. 1926 trat er in die Zollverwaltung Basel ein. Es war dies gerade in den Jahren, da die Prüfung der eingeführten Waren nicht mehr durch Nichtakademiker bewältigt werden konnte,

und da die eidgenössischen Lebensmittelexperten durch die Zollverwaltung übernommen wurden. Dr. Gisiger war durch besonders günstige Vorbildung (Dienst in einer Apotheke, Aushilfsassistent im kantonalen Laboratorium Basel) für die Uebernahme eines Grenzchemikerpostens am damals größten und wichtigsten Zollamt der Schweiz bestens vorgeschult. Als Zollchemiker hat er das heimische Gewerbe geschützt und dem Staate manche Einnahmen verschafft. Ihm oblag im Dienste der Volksgesundheit auch die Lebensmittelkontrolle an der Grenze. Nebenbei unterwies er Lehrlinge in der Edelmetallkenntnis. Mit souveränem Wissen, reicher Erfahrung und ungebrochener Energie bewältigte er seine Arbeit bis ins hohe Alter.

Nicht nur im Beruf, auch als Vater war Dr. Gisiger ein Vorbild. Es waltete ein pflichtgetreuer Vater über die fünf Kinder und sorgte für Erziehung, Schulung und Bildung. Seine Ideale und tiefe Religiosität pflanzte er in die Kinderherzen. Es kam nicht von ungefähr, wenn einige Kinder soziale Berufe erwählten.

Die katholische Kirchgemeinde Münchenstein berief ihn an ihre Spitze als Präsident für viele Jahre. Er strebte nach ökumenischer Zusammenarbeit zu Zeiten, als noch Parteilichkeit sture Trennung vorsah.

Dr. Gisiger ist 1928 in die Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie eingetreten. 1963 erhielt er die Freimitgliedschaft und blieb der Gesellschaft treu bis zu seinem Ableben. Wir werden Dr. Gisiger in Erinnerung behalten als überzeugungstreuen Mann, der sich voll seiner Familie und beruflichen Tätigkeit hingab.

B. N.

Dr Paul Bulliard (1900—1971)

Toujours en pleine activité, le Dr *Paul Bulliard*, décédait brusquement le 16 février 1971. Il était membre de notre Société depuis 1956.

Paul Bulliard est né à Fribourg le 2 mai 1900. Il fit d'excellentes études au Collège St. Michel et manifesta tôt un intérêt marqué pour les sciences. Entré à l'Université en 1918, il s'inscrivit à la Faculté des sciences et couronna ses études par deux thèses de doctorat, l'une en chimie organique sous la direction du professeur de Diesbach, l'autre en botanique sous la direction du professeur Ursprung.

Pendant 6 ans, il fut l'assistant de son professeur de chimie.

Il entra dans la vie pratique en 1928 en qualité de chimiste à la fabrique de chocolat Villars S. A. à Fribourg et se spécialisa dès lors dans le domaine de la chimie et de la biologie alimentaire.

Sa profonde connaissance de la matière, son sens pratique, ses talents d'imagination et d'invention ont rapidement orienté ses capacités vers la création de nouveaux produits et dans de nombreux domaines il fut un précurseur. C'est ainsi qu'il avait mis au point un café soluble, bien avant que n'apparaissent sur le marché les plus anciennes marques actuelles.

Dès 1956, il préféra travailler indépendamment et ouvrit un laboratoire privé d'analyse, mettant son expérience au service de l'industrie, tant suisse qu'étran-

gère. Il collabora notamment avec la Maison Knorr, fut le conseiller pour le montage d'une fabrique de chocolat en Espagne, à Irun, dont il suivait toujours la fabrication, accorda sa collaboration efficace à plusieurs industries de son canton. Une riche carrière consacrée à la qualité des produits de la branche alimentaire.

Homme aimable et serviable, doué d'une extraordinaire habileté expérimentale, et d'un sens pratique très poussé, toujours disponible, au contact facile et direct, l'ardent Sarinien de sa jeunesse est resté un passionné de la montagne et de la nature, un chasseur à ses heures de loisir.

Paul Bulliard n'a compté que des amis et nous garderons de lui le souvenir d'un homme affable et d'un chimiste distingué. Ch. P.

X **Dr. W. Schoeniger**
(1920—1971)

Am 22. Februar 1971 wurde Dr. *Wolfgang Schoeniger*, Leiter der Mikroanalytischen Laboratorien der Firma Sandoz AG in Basel, durch einen tragischen Unfall mitten aus seiner beruflichen Tätigkeit abberufen.

Dr. Schoeniger wurde am 4. August 1920 in Karlsbad (Tschechoslowakei) geboren, wo er auch nach Absolvierung der Schulen 1939 das Reifezeugnis erhielt. Anschließend begann er sein Chemiestudium an der TH in Prag, das er im Frühjahr 1945 mit dem Erwerb des Doktordiploms abschließen konnte. Hierauf arbeitete er, zuletzt als Hochschulassistent, am Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz.

Verschiedene Stipendien ermöglichten dem jungen Wissenschaftler eine Reihe von Auslandsaufenthalten in Schweden und den Vereinigten Staaten, um als Lehrender sein Wissen auf dem Gebiet der Mikroanalyse weiterzugeben und als Lernender neue wissenschaftliche Erlebnisse aufzunehmen.

Während seiner Hochschulzeit hat Dr. Schoeniger insgesamt 23 Arbeiten aus dem Gebiet der Mikroanalyse veröffentlicht und durch seine inhaltsreichen und temperamentvoll präsentierten Vorträge die weltbekannte Tradition des Pregl-Laboratoriums fortgeführt.

Am 1. Oktober 1953 trat der Verstorbene in die Dienste der Firma Sandoz AG in Basel ein, wo ihm der Aufbau eines leistungsfähigen mikroanalytischen Labors aufgetragen wurde. Mit der ihm eigenen Begeisterung und Ausdauer und getragen von profunder Sachkenntnis widmete er sich dieser Aufgabe. Er löste diese mit glänzendem Erfolg und stellte damit der modernen Forschung seines Unternehmens ein unentbehrliches Hilfsmittel zur Verfügung.

Aus dieser Zeit stammt auch die Ausarbeitung der wohl weltbekannt gewordenen «Schoeniger Verbrennungsmethode», die heute nicht nur in jedem klassisch-mikroanalytisch arbeitenden Laboratorium Eingang gefunden hat, sondern auch zur Messung der Radioaktivität künstlich markierter Verbindungen und bei der Rückstandsbestimmung in Lebensmitteln Verwendung findet.

Neben seiner Tätigkeit als Leiter der Mikroanalytischen Laboratorien pflegte Dr. Schoeniger seine bestehenden Kontakte zu Hochschulen und Industrien im

In- und Ausland mit großer Sorgfalt. Seine Aufgeschlossenheit allem Neuen gegenüber, sein treffender Humor gepaart mit unbestrittener Autorität machten es ihm leicht, neue, für beide Teile wertvolle persönliche Bindungen zu knüpfen.

Diese Bereitschaft zur aktiven Mitarbeit kam verschiedenen wissenschaftlichen Gremien zugute. So war er u. a. Chairman of the Commission on Microchemical Techniques and Trace Analysis of the Analytical Division of IUPAC, Vorstandsmitglied der Oesterreichischen Gesellschaft für Mikrochemie, Vorstandsmitglied der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker und Member of the Society for Analytical Chemistry.

Die menschlichen und fachlichen Qualitäten gestatteten Dr. Schoeniger, die ihm gestellten Probleme in souveräner Art anzugehen und zu lösen. Seine Achtung vor einer anderen, ihn überzeugenden Meinung, wie aber auch seine wohlüberlegte Vertretung eines ihm berechtigt und wissenschaftlich fundiert erscheinenden Standpunktes bereicherten die Zusammenarbeit mit Dr. Schoeniger in hohem Maß.

Vorgesetzte, Kollegen und Mitarbeiter verlieren mit ihm einen lieben Freund und wertvollen Wissenschaftler.

H. G. L.

Francis-F. Achermann

Docteur ès sciences

Anc. Chimiste cantonal à Neuchâtel

(1899—1971)

Le 3 mai 1971 nous parvenait la triste nouvelle du décès de notre ancien et cher collègue *Francis Achermann*.

Originaire de Knutwil et Baden, Francis Achermann avait passé sa jeunesse dans cette dernière ville et avait fait ses études de chimie en partie à Zurich, puis à Neuchâtel qui devait devenir sa patrie d'adoption. Entré en 1932 comme chimiste au Laboratoire cantonal de contrôle des denrées alimentaires, il fut nommé adjoint du Chimiste cantonal en 1934 et Chimiste cantonal au 1er janvier 1937, poste qu'il occupa jusqu'au moment de sa retraite, à la fin de 1966, c'est-à-dire pendant 30 ans. En tant que Chimiste cantonal il a déployé une très grande activité. Excellent organisateur et très intéressé pour tout ce qui touchait au domaine du vin, il a été le premier en Suisse à mettre sur pied le contrôle de la vendange. L'Association des chimistes contonaux qu'il a présidé pendant six ans, l'a délégué comme son représentant à la Commission fédérale du commerce des vins, l'a chargé de la présidence de la Commission paritaire de dégustation des spiritueux et l'a délégué au Comité national du Codex alimentarius. Il a en outre présidé la Commission d'examen pour la Suisse romande des chimistes des denrées alimentaires de même que la Sous-commission pour la rédaction du chapitre «Vin» du Manuel des denrées alimentaires.

Enfin, membre depuis 1933 de la Société de chimie analytique et appliquée, il a fait partie de son comité de 1944 à 1962 et en a assumé le secrétariat de 1953 à

1956. En tant que membre du comité, il été, pendant de nombreuses années, l'un de nos représentants au Comité suisse de la chimie.

Ayant pris sa retraite à la fin de 1966, Francis Achermann a malheureusement dû subir, peu de temps après, plusieurs interventions chirurgicales et même l'amputation de l'une puis de l'autre jambe. Mais même alors, pour ainsi dire immobilisé, mais admirablement soigné et secondé par son épouse, il ne s'est pas laissé abattre, maintenant son esprit en éveil par des lectures et dans la mesure du possible des travaux écrits dans ce qui fut son domaine d'activité. Aussi ce fut une pénible surprise pour ses collègues, avec lesquels il avait maintenu des contacts, d'apprendre que la mort l'avait emporté après quelques jours de malaise seulement.

J. R.

✕ **Sigismond Gay**

(1893—1971)

Le 28 juillet 1971, s'éteignait Monsieur *Sigismond Gay*, chimiste.

Né le 4 février 1893 à Lutry, Monsieur Gay, après avoir suivi de 1905 à 1909 les cours de l'Ecole industrielle de Lausanne, obtient son baccalauréat en 1911. Ses études universitaires sont couronnées en 1915 par l'obtention du diplôme de chimiste analyste de l'Université de Lausanne.

Il travaillera dès lors aux usines de Paudex et à la Verrerie de Saint-Prex jusqu'en 1926.

Entré au Laboratoire cantonal vaudois le 1er décembre 1928, il y fera sa carrière jusqu'à sa retraite le 31 décembre 1960.

Il était membre de la Société suisse de chimie analytique et appliquée depuis 1930. Il en fut nommé membre libre en 1965.

Nous garderons de lui le souvenir d'un analyste distingué, qui s'est toujours montré un collègue de commerce agréable, prêt à rendre service à chacun. A. R.

✕ **Jérôme Stalé**

(1902—1971)

Une crise cardiaque a enlevé brutalement notre membre libre, *Jérôme Stalé*, à l'affection des siens, le 3 novembre 1971, quatre ans seulement après sa mise à la retraite. Il était membre de notre Société depuis 1932.

Né à Coffrane (NE), en 1902, Jérôme Stalé obtint sa maturité fédérale au gymnase classique moderne de la Chaux-de-Fonds et poursuivit ensuite, à l'Université de Neuchâtel, des études de chimiste qu'il termina par un diplôme en 1926.

Après un court stage d'une année à l'Etablissement fédéral de chimie agricole de Montagibert-Lausanne, Jérôme Stalé accepte un engagement de trois ans au Monopole d'Etat des tabacs de Turquie, pour lequel il sera chargé d'organiser le nouveau laboratoire de chimie agricole d'Istanbul.

Dès le 15 octobre 1930, prenant la succession de M. Dusserre, Jérôme Stalé entre à l'Etablissement fédéral de chimie agricole de Lausanne. Il y passera toute

sa carrière, d'abord en qualité de responsable de la section «Sols et engrais», puis comme chef de l'importante subdivision «Sol, plante, alimentation», qui regroupait alors les sections de chimie agricole et de technologie. L'âge de la retraite le surprendra, encore en pleine possession de ses moyens, à la fin de l'année 1967. Il apportera toutefois à diverses occasions encore une contribution bienvenue à la liquidation de tâches administratives pressantes à la station de Lausanne.

Jérôme Stalé fut un chercheur épris de rigueur, précis et logique. Ses principaux travaux eurent trait à l'étude de la nutrition des plantes, des essences fourragères principalement. On lui doit diverses publications, parues en particulier dans l'Annuaire agricole de la Suisse, la Revue romande d'agriculture, de viticulture et d'arboriculture, l'Agriculture romande. Les essais conduits par J. Stalé à la station de Lausanne prouvèrent, en particulier, que l'alcalinescence des fourrages naturels, c'est-à-dire la relation existant entre les bases alcalino-terreuses (chaux et magnésie) et l'acide phosphorique était fonction directe de la fumure appliquée et qu'elle pouvait être modifiée dans un sens favorable à la nutrition animale par des apports réguliers au sol de carbonate ou de phosphate de chaux. Jérôme Stalé eut ainsi maintes fois l'occasion d'attirer l'attention des éleveurs de bétail sur la pauvreté naturelle des sols de prairies et de pâturages en éléments fertilisants.

Ces premières études amenèrent J. Stalé à se préoccuper davantage encore de la question de la qualité de la nutrition des plantes et des déséquilibres nutritifs fréquents qui s'y décelaient. Ses investigations s'étendirent ainsi à la vigne, aux arbres fruitiers, aux cultures maraîchères. Il mit en lumière l'influence de la carence en microéléments, en particulier du manganèse, sur le développement des cultures de la plaine de l'Orbe.

De son stage en Turquie, J. Stalé rapporta un bagage de connaissances particulières concernant la culture du tabac. Il mit ainsi en évidence l'incidence de la fumure sur la qualité et le rendement du tabac indigène. Il démontra les effets tantôt bénéfiques, tantôt préjudiciables des engrais azotés sur la qualité de ce produit.

Administrateur précis autant que scientifique épris de vérité, Jérôme Stalé dut à ses qualités de devenir le remplaçant du directeur de la station de recherches agronomiques de Lausanne ainsi que d'assumer la responsabilité des publications de cette station. Sa culture, son esprit de synthèse, sa précision et sa concision dans l'expression le destinaient également à assumer la fonction de rédacteur de l'Agriculture romande. Là aussi, Jérôme Stalé sut donner le meilleur de lui-même. Nous lui sommes reconnaissant de sa contribution à l'effort d'enseignement qu'il a assumé à l'égard de l'agriculture suisse.

E. B.

Vorstand - Comité

Der Vorstand hielt 5 Sitzungen ab. Er ließ sich an der Jahresversammlung der schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne durch Herrn Dr. A. Ramuz, Kantonschemiker des Kantons Waadt, vertreten. Unser Vorstands-

mitglied, Herr Dr. *E. Romann*, besuchte die Jahresversammlung der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Unser Kassier, Herr *M. Salvisberg*, nahm an der Sitzung der Veranstalter der ILMAC 1971 in Olten teil. Im Schweiz. Komitee für Chemie ist die Gesellschaft durch die Herren Dr. *M. Potterat* und Dr. *A. Miserez* vertreten. An einer der beiden Sitzungen hat der Präsident ebenfalls teilgenommen.

Wissenschaftliche Tätigkeit - Activité scientifique

Vom 17. bis 19. November 1970 kam in Basel die 3. gemeinsame Analytiker-Tagung Deutschlands, Oesterreichs und der Schweiz zur Durchführung.

Sie war dem Thema «Datenverarbeitung in der analytischen Chemie» und «Fortschritte in der instrumentellen Analyse» gewidmet.

Die Tagung wurde von ungefähr 400 Personen besucht und brachte einen reichen und wertvollen Ueberblick über die modernen Analysenverfahren auf verschiedenen Gebieten. Die Begrüßungsansprache zur Eröffnung der Tagung im Namen der Organisatoren und des gastgebenden Landes fiel dem Präsidenten unserer Gesellschaft zu.

Für die Hauptvorträge aus der Schweiz stellten sich Herr Professor Dr. *W. Simon*, Zürich, Mitglied unserer Gesellschaft und die Herren Dr. *Clerc*, Zürich und Dr. *Bierens de Haan*, Genf, zur Verfügung.

Zum Abschluß seines Berichtes dankt der Präsident herzlich, in erster Linie seinen Kollegen im Komitee, dann aber auch allen, die durch ihren offenen Einsatz oder durch ihr stilles Wirken das Leben der Gesellschaft mitgestaltet haben.

Kassabericht - Rapport du caissier

Herr *Max Salvisberg*, Kassier, berichtet über die Jahresrechnung 1970, wobei nur die wichtigsten Zahlen erwähnt seien:

Postchecksaldo auf 15. Januar 1970	Fr. 10 048.40
Einnahmen 1970	Fr. 21 484.05
	Fr. 31 532.45
Ausgaben 1970	Fr. 22 093.—
Postchecksaldo auf 31. Dezember 1970	Fr. 9 439.45
Gesellschaftsvermögen am 31. Dezember 1970	Fr. 36 366.30
 Gesellschaftsvermögen am 15. Januar 1970	 Fr. 36 293.35
Vermögenszunahme 1970	Fr. 72.95

Hierauf wird der Bericht der Rechnungsrevisoren Herr *Th. Stäheli* und Herr Dr. *W. Manz* verlesen. Die Rechnung wird von der Versammlung genehmigt und dem Kassier, Herrn *M. Salvisberg*, wird unter Verdankung für die Sorge um das

Geld unserer Gesellschaft und die einwandfreie Kassaführung Decharge erteilt. Auch den beiden Rechnungsrevisoren wird für ihre Arbeit der beste Dank ausgesprochen.

Jahresbeitrag - Cotisation annuelle

Der Kassabestand erlaubt es, den Jahresbeitrag unverändert zu belassen, d. h.

Fr. 20.— für Einzelmitglieder (Schweiz)

Fr. 25.— für Einzelmitglieder (Ausland)

Fr. 50.— für Kollektivmitglieder (im Minimum)

Dieser Vorschlag des Vorstandes wird einstimmig gutgeheißen.

Kommissionsberichte - Rapports des commissions

Die Berichte folgender Kommissionen wurden den Mitgliedern vor der Jahresversammlung zugestellt:

Schweizerisches Komitee für Chemie (Prof. *E. Cherbuliez*), Internationale Union für reine und angewandte Chemie (Dr. *R. Morf*), Schweizerische Lebensmittelbuchkommission (Dr. *E. Matthey*), Schweizerische Milchkommission (O. *Dönz*), Schweizerische Tabakkommission (Dr. *E. Romann*), Kommission für Seifen und Waschmittel (Dr. *J. Jutz*).

In Ergänzung des schriftlichen Berichtes von Herrn Professor *E. Cherbuliez*, der bedauert, dieses Jahr an der Versammlung nicht teilnehmen zu können, hat der Präsident die freudige Mitteilung zu machen, daß Herr Direktor *Isler* von Hoffmann-La Roche anlässlich der 26. IUPAC-Konferenz in Washington ehrenvoll ins Bureau der Union gewählt wurde.

Die Kommissionsberichte werden angenommen und der Präsident spricht den Berichterstatern für ihre Arbeit den besten Dank aus.

Schweizerisches Komitee für Chemie - Comité Suisse de la Chimie

Période de juin 1970 à juillet 1971

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

1. *Composition*: M. *E. Junod* ayant quitté la présidence de la Société Suisse des Industries Chimiques, M. *Yves Dunant*, administrateur délégué de Sandoz SA, a été appelé à lui succéder. Rappelons que la présidence du Comité Suisse de la Chimie est confiée à Monsieur *E. Cherbuliez* (Genève; Société Suisse de Chimie), M. *R. Firmenich* (Genève; Société Suisse des Industries chimiques) étant vice-président, et M. *H. Lehner* (Berne; Société des Microanalystes suisses), secrétaire. Par ailleurs, la composition du Comité n'a pas changé.

2. *Activités nationales*: En dehors des affaires courantes réglées par correspondance, le Comité a notamment continué l'examen du problème de «l'image» de la Chimie au sein de notre population.

3. *Activités internationales*: Le Comité Suisse de la Chimie représente la Suisse à la fois au sein de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée et de l'Union internationale de Biochimie. Les contacts directs avec l'Union internationale de Biochimie se sont limités au règlement de la cotisation de notre pays à cette union. Quant à l'Union internationale de Chimie pure et appliquée, en dehors des affaires courantes réglées par correspondance, le Comité Suisse de la Chimie s'est occupé notamment de la préparation de la participation de la Suisse à la prochaine Conférence de l'Union qui aura lieu à Washington du 15 au 23 juillet 1971. La Suisse enverra une délégation de 6 membres. En outre, la candidature d'un représentant de la Suisse comme membre du Bureau de l'Union a été annoncée. Parmi les problèmes à l'ordre du jour, figure toujours celui du nouveau barème des cotisations qui devrait, cette fois, pouvoir être réglé. Pour la Suisse, cela n'aura pratiquement pas d'incidence financière. Le Comité Suisse de la Chimie a accepté de patronner, conjointement avec la Société Suisse de Chimie, la 1ère Conférence IUPAC de chimie physique organique qui aura lieu à Crans sur Sière du 4 au 8 septembre 1972 et qui sera organisée par les Prof. E. Heilbronner (Bâle) et H. Zollinger (E. P. F. Zurich).

Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC)

Berichterstatter: Dr. R. Morf, Generalsekretär, Zürich

Das Programm für die Tätigkeit im Jahre 1971 — ein Konferenzjahr — wurde an der Bureau-Sitzung im Oktober 1970 in Wien vorbereitet. Vom 17. bis 27. Februar fanden in Israel Kongresse und Symposien über Pestizide und Pestizid-Rückstände statt.

An der Konferenz in Washington wurden eine Reihe von provisorischen und definitiven Regeln für Nomenklaturen, Symbole und Terminologie zur Veröffentlichung freigegeben. — Anschließend wurde in Boston der XXIII. Kongreß der IUPAC durchgeführt. Hauptthemen waren Organische und Makromolekulare Chemie. Folgende Symposien:

Organic Chemistry Symposia:

O-1 «Application of Quantum Mechanics to Organic Reaction Paths» bis O-13 «Biosynthesis».

Macromolecular Chemistry Symposia:

M-1 «Dynamics of Conformational Change in Macromolecules» bis M-10 «Polymerization and Copolymerization of Heterocyclics».

Der Kongreß war ein Erfolg, wozu eine große Anzahl Schweizer namhafte wissenschaftliche Beiträge geleistet haben.

Die von Schaggi Schreiber (ETH) entwickelten Kolonnen zur Liquid-Liquid Chromatographie wurden von Nobelpreisträger Woodward als fundamentale Erfindung gekennzeichnet und in Superlativen qualifiziert.

Professor Bénard ist nun der neue Präsident. Rudolf Morf hat nach 20jähriger Arbeit für die IUPAC — davon 16 Jahre als Generalsekretär — eine Wiederwahl abgelehnt und das Zürcher Bureau der IUPAC wurde liquidiert.

Zum erstenmal seit 16 Jahren hat das Comité Suisse de Chimie aktiv an den Arbeiten der Konferenz teilgenommen. Dr. W. G. Stoll wurde für eine zweite Amtsdauer in das Committee Applied Chemistry gewählt und Professor Zollinger versieht das Amt des Sekretärs der Organic Division. Dr. Otto Isler ist mit der größten Stimmenzahl in das Bureau gewählt worden.

Programm für 1972

- a) New Delhi
- b) Kyoto
- c) Helsinki
- d) Crans sur Sierre

Schweizerische Lebensmittelbuch-Kommission

Berichterstatter: Dr. E. Matthey, Präsident, Bern

In der Berichtsperiode von August 1970 bis Juli 1971 hielt die Kommission sieben Sitzungen ab. Elf Kapitel oder Unterkapitel des zweiten Bandes des Lebensmittelbuches wurden im Entwurf besprochen und grundsätzlich verabschiedet. Die Bildung einer neuen Subkommission (es sind jetzt 25) für das Gebiet der Emulgatoren und bestimmter anderer Zusatzstoffe wurde beschlossen; ihre Leitung übernahm Herr Dr. Refardt, Basel.

LMB zweiter Band, deutsch. Während längerer Zeit lag der Engpaß im Arbeitsablauf bei der Redaktion, die zur Bewältigung ihrer anspruchsvollen Aufgaben ab 1968/69 personell verstärkt wurde. Trotz dieser redaktionellen Bemühungen bleibt die Veröffentlichung hinter dem Richtplan zurück. Heute ist es eher so, daß neue Entwürfe über ihre Termine hinaus auf sich warten lassen. Wegen der mehrjährigen «Ruhezeit» muß eine Anzahl älterer Entwürfe praktisch vollständig neu erarbeitet werden (z. B. Fleischwaren, Suppenpräparate und Würzen, metallische Verunreinigungen sowie verschiedene Gebrauchsartikel).

Im Teil (Ringbuch) II erschien Ende 1970 die 5. Lieferung mit den Kapiteln «Tafelgetränke, Limonaden», «Bier», «Essig und Säuren», «Kellerbehandlungsmittel». Die 6. Lieferung mit den Kapiteln «Spirituosen», «Künstliche Süßstoffe», «Tee und Kräutertee» befindet sich im Druck. Weitere 10 Kapitel oder Unterkapitel sind in der Bereinigung.

Es sei hier auf die jeweiligen Ankündigungen zur Veröffentlichung des Lebensmittelbuches in den «Mitteilungen» hingewiesen.

LMB zweiter Band, französisch. Die ersten Kapitel liegen im Probeabzug vor bzw. werden zur Zeit gesetzt. Die Redaktion weiterer Texte ist im Gang. Ab-

fassung und Gestaltung der Einleitung werden vorbereitet. Der Beginn der Veröffentlichung ist nicht vor Ende dieses Jahres zu erwarten; dazu darf folgendes bemerkt werden: Mit der Uebersetzung und Redaktion beschäftigt sich beim EGA 1 Mitarbeiterin. Die Erstellung einer fachlich und sprachlich richtigen Uebersetzung ist eine verantwortungsvolle Aufgabe. Sie erfordert zusätzlich die Mitwirkung französischsprechender Fachleute.

Sonderdrucke. Einige wichtige Tabellen aus dem LMB, darunter diejenige für den Alkohol- und Extraktgehalt, sowie für die Zuckerbestimmung nach Poterat und Eschmann bzw. nach Fehling, wurden für Sonderdrucke angepaßt. Sie sind deutsch oder französisch bei der EDMZ erhältlich.

Schweizerische Milchkommission

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

Die finanzielle Lage der Schweiz. Milchkommission hat sich dank der Rekrutierung neuer Mitglieder verbessert. Da die Tätigkeitsberichte der Spezialkommissionen noch nicht vorliegen, wird nachfolgend über die Arbeiten einiger dieser Kommissionen nur stichwortartig rapportiert.

Spezialkommission für hygienische Milchgewinnung (Präsident Prof. Dr. H. Heußer, Zürich).

PD Dr. H. Baumgartner, Liebefeld-Bern, hat den Kommissionsvorsitz an Prof. Heußer abgetreten. Die Kommission behandelte ein Teilgebiet der Pestiziden-Frage, indem über die Fliegenbekämpfung ein Reglement erlassen wird. Weitere Diskussionspunkte waren die Beseitigung des Klärschlammes und die Ausarbeitung eines Vorschlages über den Eutergesundheitsdienst.

Spezialkommission für Konsummilch (Präsident Dr. P. Ritter, Liebefeld-Bern).

Zwei Arbeitsgruppen haben ihre Arbeit aufgenommen, eine für die Schulmilch und eine für Pasteurisation der Konsummilch.

Spezialkommission für Käse- und Butterfabrikation (Präsident Prof. Dr. E. Zollikofer, Zürich).

Diese Kommission befaßte sich mit der Verfütterung von grünen Kartoffeln im Käseproduktionsgebiet und dem Filtrationsverbot der Milch beim Produzenten.

Spezialkommission für industrielle Milchverarbeitung (Präsident Prof. Dr. H. Hostettler, Bern).

Die Sedimentbildung in uperisierter Milch sowie Erhitzungseinflüsse auf Vitamine und andere Milchbestandteile waren die Arbeitsthemen dieser Kommission.

Spezialkommission für amtliche Kontrolle der Milch und Milchprodukte (Präsident Dr. J. Wicki, Luzern).

Folgende Milchprodukte bilden zur Zeit Gegenstand von Revisionsarbeiten der Lebensmittelverordnung, wobei gemeinsam mit anderen Spezialkommissionen, mit dem Eidg. Gesundheitsamt und den Amtschemikern vorgegangen wird: Quark, Weichkäse, Rahm, Butter.

Spezialkommission für Ernährungsfragen (Präsident Prof. Dr. J. C. Somogyi, Rüslikon).

Die Sauermilchprodukte bildeten das Thema einer Sitzung.

Schweizerische Tabakkommission

Berichterstatter: Dr. R. Romann, Zürich

Die Mitglieder der Tabakkommission verfolgten laufend die aktuellen Probleme auf dem Gebiet des Tabaks und der Tabakwaren. So nahmen im letzten Herbst drei Mitglieder am internationalen Kongreß in Hamburg teil. Da verschiedene Fragen der Lebensmittelgesetzgebung bezüglich Tabakwaren beim Bund immer noch hängig sind, wurde mit der Ausarbeitung des Tabakkapitels im Lebensmittelbuch zugewartet. Desgleichen stehen die ISO-Normen vermutlich vor einem absehbaren Abschluß, woraus ebenfalls für die Analysenmethoden noch einige Korrekturen resultieren werden.

Kommission für Seifen und Waschmittel

Berichterstatter: Dr. J. Jutz, Biel

Eine rege Tätigkeit aller Kommissionsmitglieder bewirkte einen guten Fortschritt in der Erarbeitung des neuen Werkes über Wasch- und Reinigungsmittel. Dafür sei auch an dieser Stelle allen herzlich gedankt. Es ist ja nicht so selbstverständlich, neben dem großen eigenen Arbeitspensum sich ehrenamtlich noch zusätzlich für eine solche Arbeit zur Verfügung zu stellen. Der größere Teil der Arbeit wurde auf schriftlichem Wege erledigt und an 2 Sitzungen mündlich eingehend erörtert. Die Gesamtkonzeption konnte in der Zwischenzeit erarbeitet werden. Es ist vorgesehen, die verschiedenen Kapitel zur Einheftung in ein Ringbuch in einer losen Folge erscheinen zu lassen.

Im Verlaufe des Jahres hat sich gezeigt, daß die Kapitel Nr. 52 Wasch- und Reinigungsmittel, Nr. 53 Kosmetika, Nr. 54 Bodenwischen, Fleckenreinigungsmittel des Schweizerischen Lebensmittelbuches nächstens erscheinen sollen. Mit der Bearbeitung dieser Kapitel sind teilweise Mitglieder der Kommission für Seifen- und Waschmittel betraut. Ursprünglich war geplant, eine Zusammenfassung bzw. ein Auszug des neuen Werkes über Wasch- und Reinigungsmittel in das Lebensmittelbuch zu übernehmen. Die Redaktionskommission ist zur Ueberzeugung gelangt, daß das neue Werk nicht in der dazu notwendigen kurzen Zeit voll-

ständig fertiggestellt werden kann. Sie hat sich daher zu dem Entschluß durchgerungen, vorerst die Entwürfe für das Schweizerische Lebensmittelbuch zu überprüfen und zu korrigieren und anschließend ihre Tätigkeit wieder voll aufzunehmen. Durch dieses Vorgehen wird jede Doppelspurigkeit der Arbeit vermieden und es besteht auch die Gewähr, daß sowohl das Schweizerische Lebensmittelbuch, wie auch das neue Werk über Wasch- und Reinigungsmittel durch die Mitarbeit entsprechender Fachleute voll unterstützt werden.

Wahlen - Elections

Wahl des Vorstandes - Election du comité

Der Präsident nimmt die Sitzung mit folgenden Worten wieder auf: «In dieses Jahr fällt die Gesamterneuerung des Vorstandes. Herr Professor *Alfred Schürch* hat den berechtigten Wunsch geäußert, nach 18jähriger Zugehörigkeit zum Vorstand wieder ins Glied zurückzutreten.

Alfred Schürch führte während 8 Jahren (1956—1964) das Sekretariat und leitete unsere Gesellschaft von 1965 bis 1968. Trotz seinen vielseitigen Beschäftigungen und seiner Zugehörigkeit zu zahlreichen Gremien war Alfred Schürch stets ein einsatzfreudiges und temperamentvolles Mitglied. Die Gestaltung der Jahresversammlungen lag ihm ganz besonders am Herzen, war er doch stets und mit Erfolg bestrebt, daß an diesen Wissenschaft und Pflege der Kameradschaft im richtigen Verhältnis auf die Rechnung kamen.

Lieber Alfred, ich danke Dir im Namen des Vorstandes und der ganzen Gesellschaft für Deinen langjährigen fruchtbaren Einsatz und hoffe, daß wir weiterhin auf Deine aktive Beteiligung am Gesellschaftsleben sowie auf Deine geschätzten Ratschläge zählen können.»

Die kurze Ehrung unseres ehemaligen Präsidenten und Kollegen im Vorstand wird von den Teilnehmern mit kräftigem Applaus unterstützt.

Als Nachfolger für Herrn Professor Schürch im Komitee schlägt der Vorstand Herr Dr. *J. Solms*, Professor am Agrochemischen Institut der ETH vor. Durch Herrn Professor Solms soll der wertvolle Kontakt unserer Gesellschaft mit der Hochschule und der reinen Wissenschaft aufrecht erhalten bleiben.

Die übrigen Mitglieder sind bereit, sich für eine weitere Amtsdauer zur Verfügung zu stellen, sofern keine Gegenvorschläge gemacht werden.

Die Mitglieder des Vorstandes werden mit Applaus bestätigt. Herr Dr. Siegwart gratuliert Herrn *Prof. Solms* zu seiner Wahl und heißt ihn herzlich willkommen. Im Namen seiner Kollegen im Vorstand dankt er zudem für das durch die Wiederwahl erwiesene Vertrauen.

Wahl des Präsidenten - Nomination du président

La conduite de cette partie de la séance est remise au vice-président, Monsieur le Dr. *E. Bovay*.

Le vice-président propose au nom du Comité la réélection du Dr. *Yves Siegwart* comme président. L'assemblée s'associe spontanément à cette proposition par de chaleureux applaudissements. Très heureux de l'honneur qui lui est fait et de cette marque de confiance, Monsieur Siegwart en remercie cordialement l'assemblée. Il maintiendra la bonne tradition au sein du Comité et de la Société.

Wahl der Rechnungsrevisoren - Nomination des réviseurs des comptes

Monsieur *Stäheli* et le Dr *Manz* sont réélus par acclamation sur proposition du Comité.

Vereinigung unserer Gesellschaft mit der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker - Association avec la Société des microanalystes suisses

Zu diesem Traktandum erhielten sämtliche Mitglieder statutengemäß 2 Wochen vor der Jahresversammlung einen kurzen Kommentar und einen Statutenentwurf.

Drei schriftlich eingegangene Bemerkungen zu diesem Thema sind folgende:

Herr Dr. *Brown* schlägt einen andern Namen für die Vereinigung vor. Herr Dr. *Wyler* ist für Beibehaltung des Namens unserer Gesellschaft und für eine Aenderung des Namens der vorgeschlagenen Vereinigung und der Gesellschaft Schweiz. Mikroanalytiker. Herr Professor *Simon* erachtet einen noch engeren Zusammenschluß als notwendig.

Nach Bekanntgabe dieser drei Aeüßerungen bringt der Präsident den Vorschlag des Komitees betreffend der Vereinigung mit der Gesellschaft schweizerischer Mikroanalytiker zur Sprache. Dieser Vorschlag sieht die Unabhängigkeit der beiden Gesellschaften, jedoch Anpassung der Benennungen vor. Der Name der Vereinigung würde lauten: «Schweizerische Vereinigung für analytische und angewandte Chemie» («Union suisse de chimie analytique et appliquée»).

An der darauffolgenden Diskussion haben sich die Herren Dr. *H. Siegrist*, Dr. *R. Sulzberger*, Dr. *H. Kramer*, Dr. *H. Lehner*, Dr. *M. I. Janiak*, Prof. Dr. *O. Högl*, Dr. *H. Strauß*, Dr. *M. Refardt*, *H. Knell*, *H. Tanner*, Dr. *R. Wenger* und Prof. Dr. *L. Chardonnens* beteiligt.

Nachdem mehrere Vorschläge und Gegenvorschläge vorgebracht wurden, wird dem Komitee mit 39 gegen 24 Stimmen der Auftrag erteilt, die Zusammenarbeit der beiden Gesellschaften weiterzuverfolgen und wenn möglich zu fördern, vorläufig ohne die Statuten und die Namen zu ändern.

Festlegung des nächstjährigen Tagungsortes - Choix du lieu de la prochaine assemblée annuelle

Der Vorstand schlägt den Kanton Waadt für 1972 vor. Herr Dr. *A. Ramuz*, Kantonschemiker des Kantons Waadt wäre bereit, die Organisation zu übernehmen.

Dieser Vorschlag wird mit Applaus angenommen und der Präsident dankt Herrn Dr. *Ramuz* für sein freundliches Angebot.

Verschiedenes - Divers

Der Präsident bringt zuerst unter diesem Traktandum eine Gratulation an: Herr Professor *Karl Woidich* konnte vor kurzem seinen 70. Geburtstag feiern. Herr Professor *Woidich* war häufiger Gast an unseren Tagungen und der Präsident hat die Freude, ihn auch diesmal unter uns zu begrüßen. Herr Professor, empfangen Sie zum Anlaß Ihres Geburtstages unsere zwar verspäteten, deswegen aber nicht weniger herzlichen Glückwünsche.

Nachdem der Applaus, mit dem sich die Tagungsteilnehmer diesem Glückwunsch anschließen, verklungen ist, fährt der Präsident mit seinen Mitteilungen fort:

«Wie Sie wahrscheinlich feststellen konnten, ist es gelungen, die Verspätung im Erscheinen unseres offiziellen Organs, der ‚Mitteilungen‘, etwas aufzuholen. Wir hoffen sehr, daß es noch besser wird und daß bis zur nächsten Jahresversammlung von keiner Verspätung mehr gesprochen werden kann. Das Eidg. Gesundheitsamt hat sich allerdings ausbedungen, in Zukunft nur noch vier Hefte im Jahr herauszugeben, wobei jedoch der Gesamtumfang nicht gekürzt werden soll. Wir appellieren nochmals an alle Mitglieder, der Redaktion Artikel zur Veröffentlichung einzusenden.»

Monsieur le Professeur *Lombard*, président central de la Société Helvétique des Sciences Naturelles, qui nous fait l'honneur d'être parmi nous, remercie d'avoir été invité à notre assemblée annuelle. Il souhaite que l'Association envisagée avec la Société des microanalystes suisses se réalise pour le bien des deux Sociétés et de la chimie analytique et appliquée en Suisse.

En fin de cette partie administrative, Monsieur le Professeur *Schürch* exprime ses remerciements aux membres de la Société pour la confiance qu'ils lui ont témoignée durant ses années passées au Comité. Il réitère sa gratitude aux membres du comité qui l'ont toujours très amicalement soutenu dans sa tâche de secrétaire, puis de président. Il adresse ses vœux les meilleurs pour l'avenir de notre Société.

Notre président, le Dr *Y. Siegwart* peut alors déclarer close le séance administrative.

Wissenschaftlicher Teil - Partie scientifique

Le Dr *E. Romann* présente le Professeur *Kurt Grob*, qui expose dans une conférence captivante le développement de l'analyse des ultra-traces par chromatographie capillaire en phase gazeuse et par spectrométrie de masse.

Les résultats des recherches du Professeur *Grob*, fruits d'un travail remarquable de plusieurs années, sont passionnants à découvrir. Nous exprimons au

conférencier nos vifs remerciements de nous avoir fait revivre avec une rare modestie les enthousiasmes et parfois les déceptions d'un savant chercheur. Nul doute que les études en cours dans de nombreux pays sur les problèmes d'écologie et de l'environnement bénéficieront des remarquables techniques analytiques développées et mises au point par le Professeur *Grob*.

La conférence principale a été suivie de 9 communications brèves sur des sujets divers et réparties entre le vendredi et le samedi matin. Elles ont suscité un vif intérêt et se trouvent publiées ci-après.

Geselliger Teil - Partie récréative

Le vendredi matin, par un temps radieux, une excursion sur l'alpe nous a permis de faire connaissance avec les problèmes laitiers de cette contrée de montagne. L'ingéniosité et les efforts de l'Association laitière de la région ont réussi à les résoudre autant sur le plan hygiénique que commercial. Nous adressons nos félicitations pour l'esprit constructif des promoteurs de cette organisation laitière, en particulier à Monsieur O. *Dönz*,

Comme de coutume, en fin de première journée, les participants se sont retrouvés au banquet qui eut lieu au Kursaal. Les représentants des Autorités cantonales et communales nous ont honorés de leur présence et les paroles qu'ils nous ont adressées nous ont révélé leur appui aux efforts faits, dans des conditions difficiles que ne connaissent pas la plupart des autres cantons suisses, pour maintenir la santé de la population.

Monsieur le Dr *E. Matthey*, délégué du département fédéral de l'Intérieur, en tant que chef du contrôle des denrées alimentaires au Service fédéral de l'hygiène publique, a ensuite exposé avec réalisme les objectifs du contrôle des denrées alimentaires dans notre pays. Il a évoqué les ombres et les lumières de notre système fédératif, insistant sur la nécessité de l'inévitable adaption de certaines conceptions définitivement dépassées par suite de l'évolution de la technologie alimentaire.

Monsieur le Dr *Christen*, chimiste cantonal du canton des Grisons, avait convié à la soirée des groupes folkloriques de la région pour le plus grand plaisir des participants.

Après les communications scientifiques du samedi matin, l'envolée vers le sommet du Weißhorn, fut un épanouissement pour tous. Les alpes grisonnaises et de plus lointaines aussi resplendissaient de toute leur majesté.

Le secrétaire: *A. Miserez*

Der Weg zur Ultraspurenanalyse mittels Kapillar-Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Zehn Jahre Entwicklung der Kapillar-Gaschromatographie

Es sind gerade zehn Jahre verstrichen seit unserem Entschluß, zur feineren Auflösung von Zigarettenrauch Kapillarsäulen einzusetzen. Die zuerst verwendeten Stahlkapillaren befriedigten uns bald wegen ihrer hohen katalytischen und adsorptiven Aktivität nicht mehr. Wir versuchten sie durch Kupferkapillaren zu ersetzen, die wir innen vergoldeten oder platinierten. Der Versuch schlug nach langer Entwicklungsarbeit völlig fehl infolge mangelnder Benetzbarkeit der veränderten Oberflächen. Wir hätten den nächsten Entschluß, nämlich den Uebergang zu Glas, kaum gefaßt, wenn wir die Schwierigkeiten vorausgesehen hätten, die wir damit antraten. Glas bewies sich als eher schlechter benetzbar als Edelmetall. Der Aufwand zur befriedigenden Gewinnung allein schon der rohen Glaskapillaren war aber derart gewesen, daß wir diesmal nicht wieder umkehren wollten. Damit begannen die Arbeiten zur Veränderung der Glasoberfläche, welche mit der Berußung ihre erste Lösung — von der Art eines Columbus-Eies — fanden und die noch immer andauern. Aus dem verstrichenen Jahrzehnt lassen sich leicht Entwicklungslinien auswählen, welche den Fortschritt in ziemlich rosiges Licht stellen:

Jahr	Rohmaterial der Kapillarsäulen	Maximalzahl ganz oder teilweise getrennter Substanzen	Entspr. Zahl bei Kombinat. mit MS	Bei flüss. Injekt. benötigte Konzent. einer Einzelsub- stanz
1961	Stahl	70		0,1 ‰
1963	Stahl	160		0,01 ‰
1965	Glas	280	120	0,001 ‰
1968	Glas	400	300	0,001 ‰
1971	Glas	800	800	0,000 001 ‰ (= 10 ppb)

Wir glauben nicht, daß die hier veranschaulichte reine Trennleistung noch wesentlich weiter zu steigern sein wird. Ebenso dürfte die Spurenanalyse (d. h. Direktinjektion hochverdünnter Lösungen) ihre Grenzen erreicht haben. Entscheidend wichtige Charakteristiken fehlen indessen in der obigen Uebersicht, und zwar gerade jene, die wir auch heute noch bei weitem nicht beherrschen: in erster Linie die Adsorptionseigenschaften, daneben die Polaritätskonstanz; ferner begegnen wir beim Versuch, die maximal zulässigen Arbeitstemperaturen weiter zu steigern immer neuen Rätseln.

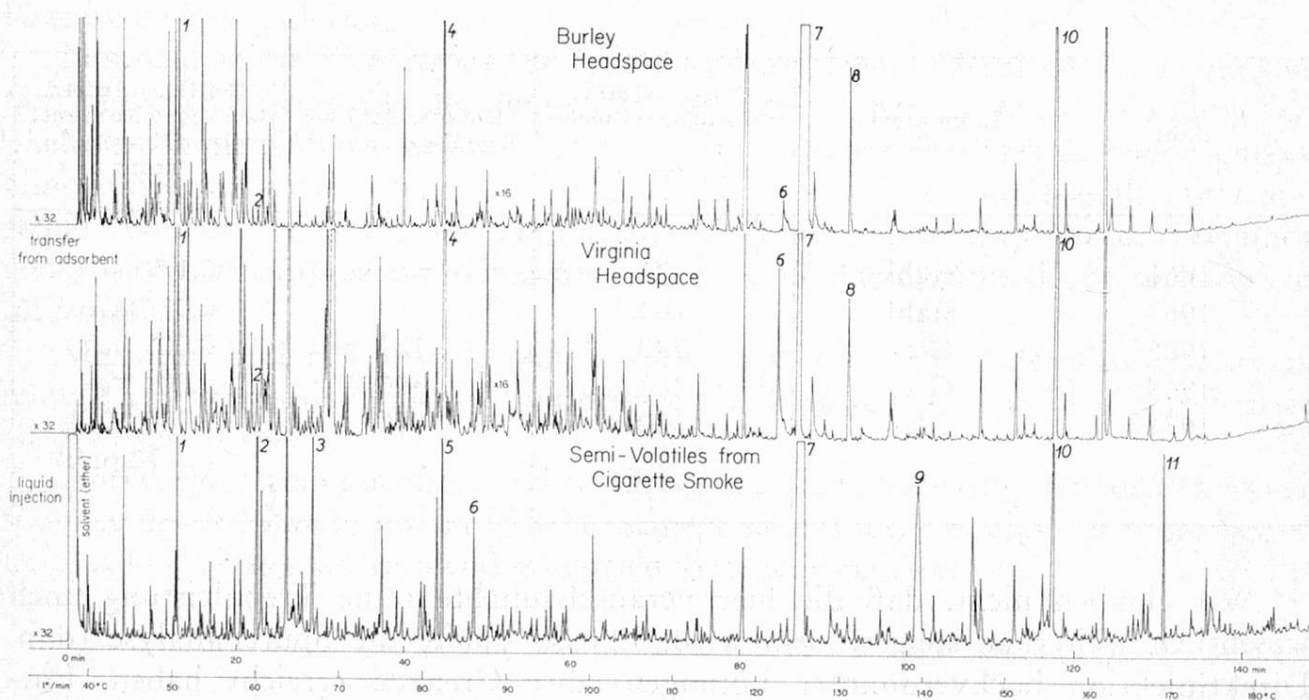
Zu unserer großen Erleichterung werden heute Kapillarsäulen hergestellt*, die dem Stand unserer momentanen Möglichkeiten voll entsprechen. Sie zeigen freilich ihre volle Leistung nur unter der Voraussetzung geeigneter Ausrüstung und Handhabung. Die erste Arbeit einer Artikelfolge befindet sich im Druck (1), welche dem Praktiker in dieser Hinsicht Hilfe leisten soll.

Analyse sehr komplexer Mischungen

Das Haupteinsatzgebiet der Kapillar-Gaschromatographie ist die Analyse von Mischungen mit hoher Komponentenzahl, wie sie uns z. B. in Form natürlicher *Aromen* in fast uferloser Variabilität begegnen. Gerade im Falle von Aromen wird der Wunsch nach hoher Auflösung noch durch den Umstand verstärkt, daß die Erfassung der mengenmäßigen Hauptkomponenten meist nicht genügt, weil kleine und kleinste Komponenten von ausschlaggebender Bedeutung sein können.

Wir möchten aus dem Gebiete der Aroma-Analyse ein Beispiel beschreiben, welches die verschiedenartige und auch kombinierte Einsatzfähigkeit der heutigen Kapillar-Gaschromatographie veranschaulicht.

Der Zigarettenrauch enthält einerseits *Naturstoffe*, welche beim Rauchen durch den heißen Gastrom aus dem noch unzersetzten Blattmaterial verflüchtigt wurden. Daneben enthält er in ebenso hoher Zahl *Pyrolyseprodukte*, entstanden in unmittelbarer Nachbarschaft der Glutzone. Figur 1 zeigt die Parallel-



Figur 1. Unter identischen Meßbedingungen analysierte, komplexe Gemische; Probenahme und Uebertragung siehe Text. Säule: Glaskapillare 150 m/0,35 mm, Emulphor 0; 4 ml H₂/min, FID. 1 Limonen, 2 Furfurol, 3 Pyrrol, 4 Furfurylalkohol, 5 Naphtalin, 6 und 8 Terpenalkohole C₁₀H₁₈O, 7 Nikotin, 9 Phenol, 10 Neophytadien, 11 Indol. Weitere Identifikationen siehe (3).

* Hersteller: H. J. Jaeggi, GC-Labor, CH-5642 Mühlau.

Analyse zweier Tabakaromen (Headspace-Gas aus kaltem Rohtabak) und einer Rauchlösung (Ätherextrakt eines Rauchfiltrates). Man sieht sofort, daß wesentliche natürliche Aromastoffe auch im Rauch vorhanden sind, während typische Pyrolyseprodukte wie Phenol und Indol nur im Rauch vorkommen.

Die Headspace-Chromatogramme sind auf folgendem Wege entstanden: 5 Liter Headspacegas wurden durch 0,1 mg Aktivkohle gesaugt, welche in einem Glaskapillar-Röhrchen zwischen Glassplittern festgehalten war. Anschließend wurde von der im Ofen eines Gaschromatographen betriebsbereit montierten Kapillarsäule das Eintrittsende aus dem Verdampferraum herausgezogen, das mit Headspacegas beladene Filterröhrchen mittels eines Teflon-Kupplungsstückes auf das Säulenende gesteckt, welches schließlich in den heißen Verdampferraum zurückgeschoben wurde. Während 4 Minuten hatte nun der normale Trägergasstrom Gelegenheit, die Aromastoffe von der Kohle auf die kalte (25 °C) Säule zu übertragen. Die sofort anschließende Temperaturprogrammierung lieferte unmittelbar die abgebildeten Chromatogramme. Nähere Einzelheiten siehe (2) oder weniger ausführlich (1).

Das Rauchchromatogramm stammt direkt von der stromteilungslosen Injektion von 2 Mikrolitern der ätherischen Lösung, wie sie schon in (3) beschrieben wurde. Technische Einzelheiten wurden in (4), (5) und (1) behandelt.

Das hier veranschaulichte Verfahren läßt sich in vielfacher Variation für die Analyse von Aromen aller Art anwenden. Falls quantitative Auskünfte gewünscht werden, so erfordern einige Arbeitsschritte etwas erhöhte Sorgfalt. Dies soll im Prinzip am folgenden Beispiel gezeigt werden, welches gleichzeitig — aber durchaus nicht notwendigerweise — in das Ultraspuren-Gebiet vorstößt.

Organische Komponenten geruchloser Luft

Die organischen Stoffe der Atmosphäre bilden wie ein Aroma-Headspacegas ein sehr komplexes, d. h. komponentenreiches Gemisch, unterscheiden sich vom letzteren aber durch eine um ca. 2 Zehnerpotenzen stärkere Verdünnung. Die Methodik der Atmosphärenanalyse läßt sich daher ohne weiteres auf jedes Headspace-Problem übertragen, während die Umkehrung nicht unbedingt zutrifft.

Die besonderen Probleme, welche sich aus der Koppelung von extremem Spurennachweis mit quantitativer Bestimmung ergaben, erforderten ein breites Grundlagenstudium. Daraus gingen folgende Prinzipien hervor.

1. *Adsorbens*: Für die Anreicherung der Spurenstoffe kommt nur ein Adsorbens höchster Aktivität in Frage, d. h. Aktivkohle. Entgegen anderslautenden Berichten haben wir bei Verwendung einer sehr *reinen* Kohle nie Hinweise auf Artefaktbildung gefunden.

2. *Konzentrationsverhältnisse*: Die systemgebundenen Fehlerursachen (besonders bei der Desorption) sind am kleinsten bei höchster Konzentration der adsorbierten Stoffe auf dem Adsorbens. Im Vergleich zum Volumen der untersuchten Luft muß also ein möglichst kleines Aktivkohle-Filter verwendet werden.

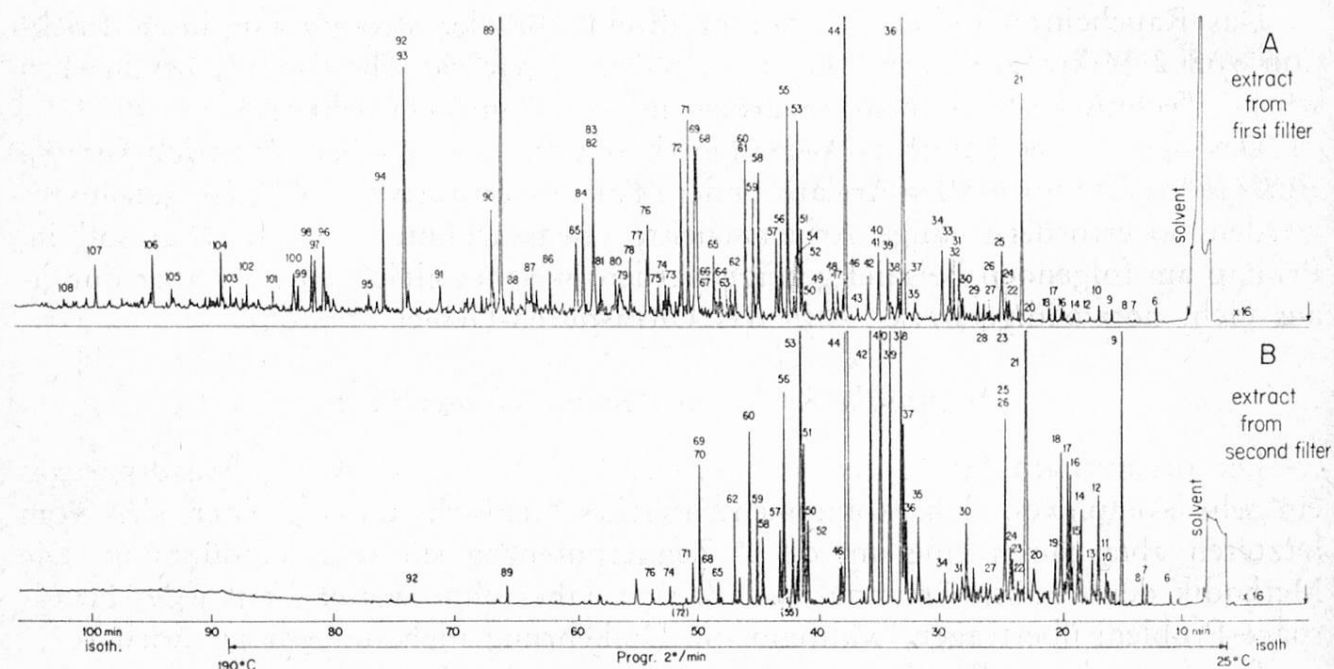
3. *Kontrollmöglichkeit*: Bei kleiner Adsorbens-Menge ist mit teilweisem Durchbruch flüchtigster Stoffe durch das Filter zu rechnen. Solcher Durchbruch kann

leicht kontrolliert werden, indem dem Hauptfilter ein oder mehrere gleichartige Filter nachgeschaltet werden.

4. *Desorption*: Für quantitative Zwecke eignet sich die flüssige Extraktion der Aktivkohle besser als die Rückgewinnung der adsorbierten Stoffe durch Verdampfung.

5. *Korngröße*: Als entscheidendes praktisches Detail erwies sich die Korngröße der Aktivkohle. Während im Interesse hoher Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit möglichst kleines Korn verlangt wird, ist die Korngröße nach unten durch den Gas- und insbesondere durch den Flüssigkeitswiderstand des Filterkörpers begrenzt.

Die praktischen Einzelheiten unserer Methodik (Bau der Filter und des Filterhalters, Extraktionsapparat, Lösungsmittel usw.) sind kürzlich eingehend beschrieben worden (6). Wir verwenden weiterhin Filter mit 25 mg Aktivkohle von Korngröße 0,05—0,1 mm (die benützte Kohle ist nun bei Bender-Hobein AG, Zürich, erhältlich).



Figur 2. Qualitative Analyse der organischen Luftkomponenten; hohe Filterbelastung (25 m³/25 mg) mit Verlust der leichtflüchtigen Stoffe. Säule: 120 m/0,32 mm, Ucon HB 5100. Substanzen siehe Tabelle 1.

Figur 2 zeigt die Analyse einer Langzeitaufnahme (25 m³ Luft und 25 mg Kohle). Unter solchen Verhältnissen wurden die — mengenmäßig weit vorherrschenden — leichten Komponenten (vor allem Toluol und die Xylole) durch schwerflüchtige Stoffe fast völlig von der Filteroberfläche verdrängt. Ihr Durchbruch durch das Filter erfolgte nicht infolge Uebersättigung, sondern als Folge der Konkurrenz der verschiedenen Stoffe um die verfügbare Adsorbens-Oberfläche. Im Extrakt vom zweiten (d. h. dem ersten nachgeschalteten) Filter fehlen Stoffe mit geringerer Flüchtigkeit als etwa Tridecan (Nr. 72). Diese Stoffe sind

also praktisch vollständig auf dem ersten Filter festgehalten worden. Dies bedeutet, daß das Chromatogramm A oberhalb Tridecan quantitativ ausgewertet werden könnte. Der Extrakt diene indessen nur zur Identifikation seiner Bestandteile. Die Größenordnungen haben wir wie folgt ermittelt: Naphtalin (Nr. 89) liegt mit ca. 0,1 ppb vor. Für Heptadecan (96) liegt der Wert bei 0,01 ppb. Bei Bedarf können ohne weiteres auch bedeutend tiefere Konzentrationen erfaßt werden. Damit ist das Gebiet der Ultra-Spurenanalyse erreicht.

Tabelle 1 zeigt die zu Figur 2 und 3 gehörigen Identifikations-Resultate. Ein erster Blick zeigt, daß die organischen Stoffe unserer Atemluft sehr einseitig von der Straße, aus Auspuffrohren und zum geringeren Teil aus Kaminen stammen.

Tabelle 1

Identifizierte Substanzen entsprechend den Zahlen in Figur 2 und 3. Mit genauer Struktur bezeichnete Stoffe wurden aus ihrem Massenspektrum sowie durch Co-chromatographie identifiziert; alle übrigen Identifikationen stammen aus dem Massenspektrum allein.

1	2-Methylhexan	32	Isoundecan
2	n-Heptan	33	Isoundecan
3	Isooctan	34	Isoundecan
4	Benzol	35	n-Propylbenzol
5	2-Methylheptan	36	n-Undecan
6	n-Octan	37	1-Aethyl-4-methylbenzol
7	Isononan	38	1-Aethyl-3-methylbenzol
8	Isononan	39	Limonen
9	n-Nonan	40	1,3,5-Trimethylbenzol
10	Toluol	41	Isododecan
11	Isodecan	42	1-Aethyl-2-methylbenzol
12	Tetrachloräthylen	43	Isododecan
13	Isodecan	44	1,2,4-Trimethylbenzol
14	Isodecan	45	Octenal
15	Isodecan	46	1-Isopropyl-4-methylbenzol
16	Isodecan	47	Isododecan
17	Isodecan	48	Isododecan
18	Isodecan	49	Isododecan
19	Isodecan	50	n-Butylbenzol
20	Isodecan	51	Propylmethylbenzol
21	n-Decan	52	sec-Butylbenzol
22	Aethylbenzol	53	1,2,3-Trimethylbenzol
23	1,4-Dimethylbenzol	54	Isotridecan
24	Isoundecan	55	n-Dodecan
25	Isoundecan	56	Aethyldimethylbenzol
26	1,3-Dimethylbenzol	57	Propylmethylbenzol
27	1,2-Dimethylbenzol	58	Aethyldimethylbenzol
28	Isoundecan	59	Isopropylmethylbenzol
29	Isoundecan	60	Aethyldimethylbenzol
30	Isoundecan	61	Isopropylmethylbenzol
31	Isoundecan	62	Dichlorbenzol

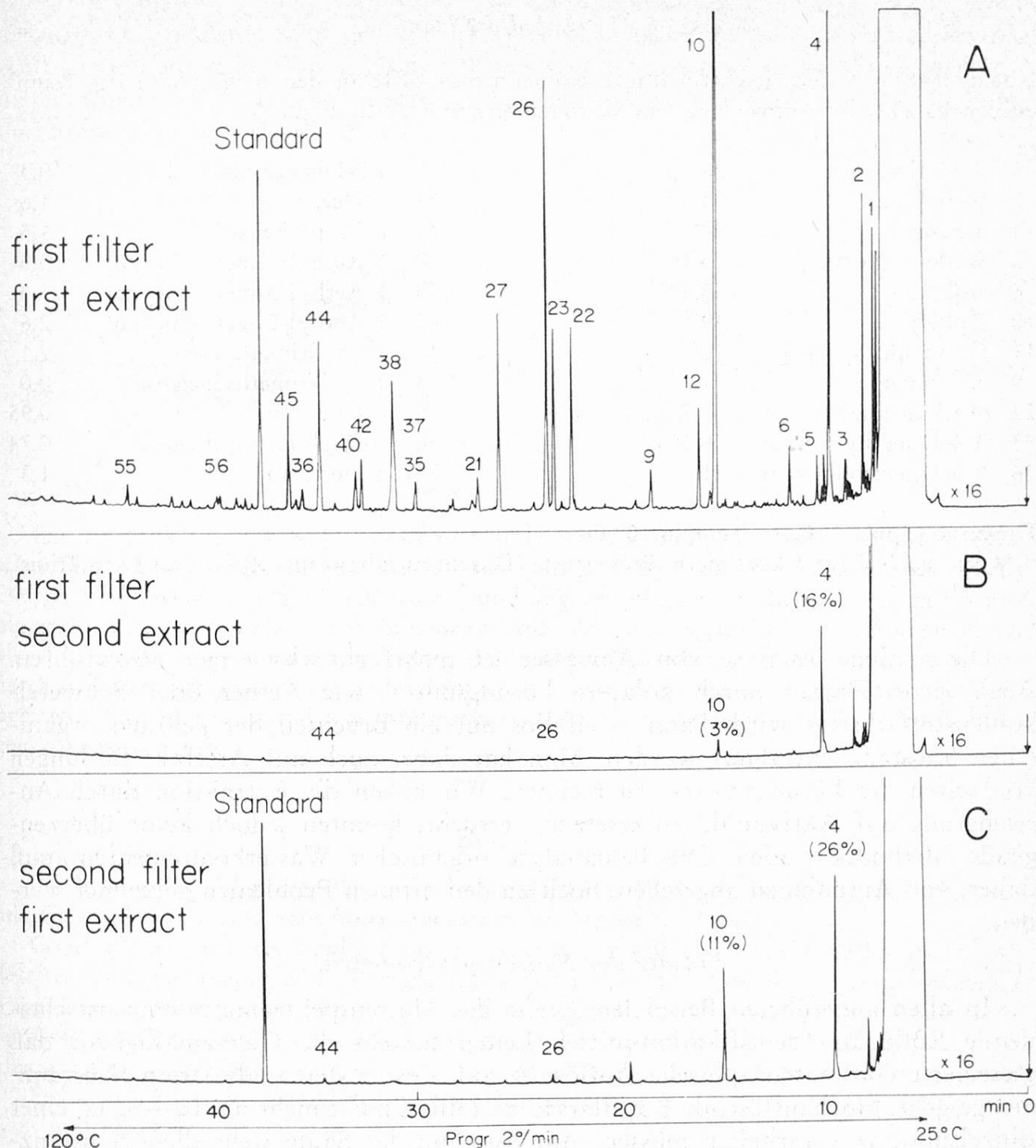
63	Isotridecan	86	Alkohol C ₁₀ H ₂₀ O
64	Isotridecan	87	Alkohol C ₁₀ H ₁₈ O
65	Aethyldimethylbenzol	88	2-Methylbenzaldehyd
66	C ₄ -Benzol	89	Naphtalin
67	C ₅ -Benzol	90	n-Pentadecan
68	1,2,4,5-Tetramethylbenzol	91	Dimethylbenzaldehyd
69	Benzaldehyd	92	2-Methylnaphtalin
70	Benzofuran	93	n-Hexadecan
71	1,2,3,5-Tetramethylbenzol	94	1-Methylnaphtalin
72	n-Tridecan	95	Benzothiazol
73	C ₅ -Benzol	96	n-Heptadecan
74	Methylinden	97	Dimethylnaphtalin
75	C ₅ -Benzol	98	Diphenyl
76	1,2,3,4-Tetramethylbenzol	99	2,6-Dimethylnaphtalin
77	Methylindan	100	1,6-Dimethylnaphtalin
78	Isotetradecan	101	1,8-Dimethylnaphtalin
79	Isotetradecan	102	n-Octadecan
80	C ₅ -Benzol	103	Methyldiphenyl
81	4-Methylbenzaldehyd	104	Acenaphten
82	3-Methylbenzaldehyd	105	n-Nonadecan
83	Isotetradecan	106	Dibenzofuran
84	n-Tetradecan	107	Fluoren
85	Acetophenon	108	n-Eicosan

Die Chromatogramme in Figur 3 betreffen genau den in Figur 2 völlig durchgebrochenen Teil der organischen Stoffe, erhalten durch Aufnahme von hundertmal weniger (250 l) Luft auf 25 mg Kohle. Wie die beiden Kontrollen B und C zeigen, sind die Werte für Benzol und Toluol (Nr. 4 und 10) auf dem Chromatogramm A auch unter diesen Probenahme-Bedingungen noch zu korrigieren, während sie für Xylol und die Nachfolgenden direkt ausgewertet werden können. Die Einzelheiten der Auswertung finden sich bei (6).

Tabelle 2 gibt eine Anzahl quantitativer Angaben, gültig für die Luft im Rämibühlpark in Zürich, ca. 150 m von der nächsten Straße entfernt. Die in (6) beschriebene Methodik wird jetzt systematisch angewendet, um zu erfahren, wie weit die organischen Stoffe am gleichen Meßort qualitativ und quantitativ variieren, ferner, welche Unterschiede zwischen verschiedenen Regionen Zürichs bestehen.

Organische Komponenten von Trinkwasser und Abwasser

Solange wir es mit Gaskomponenten zu tun haben sind wir sicher, daß unsere gaschromatographischen Mittel im Prinzip dem zu untersuchenden Gegenstand voll angepaßt und gewachsen sind. Bestandteile wässriger Lösungen können sich dagegen der Erfassung aus mehreren Gründen entziehen: Ihre Extraktion aus dem Wasser kann mißlingen; sie können unflüchtig sein, oder sich bei der Verdampfung zersetzen.



Figur 3. Quantitative Analyse der leichtflüchtigen organischen Luftkomponenten; niedrige Filterbelastung (250 l/25 mg.) Säule: 80 m/0,33 mm Ucon LB 550. Substanzen siehe Tabelle 1. Quant. Auswertung siehe Tabelle 2.

Einfache Verhältnisse treffen wir bei benzin- und öl-verschmutztem Wasser an, weil es um leicht extrahierbare und ausreichend flüchtige Substanzen geht. Wir sättigen solches Wasser mit Kochsalz, extrahieren es kontinuierlich mit Pentan und erhalten so eine Lösung, die direkt eingespritzt werden kann. Auf diese Weise können leicht Verschmutzungen erfaßt werden, welche um ein bis zwei Zehnerpotenzen unter der geruchlichen oder geschmacklichen Feststellbarkeit liegen. Das chromatographische Bild gibt ferner Auskunft über ihre Herkunft.

Tabelle 2

Konzentration einiger leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre des Rämibühlpark, Zürich; Auswertung des Chromatogramms A in Figur 3.

1	2-Methylhexan	28 ppb*	27	1,2-Dimethylbenzol	9,3
2	n-Heptan	34*	21	n-Decan	1,6
4	Benzol	54*	35	n-Propylbenzol	1,5
5	2-Methylheptan	3,4*	37	1-Aethyl-4-methylbenzol	3,5
6	n-Octan	3,4*	38	1-Aethyl-3-methylbenzol	5,5
10	Toluol	39*	42	1-Aethyl-2-methylbenzol	2,6
11	Tetrachloräthylen	10	40	1,3,5-Trimethylbenzol	2,1
9	n-Nonan	1,7	44	1,2,4-Trimethylbenzol	9,0
22	Aethylbenzol	8,7	36	n-Undecan	0,95
23	1,4-Dimethylbenzol	9,0	56	Aethyldimethylbenzol	0,74
26	1,3-Dimethylbenzol	21	55	n-Dodecan	1,3

Dimension: ppb = Gew.-Teile in 10^9 Gew.-Teilen Luft.

* Werte nach Figur 3 korrigiert für Verluste (Durchbruch bzw. unvollständige Extraktion).

Die analoge Analyse von Abwasser ist mehrfach schwieriger auszuführen. Auch wenn Pentan durch polarere Lösungsmittel wie Aether oder Schwefelkohlenstoff ersetzt wird, kann zweifellos nur ein Bruchteil der gelösten organischen Substanz extrahiert werden. Man hat dabei auch mit Artefakt-Bildungen von seiten des Lösungsmittels zu rechnen. Wir haben die Extraktion durch Anreicherung auf Aktivkohle zu ersetzen versucht, konnten jedoch keine überzeugende Methodik finden. Die Feinanalyse organischer Wasserkomponenten muß daher, von Ausnahmen abgesehen, noch zu den offenen Problemen gerechnet werden.

Einsatz der Massenspektrometrie

In allen angeführten Beispielen spielte das Massenspektrometer eine entscheidende Rolle als Identifikationsmittel. Leider besteht die Gesetzmäßigkeit, daß gesteigerte chromatographische Auflösung auf Kosten der analysierten Substanzmenge geht. Hochauflösende Kapillarsäulen sollten nicht mehr als 10—50 ng einer Einzelsubstanz verarbeiten müssen. Am Ausgang der Säule steht diese Substanzmenge zudem während nur etwa 3 Sekunden zur Verfügung. Es ist seit langem bekannt, daß unter solchen Umständen nur ein Massenspektrum wesentliche Informationen über die Natur der Substanz liefern kann. Die Kopplung mit hochauflösender Gaschromatographie stellt aber auch die Massenspektrometrie vor heikle Probleme: Es wird höchste Empfindlichkeit bei sehr schnellem Massendurchlauf und bei einem Gaszufluß von einigen ml/sec verlangt (wegen des Wegfalles von Trärgasseparatoren). Nach unserer Erfahrung wird bisher das Modell CH5 der Firma Varian MAT, Bremen, diesen Anforderungen am besten gerecht (7). Leider ist zu sagen, daß dieses für andere Zwecke entwickelte Gerät in mehrfacher Hinsicht für unseren Einsatz überdimensioniert oder mit Luxus

ausgerüstet ist. Andererseits genügen die verfügbaren einfacheren Geräte unseren Anforderungen nicht. Ein speziell für unsere Aufgaben gebautes Massenspektrometer würde bei wesentlich tieferem Anschaffungspreis einfachere Handhabung und höhere Betriebssicherheit bieten.

Dank

Die geschilderte, während 10 Jahren erfolgte Entwicklung ist materiell ausschließlich durch die Firma F. J. Burrus & Cie., Boncourt, ermöglicht worden, wobei unsere Arbeit, auch wenn sie über lange Zeiträume erfolglos blieb, nie durch zweckgebundene Aufträge gebremst wurde. Es ist uns ein Bedürfnis, unsere Dankbarkeit für diese außerordentliche Großzügigkeit zu bekunden.

Zusammenfassung

Die Entwicklung der Kapillargaschromatographie in unserem Labor von 1961—1971 wird übersichtsweise geschildert. Als Beispiel heutiger Möglichkeiten werden beschrieben: Die parallele Analyse von Tabak-Aroma und Zigarettenrauch als Beispiel für den kombinierten Einsatz verschiedener Methoden; die Analyse organischer Luftkomponenten als Beispiel für eine quantitativ auswertbare Ultra-Spurenanalyse. Die bedeutend höheren Schwierigkeiten analoger Untersuchungen an Wasser werden hervorgehoben. Schließlich wird Rolle und Stand der Massenspektrometrie im Rahmen solcher Untersuchungen kurz besprochen.

Résumé

Le développement progressif entre les années 1961—1971 de la chromatographie capillaire en phase gazeuse dans notre laboratoire est exposé en abrégé.

Comme exemples des applications actuellement possibles de cette technique il est décrit: l'analyse comparée de l'arôme du tabac et de la fumée de cigarette (exemple d'application combinée de diverses méthodes) et l'analyse de composés organiques présents dans l'air (exemple d'analyse quantitative d'ultra-traces). Les difficultés beaucoup plus grandes rencontrées à effectuer des examens analogues de l'eau sont mises en évidence.

Enfin, le rôle et les possibilités qu'offre la spectrométrie de masse dans de telles analyses sont résumées.

Summary

A review of the development of capillary-gas chromatography carried out in our laboratory in 1961—1971 is given. As an example of today's possibilities are described: parallel analyses of tobacco-flavour and cigarette-smoke as an example of combined application of different methods; the analyses of organic air-pollutants as an example of ultra-trace analyses which may be evaluated quantitatively. The significantly greater difficulties encountered in analogous investigations of water are emphasized. Finally, the role and state of mass spectrometry within the frame of such investigations are discussed.

1. Grob K. und Grob G.: Chromatographia (im Druck).
2. Grob K.: 5th Internat. Tob. Sci. Congress, Hamburg, 1970: Invited Papers, p. 95.
3. Grob K. und Voellmin J. A.: J. Chromatogr. Sci. **8**, 218 (1970).
4. Grob K. und Grob G.: J. Chromatogr. Sci. **7**, 584 (1969).
5. Grob K. und Grob G.: J. Chromatogr. Sci. **7**, 587 (1969).
6. Grob K. und Grob G.: J. Chromatography **62**, 1 (1971).
7. Schulze P. und Kaiser H. K.: Chromatographia **4**, 381 (1971).

Berend Strahlmann, Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung,
Karlsruhe

Die Anfänge der analytischen Chemie in der Schweiz

Die ersten Lehrbücher und Laboratorien im 16. und 17. Jahrhundert

Graubünden und darüber hinaus die Schweiz sind bekannt wegen ihres Reichtums an Mineralwässern (1). Die wunderbaren Wirkungen der Mineralwässer, die schon Paracelsus pries, regten früh dazu an, die Wässer auf ihre Bestandteile zu prüfen. Eine auf alchemistischer Phantasie und doch schon eigenen Beobachtungen — u. a. der Menge des mineralischen Rückstandes und der Flammenfärbung verschiedener Elemente — beruhende Anleitung zur Untersuchung von Mineralwässern gab der aus Basel gebürtige Anhänger von Paracelsus, Leonhard Thurneysser (1530—1596), der allerdings gezwungen war, zeitweilig fern der Heimat sein Glück zu suchen, 1572 in seinem Buche «Pison» (2 und Abb. 1).

Im Schloß Horn richtete Paracelsus seinem eifrigen Anhänger Bartholome Schobinger (1500—1585) aus St. Gallen ein größeres Laboratorium ein (3). In den damals auch in der Schweiz vermehrt aufkommenden alchemistischen Laboratorien wurden manche analytische Erfahrungen gesammelt. Eine der wichtigsten Trenntechniken jener Zeit war die Destillation. Vorwiegend über Destillationen schrieb u. a. 1525 der in Freiburg in der Schweiz Medizin lehrende Nürnberger Philipp Ulstad (4). Die verschiedenen Schriften über die Destillationskunst und andere bisher gehütete alchemistische Geheimnisse faßte 1552 der universelle Zürcher Gelehrte Conrad Gesner (1516—1565) in seinem reich illustrierten «Thesaurus Euonymi Philatri de remediis secretis» (5) zusammen. Die Fesseln alchemistischer Mystik versuchte der später in seine Heimat zurückkehrende Basler Christoph Glaser (1615—1678) in seinem 1663 erschienenen Lehrbuch der Experimentalchemie «Traité de la chymie» (6) abzustreifen. Er konnte 1664 seinen Vetter Jacob Roth für den chemischen Unterricht soweit begeistern, daß auf dessen Veranlassung 1676 in Basel im Hause und unter Leitung von Johann Jacob Staehelin ein chemischer Experimentierkurs stattfand. In Basel untersuchten 1664 Johann Caspar Bauhin (1606—1685) und Bernhard Verzascha

anderen amtlichen Kontrollbereichen oblag den Apothekern und Aerzten die Analyse verschiedener Substanzen.

Vernunftmäßige Analysen im 18. Jahrhundert

Das 18. Jahrhundert brachte wesentliche Fortschritte in den chemischen Kenntnissen und in den analytischen Methoden. «Vernunftmäßig» nannte 1732 der Zürcher Gelehrte Johann Jacob Scheuchzer (1672—1733) seine Untersuchung der Bäder von Baden (9), die er «auf allerhand Weise gemachet, und mit allmöglicher Sorgfalt». Als Reagenzien verwandte er «Gall-Apfel-Wasser», «Violen-Safft», «Solutionen des Alauns, des Kupfers, des Ziens, des Silbers, des Sublimats, des Sacchari Saturni [Bleiacetats] und Weinstein-Saltz». Die beobachteten Reaktionen, die «Infusiones oder Vermischungen» mit den zu untersuchenden Wässern, stellte er in einer Tabelle zusammen. «Dero noch beyzufügen, daß saure flüssige Dinge, als der Salpeter, und Vitriol-Geist, der distillierte Wein-Essig, keine Veränderung gemachet.» Auf Kristallform, Geruch usw. wurde zuvor geprüft: «Es entdecken zuweilen die mit Fleiß unternommene chymische Proben gantz klar die wahrhaftten ingredientien, insbesondere die so genannten Crystallisationen die Beschaffenheit der in denen Wassern enthaltenen Saltzen, dann einmal das gemeine und Meer-Saltz würfflicht, der Salpeter sechseckigt, der Vitriol in Gestalt eines verschränckten vierecks anschliesset. Den Schwefel probiert die Nase, und fällt einem schwer, oder gar unmöglich selbigen aus dem Wasser, zum Exempel zu Baden, durch eine so genannte Sublimation zu erhaschen: ob gleich die Blumen sich häufig bey denen Quellen sammeln. Weißwegen schwer fallet, die eigentliche Proportion aller in einem Wasser enthaltenen Theilen auszusetzen, massen der Schwefel bald wegfleiet, die irrdische Theile sich nach und nach in Canälen, oder bey dem Ablauf anlegen, also in dem Wasser selbs, wie es zum trinck- oder Bad-gebrauch dienet, bald nichts übrig bleibet, als die fixen saltzichten Theile.» Zu Beginn seiner Ausführungen forderte J. J. Scheuchzer eine «Chymiam rationalem»: «So ist die Natur der Wasser gleichfalls eine Sach von grossem Nachdencken und Erfahrungheit in der Chymie. Hier braucht es nicht nur Oeffen, Kohlen, Kolben, und andere Werck-Zeuge, sondern ein gesundes, und wohlgegründetes Vernunft-Urtheil, eine Chymiam rationalem. Es ist diss eine so schwere Sach, daß unter vielen hunderten, so von allerhand Mineral-Wasseren geschrieben, sich sehr wenig finden, welche Satisfaction geben.»

Salomon Schinz (1734—1784) veröffentlichte verschiedene chemisch-physikalische Abhandlungen, u. a. 1778 über die Gase (10), in der er die Herstellung von Gasen in einem Gasentwickler, der mit einer pneumatischen Wanne verbunden ist, beschrieb (Abbildung 2). In einer Abhandlung über seine Schweizer Reisen (11) machte er u. a. Angaben, wie Mineralwässer zu untersuchen seien. «Aquarum exploratio difficilis est», schrieb S. Schinz und stützte sich bei seinen Angaben im wesentlichen auf die Arbeiten von Torbern Bergmann. Wie T. Bergmann forderte er, Aussehen, Geruch, Geschmack, Sedimente, spezifisches Gewicht, Temperatur, Gasentwicklung des Wassers zu prüfen und dann eine «Exploratio per reagentia» mit pflanzlichen Tinkturen, u. a. Lakmus, Fernambuktinktur, Curcuma, Veil-

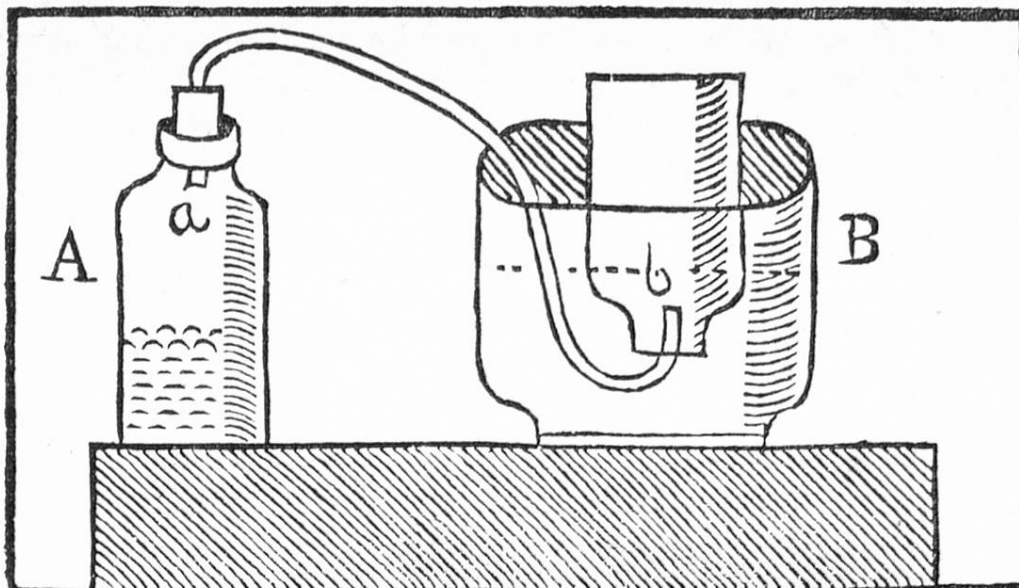


Abbildung 2. «Apparatus ad destillandum Aërem ex corporibus» von S. Schinz (1778, siehe 10). Gasentwickler [A] und pneumatische Wanne [B].

chensaft zum Nachweis von Säuren und Basen und Galläpfeltinktur zum Nachweis von Eisen, vorzunehmen. Als weitere Nachweisreaktionen nannte er u. a. die Berlinerblaubildung mit Eisen bzw. die rotbraune Färbung des Salzes mit Kupfer und weitere Reaktionen, z. B. die weiße Fällung von Terra ponderosa (Bariumchlorid) mit Sulfat, von Acidum sacchari (Oxalsäure) mit Calciumsalzen, die Dunkelfärbung von Saccharum Saturni mit Schwefelwasserstoff und dgl.

Nicht nur auf Zusätze von Metallsalzen, sondern auch von Most und Honig zu Wein mußte 1778 in Genf der Apotheker und Mineraloge Pierre François Tingry (1743—1821) in seiner reichen analytischen Tätigkeit prüfen (12). Den Gebrauch des Lötrohrs (13) beschrieb 1794 Horace Bénédict de Saussure (1740 bis 1799). Sein Sohn Nicolas Théodore de Saussure (1767—1845) analysierte Pflanzenaschen und dgl., u. a. auch ein von D. Dolomieu überreichtes Gestein, das er diesem zu Ehren Dolomit nannte. Augustin Arthur de la Rive (1801—1873) wurde durch elektrochemische Arbeiten bekannt.

Die analytische Chemie im 19. Jahrhundert

Jean Baptiste Dumas (1800—1884) kam 1816 nach Genf, wo er als Gehilfe in der Apotheke von Auguste le Royer im Laboratorium analytisch tätig war. Im Auftrag des Genfer Arztes Jean François Coindet hatte er Jod in der Schwammkohle, die als Kropfmittel Verwendung fand, nachweisen können. Als an der Versammlung der Schweizerischen Gesellschaft für die gesamten Naturwissenschaften am 25. Juli 1820 in Genf J. F. Coindet über 15monatige Erfahrungen mit Jod als Kropfmittel berichtete, konnte Johann Castor Straub, Doktor der Medizin und Chemielehrer am von Fellenbergschen Institut in Hofwyl bei Bern, darauf hinweisen, daß er bereits 1819 seine Entdeckung von Jod in der Schwammkohle veröffentlicht hatte (14).

Im Laufe der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts nahmen die Akademien und Universitäten den chemischen Unterricht auf. In Bern war der Apotheker Carl Friedrich Morell (1759—1816) durch sein 1788 erschienenes Werk über die «Chemische Untersuchung einiger der bekanntern und besuchtern Gesundbrunnen und Bäder der Schweiz, insbesondere des Cantons Bern» (15) bekannt geworden. Er hielt die Vorlesungen über Pharmazie am medizinischen Institut, einem Vorläufer der Berner Akademie. Professor Johann Heinrich Beckh (1733—1811), der den Lehrstuhl für Physik und Chemie an der 1805 reorganisierten Berner Akademie innehatte, konnte 1810 für ein Laboratorium «ad interim» eine Küche und zwei Zimmer in einem Privathaus mieten (16). Carl Emanuel Brunner (1796—1867) (Abbildung 3), der als Professor der Chemie von der Akademie an die 1834 ge-



Abbildung 3. Carl Emanuel Brunner (1796—1867), 1821 bis 1861 Professor der Chemie und Pharmazie in Bern.

gründete Hochschule übernommen wurde, genoß ein hohes Ansehen wegen der Genauigkeit seiner Analysen (17). Zur Analyse von Stärke versuchte C. E. Brunner bereits 1832, diese im Sauerstoffstrom zu verbrennen. Die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung wurde nach den Kohlenstoff-Atomgewichtsbestimmungen von J. B. Dumas verbessert, die Dumas nach einem Badeaufenthalt in Aix publizieren ließ (18). Im eigenen Laboratorium führten in jener Zeit in Bern Ludwig Rudolf von Fellenberg (1809—1878) (19), Johann Samuel Friedrich Pagenstecher (1783—1856) und Leonhard Christian Müller (1816—1881) (20) beachtenswerte Analysen aus. Hugo Schiff (1834—1915) beschrieb in Bern Anfang Oktober 1858 eine Tüpfelreaktion zum Nachweis von Harnsäure in Urin, bei der «die geringste kaum sichtbare Spur» zur Reaktion ausreichte (21). Auf ein weißes Filtrierpapier, auf das er einen Tropfen Silbernitratlösung sich hatte ausbreiten lassen, tupfte er mit einem Glasstab einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung und beobachtete die Aenderung der Farbe.



Abbildung 4: Carl Jacob Löwig (1803—1870), 1833—1853 Professor der Chemie an der Universität Zürich, 1853—1870 in Breslau.

An die 1833 in Zürich gegründete Universität wurde Karl Jakob Löwig (1803—1890) (Abbildung 4) aus Heidelberg berufen. Er übernahm die Leitung des chemischen Laboratoriums, das im August 1833 gemeinsam für Kantonsschule und Hochschule im Gebäude des ehemaligen Carolinums «in der Chorherren» an der Kirchgasse beim Grossmünster eröffnet wurde. K. J. Löwig beschäftigte sich zunächst mit der Analyse von Mineralquellen. Da sich das Laboratorium an der Kirchgasse als unzureichend erwies, konnten 1842 in der neuen Kantonsschule an der Rämistraße nach Vorschlägen Löwigs für die damalige Zeit muster-gültige neue Laboratorien bezogen werden, die bis 1887 der chemischen Forschung der Universität dienten. Ein Bild dieses Laboratoriums aus dem Jahre 1851 ist als Lithographie überliefert (Abbildung 5). Von den auf dem Bilde ersichtlichen Schülern Löwigs (Nr. 1) wurde u. a. (Nr. 8) Hans Heinrich Landolt (1831—1910) selbst ein erfolgreicher Forscher, ebenso (Nr. 2) Eduard Mathias Schweizer (1818 bis 1860), a. o. Professor der Chemie in Zürich (1852—1860), der sich besonders Gesteinsanalysen widmete und der durch das jetzt allgemein bekannte «Schweizersche Reagens» zur Lösung von Cellulose berühmt wurde (22). K. J. Löwigs Laboratorium wetteiferte mit dem Justus v. Liebigs in Gießen. Aus der Reihe der Schüler Liebigs (23) seien Bran Charles Gallisard de Marignac (1817—1894),

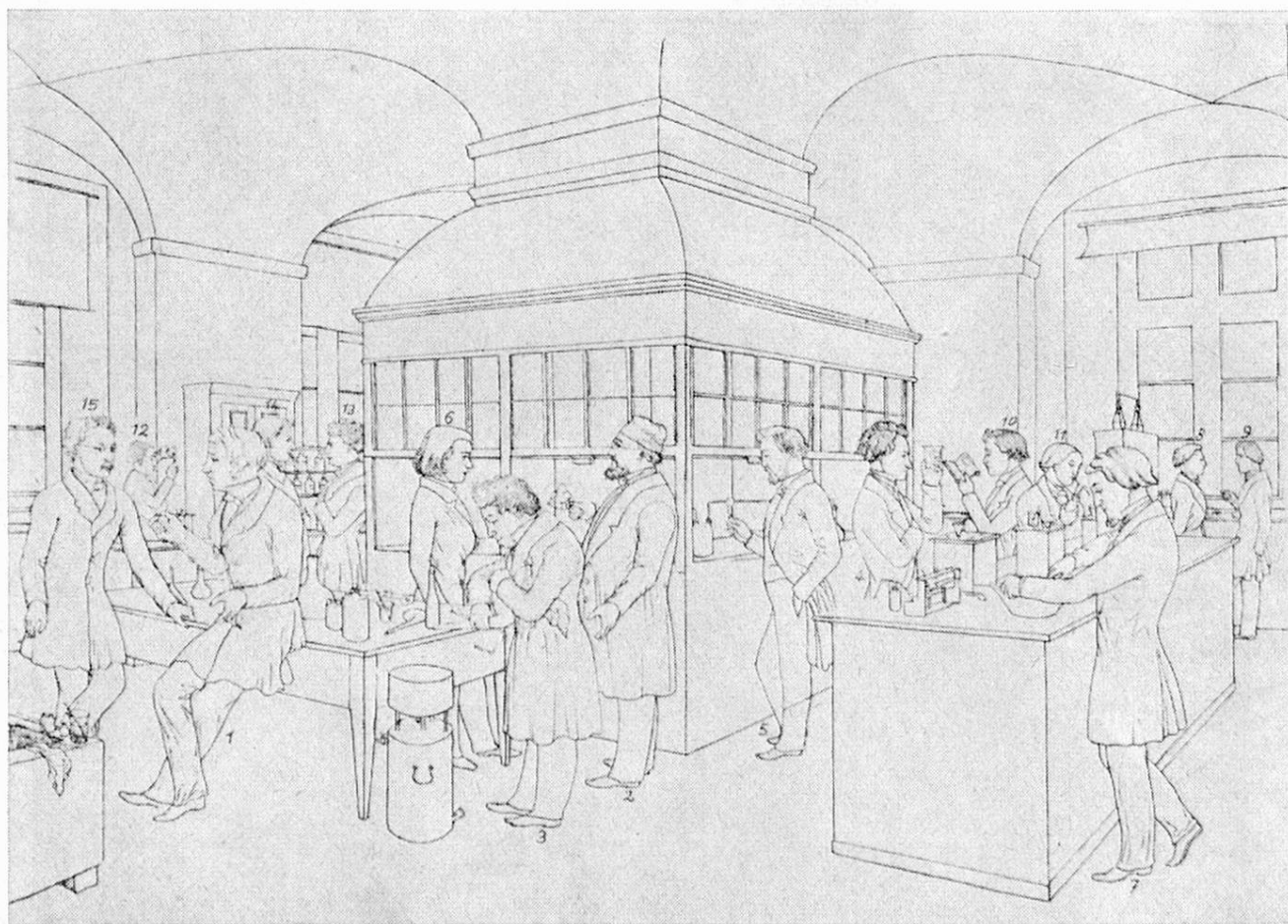


Abbildung 5. Chemisches Laboratorium Carl Löwigs für die Universität im Kantonsschulgebäude an der Rämistraße in Zürich im Jahre 1851.

später Professor der Chemie in Genf, Joseph Schild (1824—1866), später Begründer der Agrikulturchemie in Bern, und Adolf von Planta (1820—1895) von Reichenau bei Chur erwähnt.

A. von Planta ließ in Reichenau 1852 vom ersten Chemielehrer in Chur, Georg Mosmann, in 3 Räumen eines Seitenflügels des Schlosses ein damals vorbildliches Laboratorium einrichten. Als ersten Mitarbeiter gewann er von 1852 bis 1853 August Kekulé (1829—1896), mit dem er u. a. Mineralwässer und Gesteine analysierte. Das Laboratorium in Reichenau (Abbildung 6) ist heute noch im gleichen Zustand wie vor 100 Jahren erhalten und sollte unbedingt erhalten bleiben. Es zeigt der heutigen Generation von analytischen Chemikern, unter welchen Bedingungen und mit welchen, heute primitiv erscheinenden Apparaturen beachtenswerte Analysenergebnisse erzielt wurden.

Der Nachfolger des 1850 nach Breslau berufenen K. J. Löwig wurde an der Universität Zürich Georg Andreas Karl Städeler (1821—1871) aus Göttingen, der 1855 ebenfalls die Chemieprofessur an dem neugegründeten Polytechnikum in Zürich erhielt. G. Städeler gab u. a. einen Leitfaden zur qualitativen Analyse heraus. Die Vertreter der technischen Chemie an der ETH Zürich, Pompejus Alexander Bolley (1812—1870), Emil Kopp (1817—1875) und Georg Lunge (1839—1923) behandelten verschiedene analytische Probleme (24). P. A. Bolley gab 1853 ein Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen heraus (25).

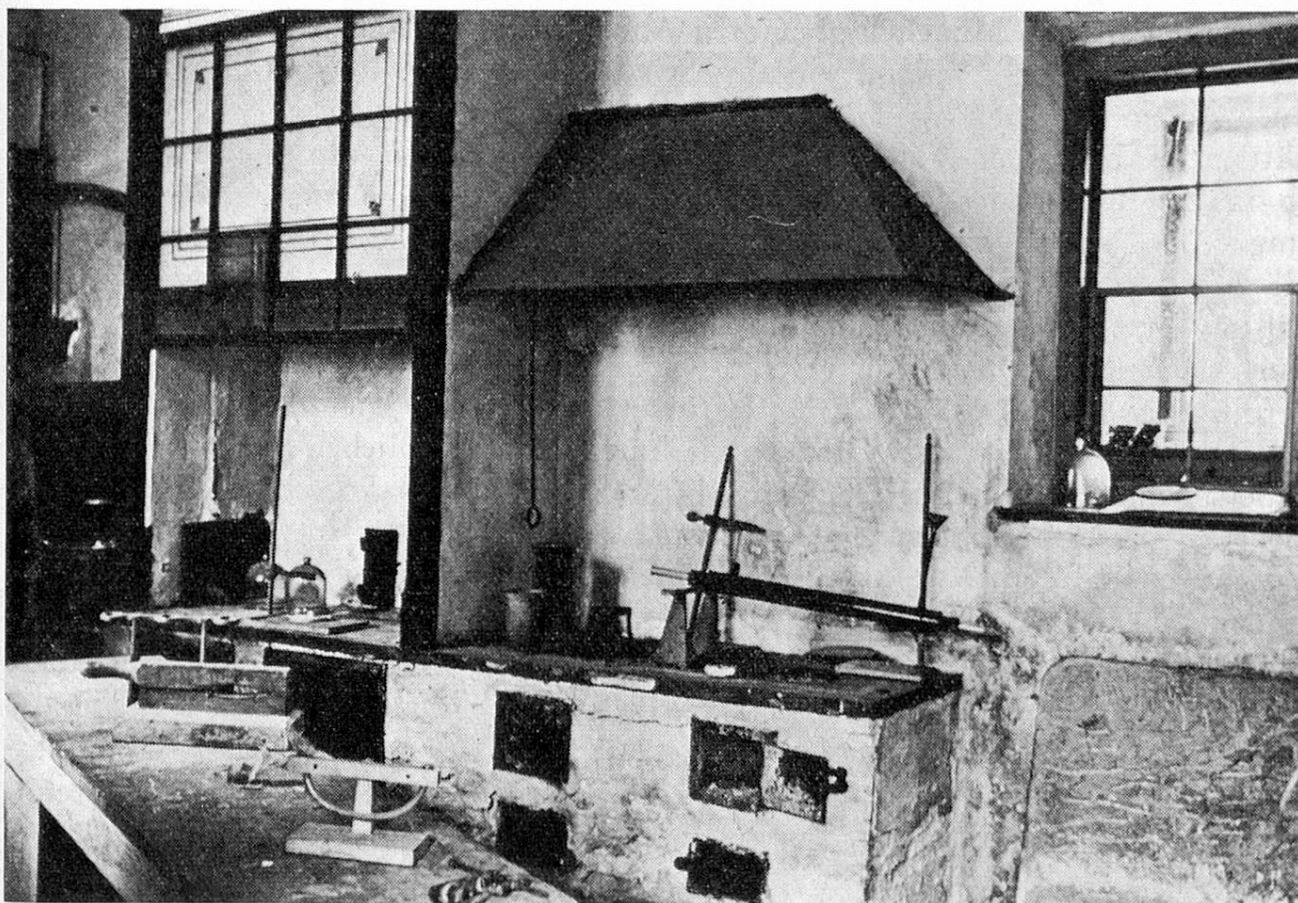


Abbildung 6. Herdplatz mit Abzug und Gebläse im Laboratorium von Adolph von Planta im Schloß Reichenau bei Chur. Eingerichtet 1852, photographiert 1969 von B. Strahlmann.

In der Sitzung der Zürcher chemischen Gesellschaft am 3. Juni 1878 berichtete G. Lunge (26), daß er verschiedene Azofarbstoffe darauf untersucht hatte, ob sie als Indikatoren gute Farbkontraste geben. Am schönsten fand er den Umschlag des Poirierschen Orange III [Methylorange]. Berühmt auf dem Gebiet der technischen Analyse wurden die «Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden», deren vierte und fünfte Auflage allein von G. Lunge und die späteren Auflagen dann mit Ernst Berl gemeinsam herausgegeben wurden. Ebenfalls berühmt auf dem Gebiete der analytischen Chemie wurde das Lehrbuch von Frederic Pearson Treadwell (1857—1918), der von 1882 an als Dozent und von 1885 an als Professor für analytische Chemie an der ETH in Zürich lehrte. Aus der Zahl weiterer Lehrbücher sei der «Guide pratique pour l'analyse quantitative» von Carl Graebe (1841—1927) (27) erwähnt, der 1893 erschien (28).

Die Universität Basel gewann 1828 den Württemberger Christian Friedrich Schönbein (1799—1868) und mit ihm in der chemischen Forschung weltweites Ansehen. Er wünschte die physikalische Chemie weiter als bisher in den Dienst der Chemie zu stellen. Bei seinen Bemühungen, der katalytischen Wirksamkeit organischer Materien in der Natur auf die Spur zu kommen, da er der Ansicht war, «daß diese Gattung von Erscheinungen ein hohes theoretisches Interesse besitze und an die Entdeckung ihrer nächsten Ursache ein namhafter Fortschritt der wissenschaftlichen Chemie sich knüpfen werde», störten ihn die damals angewendeten «gewaltsamen» Laboratoriumsmethoden, wie er in einer 1863 an Max von Pettenkofer in München gesandten Abhandlung (29) schrieb: «Die Ergebnisse der Versuche, welche wir mit organischen Stoffen in unsern Laboratorien anstellen, können wohl auf die chemischen Vorgänge, wie sie im lebenden Organismus stattfinden, bisweilen einiges Licht werfen; indessen will es mir doch scheinen, als ob in der Regel die Art und Weise, wie der Chemiker mit diesen Materien umgeht, im Vergleich zu den Umständen, unter welchen in Pflanzen und Thieren die Stoffbildungen und Wandelungen zu Stande kommen, so gewaltsam sei, daß bis jetzt nur in wenigen Fällen vom Chemismus des Laboratoriums auf denjenigen der lebendigen Natur geschlossen werden konnte und man leider von dem Erfolg unserer mühevollsten Arbeiten dieser Art mit dem Dichter nur zu oft sagen muß: ‚Zum Teufel ist der Spiritus, das Phlegma nur geblieben‘. Es muß desshalb äußerst wünschenswerth erscheinen, Mittel und Wege der Forschung aufzufinden, mehr als die bisherigen geeignet, uns zum Verständniß der so feinen chemischen Vorgänge zu führen, welche in der lebendigen Thier- und Pflanzenwelt stattfinden.»

Eine geeignete analytische Methode, wie sie heute die Papierchromatographie bietet, hätte C. F. Schönbein bereits 1861 entwickeln können, als er sich mit der «durch die Haarröhrchenanziehung des Papiers hervorgebrachten Trennungswirkung» (30) befaßte. Friedlieb Ferdinand Runge (1795—1867), der die Trennungswirkung des Filtrierpapiers durch die «Haarröhrchenkraft» bereits 1850 beschrieben hatte, wurde auf Vorschlag von Schönbein am 4. Januar 1865 — als Entdecker des Anilins — zum korrespondierenden Mitglied der Naturforschenden Gesellschaft Basel ernannt (31). C. F. Schönbein (30) benutzte zum Ausprobieren

solcher Trennungswirkung 8" lange und 1" breite Streifen ungeleimten Papiers, «... welche man, senkrecht aufgehängt, an ihrem untern Ende eine Linie in die Versuchsflüssigkeit so lange eintauchen ließ, bis sie einen Zoll hoch capillar benetzt waren. Als Versuchsflüssigkeiten dienten verdünnte wässrige Lösungen von Alkalien, Säuren, Salzen und Farbstoffen.» Mit ozonisierter Luft (1839 hatte er das Ozon entdeckt) konnte C. F. Schönbein 1861 z. B. die Steighöhe einer Kaliumjodidlösung in Filtrierpapier durch die Braunfärbung des Jods kenntlich machen (30). Zum Abschluß dieser Arbeit bemerkte er: «Ich glaube aber, daß trotz dieser Lückenhaftigkeit die erhaltenen Ergebnisse nicht ohne Interesse sind und hoffe, daß der eine oder andere Physiker dadurch veranlaßt werde, die durch Capillarität hervorgebrachten Trennungswirkungen zum Gegenstand einer umfassenden und genauen Untersuchung zu machen.»

Zu eigenen Untersuchungen vermochte C. F. Schönbein seinen Schüler Christoph Friedrich Goppelsroeder (1837—1919) (32 und Abbildung 7) anzuregen. F. Goppelsroeder, der ebenfalls ungeleimte Papierstreifen verwendete (Abbildung 8), konnte durch öfteres Zerschneiden der Zonen und Lösen in verschiedenen Lösungsmitteln mit seiner «Capillaranalyse», wie er sie nannte, bereits beachtenswerte Trennungen und Nachweise erzielen. So gab er u. a. die Vorschrift (33):



Abbildung 7. Christoph Friedrich Goppelsroeder (1837—1919) in seinem Arbeitszimmer.

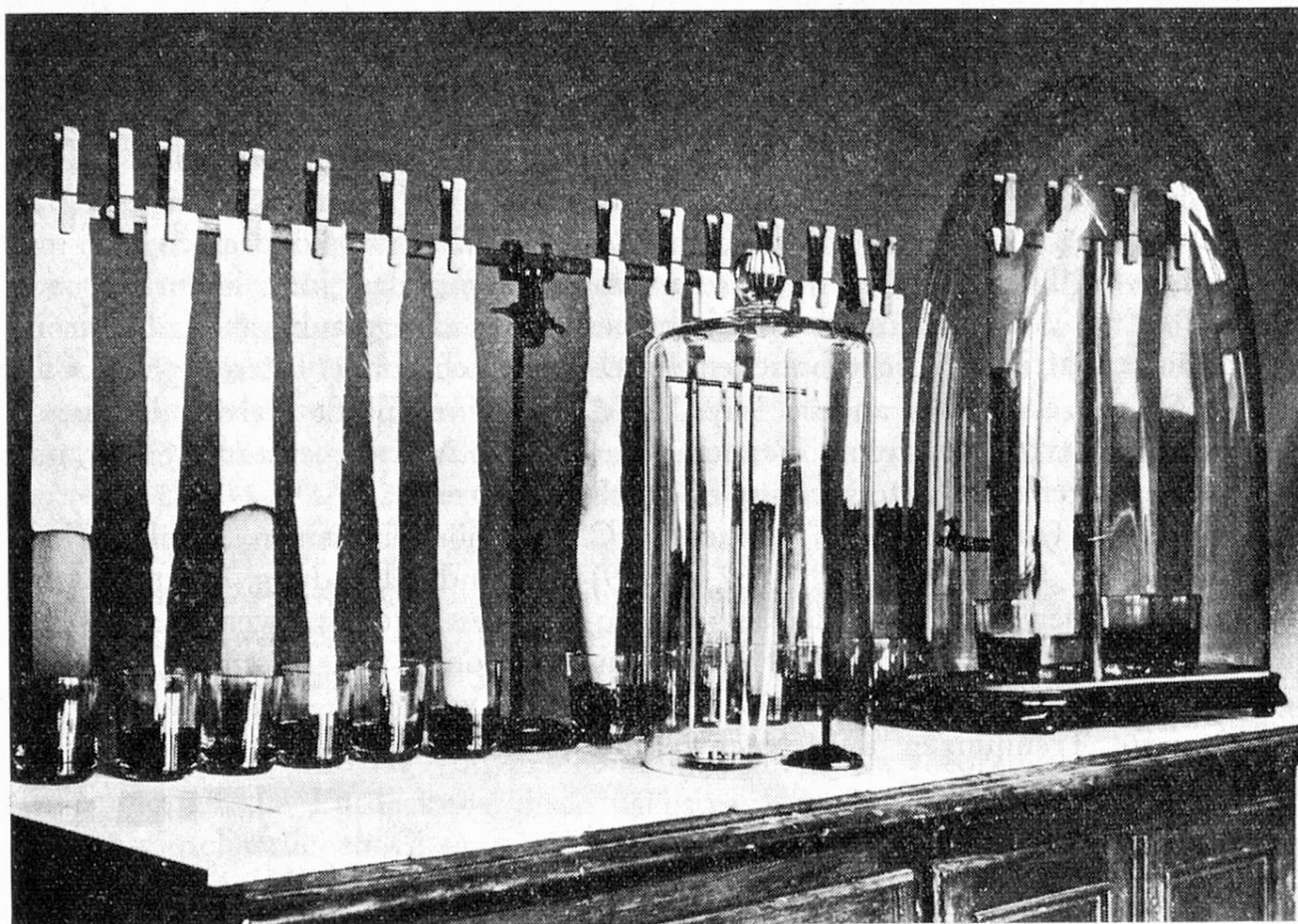


Abbildung 8. Versuche zur Kapillaranalyse (rechts ohne Verdunstungsverluste unter einer dicht-schließenden Glasglocke). Aufnahme von F. Goppelsroeder.

«Man hängt die Streifen an einem Glasstabe mit Hilfe jener hölzernen Klammern auf, wie sie zum Aufhängen der Wäsche in den Haushaltungen dienen, taucht sie mit ihrem unteren Ende 5 bis 10 mm in die zu untersuchenden Lösungen ein und läßt die Streifen je nach den Lösungsmitteln, 15 Minuten bis 24 Stunden im Maximum, welche Zeit aber mehr als genügend ist, hängen. Nachher hebt man sie aus den Flüssigkeiten heraus und schneidet das 5 bis 10 mm lange, eingetauchte gewesene untere Ende weg, worauf die Streifen getrocknet und die einzelnen Zonen unter Angabe ihrer Färbungen und Breiten verzeichnet werden. Dann behandelt man die einzelnen Zonen oder auch die Zonencomplexe, das heißt diejenigen Stellen, an welchen einzelne Nuancen nicht scharf von einander getrennt sind, sondern in einander übergehen, mit passenden Lösungsmitteln, wie z. B. mit Wasser, Alkohol, oder mit Aether, Benzol, Chloroform, Amylalkohol, eventuell auch anderen in der Analyse zur Verwendung kommenden Lösungs- und Trennungsmitteln, wobei in einzelnen Fällen alle Farbstoffe sich lösen, in den anderen Fällen aber das Lösungsmittel nur den *einen* auflöst, während die anderen Farbstoffe auf dem Papiere zurückbleiben, so daß der entstandene Auszug eine andere Nuance wie das behandelte Papier besitzt, welches nun an ein zweites oder drittes Lösungsmittel einen zweiten Farbstoff oder auch mehrere Farbstoffe abgibt. Mit den gewonnenen Auszügen lassen sich neue Capillarversuche an-

stellen; man reagire wieder auf die erhaltenen Zonen mit Lösungsmitteln, Reagentien u.s.w. Wenn man so das Wiederlösen und den Capillarversuch genügend oft wiederholt hat, so gelangt man, je nach der Natur der Farbstoffmischungen mehr oder weniger rasch, zu Zonen, welche die einzelnen reinen Farbstoffe von einander getrennt enthalten, so daß die bekannten Methoden zu ihrer Erkennung angewendet werden können. Selbst zu einer wenigstens annähernden Schätzung der relativen Mengen der in einem Farbstoffgemische enthaltenen einzelnen Farbstoffe kann man mit Hilfe der Capillaranalyse gelangen, welche ich deshalb für die Farbstoffanalyse sehr empfehlen kann.»

F. Goppelsroeder empfahl die Kapillaranalyse zur Prüfung von Farbstoffen auf ihre Reinheit und berichtete u. a.: «In früheren Jahren konnte ich in rohem, durch Einwirkung von Arsensäurelösung auf Anilin fabricirtem Fuchsin mit Hilfe der Capillaranalyse stets ganz deutlich wenigstens Spuren von Gelb nachweisen, was wohl auf chemischem Wege sehr schwierig oder mit mehr Umständen verknüpft gewesen wäre» und «Ich benützte auch das Capillarverfahren, um die bei der Bereitung des Anilinschwarzes auf verschiedenen Wegen erhaltenen Nebenproducte, Roth und Violett, sowie die Spuren von Gelb nachzuweisen.» Die Kapillaranalyse wurde von F. Goppelsroeder auf verschiedenen Gebieten angewendet, so bei der Untersuchung von Lebensmitteln, dem Nachweis der Bodenverschmutzung durch arsenhaltige Farbstoffe und dgl. mehr. In verschiedene Laboratorien in der Schweiz fand Goppelsroeders Kapillaranalyse Eingang.

Die Bezeichnungen «chromatographische Methode» und «Adsorptionsanalyse» schuf 1906 Michail Semenowitsch Tswett (1872—1919), der in jungen Jahren, er wurde in Asti (Piemont) geboren, in der Schweiz weilte. In seiner an der Universität Genf 1896 angefertigten Doktorarbeit (34) über Untersuchungen an Zellmembranen zeigte er, daß er die Lehrbücher von Wilhelm Ostwald gelesen hatte, der bereits auf die Adsorption als Trennprinzip bei Säulentrennungen hinwies. Auch die Arbeiten von F. Goppelsroeder waren ihm nicht unbekannt. Die «Papierchemie» von Goppelsroeder erhielt erst nach 1944, als zur Trennung der auf dem Papier aufgetragenen Substanz Fließmittel verwendet wurden, in der «Papierchromatographie» die von Goppelsroeder prophezeite Bedeutung.

Weitere Entwicklungen des 20. Jahrhunderts — vor allem physikalisch-chemischer Methoden — brachten neue Möglichkeiten für die chemische Analytik. Die «heroischen» Zeiten der Analytik, an die ich abschließend mit einem lustigen Bild (Abbildung 9) erinnern möchte, in denen schwierig zu analysierende Proben, vor allem Lebensmittel, im Selbstversuch mutig geschluckt wurden (35), gelten heute, abgesehen von den immer noch verfeinerten sensorischen Methoden, als antiquiert. Zur Prüfung auf Staphylokokkentoxin in Käse ist es nicht unbedingt notwendig, den Käse im Selbstversuch zu verzehren, wie es vor kurzem noch in Bern geschah (36). Angesichts des stürmischen Fortschrittes der Methoden der analytischen Chemie sollten wir uns der Entwicklung und der Anfänge immer wieder bewußt werden. Zu einem «historischen Denken» auch in der vermeintlich nur der Zukunft verpflichteten Chemie könnte uns die Erhaltung überlieferter Zeugen früherer Zeit — nicht zuletzt des Laboratoriums in Reichenau — helfen.

Ein Märtyrer des „guten Rufes“.

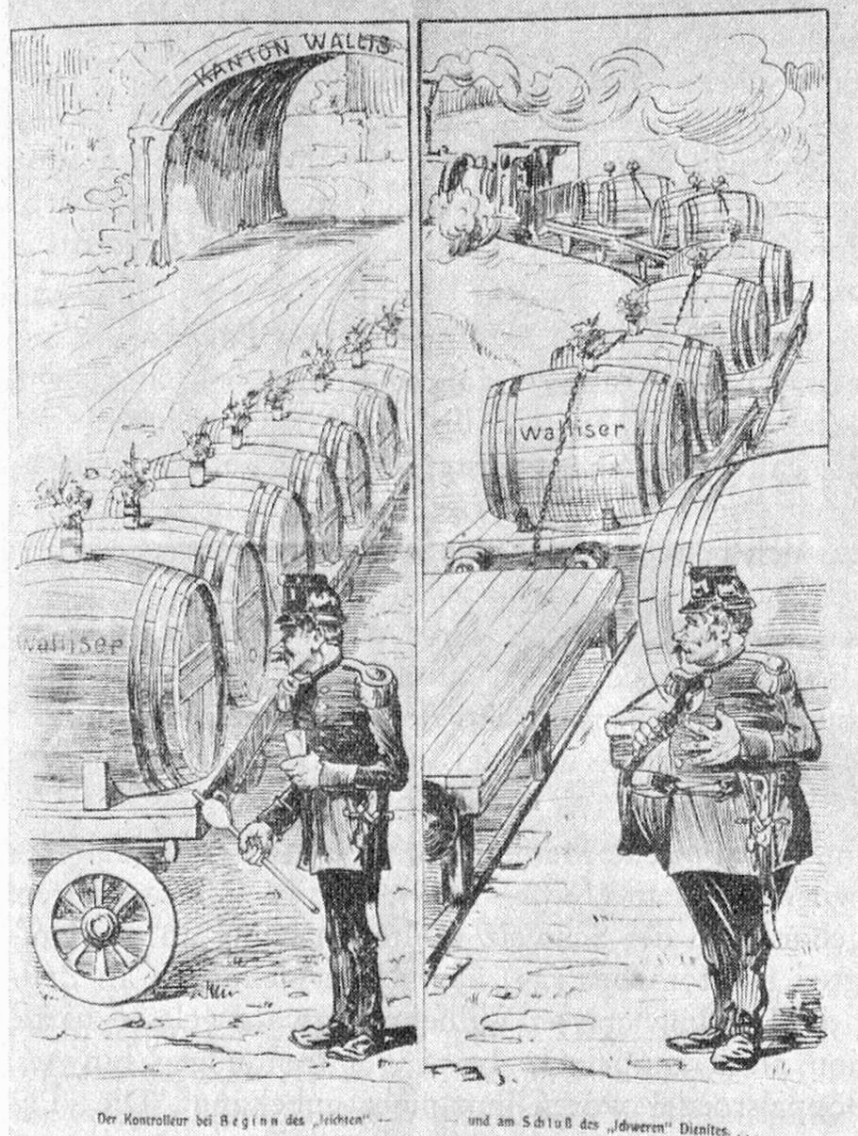


Abbildung 9. Ein Märtyrer des Selbstversuchs. Aus dem «Ne-belspalter» 31, Nr. 39 v. 30. 9. 1905.

Zusammenfassung

Bereits im 16. Jahrhundert gab es in der Schweiz Laboratorien, in denen auch chemisch-analytische Probleme behandelt wurden. In den Büchern von L. Thurneysser, P. Ulstadius, C. Gesner, Ch. Glaser, C. Bauhin, J. Bernoulli und R. Boyle wurden erste Beobachtungen beschrieben. Zur wissenschaftlichen Analytik leiteten J. J. Scheuchzer, S. Schinz, P. F. Tingry, H. B. de Saussure, N. T. de Saussure, J. B. Dumas, J. C. Straub und F. Morell über. Analytische Chemiker lehrten im 19. Jahrhundert an den Hochschulen in Bern (J. H. Beckh, C. E. Brunner, L. C. Müller, H. Schiff), Zürich (K. J. Löwig, G. Städeler, P. A. Bolley, E. Kopp, G. Lunge, F. P. Treadwell), Genf (u. a. C. Graebe), Basel (u. a. C. F. Schönbein, F. Goppelsroeder) und an anderen Schulen (z. B. in Chur). Die Kapillaranalyse von F. Goppelsroeder und die chromatographischen Methoden von M. Tswett gaben die Grundlage für wichtige Entwicklungen der analytischen Chemie. Das 1852 eingerichtete Laboratorium A. v. Plantas ist heute noch erhalten.

Résumé

Des laboratoires, dans lesquels on traitait des problèmes de chimie analytique, ont existé en Suisse au 16^{me} siècle déjà. Des premières observations sont décrites dans les ouvrages de L. Thurneysser, P. Ulstadius, C. Gesner, Ch. Glaser, C. Bauhin, J. Bernoulli et R. Boyle. D'autre part J. J. Scheuchzer, S. Schinz, P. F. Tingry, H. B. de Saussure, N. T. de Saussure, J. B. Dumas, J. C. Straub et F. Morell ont été de vrais précurseurs de l'analyse chimique scientifique. Des chimistes analystes ont enseigné au 19^{me} siècle aux universités de Berne (J. H. Beckh, C. E. Brunner, L. C. Müller, H. Schiff), de Zurich (K. J. Löwig, G. Städeler, P. A. Bolley, E. Kopp, G. Lunge, F. P. Treadwell), de Genève (p. ex. C. Graebe), de Bâle (p. ex. C. F. Schönbein, F. Goppelsroeder) et à d'autres écoles (p. ex. à Coire). L'analyse capillaire de F. Goppelsroeder et les méthodes chromatographiques de M. Tswett fournirent les bases pour des développements importants de la chimie analytique. Le laboratoire de A. v. Planta, créé en 1852 existe encore aujourd'hui.

Summary

Laboratories in which also problems of the analytical chemistry were treated existed in Switzerland already in the 16th century. First observations were described in the works of L. Thurneysser, P. Ulstadius, C. Gesner, Ch. Glaser, C. Bauhin, J. Bernoulli and R. Boyle. Precursors of the scientific chemical analysis were J. J. Scheuchzer, S. Schinz, P. F. Tingry, H. B. de Saussure, N. T. de Saussure, J. B. Dumas, J. C. Straub and F. Morell. Analytical chemists taught at the universities of Berne (J. H. Beckh, C. E. Brunner, L. C. Müller, H. Schiff), Zurich (K. J. Löwig, G. Städeler, P. A. Bolley, E. Kopp, G. Lunge, F. P. Treadwell), Geneva (e. g. C. Graebe), Basle (e. g. C. F. Schönbein, F. Goppelsroeder) and other schools (e. g. in Chur). The capillary analysis of F. Goppelsroeder and the chromatographic methods of M. Tswett gave the bases for important developments of the analytical chemistry. The laboratory of A. v. Planta, created in 1852, still exists.

Literatur

1. *Strahlmann B.*: Die Gesamtdarstellung der Schweiz. Mineralquellen. Mineralquelle **18**, Heft 8, 8—9 (1966).
2. *Thurneysser L.*: Pison. Das erst Theil. Von Kalten / Warmen Minerischen und Metallischen Wassern / sampt der Vergleichunge der Plantarum und Erdgewechsen 10 Bücher. Johan Eichorn, Frankfurt an der Oder 1572.
3. *Huggenberg Frieda Maria*: Alchemisten und Goldmacher im 16. Jahrhundert in der Schweiz. Gesnerus **13**, 97—163 (1956).
4. *Ulstadius Ph.*: Coelum Philosophorum, vel de secretis naturae. Ex Friburgo Heluetic, octauo anno Kalendas Maias, 1543. (1. Ausgabe: Ex Friburgo Heluetic VI. Kalendas Maias, 1525; deutsche Ausgabe: Ulstadius, Ph.: Coelum Philosophorum. Von heymlicheyt der Natur / das ist / wie man nit alleyn auß wein / sonder auch auß allen metallen / fruchten / fleysch / ayern / wurtzlen / kreuttern / vnd auß vil anderen dingen mer / sol distillire Aquam Vite / zů erhaltung der gesundtheyt menschliches cörpers / Eyn kurtz klares / vnd nützlichs Büch. M. Jacob Cammerlandern von Mentz Strassburg 1536.)
5. [Gesnerus C.]: Thesaurus Euonymi Philiatrī de remediis secretis, Liber Physicus, Medicus, et partim etiam Chymicus, & oeconomicus in uniorum diuersi saporis apparatu,

- medicis & pharmacopolis omnibus praecipuè necessarius, nunc primu in lucé editus. Tiguri per Andream Gessner. F. & Rodolphum Vuyssenbachium 1552.
6. *Glaser Ch.*: Traité de la chymie. Chez l'Autheur, Paris 1663.
 7. *Bernoulli J.*: Dissertatio de Effervescentia et Fermentatione. Novâ Hypothesi fundata. Jacobi Bertschii, Basileae 1690.
 8. *Strahlmann B.*: Die Entwicklung des Lebensmittelrechts in der Schweiz. Diese Mitt. **60**, 343—370 (1969).
 9. *Scheuchzer J. J.*: Vernunftmäßige Untersuchung des Bads zu Baden, dessen Eigenschaften und Würckungen. Marx Rordorf, Zürich 1732.
 10. *Schinz S.*: Dissertatio physica, de aere, ejus speciebus praecipue, de aere fixo lapidis calcarii. Gessner, Turici 1778.
 11. *Schinz S.*: Dissertationis physicae de jtineribus per Helvetiam cum fructu faciendis. Gessner, Turici 1781.
 12. *Deshusses J.*: Les manuscrits de François Tingry relatifs à l'analyse des eaux du Rhône et des sources alimentant les fontaines de Genève (1808). Bull. Inst. nat. genevois **55**, 46—64 (1952).
Deshusses J.: L'analyse des denrées alimentaires au 18^{me} siècle d'après les manuscrits de François Tingry. Bull. Inst. nat. genevois **56**, 259—262 (1952).
 13. *Saussure H. B. de.*: Sur l'usage du chalumeau. J. phys. **45** (1794).
 14. *Strahlmann B.*: Spurenelementforschung und -versorgung in der Schweiz. In: Vitamine **2**, S. 51—63. Hoffmann-La Roche, Basel 1970.
 15. *Morell C. F.*: Chemische Untersuchung einiger der bekanntern und besuchtern Gesundbrunnen und Bäder der Schweiz, insbesondere des Cantons Bern. Nebst einer Beschreibung der neuesten Untersuchungs-Methoden; durch eigene Erfahrungen vermehrt und bestätigt. Emanuel Haller, Bern 1788.
 16. *Strahlmann B.*: Die chemischen Institute der Universität Bern. Chem. Rundschau **22**, 287—288 (1969).
Strahlmann B.: Bern und die chemischen Institute der Universität. Ein historischer Rückblick. Der Bund **120**, Nr. 98 v. 29. 4. 1969, S. 9.
 17. *Strahlmann B.*: Carl Emanuel Brunner (1796—1867) und die Anfänge des chemischen Unterrichts an der Berner Hochschule. Chimia **21**, 566—572 (1967).
 18. *Dumas J. B.*: Expériences pour la détermination précise du poids atomique du carbone. Compt. rend. **11**, 287—289 (1840).
 19. *Strahlmann B.*: Ludwig Rudolf von Fellenberg. Ein Berner analytischer Chemiker von europäischem Ansehen. Diese Mitt. **50**, 372—385 (1959).
Strahlmann B.: Fellenberg, Ludwig Rudolf v. In: Neue Deutsche Biographie **5**, 71—72 (1961).
 20. *Strahlmann B.*: Die Anfänge der Lebensmittelwissenschaft in Bern. Diese Mitt. **61**, 123—140 (1970).
 21. *Schiff H.*: Zur Nachweisung der Harnsäure. Lieb. Ann. **109**, 65—71 (1859).
 22. *Karrer P.*: Alfred Werner 1866—1919, in memoriam. Gesnerus **23**, 273—300 (1966).
 23. *Wankmüller A.*: Ausländische Studierende der Pharmazie und Chemie bei Liebig in Gießen. Dtsch. Apotheker-Ztg. **107**, 463—466 (1967).
 24. *Strahlmann B.*: Die Lebensmittelchemie in der Schweiz an der Wende vom 19. zum 20. Jahrhundert. Diese Mitt. **53**, 459—482 (1962).
 25. *Bolley P. A.*: Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen. Eine Anleitung zur Prüfung und Werthbestimmung der im gesammten Gewerbswesen oder der Hauswirthschaft vorkommenden und zur chemischen Untersuchung geeigneten Natur- und Kunsterzeugnisse. Frauenfeld (Verlags-Comptoir) 1853.

26. Michler W.: [Sitzungsbericht] Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**, 1944 (1878).
27. Strahlmann B.: Graebe, Carl James Peter. In: Neue Deutsche Biographie **6**, 705—706 (1964).
28. Graebe C.: Guide pratique pour l'analyse quantitative. H. Georg, Genf 1893.
29. Schönbein [C. F.]: Ueber die katalytische Wirksamkeit organischer Materien und deren Verbreitung in der Pflanzen- und Thierwelt. Sitzungsber. d. königl. bayer. Akademie d. Wissenschaften zu München, Jg. 1863, Bd. II, 95—118.
30. Schönbein C. F.: Ueber einige durch die Haarröhrchenanziehung des Papieres hervor-gebrachte Trennungswirkungen: Pogg. Ann. **114**, 275—280 (1861).
31. P[rijs] B.: In: Carl Bittmann, Basel. Mitteilungen, Heft 58, Sept. 1967.
32. Strahlmann B.: Goppelsroeder, Christoph Friedrich. In: Neue Deutsche Biographie **6**, 645—646 (1964).
33. Goppelsroeder F.: Ueber Capillar-Analyse und ihre verschiedenen Anwendungen so-wie über das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen. Selbstverlag des Verfas-sers, Wien [1889].
34. Tswett M.: Etudes de physiologie cellulaire. Contribution à la connaissance des mou-vements de protoplasme, des membranes plasmiques et des chloroplastes. Diss. Sciences Genf. Rey & Malavallon, Genf 1896.
35. Ambühl G.: Rückblick auf eine 22-jährige Amtspraxis. Schweiz. Wschr. Chemie u. Pharmazie **38**, 548—553 (1900).
36. Bern [Kantonschemiker: Auszug aus dem Jahresbericht]. Diese Mitt. **61**, 27—28 (1970).

Par M. Chambon, Laboratoire de Contrôle de la Société d'Assistance Technique pour les Produits Nestlé, 1814, La Tour de Peilz.

Problèmes analytiques posés par la recherche et le dosage des aflatoxines

Les aflatoxines sont des mycotoxines produites par quelques souches de:

- *Aspergillus flavus* Link ex Fries.
- *Aspergillus parasiticus*.
- *Penicillium puberulum*.

Ces toxines sont élaborées à des températures allant de 10 à 40 ° C avec un optimum vers 36—38 ° C et avec une humidité relative de 80 % au minimum. Les substrats sur lesquels peuvent se développer ces moisissures sont très variés. Toutefois dans le commerce international des matières premières, seuls les tour-teaux d'oléagineux ont posé des problèmes de contaminations par mycotoxines.

Il existe quatre aflatoxines principales B₁, B₂, G₁ et G₂ dont les principales caractéristiques sont:

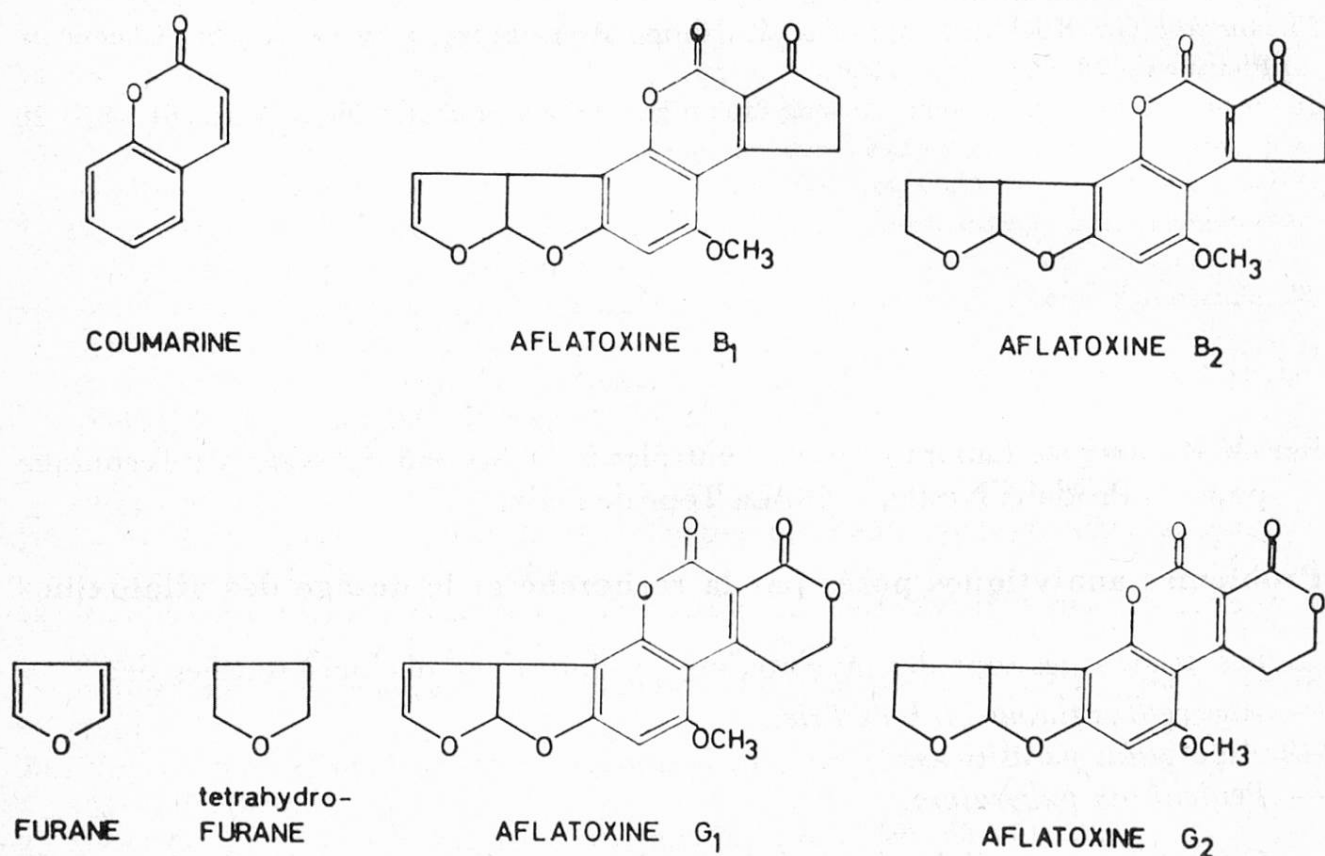
- leur point de décomposition élevé comme l'indique le tableau 1.

Tableau 1 Caractéristiques principales des aflatoxines

Aflatoxine	Formule	Poids moléculaire	Point de fusion
B ₁	C ₁₇ H ₁₂ O ₆	312	268—269 ° C
B ₂	C ₁₇ H ₁₄ O ₆	314	286—289 ° C
G ₁	C ₁₇ H ₁₂ O ₇	328	244—246 ° C
G ₂	C ₁₇ H ₁₄ O ₇	330	237—240 ° C

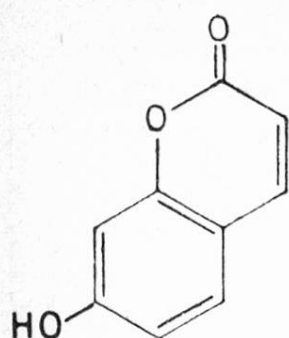
— Leur structure de dérivés difurano-coumarines. Les formules de la figure 1 expliquent de façon claire la structure des aflatoxines.

Figure 1

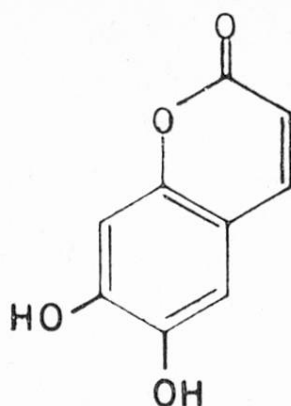


— Leur intense fluorescence sous l'éclairage d'une lampe à mercure (fluorescence bleue = aflatoxines B; fluorescence verte = aflatoxines G). Cependant, un grand nombre de composés possédant le même groupement coumarine (voir figure 2) peuvent interférer, car ils présentent des fluorescences similaires. Heureusement, la chromatographie sur couche mince permet d'éliminer beaucoup de ces composés.

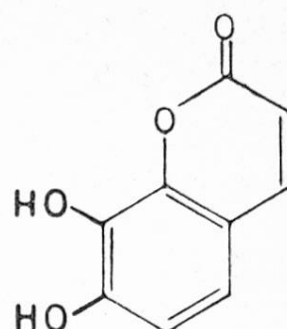
Figure 2



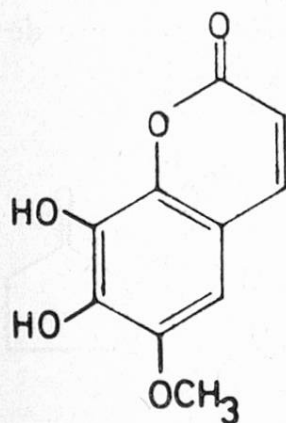
Umbelliférone



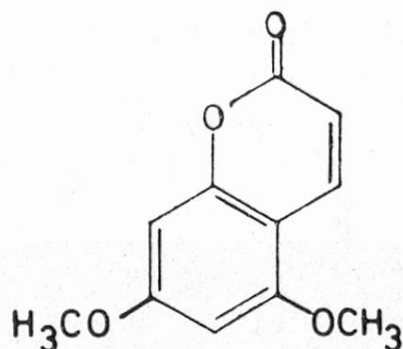
Aesculétol



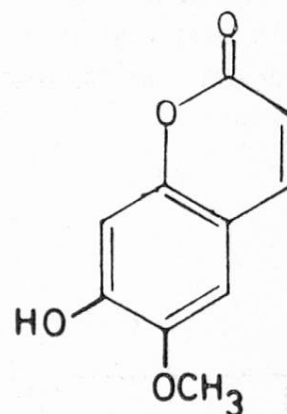
Daphnétole



Fraxétol



Limétol



Scopolétol

— Leur toxicité très élevée qui a été mise en évidence par des expériences sur les animaux. Le tableau 2 indique quelques doses léthales 50 pour différents animaux.

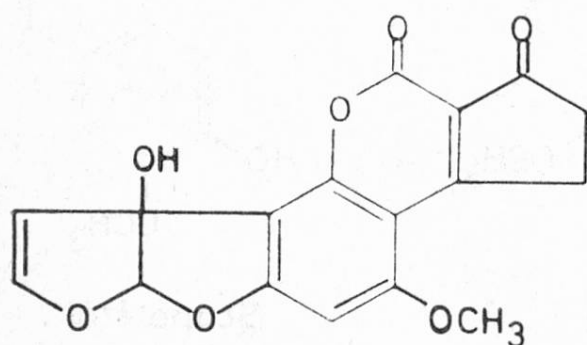
L'aflatoxine B₁ est l'agent cancérigène du foie le plus fort connu (lésions hépatiques). Les aflatoxines peuvent être classées par ordre décroissant de toxicité B₁ > G₁ > B₂ > G₂ mais malheureusement les mélanges d'aflatoxines produisent des effets synergiques qui augmentent la toxicité individuelle de chaque aflatoxine. A cause de cette toxicité, il faut les considérer avec la même attention que les produits radioactifs. En particulier, les standards d'aflatoxines en poudre sont très électrostatiques et se dispersent très vite dans l'atmosphère du laboratoire. Tout le matériel servant à leur manipulation doit être nettoyé avec de l'eau de Javel (10 %), après emploi.

Tableau 2 Comparaison de doses léthales simples d'aflatoxine B₁
D'après Leo A. Goldblatt (1)

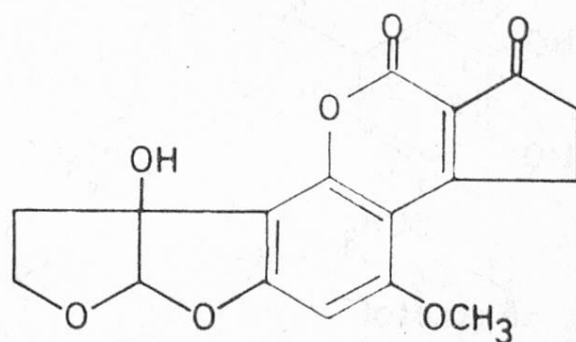
Animal	Age ou poids	Sexe	LD ₅₀ en mg/kg
Caneton	1 jour	M	0,37
	1 jour	M	0,56
Rat	1 jour	M—F	1,0
	21 jours	F	7,4
	150 g	F	17,9
Hamster	30 jours	M	10,2
Cobaye	Adulte	M—F	ca 1
Chien	Adulte	M—F	ca 1
Truite	100 g	M—F	ca 0,5

Enfin, nous pouvons citer 2 autres aflatoxines M₁ et M₂ que l'on trouve principalement dans le lait et qui sont des métabolites de B₁ et B₂. Ces deux aflatoxines sont des formes hydroxylées de B₁ et B₂. La figure 3 montre la structure de ces deux aflatoxines.

Figure 3



AFLATOXINE M₁



AFLATOXINE M₂

Les problèmes analytiques auxquels nous nous sommes heurtés ont été les suivants:

1. Trouver les conditions optimales de séparation par chromatographie sur couche mince.
2. Rechercher des standards individuels analytiques purs.
3. Confirmer la présence des aflatoxines par la formation de dérivés.
4. Faire leur dosage quantitatif.

1. *Conditions optimales de séparation par chromatographie sur couche mince:*
Pour cela, nous avons utilisé deux standards d'aflatoxines US, l'un contenant (B₁+B₂+G₁+G₂), l'autre théoriquement (B₁+G₁) mais en réalité

ces deux aflatoxines et deux autres composés inconnus. Ce travail a été réalisé en deux parties:

— recherche des phases mobiles donnant une bonne séparation:

Nous avons retenu les deux suivantes:

— phase supérieure du mélange benzène-éthanol-eau (45—35—19) après décantation au moins une nuit, la phase inférieure servant à équilibrer l'atmosphère de la cuve. Nous avons effectué deux migrations avec chaque fois une phase mobile fraîche.

— acétone-chloroforme (10—90), une migration dans une cuve non saturée.

— recherche des gels de silice permettant d'avoir une excellente séparation des aflatoxines. Les plaques préparées avec les gels de silice examinés ont 0,3 mm d'épaisseur, sont séchées à l'air puis activées une heure à 105—110 ° C et conservées dans un dessiccateur. Dans ces conditions nous pouvons recommander les 3 gels de silice suivants:

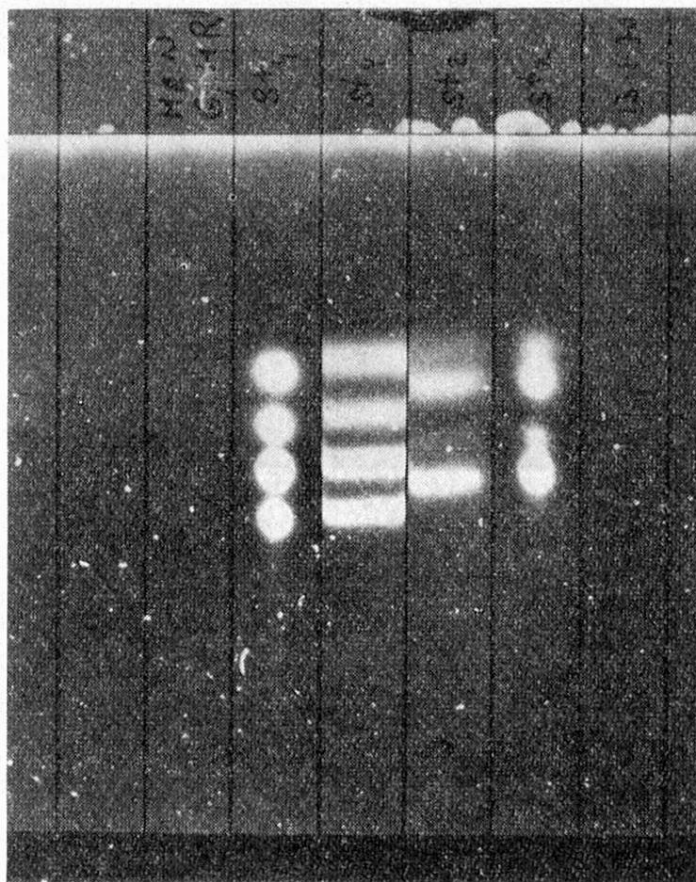
— Gel de silice Macherey-Nagel G-HR (très fragile).

— Gel de silice Schuchardt DS-5.

— Gel de silice Riedel-de-Haën D.

La figure 4 montre une séparation obtenue sur gel de silice Macherey-Nagel G-HR avec la phase mobile citée en premier. De gauche à droite, on a:

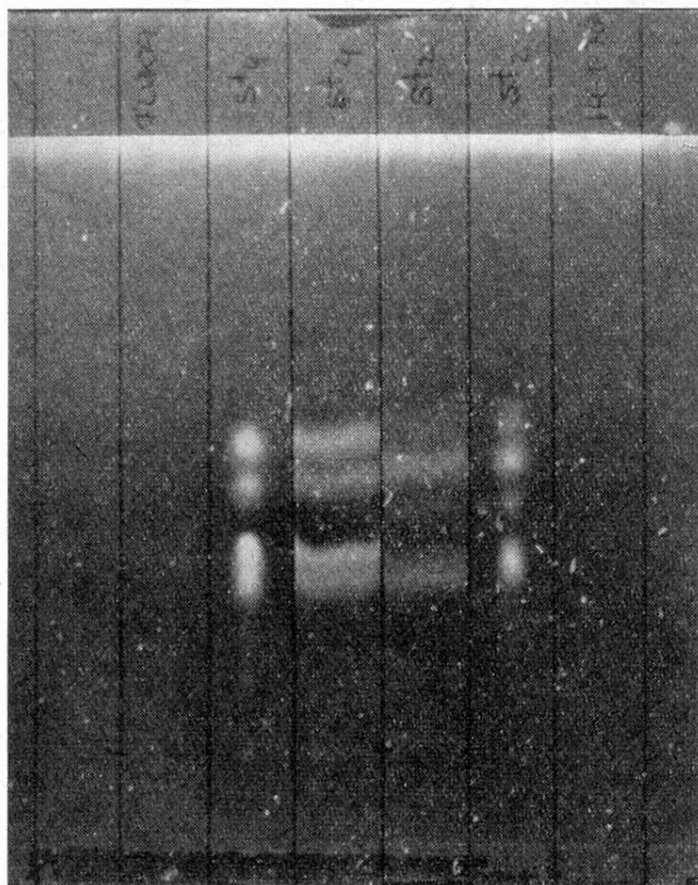
Figure 4



- Standard US contenant ($B_1+B_2+G_1+G_2$), dépôt sous la forme d'une tache.
- Même standard que ci-dessus mais dépôt en ligne.
- Standard US devant contenir théoriquement (B_1+G_1), dépôt en ligne.
- Même standard que ci-dessus mais dépôt sous forme d'une tache.

D'autres gels de silice, tel le type G de Fluka n'ont pas donné de séparations acceptables ainsi que d'une manière générale toutes les plaques prêtes à l'emploi disponibles sur le marché (Merck, Macherey-Nagel, Kodak ...). La figure 5 montre les séparations obtenues avec le gel de silice G de Fluka.

Figure 5



2. Recherche des standards individuels d'aflatoxines:

Dans les conditions que nous venons de citer, nous avons comparé des standards individuels d'aflatoxines de provenances différentes.

La figure 6 suivante résume ce travail.

De gauche à droite, on a:

- B_1 du Rijks Instituut voor de Volksgezondheid Utrecht, NL.
- (B_1+G_1) de Carl Roth, 7500-Karlsruhe-D.
- Même standard que ci-dessus, mais échantillon différent.

Figure 6



- B₁ de Makor Chemicals Ltd, P.O. Box 6570, Jerusalem, Israel.
- B₂ de Makor Chemicals Ltd.
- G₁ de Makor Chemicals Ltd.
- G₂ de Makor Chemicals Ltd.
- (B₁+B₂+G₁+G₂) du Southern Research and Development Division, P.O. Box 19687, New Orleans, USA.
- Standard utilisé comme référence.
- B₁ de Calbiochem.
- B₂ de Calbiochem. (Fabriqué par Makor Chemicals Ltd)
- G₁ de Calbiochem.
- G₂ de Calbiochem. (Fabriqué par Makor Chemicals Ltd).

Les standards reçus en solution dans du chloroforme sont dilués jusqu'à des concentrations de l'ordre de 1 à 5 microgrammes/ml. Les standards en poudre sont dissous dans les flacons originaux munis de septum grâce à des injections de chloroforme. Les solutions obtenues sont diluées normalement. Il est préférable d'avoir des solutions finales dans le mélange benzène-acétonitrile (98—2) car il y a moins de traînées sur les plaques de couche mince.

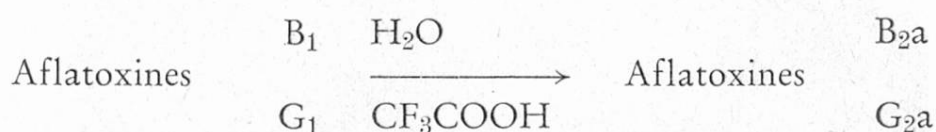
Dans les conditions citées plus haut, nous avons conclu à l'utilisation de standards individuels d'aflatoxines provenant de Makor Chemicals Ltd. En ce qui concerne les aflatoxines M, il n'est pas possible actuellement de se procurer des standards.

3. Confirmation de la présence des aflatoxines par formation de dérivés:

Si la chromatographie sur couche mince permet de séparer les aflatoxines, il est indispensable de confirmer leur présence par la formation de dérivés surtout pour les aflatoxines B₁ et G₁. Ces réactions se passent sur la double liaison du groupement dihydrofurane que possèdent ces deux aflatoxines.

— *Dérivés chimiques:*

Dérivés No 1



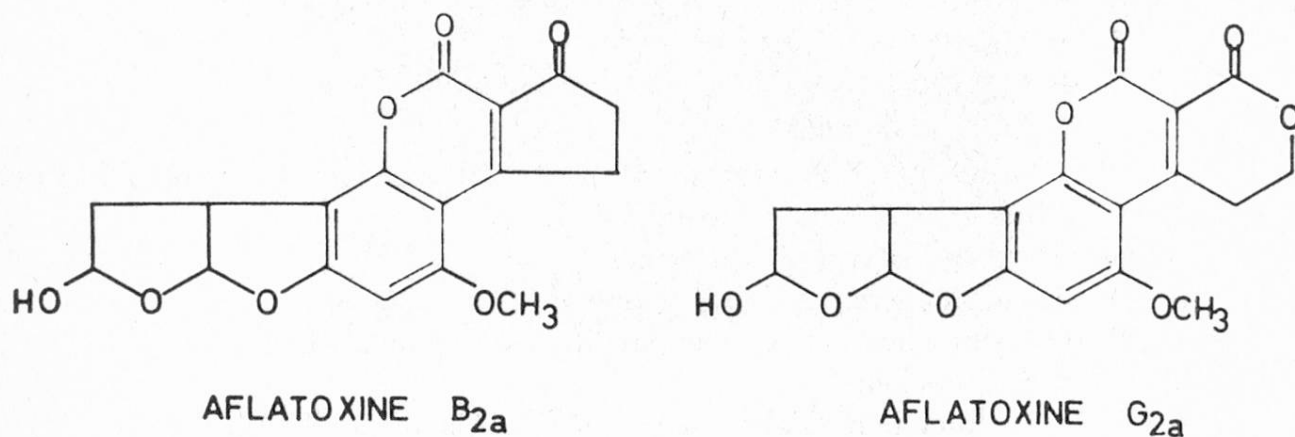
Hydrolyse et formation d'hemi-acétals.

Dérivés No 2

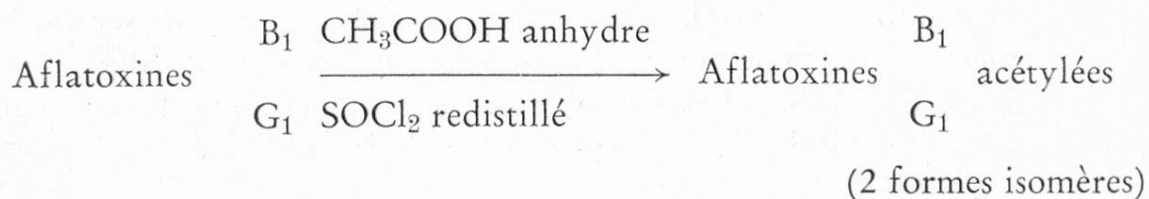
Même réaction que ci-dessus mais en présence d'acide formique 90 % et de chlorure de thionyle redistillé (indispensable).

Les formules des deux aflatoxines B_{2a} et G_{2a} sont reproduites dans la figure 7.

Figure 7



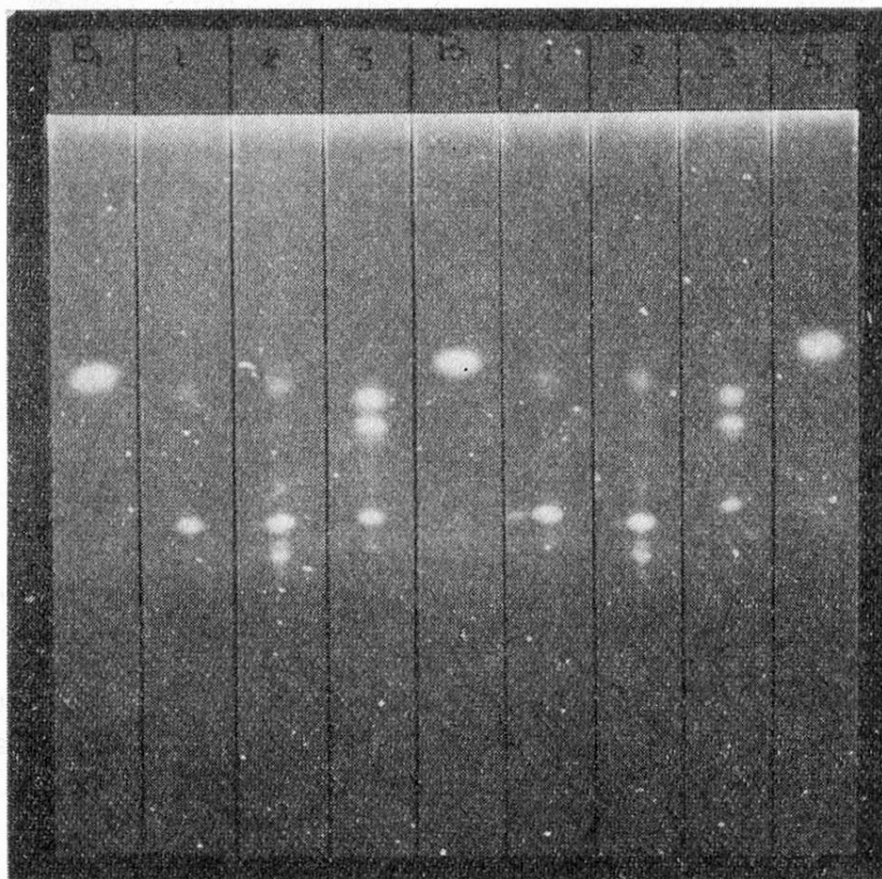
Dérivés No 3



Il est très difficile d'obtenir des conditions rigoureusement anhydres, aussi il se produit une hydrolyse partielle comme pour les dérivés no 1 et 2.

La figure 8 représente un chromatogramme sur couche mince de ces dérivés.

Figure 8

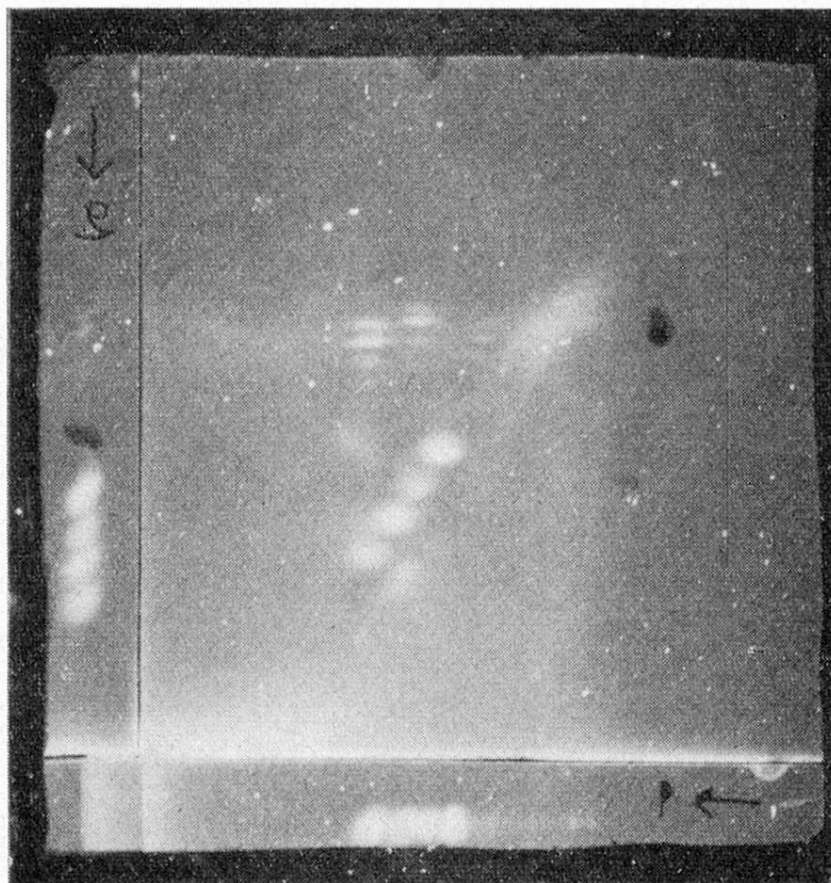


De gauche à droite, on a :

- Aflatoxine B₁.
- Aflatoxine B_{2a} obtenue selon le processus No 1.
- Aflatoxine B_{2a} obtenue selon le processus No 2.
- Aflatoxine B₁ acétylée, les 2 taches supérieures correspondent aux deux formes isomères. La tache inférieure indique un manque de conditions rigoureusement anhydres.
- Aflatoxine B₁ et répétition des dépôts dans le même ordre que celui déjà indiqué.
- *Dérivés photochimiques :*

Par irradiation sous la lumière UV à 365 nm, les aflatoxines B₁ et G₁ donnent des photoproduits migrant plus bas que les aflatoxines et de structure encore inconnue. La figure 9 représente un chromatogramme sur couche mince bidimensionnelle qui permet de mettre facilement en

Figure 9



évidence ces photoproduits. Horizontalement on a la première dimension avec de gauche à droite G_2 , G_1 , B_2 et B_1 . Ensuite, irradiation pendant 1 heure, puis deuxième dimension dans le sens vertical avec de bas en haut B_1 , B_2 , G_1 et G_2 .

— *Confirmation par inhibition de Bacillus megatherium:*

Ce test n'est pas spécifique et nous ne l'avons pas essayé.

4. Dosage quantitatif des aflatoxines

Les concentrations des solutions individuelles d'aflatoxines sont déterminées par spectrophotométrie à 350 nm. Les coefficients d'extinction moléculaire des aflatoxines dans le mélange benzène-acétonitrile (98—2) sont groupés dans le tableau 3 (2).

Tableau 3

Coefficients d'extinction moléculaires dans $C_6H_6-CH_3CN$ (98—2)

Aflatoxine B_1	19 800 $cm^2/millimole$
Aflatoxine B_2	20 900 $cm^2/millimole$
Aflatoxine G_1	17 100 $cm^2/millimole$
Aflatoxine G_2	18 200 $cm^2/millimole$

Il est possible de déterminer la concentration d'une solution inconnue par fluorodensitométrie de la plaque sur couche mince en intercalant des dépôts d'une solution de concentration connue. Les mesures doivent être faites dans les conditions indiquées dans le tableau 4 (3).

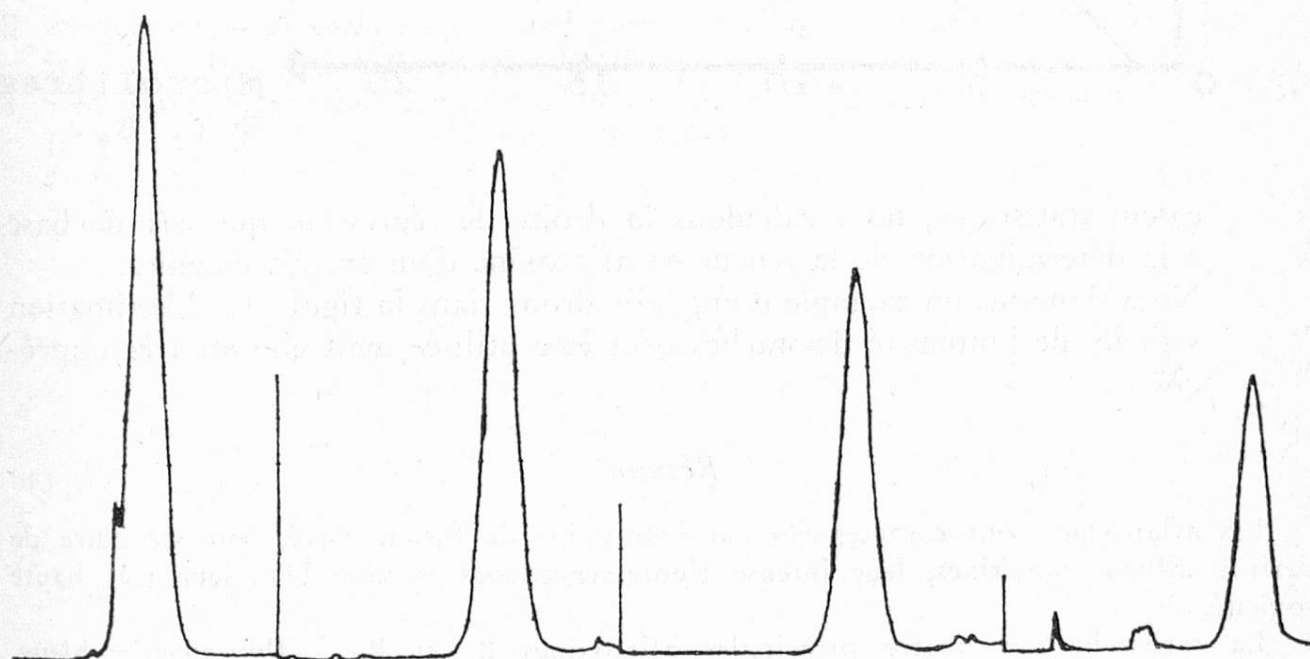
Tableau 4 Fluorodensitométrie aflatoxines

Aflatoxine	Longueur d'onde d'excitation en nm	Longueur d'onde d'émission en nm
B ₁	365	430
B ₂	365	430
G ₁	365	450
G ₂	365	450

L'intensité de la fluorescence est directement proportionnelle à la concentration en aflatoxines dans la zone de 1 à 20 microgrammes/ml pour B₁ et G₁ et dans la zone de 0,5 à 10 microgrammes/ml pour B₂ et G₂.

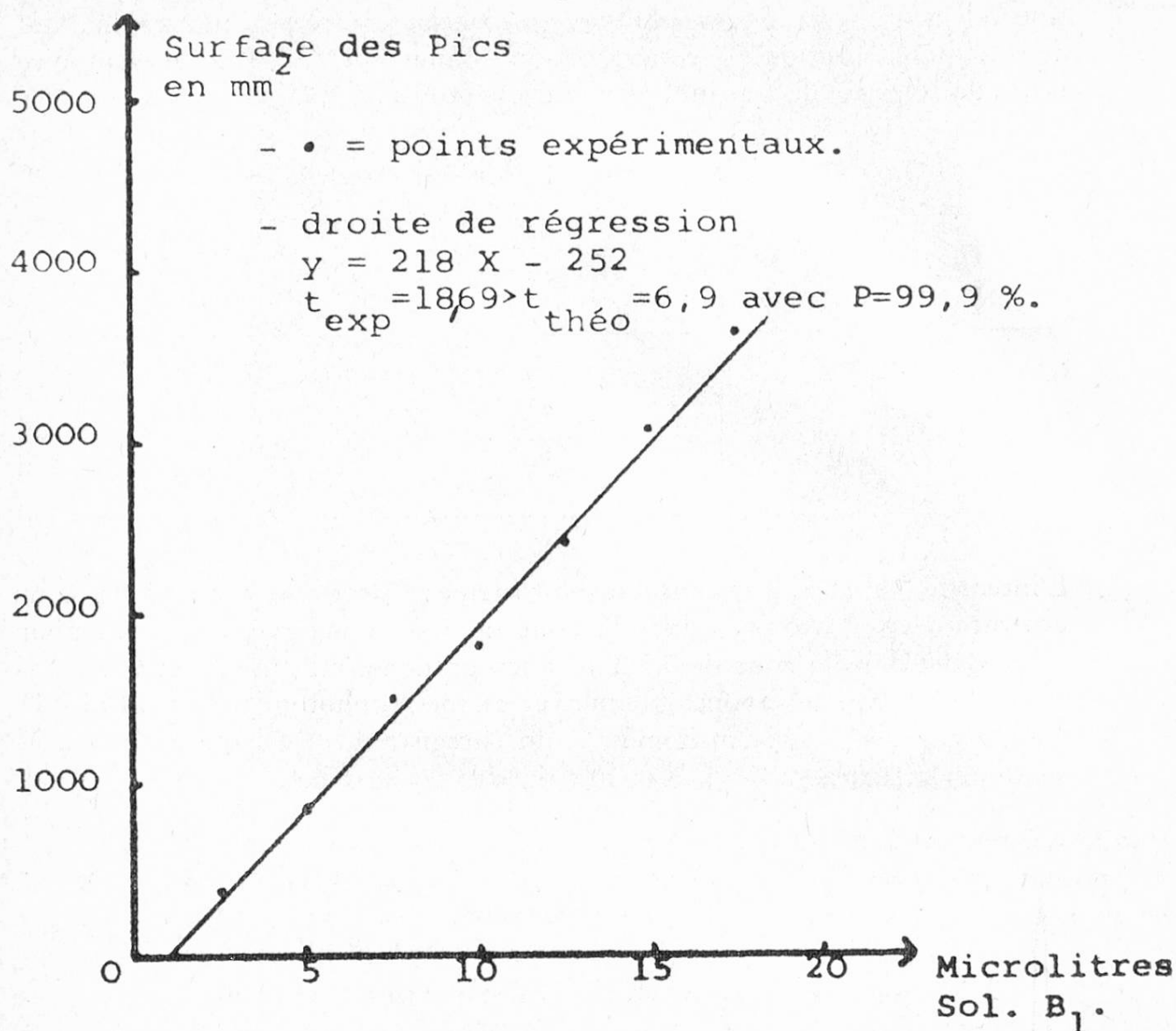
De cette façon, nous avons obtenu avec un spectrophotomètre Zeiss PMQ II équipé pour la fluorodensitométrie, un enregistrement tel que celui représenté sur la figure 10.

Figure 10



Grâce à cet enregistrement, nous pouvons tracer une courbe d'étalonnage reliant la surface des pics à la concentration en aflatoxine B₁. Avec le

Figure 11



calcul statistique, nous calculons la droite de régression qui sert de base à la détermination de la teneur en aflatoxine d'un extrait inconnu.

Nous donnons un exemple d'une telle droite dans la figure 11. L'estimation visuelle de l'intensité des taches peut être utilisée mais elle est très imprécise.

Résumé

Les aflatoxines sont caractérisées par leur point de fusion élevé, leur structure de dérivés difuro-coumarines, leur intense fluorescence sous lumière UV, leur très haute toxicité.

La recherche des quatre principales aflatoxines B₁ et B₂ à fluorescence bleue, G₁ et G₂ à fluorescence verte) posent les problèmes analytiques suivants:

— Conditions optimales de séparation par chromatographie sur couche mince, qui sont décrites.

- Recherche de standards individuels d'aflatoxines: les meilleurs parmi ceux de quatre fournisseurs sont les standards de Makor Chemicals Ltd, Jérusalem.
- Confirmation de leur présence par formation de dérivés dont l'obtention est décrite.
- Dosage quantitatif par mesure spectrophotométrique directe des solutions pures à 350 nm et par fluorodensimétrie pour les chromatogrammes.

Zusammenfassung

Die Aflatoxine sind durch ihren höheren Schmelzpunkt, ihre Beschaffenheit als Derivate der Difuro-cumarine, durch ihre starke Fluoreszenz unter UV-Licht und ihre sehr hohe Toxizität charakterisiert. Die Bestimmung der 4 wichtigsten Aflatoxine (B₁ und B₂ blaufluoreszierend, G₁ und G₂ grünfluoreszierend) stellen folgende analytische Probleme:

- Optimale Arbeitsvorschriften für die Trennung durch Dünnschicht-Chromatographie wie sie beschrieben sind.
- Verwendung von individuellen Aflatoxine-Standards: von vier Bezugsquellen sind diejenigen der Firma Makor Chemicals Ltd. Jerusalem, die besten.
- Bestätigung des Nachweises durch die Bildung von Derivaten, deren Vorbereitung beschrieben ist.
- Quantitative Bestimmung durch direkte spektrophotometrische Messung der reinen Lösungen bei 350 nm und durch Fluorodensitometrie der Chromatogramme.

Bibliographie

1. Goldblatt Leo A.: Aflatoxin — Scientific background, control and implications. Academic Press, New York, London (1969).
2. Determination of concentration and purity of aflatoxin standards. Rodricks J. V. et Stoloff L.: J. of A.O.A.C., **53**, 92—95 (1970).
3. Solid state fluorescence emission of aflatoxins on silica gel. Robertson J. A. et Pons Jr. W. A.: J. of A.O.A.C., **51**, 1190—1192 (1968).

Ein Fall von Weinkontamination durch industriebedingte Emissionsprodukte

Vor Jahresfrist habe ich über mögliche Fortschritte in der Weinbereitung gesprochen. — Heute steht der Wein wieder im Vordergrund. Leider bleiben aber die besten technologischen Erkenntnisse wie Reinhefegärung, Maischeerwärmung u. a. m. erfolglos, wenn bereits das Ausgangsprodukt — die Trauben — die Quelle späterer Verdorbenheit in sich schließt.

Seit 1967 präsentiert sich ein aus einem neuangelegten bundeseigenen Rebberg der Zentralschweiz stammender Wein als fehlerhaft und demzufolge auch als unverkäuflich. Der Fehler läßt sich wie folgt charakterisieren:

Im Geruch und Geschmack carbolähnlich, im Geschmack die Zunge und den Gaumen lokal anaesthetisierend, mit bitterem, herbem Nachgeschmack (vergleichbar mit dem Holzgeschmack, aber mit lähmender Wirkung).

Allgemeine Feststellungen und Beobachtungen

- Fehler wird beim Wein in der Regel erst nach Gärung und abgeschlossenem Säureabbau (d. h. im abgefüllten Wein) optimal störend bemerkbar.
- Trauben an gewisser Stelle des Rebberges sind durch einzelne Personen als mit Carbolgeruch behaftet bezeichnet worden.
- Bei den Rebstickeln handelt es sich um eine Qualität, die zu Tausenden in der ganzen Ostschweiz verwendet wird.
- Zu gewissen Zeiten (Föhlage) sollen im Rebberg die Abluftdämpfe eines Kupferdraht-Isolierwerkes wahrgenommen werden können.
- Pflanzenschutz- und Herbizidpräparate sind für den Fehler nicht verantwortlich, da nur überall gebräuchliche Mittel eingesetzt werden.
- Der Fehler tritt in Weinen verschiedener Jahrgänge unterschiedlich stark auf. Blauburgunder (später gelesen) stärker als R×S.
- Augenschein in den Kupferdraht-Isolierwerken ergab, daß für die Herstellung von Phenoplasten ca. 50 Tonnen Phenole (Kresole und Xylenole) verwendet werden. Die Hauptmenge dieser Stoffe (Ueberschuß + Umsetzungsprodukte) wird im Verlaufe des Fabrikationsprozesses bei höheren Temperaturen frei und gelangt über die Ventilation direkt ins Freie. Nur ca. 25 % der Isoliermaschinen besitzen eine katalytische Nachverbrennungsanlage, mit welcher die schädlichen Abgase zu harmlosen Stoffen verbrannt werden können.
- Das Innere der Fabrik sowie die an der Austrittsseite der Abluft gelegene Fabrikumgebung riecht intensiv nach Phenol (kein Kamin!).
- Bei Föhlage werden die Abluftgase direkt in Richtung des ca. 300—400 m entfernten Rebberges getrieben.

- Schönungen der nachteilig veränderten Weine mittels Kohle, Gelatine, Kieselerde, Bentonit, Nylon, Kaliumferrocyanid oder Sulfidex zeitigten nicht den gewünschten Erfolg.
- In gleicher Weise führte ein offizielles Bundesamt unabhängig von uns eine Extraktion von Wein mit anschließender gaschromatischer Untersuchung durch, ohne die Anwesenheit von Phenol oder Kresolen erbringen zu können.
- Vom obigen Untersuchungsamt direkt im Rebberg vorgenommene Luftprobenuntersuchungen (220 L, 4933 L und 2794 L) zeitigten in drei Einzelmessungen nach Ausführung der 4-Aminoantipyrinmethode Konzentrationen an Phenol von 2,2/0,1 bzw. 0,2 Mikrogramm/m³, worauf gefolgert wurde, daß zwischen Weinqualität und Immissionen der Kupferdraht-Isolierwerke kein direkter Zusammenhang bestehen soll.

Experimentelles

I. Untersuchung von Getränken

Versuchsanordnung zur Anreicherung bzw. zur Abtrennung der fehlerhaften Weinanteile

500 ml eines mit ausgesprochen starkem Geruchs- und Geschmacksfehler behafteten Weines wurden einer Vordestillation (Destillierkolben mit nichtgekühltem Kugelhühler-Aufsatz) unterworfen. Von den angesetzten 500 ml Wein wurden total 110 ml Destillat aufgefangen.

In einer 2. Destillation wurde das obige Destillat unter Zuhilfenahme der Micko-Apparatur in Fraktionen à 12,5 ml aufgetrennt. Nach Verdünnung der alkoholhaltigen Proben im Verhältnis von 1 + 3 bzw. der wässerigen Proben im Verhältnis 1 : 1 mit Wasser erfolgte die geruchliche und geschmackliche Prüfung in den mit Deckel versehenen Degustiergläsern. Ein Phenolgeruch konnte vorerst nirgends festgestellt werden. Zwei Tage später wurden die Fraktionen zufälligerweise nochmals einer degustativen Prüfung unterzogen. Dabei konnte in Fraktion 5, die ursprünglich ein fruchtiges Aroma aufwies, nur noch ein an Phenol erinnerndes Bukett gefunden werden. Offensichtlich verdeckten der Alkohol und die weintypischen Geruchskomponenten vorübergehend den im Weindestillat vorhandenen Fremdton. Im Geschmack zeigte sich in den Fraktionen 4, verstärkt in 5 und schwächer in 6, die sich beim Trinken des defekten Weines einstellende unangenehme Geschmacksempfindung.

Mit Hilfe des allgemeinen Phenolreagens Folin-Ciocalteu, welches für die Bestimmung von Polyphenolen in Getränken benötigt wird, konnte in den Fraktionen 4—6 eine deutliche Blaufärbung erzeugt werden (positive Reaktion auf Phenole), während die Fraktionen 3 und 7—12 die Farbe des Reagens (gelb) aufwiesen.

Fraktion 1 und 2 war stark blau; hier war es aber die mit den ersten Anteilen übergehende schweflige Säure (geruchlich erkennbar), die zur Bildung des Phosphormolybdatkomplexes führte.

Der Folin-Ciocalteu-Nachweis läßt sich im einzelnen wie folgt ausführen:

1 ml der verdünnten Fraktion wird mit 1 ml 0,1n-NaOH versetzt und hernach mit 1 ml Folin-Ciocalteu-Reagens vermischt. Eine augenblicklich auftretende Blaufärbung, die sich im Verlaufe weiterer Stunden verstärkt, deutet auf die Anwesenheit von Phenolen hin.

Versuche zur Identifizierung der in Fraktion 5 enthaltenen Phenole

Kupplung mit p-Nitroanilin

Zuerst wurde eine Vergleichslösung aus 1 mg Phenol/l Wasser hergestellt. Für die Kupplung wurden von dieser Lösung 50 ml bzw. vom Weindestillat der gesamte Rest der Fraktionen 4—6 mit 150 ml Wasser verdünnt und mit je 30 ml 10%iger Natriumcarbonat-Lösung versetzt. Anschließend wurde mit 20 ml einer 0,7 g p-Nitroanilin und 155 ml 1n HCl/l enthaltenden und mit gesättigter NaNO_2 -Lösung farblos gemachten Lösung gemischt. Durch die Kupplung entstand mit der Phenolprobe ein stark weinrot gefärbter Azofarbstoff, mit den Fraktionen 4—6 ein solcher von ca. 5—10fach schwächerer Intensität (ca. 0,1—0,2 mg/l) und im Falle der Fraktionen 3 bzw. 7—12 citronengelb gefärbter, der Farbe des Reagens entsprechender Farbton.

Zwecks *quantitativer* Erfassung vorhandener Phenole wurde nochmals eine fehlerhafte Weinprobe des Jahrgangs 1969 durch fraktionierte Destillation aufgearbeitet. Die Kupplung der die phenolhaltige Phase enthaltenden Fraktionen sowie p-Kresol von unterschiedlichen Konzentrationen als Vergleichssubstanz erfolgte wiederum mit p-Nitroanilin. Die gebildeten gelbroten Farbstoffe wurden mit n-Butanol ausgeschüttelt und bei 500 nm kolorimetriert. Unter Berücksichtigung der p-Kresol-Vergleichskonzentration konnte im vorliegenden Wein eine auf p-Kresol bezogene Konzentration von 180 $\mu\text{g/l}$ ermittelt werden, allfällige, bei der Aufbereitung der Weinproben auftretende Verluste nicht eingerechnet.

Versuche zur *Charakterisierung* der in Fraktion 5 enthaltenen phenolischen Komponenten erfolgten mit Hilfe der *Dünnschichtchromatographie* (DC).

Infolge der Flüchtigkeit der einwertigen Phenole schien eine direkte Auftrennung an DC-Schichten als nicht empfehlenswert. Von der Seite der Gerbstoffchemie her waren mir die zum Nachweis von Polyphenolen benützten Echtfärbesalze bekannt. Diese Substanzen ergeben, gekuppelt mit Phenolen, kräftige und weitgehend beständige Azofarbstoffe. Von den untersuchten Färbesalzen hat sich Echtröt B (Fluka) als am besten geeignet erwiesen.

Ausführung der Kupplung

Die in Betracht gezogenen Substanzen wie Phenol, o-, m-, p-Kresol und Xylol (ca. 5 mg in 20 ml H_2O) sowie die aus dem Wein stammende «Phenolfraktion» wurden mit 1—2 Tropfen NaOH alkalisiert und mit 10 mg Echtrötsalz B vermischt. Nach 30 Min. Reaktionszeit wurde mit verd. HCl leicht angesäuert und die entstandenen unterschiedlich gefärbten Azofarbstoffe mit 10 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die chloroformhaltige Lösung, welche die gefärbten Reaktionsprodukte der Phenole enthielt, diente für die dünnschichtchromatographische Auftrennung.

Chromatographie der aus dem Wein gewonnenen phenolischen Umsetzungsprodukte

Von den in die Versuche einbezogenen Adsorbentien haben sich Kieselgel-G-Schichten Merck 254 sowie Kieselgel -G_{UV254} auf Aluminium, imprägniert mit 0,5 normaler K₂CO₃-Lösung am besten bewährt. Als Laufmittel diente für beide Platten eine Mischung von 95 % Benzol + 5 % Methanol. Die Laufzeit betrug ca. 1 Stunde. Nach dem Trocknen der Platten im Luftstrom wurden sie mit 10%iger NaOH/Alkohol(1:1)-Lösung kräftig besprüht. Mit Ausnahme von Xylol (gelb) wiesen die verwendeten Phenole rote bis braunrotgefärbte, gut getrennte Flecken auf.

Auswertung der Chromatogramme

Aufgrund der eingesetzten Belegsubstanzen schien es sich bei dem in der «phenolischen Fraktion 5» enthaltenen Stoff vorwiegend um

m-Kresol

zu handeln. (Vergleiche Abbildung 1+2.)

In gleicher Weise aufgearbeitete Rotweine anderer Provenienz führten weder zur Bildung von Azofarbstoffen, noch ergaben sie die mit dem Folin-Ciocalteu-Reagens für Phenole charakteristische Blaufärbung.

Von den in den degustativen Prüfungen als mit deutlichem Carbolgeruch behafteten Weinen konnte in 6 Proben eindeutig das Vorliegen von weinfremden Phenolen nachgewiesen werden. Ein kleinerer Teil dieser Weine wies den Geruchs- und Geschmacksfehler — wie der degustative Befund zeigte — nur unbedeutend auf. In der anschließenden chemischen Prüfung konnten die störenden Geschmacksstoffe deshalb nicht oder nur in Spuren nachgewiesen werden.

Versuchsweise Denaturierung von Weinen mit Kresol-Gemisch

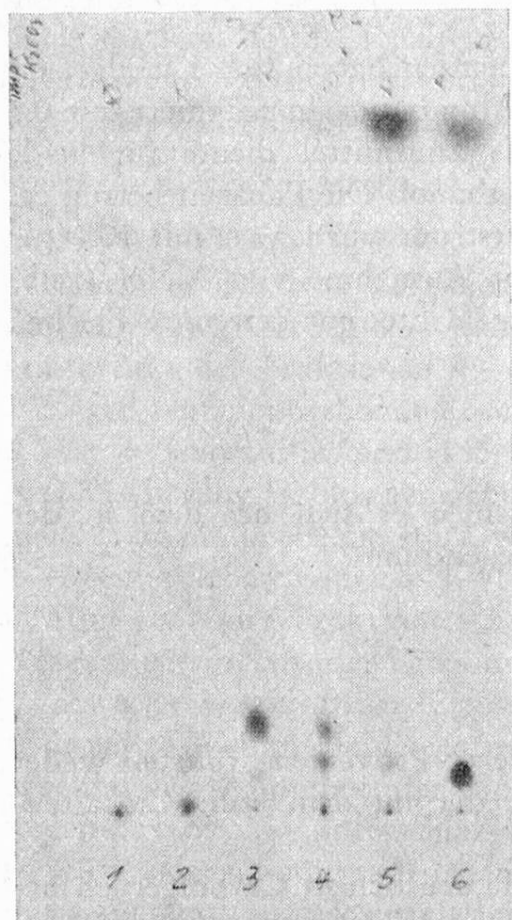
Gesunde Weine, mit einem Gemisch von ca. 200 µg/l Kresol oder Xylenol versetzt, wurden durch diese Menge bereits als «verdorben» bezeichnet. Neben dem carbolähnlichen Geruch wiesen sie die deutlich wahrnehmbare herbe und an Holzgeschmack mit anästhetisierender Wirkung erinnernde Geschmacksnote auf.

Untersuchung von fehlerhaftem Weindestillat

Versuchsweise wurde ein Teil des beanstandeten Weines im Hinblick auf eine brauchbare Verwertungsmöglichkeit der Destillation unterzogen. Das erhaltene Destillat erwies sich als nicht verkehrsfähig, da sich neben einer Fremdkomponente im Geruch ein für carbolhaltige Weine typischer Stoff mit anästhetisierender Wirkung in verstärktem Maße im Geschmack vorfand.

Für die chemische Untersuchung wurden der *Vorlauf*, der *Weinbrand* selbst und eine Mischung aus *Lüre* und *Nachlauf* herangezogen.

Abbildung 1

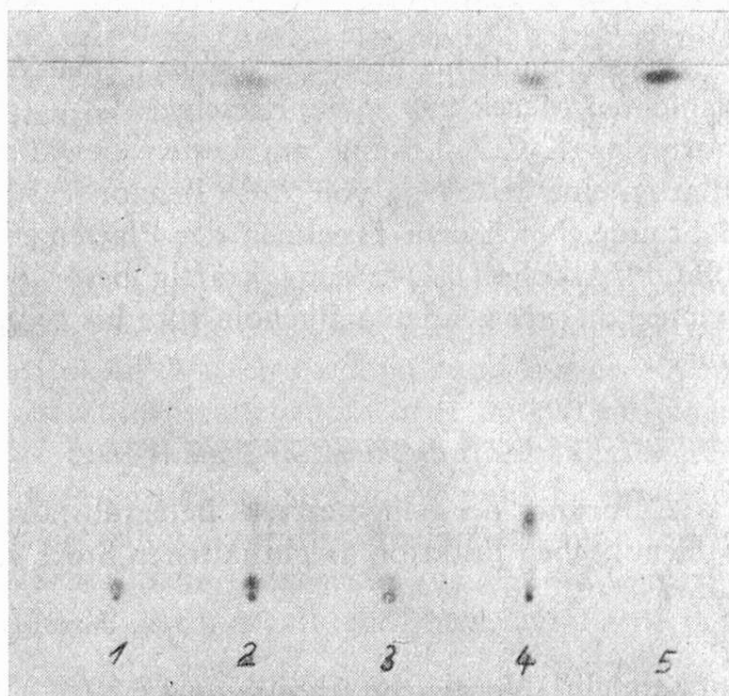


- 1 Reagens-Blindversuch
- 2 F₅ Fehlerhafter Wein
- 3 o-Kresol
- 4 m-Kresol (nur unterer Fleck, oberer Fleck herrührend von Verunreinigung durch o-Kresol)
- 5 p-Kresol
- 6 Phenol

Platte: Kieselgel G, imprägniert mit 0,5 n Kaliumkarbonat

Laufmittel: 95 % Benzol + 5 % Methanol

Abbildung 2



- 1 F₅ Fehlerhafter Wein (schwach defekt)
- 2 dito (stark defekt)
- 3 Einwandfreier Wein (aus benachbarter Region)
- 4 m-Kresol (unterer Fleck)
- 5 p-Kresol

Platte: Kieselgel G, imprägniert mit 0,5 n Kaliumkarbonat

Vorbehandlung der Proben

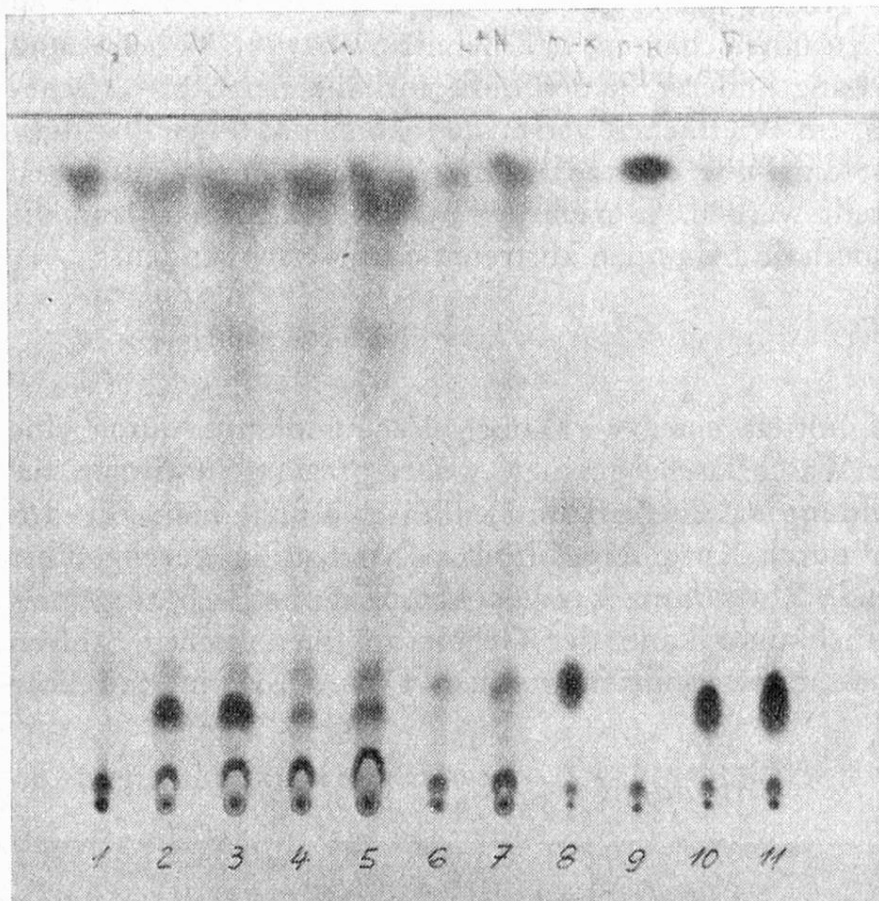
50 ml der Destillationsprodukte wurden sofern erforderlich auf ca. 20 Vol.-% herabgesetzt und anschließend mit Natronlauge alkalisiert und mit 10 mg Echtrotsalz B vermischt. Nach 30 Min. wurde mit verd. Salzsäure leicht angesäuert. Die entstandenen Azofarbstoffe wurden nun mit 2—3 ml Chloroform ausgeschüttelt; der erhaltene gefärbte Auszug diente zur Chromatographie auf DC-Folien.

Chromatographie

Platten: DC-Alufolien Kieselgel F 254, imprägniert mit 0,5-n Kaliumkarbonat.
Laufmittel: 95 % Benzol + 5 % Methanol.

Im Uebrigen wurde wie bei der Untersuchung der Weine verfahren.

Abbildung 3 Chromatogramm von Weinbrand



- | | |
|-------|-------------------|
| 1 | Blindwert |
| 2/3 | Vorlauf |
| 4/5 | Weinbrand |
| 6/7 | Lüre und Nachlauf |
| 8 | m-Kresol |
| 9 | p-Kresol |
| 10/11 | Phenol |

Beurteilung des Chromatogrammes

Es zeigt sich, daß die bei allen Destillatproben aufgefundenen rotbraunen Flecken vom R_F -Wert 0,19 den gleichen R_F -Wert wie m-Kresol aufweisen.

II. Luft-Untersuchungen im Raume der Kupferdraht-Isolierwerke

Allgemeines

Diese Untersuchungen hatten den Zweck nachzuweisen, ob die in Getränken aufgefundenen phenolischen Komponenten in einer Beziehung stehen zu den aus dem Fabrikbetrieb der Kupferdrahtisolierwerke entweichenden Abgasen. Geruchskontrollen unmittelbar bei der Fabrik bzw. im Umkreis bis zu ca. 300 m bestätigen, daß ein mit zunehmender Distanz schwächer auftretender Carbolgeruch wahrgenommen werden konnte. Im unmittelbar angrenzenden Wohnquartier (ca. 80 m von der Fabrik entfernt) war der Phenolgeruch insbesondere für einen auswärtigen Beobachter derart stark, daß ein längerer Aufenthalt in dieser Gegend *als lästig* empfunden wurde. Es scheint aber — wie sich Anwohner äußerten — zu einer *Immunisierung der Geruchsorgane* zu kommen, so daß der störende Geruch mit der Zeit von «Einheimischen» nicht mehr wahrgenommen werden kann. Die Beeinträchtigung der Geruchs- und Geschmacksnerven steht zwei-

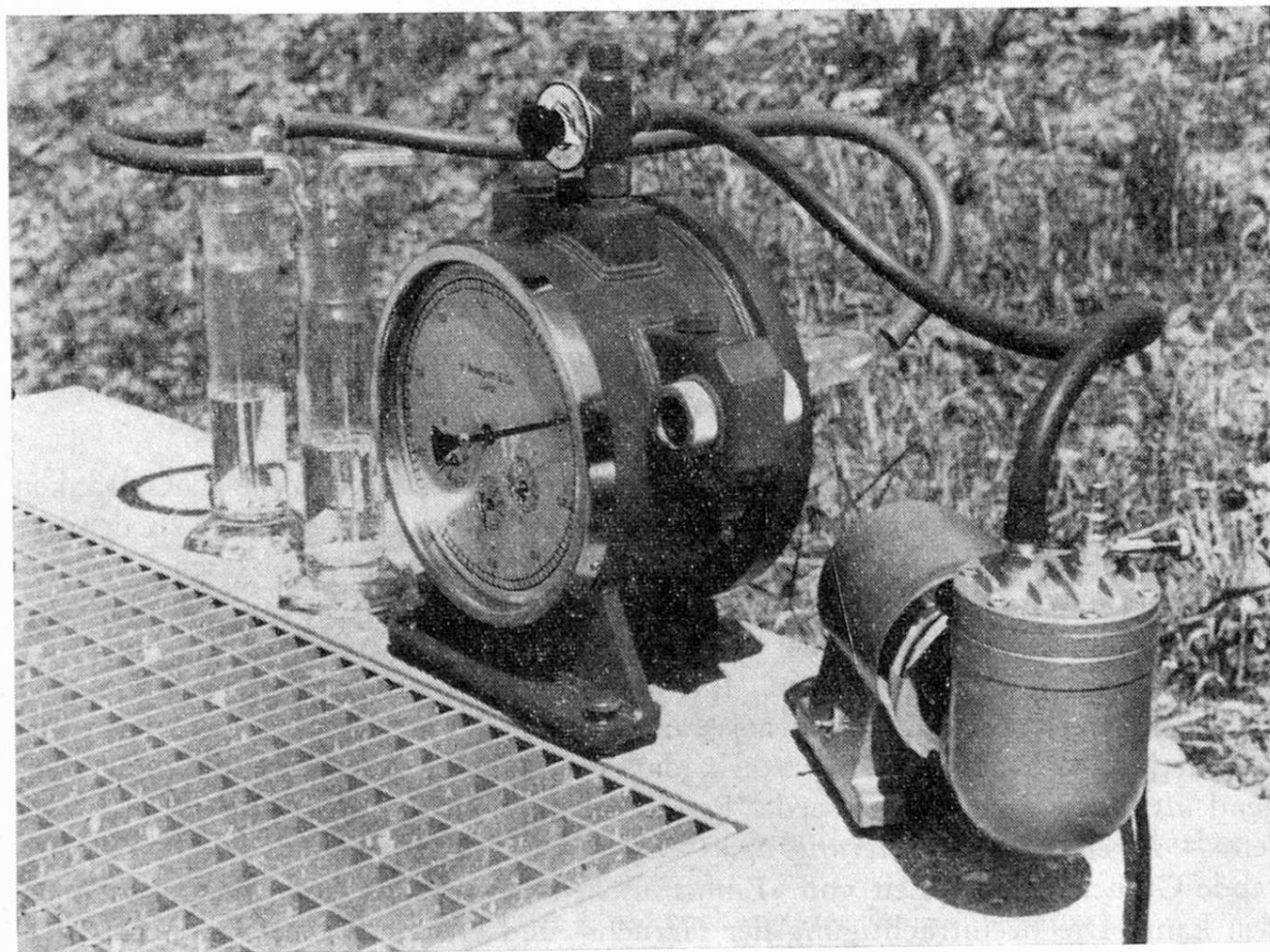
fellos im Widerspruch zu den vom Umweltschutz verfolgten Zielen; zudem ist — wie neuere Untersuchungen gezeigt haben (Bericht der Lufthygiene-Kommission 1970) — die Tatsache nicht zu unterschätzen, daß bereits *Spuren* von Phenol und Kresol die *cancerogene* Wirkung anderer in der Luft vorhandener Stoffe (Benzpyren, Eisenoxyd u. a.) um ein Vielfaches verstärken können. «Phenolhaltige» Luftschichten konnten selbst am Fuße des ca. 300 m von der Fabrik entfernten Rebberges eindeutig festgestellt werden. Je nach den Windverhältnissen kann die phenolhaltige Luftschicht innerhalb Sekunden auftreten oder verschwinden.

Ausführung der Luftmessungen

Prinzip der Messung

Kresolhaltige Luft wird mittels einer wirksamen Vacuumpumpe durch eine mit Natronlauge beschickte Waschflasche gesaugt, wobei phenolische Stoffe zurückgehalten werden (Abbildung 4). Die alkalische Waschlösung dient für den Nachweis dieser Stoffe, der durch Kupplung mittels p-Nitroanilin durchgeführt wird. Die sich hierbei bildende Rotfärbung kann spektrophotometrisch ausgemessen werden. Mittels einer Eichkurve kann der Gehalt an phenolischen Stoffen (auf m-Kresol bezogen) quantitativ ermittelt werden. Die Meßwerte sind über 3 Tage stabil.

Abbildung 4



Zwecks Ueberprüfung dieses Analysenverfahrens haben wir Kresolflaschen (enger Flaschenhals) geöffnet im Laboratorium im Abstand von 20 cm, und 80 cm vom Saugstutzen entfernt aufgestellt; anschließend wurden jeweils 1000 l Luft angesogen. Die erzielte Kresolkonzentration lag bei 291 bzw. bei 189 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Die untere Erfassungsgrenze liegt bei 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Meßwerte von sauberer Außenluft).

Mit Hilfe der von uns gewählten Methodik sollte es möglich sein, durch Phenole verunreinigte Luft quantitativ zu erfassen.

Luftmessungen vom 13. Mai 1971

Windverhältnisse: Südwest ca. 2 km/h mit zeitweisem Wechsel auf Ostwind (böig).

Ort der Probenahme:

80 m von der Fabrik entfernt (starker Phenolgeruch erkennbar)

Nr. 1 Hauptwaschflasche (1 m^3 Luft)

Nr. 2 Sicherheitswaschflasche (1 m^3 Luft).

Mauer am Fuße des Rebberges (ca. 300 m von der Fabrik entfernt)

Nr. 3 (1,9 m^3 Luft)

(zeitweise starker Phenolgeruch wahrnehmbar).

Gärtnerei unterhalb Rebberg (im flachen Gelände)

Nr. 4 (2,4 m^3)

(Phenolgeruch nur schwach oder gar nicht erkennbar, vermutlich bedingt durch Aufwind und durch seitliche Abschirmung).

Quantitative Messung mittels p-Nitroanilin:

Nr. 1 56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Luft

Nr. 2 (Sicherheits- 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Luft
Waschflasche)

Werte auf m-Kresol bezogen

Nr. 3 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Luft

Nr. 4 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Luft

Der Geruchsschwellenwert liegt bei Phenol bei ca. 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und bei m-Kresol bei 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Beurteilung der Resultate

Die erhaltenen Versuchsergebnisse zeigen deutlich, daß in unmittelbarer Umgebung der Fabrik die höchsten Phenolkonzentrationen gefunden werden. Anderseits sind aber im Einzugsgebiete des Rebberges mit 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ noch recht respektable Immissionsprodukte vorhanden. Der Ort der Probenahme und die herrschenden Windverhältnisse können die Konzentration an phenolischen Stoffen in der Luft stark beeinflussen. Es ist deshalb anzunehmen, daß sich die Immission im Rebberg unterschiedlich stark auswirken kann. (Erklärung dafür, daß einzelne Weinposten den Fehlgeschmack stärker aufweisen als andere.)

Dünnschichtchromatographische Prüfung der Luftproben Nr. 1 bis Nr. 4

Ca. 20 ml der in den Waschflaschen Nr. 1 bis Nr. 4 enthaltenen natronlaugehaltigen Absorptionsflüssigkeit werden mit 10 mg Echtrotsalz B versetzt. Nach 30 Min. wird mit verd. Salzsäure leicht angesäuert und hierauf mit 2 ml Chloroform ausgezogen. Die Chromatogramme werden auf DC-Alufolien Kieselgel F 254, imprägniert mit 0,5-n Kaliumkarbonat, erstellt.

Laufmittel: Benzol/Methanol 95 : 5 v/v.

Laufzeit: ca. 1 Stunde.

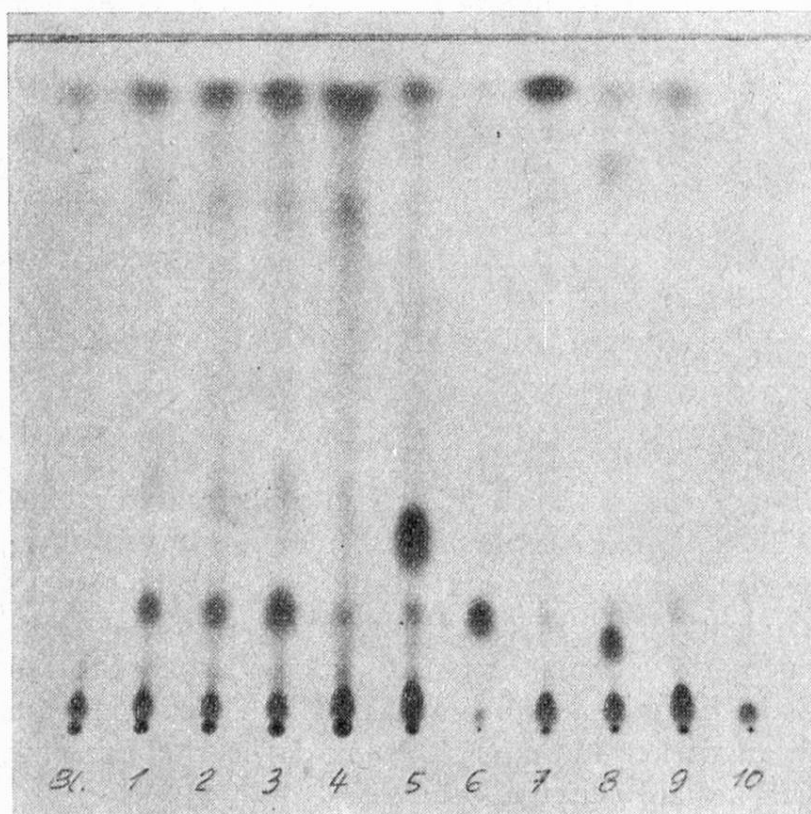
Beurteilung des Chromatogramms

Die Luftproben Nr. 1 bis Nr. 3 zeigen gut sichtbare (Nr. 4 schwach sichtbare) rotbraune Flecken (vgl. Abbildung 5) vom R_F -Wert 0,19; der R_F -Wert von m-Kresol liegt ebenfalls bei 0,19. Somit scheint kein Zweifel darüber zu bestehen, daß die in den verdorbenen Getränken aufgefundenen phenolischen Substanzen mit den in der Luft gefundenen identisch sind (gleiche R_F -Werte).

Weitere Versuche zur Verifizierung des aufgefundenen m-Kresols

Die bisherigen chromatographischen Prüfungen haben gezeigt, daß die in dem verdorbenen Wein und Weinbrand gefundenen sowie die in der Luft vorhandenen gekuppelten Imissionsprodukte gleichen R_F -Werten angehören. Nach den bisherigen Untersuchungen dürften diese Stoffe dem als Vergleichssubstanz verwendeten m-Kresol mit gleichem R_F -Wert zugeordnet werden können.

Abbildung 5 Chromatogramme von Luftproben

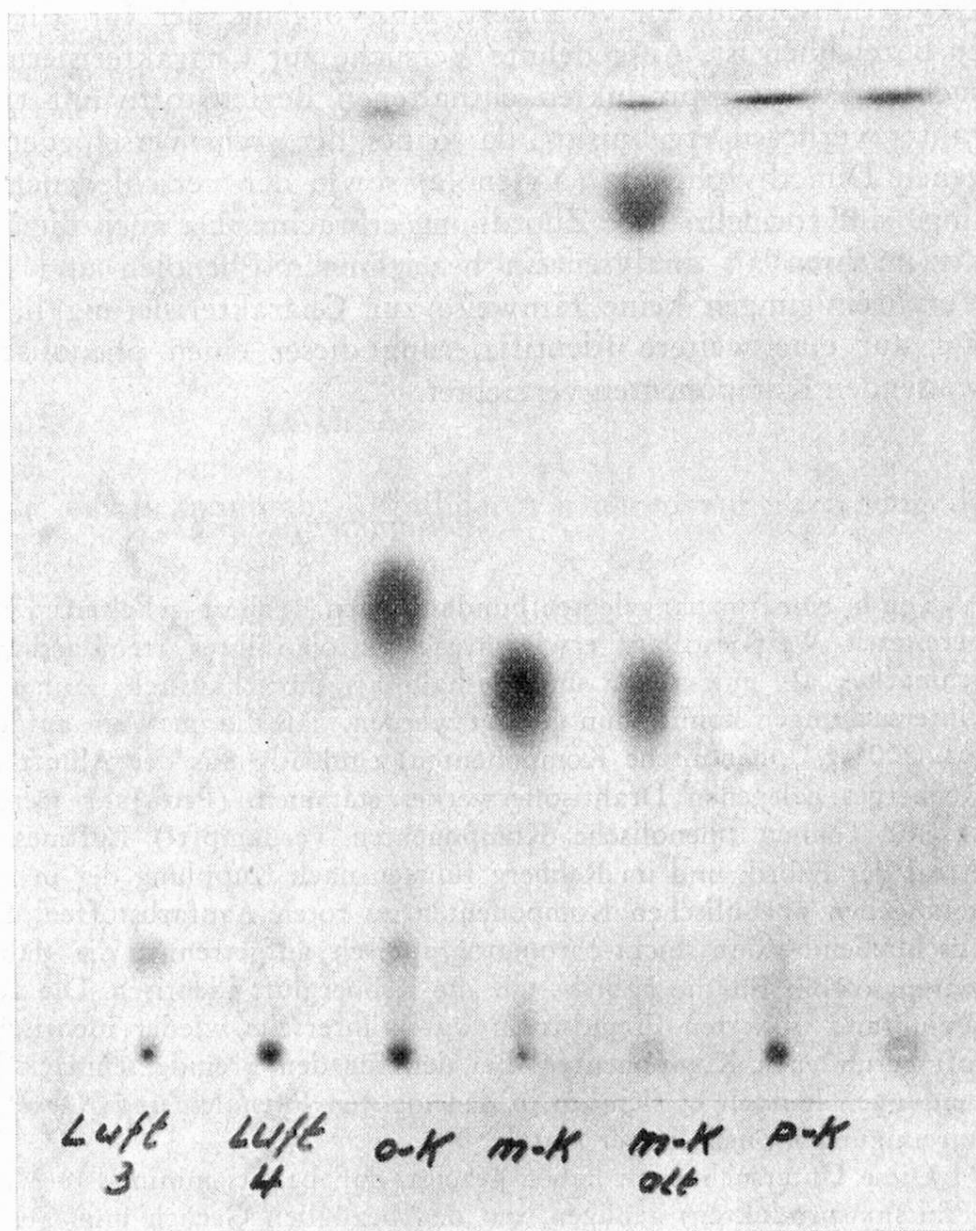


- Bl Blindwert
- 1—4 Luftproben im Raume
Fabrik/Rebberg
- 5 o-Kresol
- 6 m-Kresol
- 7 p-Kresol
- 8 Phenol
- 9 Xylol
- 10 Blindwert

Somit dürfte bewiesen worden sein, daß die von den Kupferdraht-Isolierwerken abgegebenen Abgase eindeutig wieder in den fehlerhaften Getränken aufzufinden waren.

Zwecks weiterer Charakterisierung der vermutlich als m-Kresol zu bezeichnenden Produkte wurde die *Chromatographiertechnik abgeändert*. In diesem Falle wurde auf die Imprägnierung der Platten mit Kaliumkarbonat verzichtet und als Laufmittel diente die Mischung von Methylenchlorid, Essigsäureäthylester, Chloroform und Benzol (88/2/5/5 v/v). Diese neue Trennmethode war insofern interessant, als sich diesmal m-Kresol mit dem neuen R_F -Wert 0,29 deutlich von den aus Getränken und Luft erhaltenen Flecken distanzierte ($R_F = 0,08$) (Abbildung 6). Interessanterweise korrespondierten die tieferliegenden Flecken vom $R_F = 0,08$ mit den in vielen Kresolen und in Phenol in teils beachtlichen Mengen vorkommenden Verunreinigungen.

Abbildung 6



In weiteren Versuchen konnten wir bestätigen, daß es sich bei den Immissionen nicht um chemisch definierte und bekannte Substanzen handeln mußte (also nicht um m-Kresol), sondern um die weit besser flüchtigen Begleit- oder Umsetzungsstoffe des für die Isolierung verwendeten Rohkresols. (Durch 1-stündiges Erhitzen einer Mischung aus Phenol, m-, o- und p-Kresol bei 180 ° C konnten die Begleitstoffe vollständig in der Vorlage angereichert werden, ohne daß sich die definierten Ausgangsprodukte wesentlich verflüchtigten.) Da der katalytisch indizierte Isolierprozeß in der Regel in der Hitze durch Bildung eines Formaldehyd-Kresol- (oder Phenol)-Kondensationsproduktes erfolgt, ist anzunehmen, daß die Hauptmengen an phenolischen Stoffen (Phenole, Kresole, Xylenole) zu unlöslichen und nicht mehr flüchtigen Kondensationsprodukten umgesetzt werden, während die als Verunreinigungen anwesenden unbekannten Begleitstoffe im anschließenden Trocknungsprozeß weggedampft werden.

Ein kleinerer Teil der eingesetzten labilen Rohstoffe wird — wie unsere Versuche gezeigt haben — durch Hitze- und Sauerstoffeinwirkung zu unbekannten Oxydationsprodukten verändert, ein Vorgang, der für alle Phenole als typisch zu bezeichnen ist. Ausgedehnte Versuche zur Charakterisierung der in den untersuchten Ausgangsprodukten enthaltenen Begleitstoffe mit typischem Phenolcharakter verliefen ergebnislos, da keines der sechs verschiedenen hiezu herangezogenen Dimethylphenole (Xylenole) sowie der verschiedenen Naphtalinabkömmlinge eine formelmäßige Zuordnung erbrachte. Da auch die Herstellerfirmen über die in ihren als analysenrein bezeichneten Phenolen und Kresolen enthaltenen Verunreinigungen keine Hinweise zur Charakterisierung liefern konnten, haben wir auf eine weitere Identifizierung dieser einen phenolischen Charakter aufweisenden Komponenten verzichtet.

Zusammenfassung

Die in einem neuangelegten bundeseigenen Rebberg gekelterten Weine sowie die daraus bereiteten Weindestillate erwiesen sich infolge ihres fremdartigen Geruches und Geschmackes als untrinkbar und deshalb als unverkäuflich. Anhand von umfangreichen Untersuchungen konnte nun gezeigt werden, daß die im Wein aufgefundenen Fremdstoffe (ca. 200 µg/l phenolische Komponenten) eindeutig aus der Abluft eines in der Nähe des Rebberges gelegenen Drahtisolierwerkes stammen. (Pro Jahr werden in diesem Betrieb ca. 40 Tonnen phenolische Komponenten verdampft!) Luftmessungen, ausgeführt im Areal der Fabrik und im Rebberg führten nach Kupplung der in alkalischer Lösung aufgefangenen phenolischen Komponenten zu roten Azofarbstoffen. Diese letzteren wurden anschließend dünn-schicht-chromatographisch aufgetrennt; die dabei erhaltenen Flecken waren sowohl für die Fabrik- wie die Rebbergluft identisch. Die aus dem Wein und dem Weinbrand isolierten Fremdstoffe waren ihrerseits wieder identisch mit den in der Abluft gefundenen Komponenten. Bei den für den Fremdgeschmack verantwortlichen Verbindungen handelt es sich um in den meisten Phenolen und Kresolen vorkommende Verunreinigungen phenolischer Natur.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß bereits minimalste Mengen an Fremdstoffen (Emissionsprodukten) genügen, um den bezüglich Geruch und Geschmack äußerst anfäl-

ligen Wein zu verderben. Es werden deshalb in Zukunft vermehrte Anstrengungen unternommen werden müssen, um bisher in Getränken vorhandene noch nicht identifizierte Geruchs- und Geschmacksfehler im Hinblick auf industriebedingte Emissionsprodukte hin zu prüfen.

Im Sinne des Umweltschutzes für Mensch und Pflanze sind zudem geeignete Maßnahmen erforderlich, welche die sofortige Eliminierung der Kontaminationsquellen ermöglichen.

Résumé

Un vin, ainsi que son distillat, se sont révélés imbuables, ayant une odeur et un goût étrangers. des recherches étendues ont démontré que le vin contenait environ 200 µg/l de substances phénoliques provenant d'émanations d'une entreprise isolation de fils (environ 40 tonnes de substances phénoliques sont volatilisées par année dans cette entreprise).

L'identité des substances phénoliques trouvées dans l'air des alentours de l'entreprise et dans la région du vignoble a pu être démontrée par chromatographie sur couche mince. Elles étaient également identiques à celles retrouvées dans le vin et dans son distillat.

Le Mauvais goût du vin provenait essentiellement des impuretés de nature phénolique présentes dans la plupart des phénols et crésols.

Ces recherches ont montré qu'il suffisait de quantités minimales de substances dans l'air pour détériorer la qualité du vin.

Des recherches plus poussées devront être entreprises à l'avenir pour identifier les causes des défauts d'odeur et de goût des boissons, pouvant provenir d'émanations industrielles qui devraient être éliminées.

Diskussion

H. Rentschler ersucht um Bekanntgabe allfälliger Verfahren zur Reinigung der Abluft.

Tanner: Im Prinzip läßt sich phenolhaltige Fabrikabluft mit Hilfe der katalytischen Nachverbrennung zu harmlosen Stoffen verbrennen. Solche Anlagen sind wirksam, erfordern aber einen ziemlich großen Geldaufwand.

Ein neues vollautomatisches Gaschromatographie-Instrumenten-System von Perkin-Elmer

Das große Problem der Personalknappheit macht auch vor dem analytischen Labor nicht Halt. Der sich ausweitende Aufgabenkreis muß mit immer kleinerem Personalbestand bewältigt werden. Es liegt auf der Hand, daß deshalb von den Analysen-Geräten stets wachsende Leistung und Automation gefordert werden.

Diesem Problem Rechnung tragend führte Perkin-Elmer im März dieses Jahres an der Pittsburgh-Conference in Cleveland ein neues Gaschromatographie-Instrumenten System ein.

Dieses System, bestehend aus

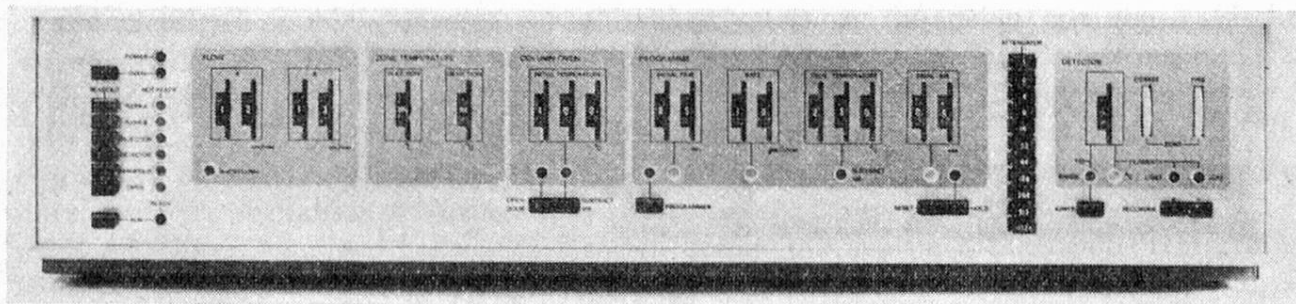
1. Autosampler
2. Gaschromatographen
3. GC-Datasystem

soll den automatischen Ablauf einer gaschromatographischen Analyse vom Moment der Dosierung bis zur Niederschrift des endgültigen Analysenrapportes gewährleisten.

Der Autosampler AS-41 dosiert *feste* und *flüssige* Proben. Die Proben können ortsunabhängig abgefüllt, verschlossen und zum zentralen analytischen Labor transportiert werden. Sie sind in Kapseln aus Aluminium oder Gold dicht verschlossen und somit über längere Zeit aufbewahrbar. Jede Probe wird positiv identifiziert. Eine Dosierung erfolgt nur, wenn alle Geräteparameter in Ordnung sind.

Beim Gaschromatographen F30 wurde speziell darauf geachtet, die Bedienung so einfach wie möglich zu halten, um Fehlmanipulationen nach Möglichkeit auszuschließen. Dies wurde erzielt, indem alle Parameter inklusive der Trägergasströmung digital eingestellt werden. Gasregelung und Elektronik sind thermostatisiert. Verwendung von Make-up-Gas beim Flammenionisations-Detektor gewährleistet immer optimale Empfindlichkeit und Linearität des FID auch bei Aenderung der Trägergasströmung.

Figur 1



Beim Wärmeleitfähigkeits-Detektor wird die Filament-Temperatur und nicht — wie sonst üblich — deren Spannung geregelt. Dies ermöglicht die Verwendung von verschiedenen Trägergasen ohne Risiko eines Verbrennen der Filamente. Das Gerät kontrolliert sich selbst. Es kann nur dosiert werden, wenn alle Geräteparameter in Ordnung sind, dies sowohl bei automatischer als auch manueller Arbeitsweise.

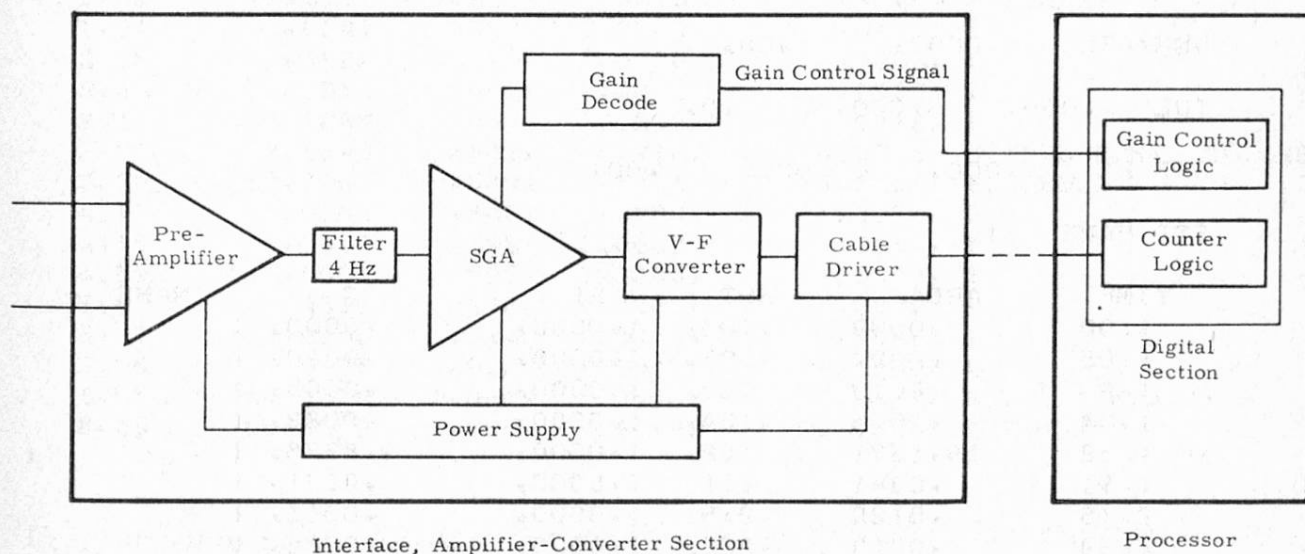
Die Erfassung der Daten wird vom Gaschromatographie-Datensystem PEP-1 vorgenommen. Dieses System zeichnet sich vor allem durch folgende Punkte aus:

- Es ist leicht zu bedienen.
- Computerkenntnisse werden nicht vorausgesetzt.
- Es kann an die meisten kommerziell hergestellten Gaschromatographen angeschlossen werden.
- Es können 1—8 Gaschromatographen angeschlossen werden.
- Der Ausbau aus der niedrigsten Stufe ist ohne weiteres möglich.
- Ein zuverlässiger Betrieb ist auch unter nicht idealen Bedingungen gewährleistet.
- Das System ist preiswert.

Das Datensystem besteht aus drei Hauptteilen:

1. Dem sogenannten Interface.

Figur 2



Das Interface erfüllt folgende Aufgaben:

Die beim Gaschromatographen auftretenden Analogsignale werden einem Vorverstärker in Differenzialschaltung zugeführt, der den Anschluß von Gaschromatographen mit verschiedenen Ausgangsimpedanzen erlaubt. Bei einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ist es z. B. notwendig, das Signal um einen Faktor 10 anzuheben. Um die Signale von dem Störpegel zu unterscheiden, wird ein Filter ver-

wendet. Nach dem Filter wird ein automatischer, umschaltbarer Verstärker (SGA) verwendet. Dies ist notwendig, weil der Gaschromatograph Signale über einen sehr großen dynamischen Bereich liefert. Der digitale Fehler bei sehr kleinen Peaks, z. B. in der Spurenanalyse, wäre sonst recht groß. Die Umschaltstufen betragen $\times 64$, $\times 16$, $\times 1$. Die Umschaltung der Bereiche wird automatisch vom Rechner vorgenommen. Die im Spannungs-Frequenz-Wandler entstehenden Signale werden in einer Treiberstufe verstärkt und über ein normales, abgeschirmtes Kabel dem

2. Teil, dem eigentlichen Rechner,

zugeführt und dort vorerst in einem Register gespeichert. Dies hat den Vorteil, daß in keinem Fall Signale verloren gehen. Die Register werden dann in einer bestimmten Reihenfolge abgefragt, und die Werte in den Kernspeicher übertragen.

Figur 3

```

THRESHOLDS      16      4

INST  1  , METHOD 240  , FILE      7  3:

STD CONC      .0000:

TIMES 327.67,      .00, 327.67, 327.67, 327.67, 327.67,

THRESHOLDS      ,      ,      ,

UNK/AIR  1.0000,      .00,

TOL      .000,      .000,      .0,

REF PK      .000,      .00,      .00,

STD NAME      :

TIME  AREA      RRT      RF      C      NAME
1.00      .0000      .100,  1.0000,  .0000,  !
1.05      .0021      .105,  1.0000,  .0010,  !
1.27      .0010      .127,  1.0000,  .0005,  !
1.34      .0044      .134,  1.0000,  .0022,  !
1.52     19.6371      .152,  1.0000,  9.8778,  !
1.91      .0341      .191,  1.0000,  .0171,  !
2.15      .0122      .215,  1.0000,  .0061,  !
2.32      .0013      .232,  1.0000,  .0006,  !
2.65      .1289      .265,  1.0000,  .0648,  !
2.91     22.5344      .291,  1.0000,  11.3352,  !
3.58     53.3120      .358,  1.0000,  26.8168,  !
4.18      .0100      .418,  1.0000,  .0050,  !
4.55      .0019      .455,  1.0000,  .0009,  !
4.59      .0003      .459,  1.0000,  .0001,  !
5.07      .0539      .507,  1.0000,  .0271,  !
5.37      .0155      .537,  1.0000,  .0078,  !
5.95      .0575      .595,  1.0000,  .0289,  !
6.51     44.7513      .651,  1.0000,  22.5104,  !
8.65     58.2502      .865,  1.0000,  29.3008,  !

```


Der Rechner gibt dem Interface jeweils auch den Zustand an, in dem sich das ganze System befindet. Die einzigen für die Bedienung notwendigen Bedienungselemente befinden sich am Interface. Die im Kernspeicher gespeicherten Werte werden durch das von PE entwickelte Programm ausgewertet. Das Resultat der Messungen, d. h. der gaschromatographischen Analyse, wird dann automatisch vom

3. Teil, dem Teletype,

ausgedruckt. Dies entweder in der sogenannten Rohdatenform mit den Retentionszeiten, den Peakflächen und den Prozentwerten (totalisiert und normalisiert auf 100 %) oder in der endgültigen Form in Konzentrationseinheiten, berechnet mit den stoffspezifischen Faktoren und benannten Peaks. Die Identifikation der Peaks erfolgt selbstverständlich aufgrund der relativen Retentionszeiten.

Figur 4

```
A7,1:
STD CONC      .0000: ,1:

INST  1      , METHOD  1      , FILE  7      3:

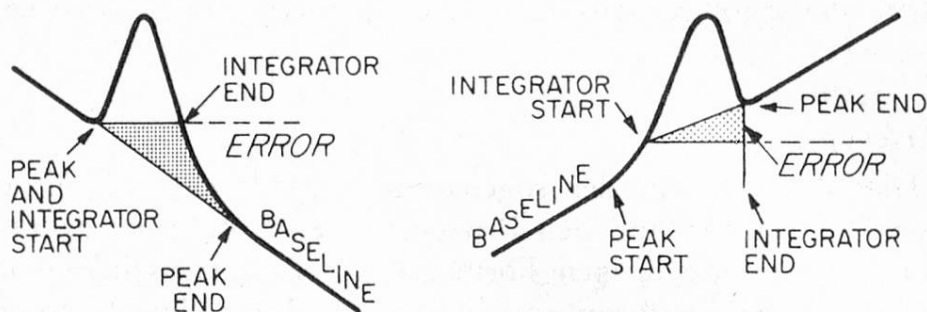
TIME    AREA    RRT    RF    C    NAME
1.00     .0000    .153,  1.0000, .0000, !
1.05     .0021    .161,  1.0000, .0011, !
1.27     .0010    .195,  1.0000, .0005, !
1.34     .0044    .205,  1.0000, .0024, !
1.52    19.6371    .233,  .9116,  9.9824, HEPTANE:
1.91     .0341    .293,  1.0000, .0190, !
2.15     .0122    .330,  1.0000, .0068, !
2.32     .0013    .356,  1.0000, .0007, !
2.65     .1289    .407,  1.0000, .0718, !
2.91    22.5344    .447,  1.1916, 14.9728, METHYL ETHYL KETONE:
3.58    53.3120    .549,  .6716, 19.9656, BENZENE:
4.18     .0100    .642,  1.0000, .0056, !
4.55     .0019    .698,  1.0000, .0011, !
4.59     .0003    .705,  1.0000, .0002, !
5.07     .0539    .778,  1.0000, .0301, !
5.37     .0155    .824,  1.0000, .0086, !
5.95     .0575    .913,  1.0000, .0320, !
6.51    44.7513    1.000,  1.0000, 24.9552, BUTYL ACETATE:
8.65    58.2502    1.328,  .9219, 29.9456, BUTANOL:
```

Vergleichende Leistungsstudie des gaschromatographischen Datensystems mit elektronischen Integratoren und deren Systeme

Der elektronische Integrator ist in der Erfassung von Peaks beschränkt, weil er momentane Entscheidungen treffen muß, die auf einem fest vorgegebenen Schwellwert basieren. Dies bedeutet, daß er eine gewisse Fläche eines Peaks verliert, bis er den Schwellwert überschreitet. Ein noch schwerwiegenderes Problem besteht jedoch darin, daß beim Messen eines Peaks jeweils eine horizontale Nulllinie gezogen wird — egal, wo der Peak endet. Wenn der Peak unter der horizontalen Linie endet, ist die Fläche zu klein; wenn er oberhalb endet, zu groß (Figur 5).

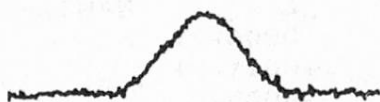
Fig. 5

INTEGRATOR



COMPUTER (ANALOG TRANSMISSION)

SIGNAL LEAVING
CHROMATOGRAPH



SIGNAL ARRIVING AT THE COMPUTER
WITHOUT EXTENSIVE TRANSMISSION
LINE CONDITIONING



Diese Probleme kann ein großes Computersystem ohne weiteres bewältigen, da es Peakstart und topologische Punkte bis zum Ende des Chromatogrammes speichern kann, und die Entscheidung für die Auswertung erst dann trifft. Der Einsatz eines solchen Systems ist jedoch aus Preisgründen erst bei der Verwendung von ca. 8—10 Gaschromatographen sinnvoll. Eine andere Schwierigkeit besteht darin, daß Analogsignale im Mikrovoltbereich über größere Distanzen gesendet werden müssen, und dabei deren Qualität leidet. Auch sind diese langen Leitungen sehr kostspielig.

Das Perkin-Elmer Gaschromatographie-Datensystem übergeht diese Probleme, indem die Analogsignale im Interface in Digitalsignale von 5 Volt umgewandelt werden, welche ohne Deformation über die Verbindungsleitung gelangen und dann vom Rechner zuverlässig verarbeitet werden können.

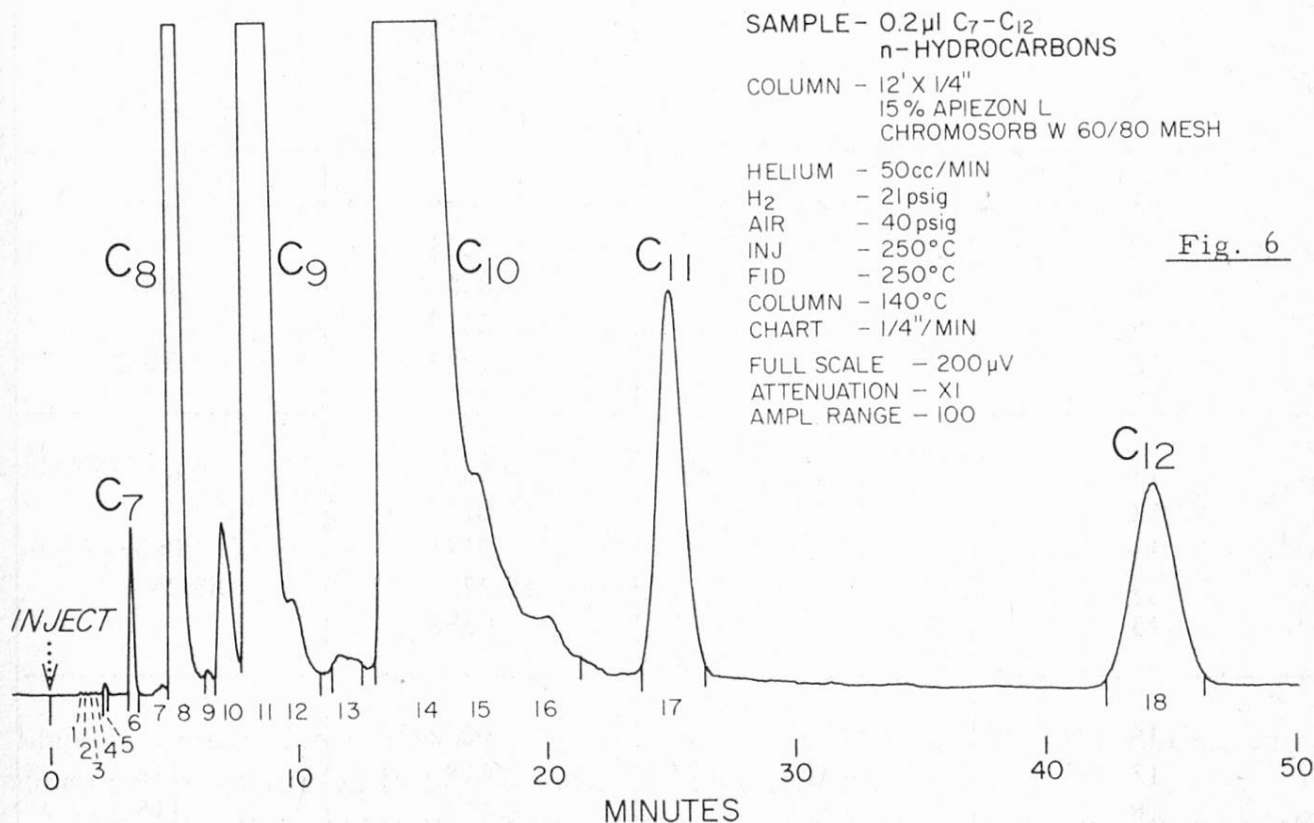
Während des Leistungsvergleiches wurden alle Messungen simultan mit dem PEP-1 und einem Hochleistungsintegrator, in diesem Falle dem Modell CRS-101, vorgenommen.

1. Empfindlichkeit

Ein Standardgemisch von reinen Kohlenwasserstoffen mit einem großen Konzentrationsbereich wurde eingespritzt. Die Peaks, die vom PEP-1 erfaßt wurden,

sind mit Nummern bezeichnet. Er erfaßte alle sichtbaren Peaks, sogar die Spurenverunreinigungen, die nur 1—2 μV hoch sind. Der Integrator war zum Messen mit höchster Empfindlichkeit eingestellt. Die dabei erfaßten Peaks sind mit den negativen Zacken angezeigt (Figur 6).

Figur 6



II. Dynamischer Bereich

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Figur 6 zusammengefaßt. Peak 1, 2, 3 und 4 liegen im niederen ppm Bereich. Tatsächlich wies Peak 2 (.000) — weniger als 1 ppm — 6 reproduzierbare Impulse auf. Da der größte Peak C10 89,2 % vom gesamten Gemisch war, bedeutet dies einen Konzentrationsbereich von 1 zu 1 Million.

III. Genauigkeit

Die Genauigkeit der Flächenmessung kann gezeigt werden, indem man das gleiche Gemisch unter identischen gaschromatographischen Bedingungen aufnimmt, aber das Ausgangssignal um einen Faktor 10 reduziert. Der C 12-Peak, der in Figur 6 auf Bereich 100 40 μV hoch war, ist nun auf Bereich 1000 nur noch 4 μV hoch. (Figur 7).

Tabelle 1 *Dynamic range and sensitivity*

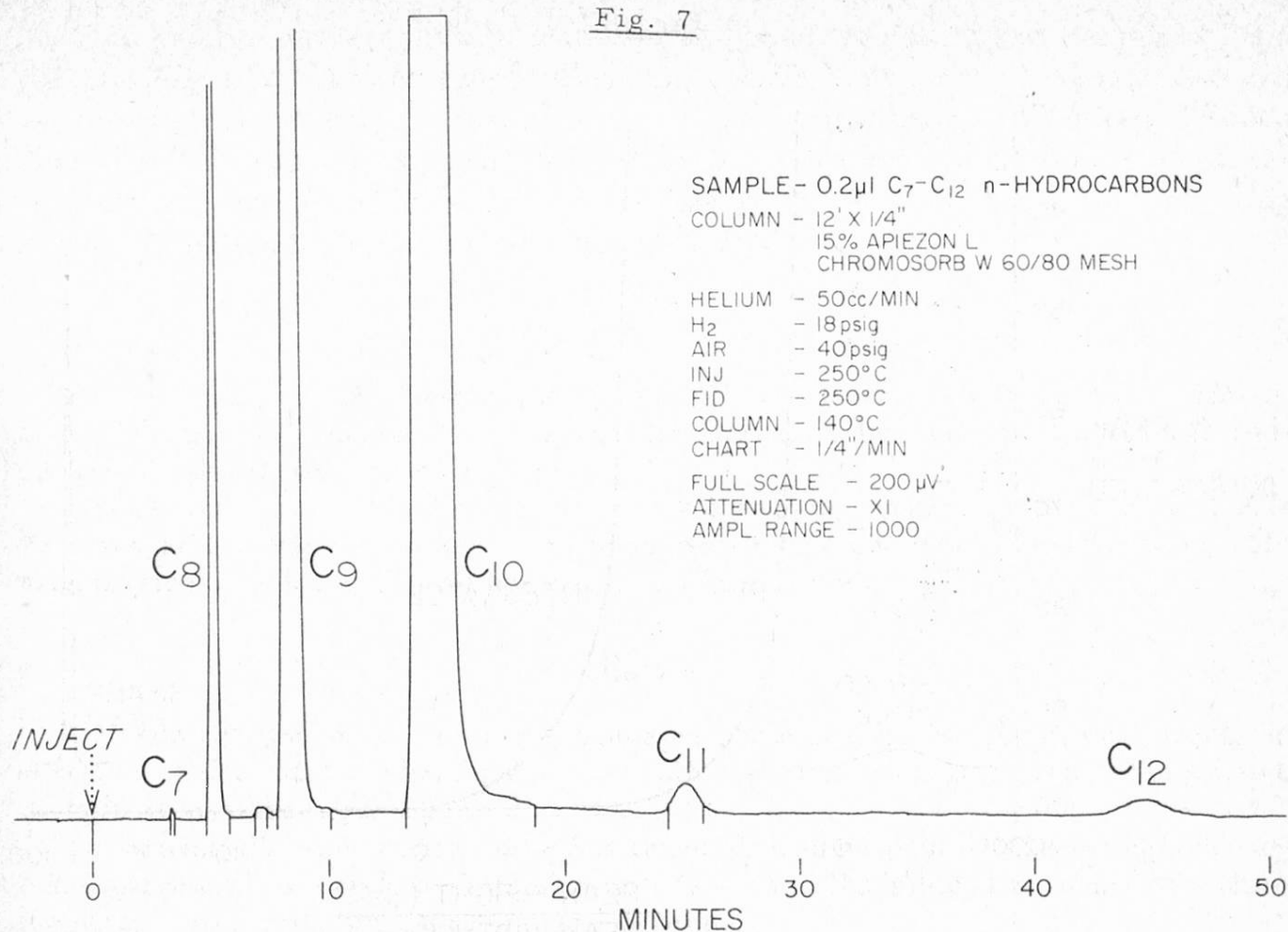
Peak Number	Component	Area %	
		Pep-1	Integrator
1		.0003	
2		.0000	
3		.0001	
4		.0001	
5		.0006	.0003
6	C ₇	.0079	.0079
7		.0008	
8	C ₈	.880	.886
9		.0018	
10		.0248	.0260
11	C ₉	9.58	9.6
12		.0117	
13		.0041	.0052
14	C ₁₀	89.22	89.25
15		.0352	
16		.0022	
17	C ₁₁	.118	.114
18	C ₁₂	.113	.115

Zu beachten ist dabei, daß der Integrator nun mit der Integration zu spät anfängt und zu früh aufhört, was insbesondere für die Peaks C₇ und C₁₁ zutrifft. Der C₁₂-Peak konnte überhaupt nicht erfaßt werden.

In der Tabelle 2 werden die erhaltenen Resultate beider Systeme gegenübergestellt. Bei genauer Erfassung der Signale müßten die Prozentwerte auf Bereich 100 und 1000 identisch sein. Das Gaschromatographie-Datensystem hat auch die Peakflächen auf Bereich 1000 genau gemessen. Der Fehler beim C₁₂-Peak beträgt nur 5 %.

Um die Unterschiede in der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit, die mit beiden Systemen erreicht werden können, zu zeigen, wurde eine ganze Reihe von Substanzen an gepackten und Kapillarsäulen mit negativ und positiv driftender Nulllinie mit hohem und sehr kleinem Rauschen aufgenommen. Die Resultate sind in der Figur 8 zusammengefaßt. Die Höhe jedes Peaks wurde in μ V gemessen, die Halbwertsbreite in Sekunden. Das Verhältnis wurde auf die Abszisse aufgetragen. Dieses Verhältnis gibt die Größe eines Peaks an. Eine kleine Zahl bedeutet einen

Fig. 7



kleinen, breiten Peak, der schwer zu erfassen ist. Eine große Zahl repräsentiert einen großen, scharfen Peak, der einfach zu messen ist.

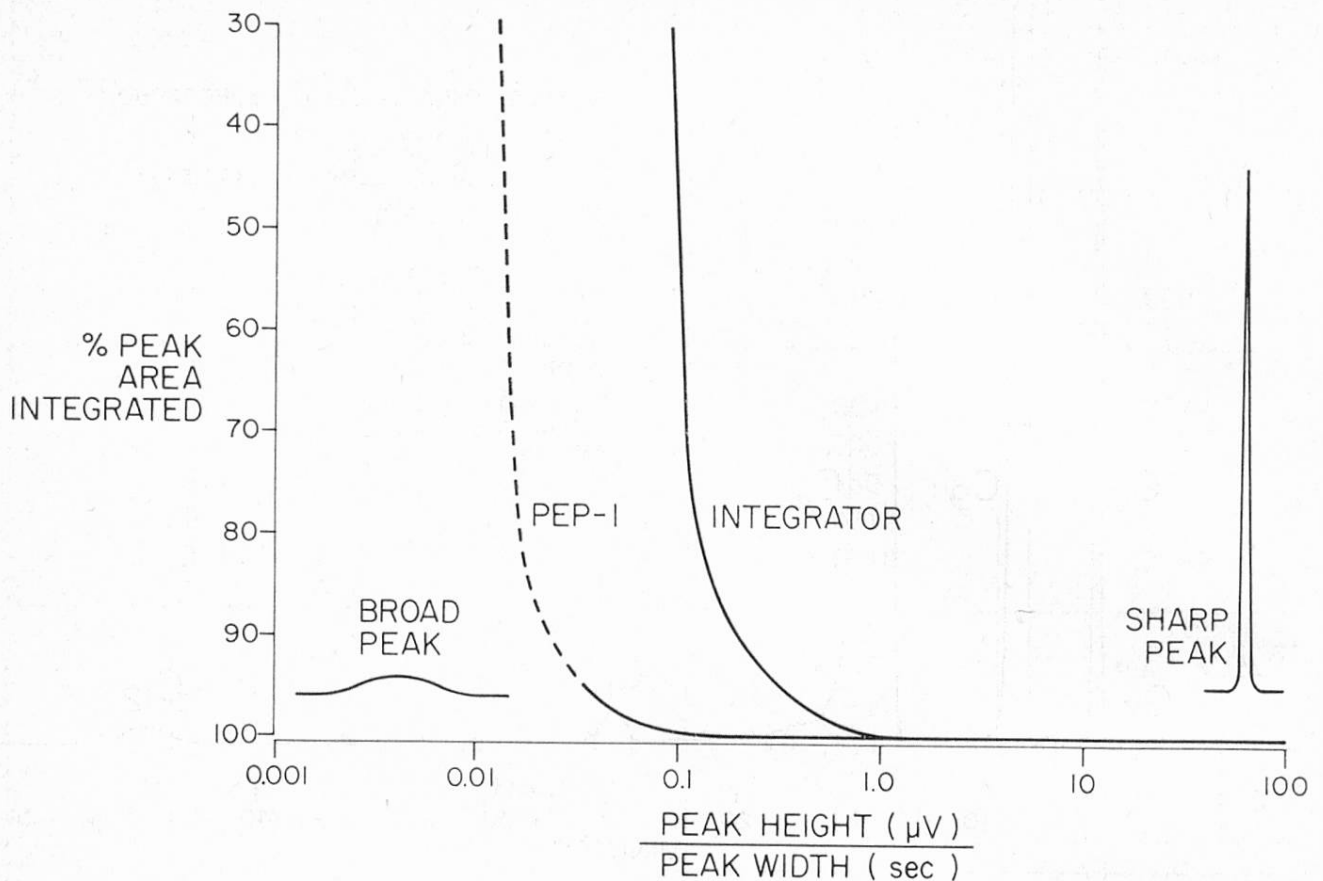
Die Einheiten bedeuten μ V/sec. Obwohl das Daten-System die Peaks nicht aufgrund des Neigungswinkels erkennt, kann die Leistungsfähigkeit in μ V/sec. angegeben werden.

Tabelle 2 Accuracy of measuring peak area GC amplifier range 100 and 1000

Component	Area %			
	Pep-1		Integrator	
	Range 100*	Range 1000	Range 100*	Range 1000
C ₇	.0079	.0081	.0079	.0061
C ₈	.880	.881	.886	.880
C ₉	9.58	9.60	9.60	9.62
C ₁₀	89.22	89.25	89.25	89.38
C ₁₁	.118	.119	.114	.076
C ₁₂	.113	.107	.115	

* From Table I

Fig. 8



Die Zahlen auf der Ordinate bedeuten Prozente der Peakfläche, die noch erfaßt wurden. Die Genauigkeit der Messungen mit dem Integrator fiel bei $0,1 \mu\text{V}$ sehr stark ab. Dies war zu erwarten, da die höchstinstellbare Empfindlichkeit eines Integrators $0,1 \mu\text{V/sec}$ beträgt.

Das gaschromatographische Daten-System, das nicht durch die Festlegung eines Neigungswinkels beschränkt ist, konnte ohne weiteres noch 95 % eines Signales messen, das $5\times$ kleiner als ein solches, mit gleicher Genauigkeit durch den Integrator erfaßte Signal war.

IV. Einfache Bedienung

Die Qualität von gemessenen Daten hängt sehr stark von der richtigen Einstellung aller Parameter ab. Das gaschromatographische Datensystem PEP-1 stellt die zur richtigen Erfassung notwendigen Parameter selber ein. Es bestimmt selber das Rauschen des Gaschromatographen und mißt dann die gaschromatographischen Signale mit höchstmöglicher Empfindlichkeit. Dies sowohl bei idealen als auch nicht idealen Chromatogrammen. Beim Integrator müssen die Einstellungen jeweils vor dem Einspritzen von Hand vorgenommen werden. Diese Einstellungen müssen richtig vorgenommen werden, da sonst große Fehler auftreten.

Das gaschromatographische Datensystem benötigt nur zwei Parameter, um die Messung mit höchster Empfindlichkeit vorzunehmen. Die Parameter werden vom PEP-1 automatisch eingestellt. Um diese Bedingungen zu ändern, können über das Teletype verschiedene Werte für die Empfindlichkeit und Kompensation für schwierige, nicht ideale Chromatogramme — z. B. Lösungsmitteltailing und stark driftende Nulllinie — eingegeben werden.

Zusammenfassung

Es wurde ein neues Gaschromatographie-System beschrieben, das den automatischen Abbau einer Analyse vom Moment der Dosierung bis zum Ausdrucken des endgültigen Analysen-Berichtes ermöglicht.

Das Datensystem wurde speziell für die Gaschromatographie entwickelt. Es gibt dem Benutzer größte Flexibilität bei einfachster Bedienung. Die vom Gaschromatographen produzierten Signale werden mit höchster Genauigkeit erfaßt.

Résumé

Un nouveau système de chromatographie en phase gazeuse est décrit, dans lequel les opérations s'effectuent automatiquement du début de chaque dosage jusqu'à l'impression du rapport final d'analyse.

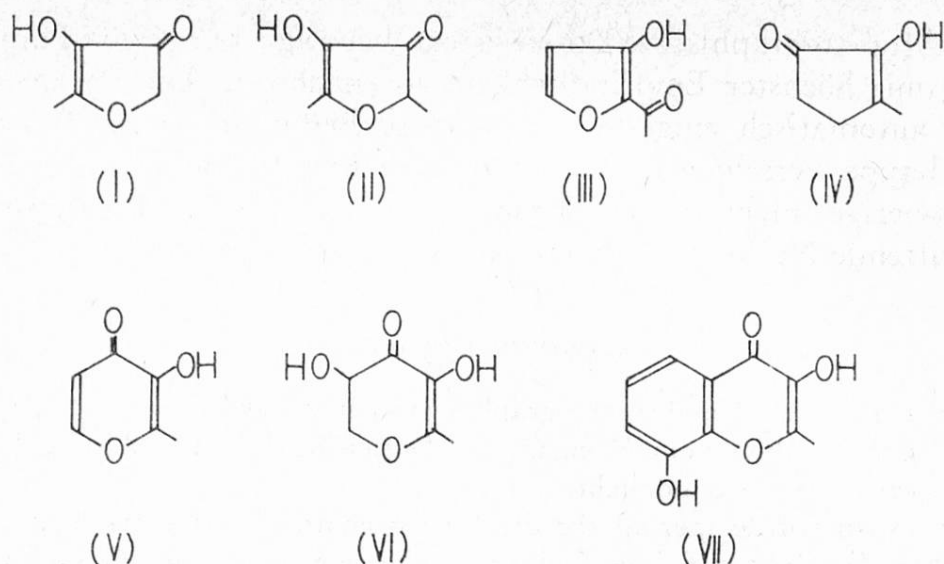
Le système d'information a été spécialement développé pour la chromatographie en phase gazeuse. Très simple à l'emploi, il est de grande flexibilité. Les signaux du chromatographe sont enregistrés avec grande exactitude.

P. Anderegg und H. Neukom, Agrikulturchemisches Institut Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

Bildung von Monomethylfurenidon und Alginetin aus Pentosen und Ascorbinsäure

Aromasubstanzen, die sich durch Dehydratisierung aus Zuckern bilden, haben in letzter Zeit immer mehr an Bedeutung gewonnen und werden z. T. auch bereits industriell hergestellt. Sehr viele Lebensmittel enthalten Kohlenhydrate; diese können sich beim Erhitzen, z. B. in Röstprozessen, unter Bildung von Aromasubstanzen zersetzen. Schon 1905 wurde die Struktur des Maltols aufgeklärt (1), das aus Brot isoliert wurde. Später wurden ähnliche Substanzen gefunden, so z. B. das Isomaltol. Durch Anwendung moderner Analysenmethoden wurde die Liste dieser Zuckerabbauprodukte immer größer und ihre Entstehung wurde durch systematische Modellversuche mit verschiedenen Zuckern unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht (2).

Einige dieser Abbauprodukte besitzen einen intensiven caramelähnlichen Geruch (3). In Figur 1 sind Beispiele solcher Substanzen zusammengestellt.



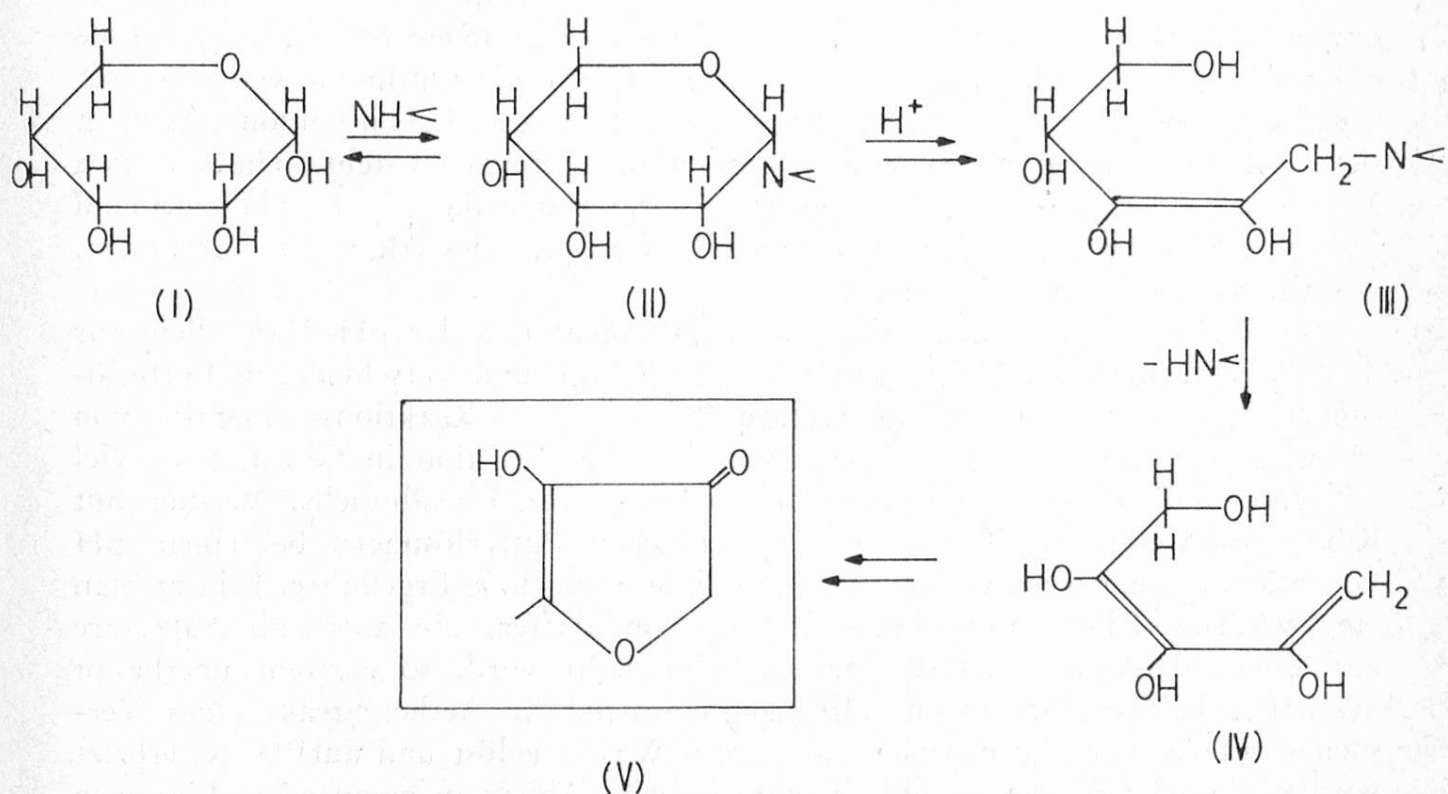
Figur 1. Einige Dehydratationsprodukte von Kohlenhydraten

5-Methyl-4-hydroxy-3-furanon (I, Figur 1), es soll der Kürze halber einfach Monomethylfurenidon* genannt werden, ist Bestandteil des Aromas von gekochter Rindfleischbrühe (4, 5). In Modellversuchen wurde es aus Pentosen (6) und, wie noch gezeigt werden soll, auch aus Ascorbinsäure unter verschiedenen Reaktionsbedingungen isoliert. Das Dimethylfurenidon (2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3-furanon) (II), das im Ananas- und Erdbeeraroma (7) sowie auch im Ahornsirup gefunden wurde, entsteht ebenfalls bei der Pyrolyse von Glukose, bei der Reaktion von Rhamnose mit Piperidinacetat (8) und bei basisch katalysierten Hexoseabbaureaktionen. Das schon erwähnte Isomaltol (III) wurde 1910 aus dem Dampfdestillat von Biscuitmehl isoliert. Es ist auch im Brot, Kaffee und Kakao vorhanden, präparativ kann man es aus Lactose und Piperidinacetat gewinnen (9).

Das Methylcyclopentenolon (IV), im Handel z. B. als Cycloten bekannt, wurde ebenfalls im Kaffee- und Kakaoaroma sowie im Ahornsirup nachgewiesen. Es bildet sich auch bei der Pyrolyse von Glukose und beim basischen Abbau von Hexosen (10). Das bereits erwähnte Maltol (V) wurde in geröstetem Malz, Kakao und Soya-Sauce gefunden (2). 5-Hydroxy-5,6-dihydromaltol (VI) konnte in getrocknetem Orangenpulver nachgewiesen werden (11), in Modellversuchen erhielt man es aus Hexosen (12). Alginetin (2-Methyl-3,8-dihydroxychromon) (VII) wurde in der Literatur zuerst in Japan von Aso beschrieben (13). Er erhielt es durch Erhitzen wäßriger Lösungen von Alginsäure und Hexuronsäuren im Autoklaven. Wie noch gezeigt werden soll, bildet es sich auch aus Pentosen und Ascorbinsäure. Die Entstehung aus Xylose und Glucuronsäure ist in der Zwischenzeit auch von anderen Autoren beschrieben worden (14). Alginetin ist die einzige dieser sieben Substanzen, die völlig geruchlos ist, alle übrigen haben einen mehr oder weniger intensiven caramelähnlichen Geruch und sind wie oben erwähnt auch in bestimmten Lebensmitteln vorhanden.

* *Eugster* [Helv. chim. acta, 46, 1259 (1963)] bezeichnet als Furenidone Derivate des Δ^2 -Dihydrofuranons- (4), der Ketoform des β -Hydroxyfurans.

Im folgenden soll nun auf die Bildung des Monomethylfurenidons (I, Figur 1) und Alginetins (VII, Figur 1) eingegangen werden. *Severin* und *Seilmeier* (6) isolierten dieses Furenidon erstmals aus einer wäßrigen Pentoselösung, die mit Methylaminacetat erhitzt wurde und klärten auch die Struktur dieser Substanz auf. Figur 2 zeigt den Mechanismus der Reaktion von Ribose mit einem sekundären Amin.



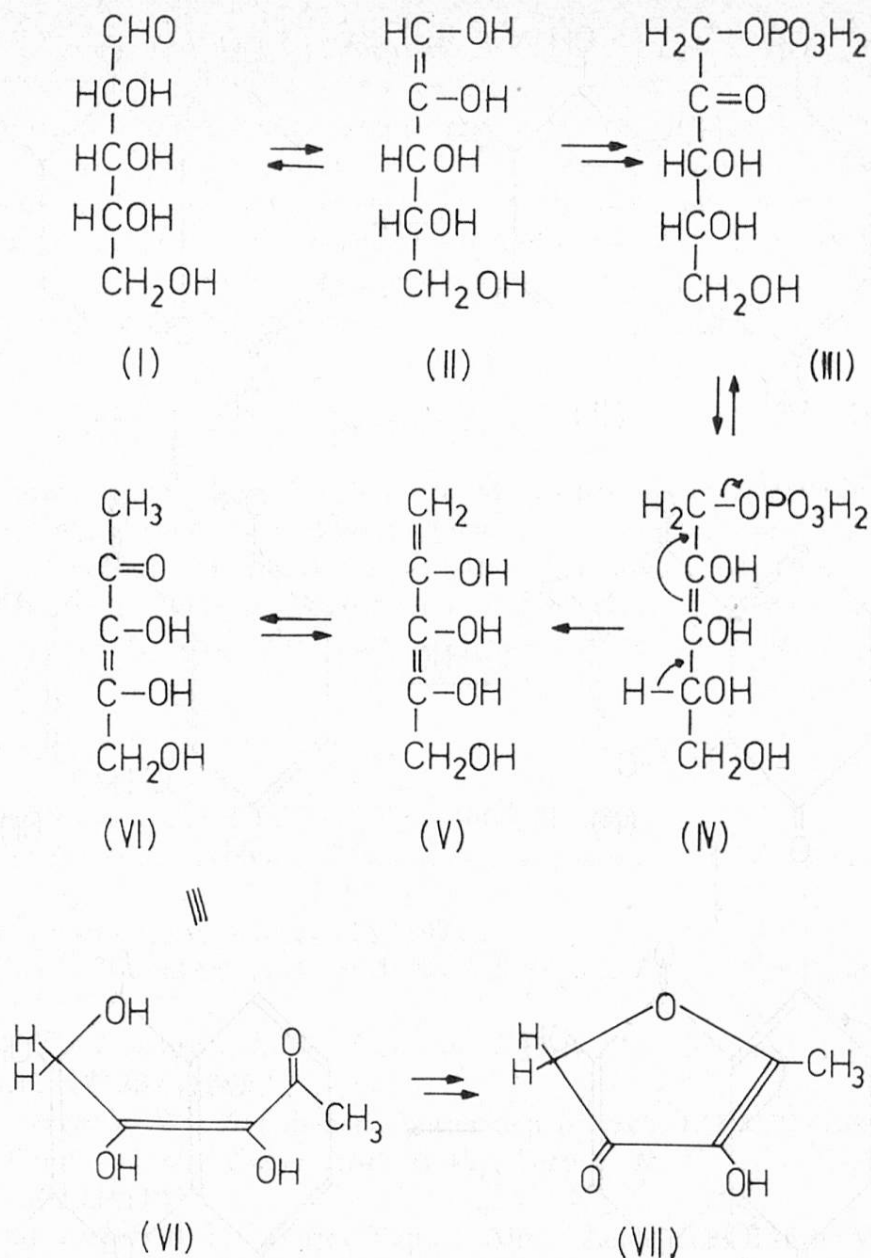
Figur 2. Bildung von Monomethylfurenidon aus Pentosen und Aminen nach Peer and van den Ouweland

Diese Substanz wurde, wie bereits erwähnt, auch aus Rindfleischbrühe isoliert. Es konnte gezeigt werden, daß hier wahrscheinlich Ribose-5-phosphat für die Bildung des Monomethylfurenidons verantwortlich ist. Versuche von *Peer* und *Van den Ouweland* (15) mit Ribose-5-phosphat ergaben auch, daß man in geeigneten Puffersystemen ohne Zusatz von Aminen auf eine Ausbeute bis zu 47 % Furenidon kommt. In unserem Laboratorium wurden nun weitere Modellversuche unter Einbezug der Ascorbinsäure ausgeführt. Im Mittelpunkt stand dabei die Untersuchung der Bildung des Monomethylfurenidons und des bei diesen Reaktionen ebenfalls gefundenen Alginetins. Es interessierte vor allem, ob dieses Furenidon auch aus Pentosen und Ascorbinsäure in einem gepufferten System ohne jeglichen Zusatz von N-haltigen Verbindungen oder sogar nur in wäßriger Lösung ohne Puffer entstehen könnte. Lösungen der vier Pentosen und von Ascorbinsäure wurden jeweils mit 1n Salzsäure oder Natronlauge auf einen bestimmten pH eingestellt, während 16 Stunden erhitzt und anschließend mit Aether extra-

hiert, der Extrakt eingedampft, der Rückstand in Methanol gelöst und dünn-schichtchromatographisch analysiert. Eine Versuchsreihe nach 16stündigem Erhitzen auf 80 ° C in Phosphatpuffer bei pH 4,5 ergab folgende Resultate: Die Ausbeuten an Furenidon sind bei der Ribose und der Ascorbinsäure am größten, bei der Lyxose am kleinsten, jedoch entstehen aus Lyxose und Ribose am meisten Alginetin. Erhöht man die Reaktionstemperatur auf 95 ° C, so entsteht mehr Alginetin, dafür aber weniger Furenidon. Es soll noch erwähnt werden, daß die Ausbeute für diese beiden Verbindungen unter 1 % liegt. Das Ausmaß der Zersetzung der Zucker unter diesen relativ milden Bedingungen ist also gering. Eine pH-Reihe mit Ascorbinsäure bei 80 ° C ergab ein pH-Optimum von 3,5—4,5 sowohl für die Bildung des Alginetins wie auch für die des Furenidons. Es zeigt sich, daß letzteres in einem relativ großen pH-Bereich entsteht, nämlich etwa 3,5—5,5. Bei einer Temperatur von 95 ° C ergibt sich das gleiche pH-Optimum für beide Substanzen, jedoch ist wieder eine Zunahme des Alginetins vorhanden, vor allem bei höheren pH-Werten.

Weitere Versuche zeigten aber auch, daß nicht nur der pH-Wert allein für die Ausbeute maßgebend ist. Versuche mit Xylose und verschiedenen Pufferlösungen (Phosphat-, Citrat- und Acetatpuffer) bei einer Reaktionstemperatur von 95 ° C und einem pH von 4,5 ergaben, daß die Reaktion in Citratpuffer viel schlechter abläuft als in Acetat- und Phosphatpuffer. Ein ähnlicher Versuch mit Ribose an Stelle von Xylose und den gleichen Pufferlösungen bei einem pH von 4,0 und einer Temperatur von 80 ° C bestätigte diese Ergebnisse. Erhitzt man eine wäßrige Riboselösung ohne Zusatz von Puffer, die aber mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 4,0 oder 4,5 eingestellt wird, so entsteht überhaupt keine der beiden Substanzen. Hingegen enthielt der Aetherextrakt eines Versuches mit Ascorbinsäure, welche in reinem Wasser gelöst und auf 95 ° C erhitzt wurde, ähnliche Mengen Alginetin wie sie beim Abbau in gepufferten Lösungen entstehen.

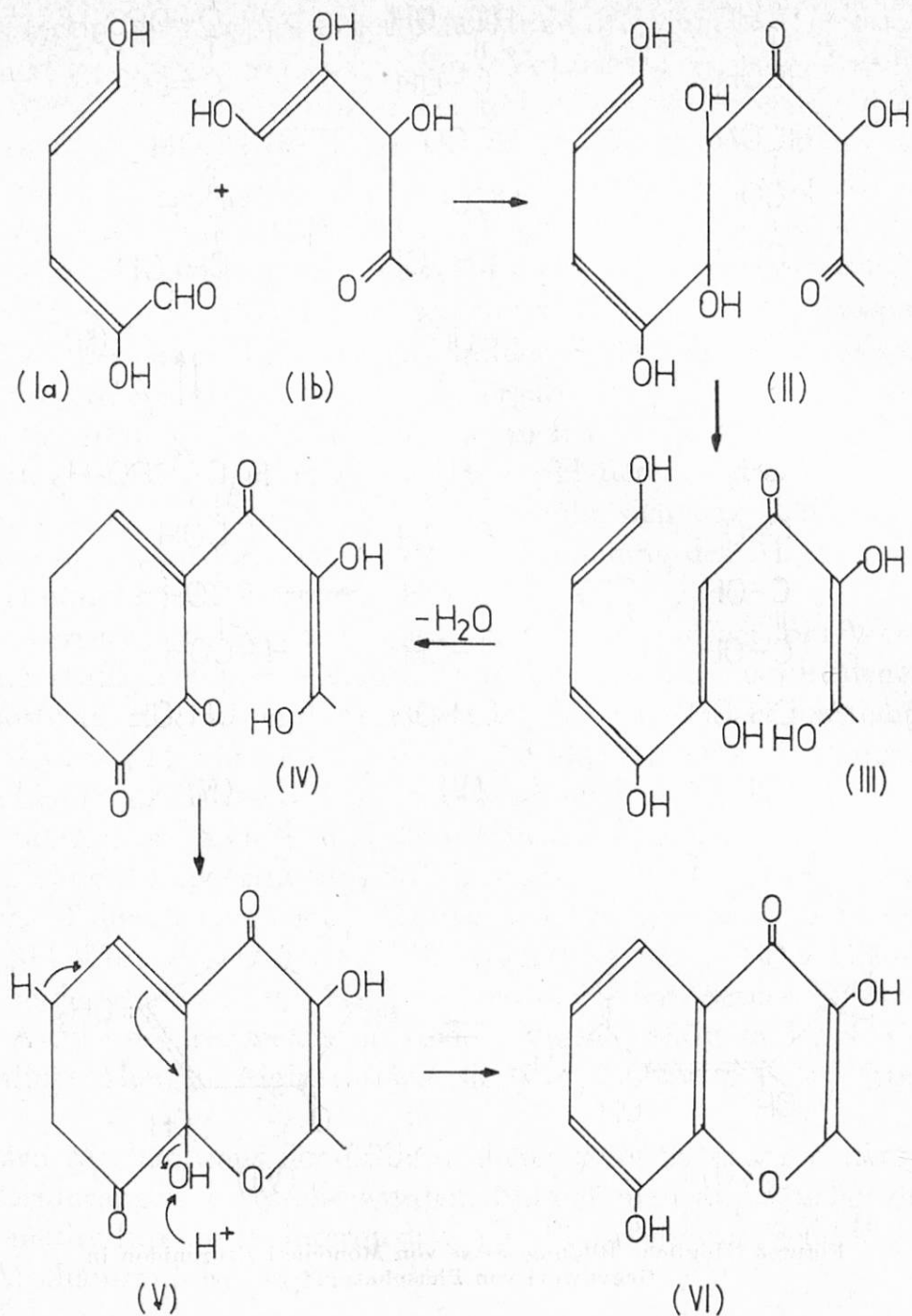
Ueber den Mechanismus der Bildung dieser zwei Substanzen können bis jetzt lediglich Vermutungen angestellt werden. Nimmt man an, daß bei der Reaktion zum Monomethylfurenidon intermediär ein Phosphatester gebildet wird, käme folgender Mechanismus in Frage:



Figur 3. Mögliche Bildungsweise von Monomethylfurenidon in Gegenwart von Phosphatpuffer

Bei der Ascorbinsäure tritt sehr wahrscheinlich zuerst eine Decarboxylierung zur Pentose ein, die dann wie bereits dargelegt weiterreagiert.

Figur 4 zeigt einen möglichen Reaktionsverlauf, der zum Alginetin führt. Die Ausgangsprodukte sind bereits von Aso für die Bildung aus Uronsäuren vorgeschlagen worden (16). Durch verschiedene Dehydratisierungen und Ringschlüsse entsteht Verbindung V, die kürzlich als Vorstufe des Alginetins isoliert werden konnte (14).



Figur 4. Mögliche Bildungsweise von Alginetin

Zusammenfassung

Sowohl Pentosen wie auch Ascorbinsäure werden bereits unter relativ milden Bedingungen dehydratisiert, wobei sich u. a. Monomethylfurenidon (5-Methyl-4-hydroxy-3-furanon) und Alginetin (2-Methyl-3,8-dihydroxychromon) bilden. Die Bildung der beiden Substanzen verläuft am besten beim Erhitzen auf 80—95 °C in Phosphat- oder Acetatpuffer bei einem pH von 3,5—4,5. Bei den Pentosen ist die Ausbeute an beiden Verbindungen sowie ihr Verhältnis auch abhängig von der Art des Pentosezuckers.

Résumé

Aussi bien des pentoses que l'acide ascorbique sont déshydratées par un traitement relativement doux. Il se forme, entre autres, de la monométhylfurenidone (5-méthyl-4-hydroxy-3-furanone) et de l'alginate (2-méthyl-3,8-dihydroxychromone). La formation des deux substances s'effectue le mieux par chauffage à 80—95 ° C, en milieu tampon phosphate ou acétate, à pH 3,5—4,5. Le rendement et le rapport entre les deux substances dépendent du genre de pentoses.

Summary

Pentose sugars and ascorbic acid are dehydrated already under relatively mild conditions. Monomethylfurenidone (5-methyl-4-hydroxy-3-furanone) and alginetin (2-methyl-3,8-dihydroxy-chromone) could be isolated and identified from the reaction mixtures. The formation of these two compounds is optimal at 80—95 ° C in phosphate- or acetate buffer at pH 3,5—4,5, the yield also depends on the type of pentose used.

Literatur

1. Peratoner A. and Tamburello A.: Chem. Zbl. 1905, II, 680.
2. Hodge J. E.: The Chemistry and Physiology of Flavors, H. W. Schultz (Editor), AVI Publishing Co., Westport, Conn.
3. Obloff G.: Chemie in unserer Zeit **5**, 114 (1971).
4. Tonsbeek C. H. T.: Plancken A. J. and Weerdhof T. v. d. J., J. Agr. Food Chem. **16**, 1016 (1968).
5. Tonsbeek C. H. T., Koenders E. B., van der Zijden A. S. M. and Losekoot J. A.: J. Agr. Food Chem. **17**, 397 (1969).
6. Severin T. und Seilmeier W.: Z. Lebensm. Untersuch.-Forsch. **134**, 230 (1967).
7. Rodin J. O., Himel C. M., Silverstein R. M., Leeper R. W. and Gortner W. A.: J. Food Sci. **30**, 280 (1965).
8. Hodge J. E. and Fisher B. E.: Abstr. Papers Am. Chem. Soc. 145th Meeting 3 D (1963 B).
9. Hodge J. E. and Nelson E. C.: Cereal Chem. **38**, 207 (1961).
10. Shaw P. E., Tatum J. H. and Berry R. E.: J. Agr. Food Chem. **16**, 979 (1968).
11. Tatum J. H., Shaw P. E. and Berry R. E.: J. Agr. Food Chem. **15**, 773 (1967).
12. Shaw P. E., Tatum J. H. and Berry R. E.: Carbohydrate Res. **5**, 266 (1967).
13. Aso K., Tohoku J.: Agr. Res. **3**, 359 (1953).
14. Popoff T. and Theander O.: Chem. Comm. 1576 (1970).
15. Peer H. G. and van den Ouweland G. A. M.: Rec. Trav. Chim. **87**, 1017 (1968).
16. Aso K.: Nippon Nogei-Kagaku Kaishi **30**, 387 (1956), C.A. **52**, 9963 (1958).

Untersuchung zur Identifizierung von Fleisch verschiedener Tierarten

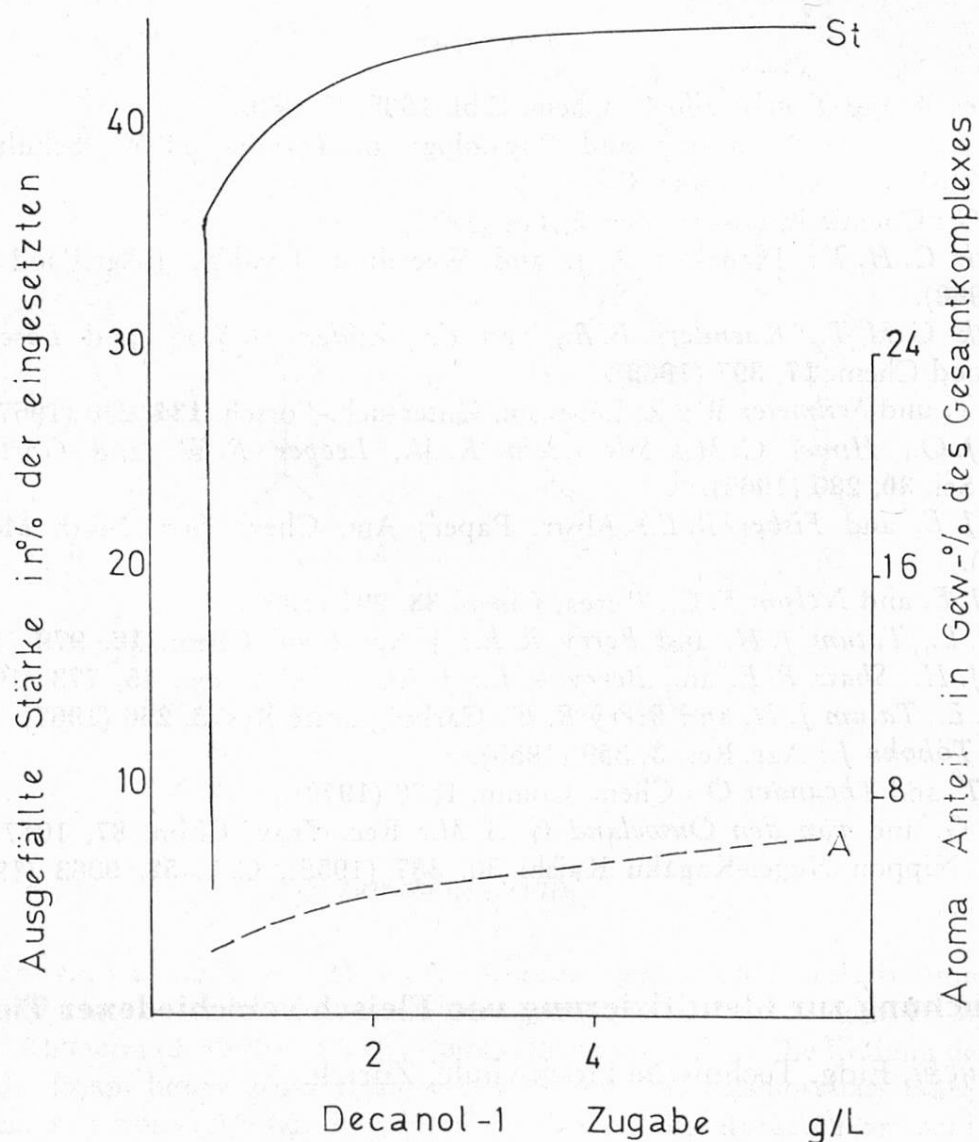
A. L. Prabucki, Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

Dieser Vortrag wird in einem späteren Heft erscheinen.

Ueber die Bildung von Einschlußverbindungen der Kartoffelstärke mit Aromastoffen

Es ist seit langem bekannt, daß die Amylose, der unverzweigte Anteil der Stärke, mit zahlreichen Verbindungen unlösliche Einschlußverbindungen bildet, wobei sich die sog. Gastmoleküle in einem zentralen Kanal der schraubenförmig aufgewundenen Amylose anordnen. Diese Komplexe sind genau untersucht worden. Zum Beispiel mit Jod oder Butanol als Gastmoleküle bildet die Amylose eine Helix mit einem Durchmesser von 13 Å und einem Abstand von 8 Å zwischen den einzelnen Windungen. Jede Windung besteht aus 6 Anhydroglukose-

Fig.1

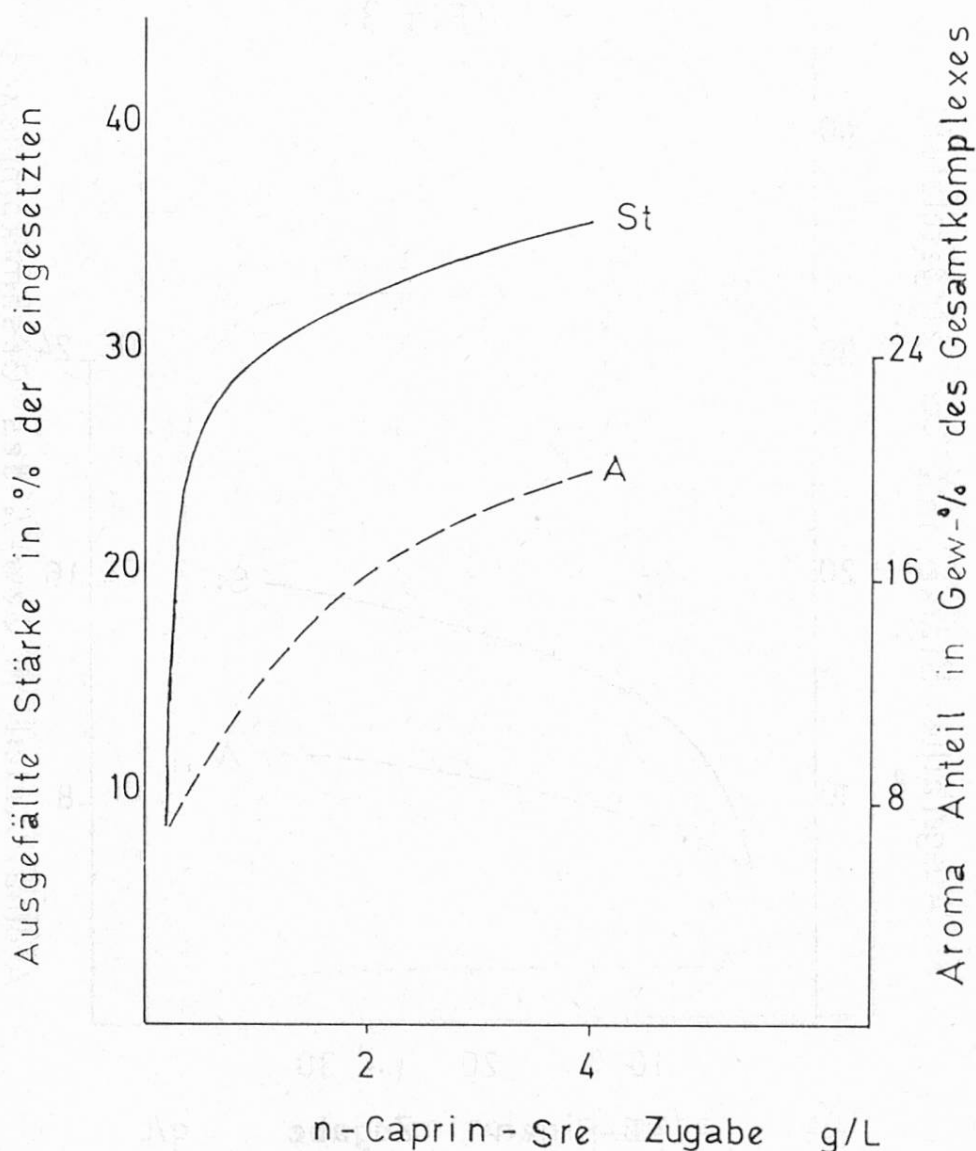


Komplexbildung von Kartoffelstärke mit verschiedenen Aromastoffen

einheiten (1—8). Hingegen ist nichts bekannt über den Einschlußvorgang und über mögliche Einschlußverbindungen, die sich in Lebensmittel-Modellsystemen bilden können.

Es wurden daher Untersuchungen über das Einschlußvermögen von reiner, entfetteter Kartoffelstärke in Gegenwart von verschiedenen Konzentrationen an Aromastoffen in einem Temperaturgradienten ausgeführt. Die Versuchsanordnung entsprach den Verhältnissen, wie sie in stärkereichen Lebensmitteln vorkommen können. In Zentrifugengläsern wurden 1%ige Stärkesuspensionen hergestellt und auf 100°C erhitzt. Dann wurde diesen Suspensionen bei 90°C verschiedene Mengen an Aromastoffen zugesetzt. Die Mischungen wurden nun unter Rühren innerhalb von etwa 24 Std. auf 25°C abgekühlt. Schon dabei zeigte sich, daß bei Bildung von Einschlußverbindungen immer unlösliche Niederschläge ent-

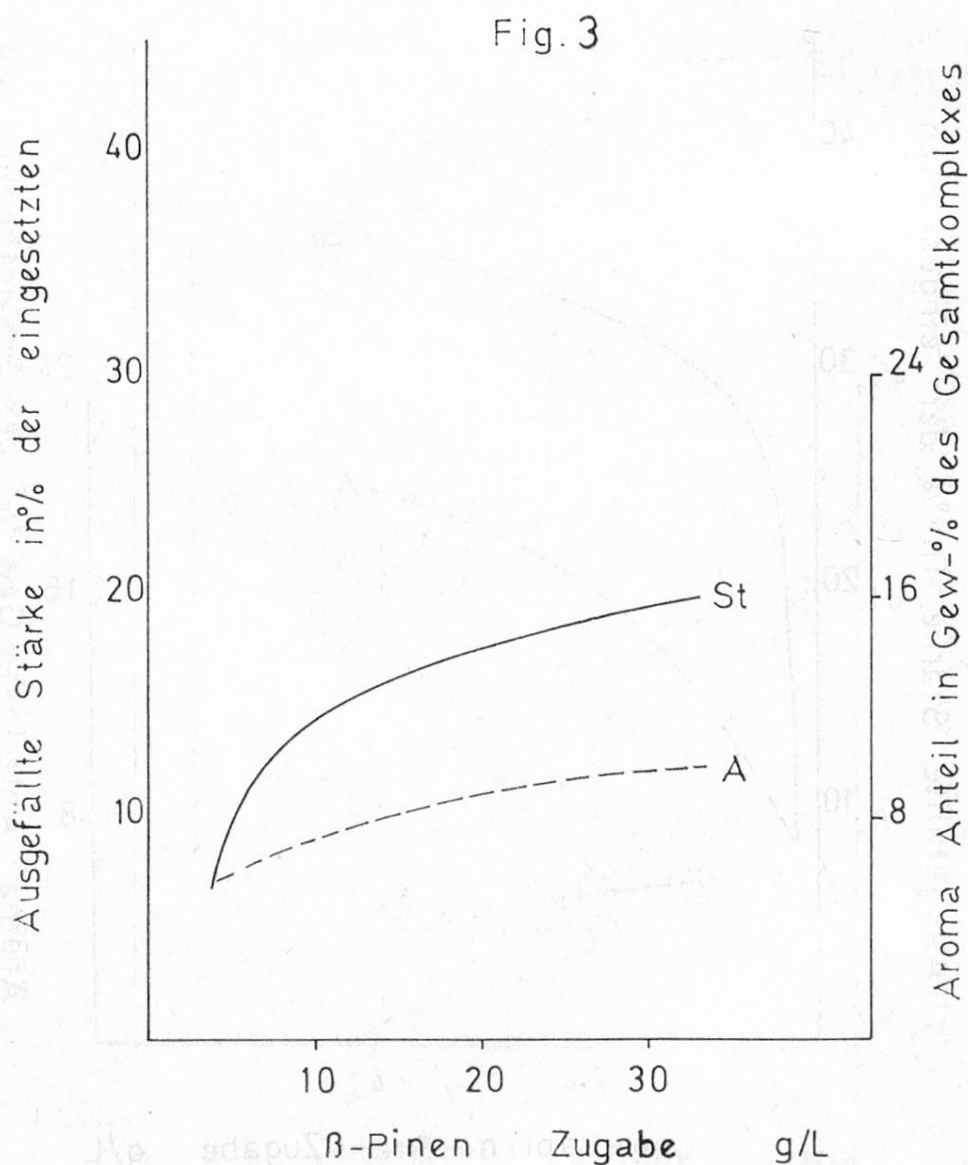
Fig. 2



Komplexbildung von Kartoffelstärke mit verschiedenen Aromastoffen

stehen. Diese Niederschläge wurden abzentrifugiert und zur Analyse in verd. NaOH gelöst. Der Gehalt an Gastmolekülen in den Komplexen wurde quantitativ spektrophotometrisch oder gaschromatographisch bestimmt. Der gesamte Stärkegehalt der Komplexe wurde mit der Anthron-Methode kolorimetrisch bestimmt (9). Zur Ermittlung des Amylose/Amylopektin Verhältnisses, wurde der Stärkeniederschlag mit Aethanol und Aether gewaschen, getrocknet und sodann amperometrisch mit Jod titriert (10). Das Einschlußverhalten von 4 verschiedenen Verbindungen ist in den Figuren 1—4 zusammengestellt.

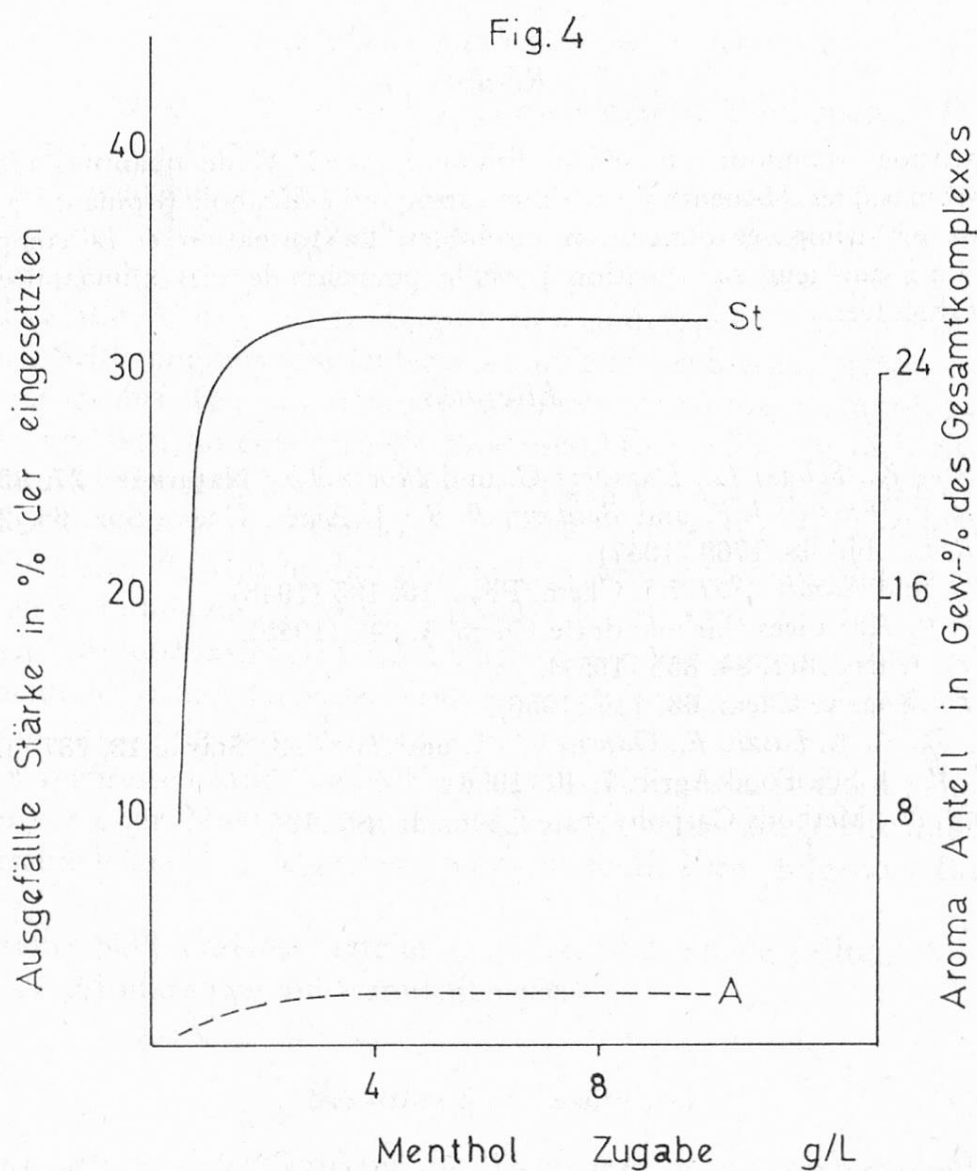
Wie die Figuren zeigen, tritt ab einer bestimmten Grenzkonzentration an Aromastoff die Bildung eines Komplex-Niederschlages auf. Dabei wird zuerst eine bestimmte Stärkemenge mit Aroma «angefüllt» und ausgefällt. Sodann wird die ausgefällte Fraktion allmählich mit Aroma «aufgefüllt» und kleine Mengen an Stärke gehen zur weiteren Komplexbildung über. Der Gewichtsanteil der gebundenen Aromen im Komplex steigt in Abhängigkeit von der Konzentration der



Komplexbildung von Kartoffelstärke mit verschiedenen Aromastoffen

Aromen in der Außenlösung, da zwischen den gebundenen und den freien Aromastoffen ein Gleichgewicht besteht. Beide Werte — ausgefällte Stärkefraktionen und eingeschlossene Aromen — streben Maximalwerten zu. In diesen Figuren variieren je nach Verbindung die ausgefällten Stärkemengen und die Aromaanteile in den Gesamtkomplexen. Dabei zeigt Menthol eine besonders starke Affinität zur Stärke. Schon bei geringen Mentholkonzentrationen wird eine maximale Menge an Stärke ausgefällt und sodann «aufgefüllt», unter Bildung eines stabilen und vollständig besetzten Komplexes.

Die Bestimmungen der Jodaffinität ergeben, daß vor allem die Amylosefraktion Komplexe mit Aromastoffen bildet; der Amylosegehalt der Komplexe beträgt 60—90 %. Die Amylopektinfraktion ist somit nur in geringem Maße an der Komplexbildung beteiligt. Hingegen zeigt es sich, daß das Amylopektin indirekt für die Bildung der Komplexe von großer Bedeutung ist, indem es in der Lösung



Komplexbildung von Kartoffelstärke mit verschiedenen Aromastoffen

die Amylose stabilisiert und dadurch die Ausbildung einer Gleichgewichtsreaktion ermöglicht. Reine Amylose zeigt nämlich eine schlechte Löslichkeit, retrogradiert unter den Reaktionsbedingungen rasch und gibt somit keine typischen Einschlußkurven. In röntgenographischen Untersuchungen zeigte sich, daß die Stärkefraktion im Komplex mikrokristallin ist, und im Röntgendiagramm die gleichen Interferenzen liefert, wie eine mit Jod und Butanol gefällte reine Amylose mit sogenannter «V-Struktur» mit Spiralkonfiguration.

Zusammenfassung

Stärkesuspensionen wurden bei 90 ° C mit steigenden Mengen an Aromastoffen (1-Menthol, *n*-Caprinsäure, 1-Decanol, β -Pinen) versetzt und langsam abgekühlt. Es bildeten sich unlösliche Einschlußverbindungen variabler Zusammensetzung. Bildung und Zusammensetzung der Komplexe und die mögliche Bedeutung für stärkereiche Lebensmittel wurden diskutiert.

Résumé

Des suspensions d'amidon ont été additionnées à 90 ° C de quantités croissantes de substances aromatiques (1-menthol, acide *n*-caprique, 1-décanol, β -pinène) et refroidies. Il se formait des composés d'inclusion insolubles. La formation et la composition des complexes, ainsi que leur signification possible pour les denrées alimentaires riches en amidon sont discutées.

Literatur

1. Freudenberg K., Schaaf G., Dumpert G. und Ploetz Th.: Naturwiss. **27**, 850 (1939).
2. Rundle R. E., Forster J. F. und Baldwin R. R.: J. Amer. Chem. Soc. **66**, 2116 (1944).
3. Rundle R. E.: ibid **69**, 1769 (1947).
4. Stein R. S. und Rundle R. E.: J. Chem. Phys. **16**, 195 (1948).
5. Schoch T. J.: Advances Carbohydrate Chem. **1**, 247 (1945).
6. Cramer F.: Chem. Ber. **84**, 855 (1951).
7. Cramer F.: Angew. Chem. **68**, 115 (1956).
8. Hollò J., Szejtli J., László E., Gantner C. S. und Tòth M.: Stärke **12**, 287 (1960).
9. Clegg K. M.: J. Sci. Food Agric. **7**, 40 (1956).
10. Bemiller J. N.: Methods Carbohydrate Chem. **4**, 165 (1964).

Die Eignung von Milchproteinen zur Herstellung proteinreicher Teigwaren

Einleitung

Teigwaren bestehen aus Weizenendosperm und enthalten in der Trockensubstanz ungefähr 85 % Kohlehydrate, 13 % Protein und 2 % Fett und Asche. Aus verschiedenen Gründen wird schon seit längerer Zeit versucht, den Proteinanteil zu steigern. Dies äußert sich in einer stets wachsenden Patentliteratur (1). Entsprechende Produkte findet man bereits auf dem Markt. Die im folgenden dargelegten Untersuchungen befassen sich mit der Eignung von Milchproteinen zur Anreicherung von Teigwaren. Wie muß das Rohmaterial Protein beschaffen sein, damit das Endprodukt Teigwaren noch die vom Konsumenten gewohnten Eigenschaften hat.

Untersuchungsmethoden und Material

Versuchsobjekt ist seiner einfachen Form wegen das Spaghetti. Die Teigwaren wurden wie folgt beurteilt:

Als erstes werden Wasseraufnahme und Substanzverlust beim Kochen bestimmt. Zweitens wird die gekochte Ware einem simulierten Bißtest mit dem Instron-Materialprüfgerät unterzogen, wie er von Frey (2) beschrieben wurde. Drittens werden alle Muster einer Degustation unterzogen. Ein wichtiger Faktor dabei ist die Schleimigkeit, die leider vorläufig nur subjektiv erfaßt werden kann. Viertens werden bei Teigwaren von besonderem Interesse morphologische Untersuchungen angestellt, so eine visuelle Mikrostrukturanalyse an färberisch differenzierten Dünnschnitten gekochter Muster. Eine weitere Möglichkeit ist das Betrachten der ungekochten Ware unter dem Rasterelektronenmikroskop.

Für alle Versuche wurde der gleiche Hartweizenspezialdunst verwendet. Die Milchproteine stammten aus dem Handel oder wurden uns von der milchwirtschaftlichen Forschungsanstalt Bern-Liebefeld zur Verfügung gestellt.

Aus technologischen Gründen sollte das Proteinpräparat möglichst frei von Laktose sein. Ein Teig mit wenigen Prozent Laktose ist so klebrig, daß er sich nicht mehr verpressen läßt. Deshalb fallen Produkte wie Magermilchpulver, Buttermilchpulver oder Molkepulver mit reduziertem Laktosegehalt außer Betracht. Nach verschiedenen Vorversuchen wurden schließlich folgende Proteine verwendet:

Labkasein, Säurekasein, Natriumkaseinat, die hitzegefällten Albumine und Globuline der Molke sowie Buttermilchzieger.

Resultate und Diskussion

Was geschieht mit der Struktur der Teigwaren, wenn weizenfremdes Material eingearbeitet wird? Das Fremdmaterial wird irgendwie zwischen die Grieß- oder

Stärkekörner gepreßt und stört so in der Regel das Klebergerüst. Wird diese Ware gekocht, weist sie eine veränderte Bißfestigkeit und Schleimigkeit auf.

Die Fragen lauten also: Welches Protein eignet sich zur Einarbeitung? In welcher Form muß es vorliegen? Welche Eigenschaften muß es haben?

Das Milchprotein sollte bei der Teigbereitung wasserlöslich sein oder mindestens wie die Grießkörner quellen und verformbar sein, d. h. dem Weizenendosperm ähnliche rheologische Eigenschaften haben. Erst dann kann es beim Verpressen des Teiges möglichst gut zwischen die Grieß- und Stärkekörner verteilt werden. Ideal wäre eine Proteinverteilung analog dem Klebergerüst, d. h. das Protein umschließt die Stärkekörner. Beim Kochen der Teigwaren sollte das Fremdprotein wieder gut aufweichen, sonst werden diese als degustativ sandig empfunden.

Diesen Eigenschaften kommen die in Wasser mehr oder weniger löslichen Proteine am meisten entgegen. Deshalb wäre wohl ein sprühgetrocknetes, laktosefreies Gesamtproteinkonzentrat aus der Milch am günstigsten. Doch dieses herzustellen ist selbst für Versuchszwecke ein aufwendiges Unterfangen. Hingegen erfüllt auch das Natriumkaseinat, das durch Säure gefällte und durch Neutralisation wieder löslich gemachte Kasein, die oben gestellten Bedingungen. Doch zeigt das Natriumkaseinat beim Kochen der Teigwaren eine unerwünschte Eigenschaft. Es zeigt keine typischen Koagulationsmerkmale, es bildet kein Gerüst. Dies äußert sich in einer erhöhten Schleimigkeit der Teigwarenoberfläche.

Die Proteine der Milch, die beim Kochen koagulieren, sind die Albumine und Globuline, also die Molkenproteine. Diese sollten aber als flüssiges Konzentrat oder lösliches Pulver eingearbeitet werden können. Auch hier ist wieder die Schwierigkeit, natives Molkeprotein in genügender Menge aufzubereiten. Es laufen zur Zeit industrielle Versuche durch Ultrafiltration ein Molkenproteinkonzentrat herzustellen (3). Diese Versuche werden im Zusammenhang mit der Abfallverwertung aus der Käseproduktion ausgeführt.

Versuche mit käuflichem, sprühgetrocknetem Säure- oder Labkasein ergaben erwartungsgemäß Teigwaren mit schlechten Bißeigenschaften und schlechter Wasseraufnahme, im Falle des Labkaseins auch eine sandige Textur. Labgefälltes Kasein ist irreversibel koaguliert und somit für die Einarbeitung in Teigwaren ungeeignet. Säuregefälltes, getrocknetes Kasein sollte, damit die Teigwarenstruktur, d. h. das Klebergerüst, nicht zu stark gestört wird, in feiner Teilchengröße vorliegen. Dem stehen die Probleme der Mischbarkeit mit Grieß gegenüber. Grieß und staubförmiges Proteinpulver entmischen sich bei der Teigbereitung wieder.

Interessante Ergebnisse zeigten Versuche mit frischem Säurekasein. Obwohl in grober Flockenform oder Krümel vorliegend, läßt es sich auf Grund seiner guten Verformbarkeit zu einer ziemlich homogenen Teigstruktur verpressen. Allerdings begrenzt der hohe Wassergehalt von auch gut gepreßter Kaseinmasse, es sind ca. 50—60 %, die Zugabemenge. Es lassen sich so Teigwaren mit einem Gesamtproteingehalt von höchstens 22—24 % herstellen. Ein Problem ist das Vermischen des feuchten Kaseins mit dem Grieß. Das gepreßte, krümelige Kasein wurde zuerst in gefrorenem Zustand auf eine Korngröße von höchstens $1\frac{1}{2}$ mm

vermahlen, dann sofort vor dem Auftauen mit Grieß vermischt und zum Feuchtigkeitsabtausch Kasein/Grieß 2 Stunden stehen gelassen. Die aus dieser Mischung hergestellten Teigwaren sind sowohl trocken wie gekocht mit normaler Wasserware vergleichbar.

Einzig die mit dem Instrongerät gemessene Bißfestigkeit ist etwas geringer. Die Teigwaren mit frischem Buttermilchzieger zeigten das gleiche Bild.

Aus diesen Resultaten stellte sich in Bezug auf die Trocknung der Milchproteine bei ihrer Aufbereitung die Frage: was ist im Hinblick auf die Weiterverarbeitung in Teigwaren schädlicher: der Wasserentzug oder die Hitzebehandlung?

Versuche mit hitzebehandeltem (50, 70, 95 ° C) feuchtem Säurekasein einerseits und mit gefriergetrocknetem, d. h. schonend getrocknetem Säurekasein andererseits zeigten, daß nur die hohen Temperaturen das Protein so schädigen, daß die damit angereicherten Teigwaren eine degustativ sandige Textur aufweisen. Hingegen zeigten sich zwischen den Teigwaren mit feucht eingearbeitetem Säurekasein und solchen mit gefriergetrocknetem Kasein keine Unterschiede. Ein Versuch mit schonend warmluftgetrocknetem (45 ° C) Säurekasein bestätigte diese Ergebnisse. Nach den Versuchen scheint die Grenze für die Hitzebehandlung des Kaseins bei ca. 70 ° C zu liegen, obwohl von der Quarkpasteurisation bekannt ist, daß schon vorher eine feine Flockung eintritt. Das Milchprotein kann also in getrockneter Form verwendet werden, vorausgesetzt, daß die Trocknung schonend erfolgt. Dies ist ein wesentlicher technologischer Vorteil.

Ein Problem, das nur kurz erwähnt sein soll, ist die bei einigen Versuchen aufgetretene leichte Bräunung der angereicherten Ware. Die Bräunung ist nur bei den gekochten Teigwaren sichtbar, deshalb wahrscheinlich nicht enzymatischer Art (4).

Zusammenfassung

An ein Proteinpräparat zur Einarbeitung in Teigwaren müssen folgende Forderungen gestellt werden:

- Proteingehalt möglichst hoch;
- praktisch frei von Zuckern (Milchproteine: Laktose);
- nicht irreversibel koaguliert, also möglichst nativ;
- möglichst wasserlöslich oder mindestens gut quellbar;
- durch Kochen koagulierbar;
- geruchlich und geschmacklich neutral;
- Farbe weiß oder leicht gelblich.

Es ist neben vitalem Weizenkleber vorderhand nur ein Protein verfügbar, das allen diesen Forderungen nachkommt. Es ist das Eiklarpulver, das in der Teigwarenindustrie seit langem Verwendung findet. Zur Proteinanreicherung allerdings fällt es aus preislichen Gründen außer Betracht. Von den verfügbaren Milchproteinen genügen Säurekasein, Natriumkaseinat und Buttermilchzieger den gestellten Anforderungen zwar nicht vollständig, sind aber brauchbar. Schlechtere Bißfestigkeit und erhöhte Schleimigkeit können durch Zusatz von 1—2 % Eiklarpulver oder entsprechender Menge Vollei weit-

gehend korrigiert werden. Ideal wäre ein Totalproteinkonzentrat aus der Milch, laktosefrei und schonend sprühgetrocknet, mit den noch koagulierbaren Molkenproteinen.

Résumé

Les préparations de protéines pour pâtes alimentaires, doivent répondre aux exigences suivantes:

- avoir une teneur en protéines aussi élevée que possible;
- être pratiquement exemptes de sucres (protéine du lait: lactose);
- non coagulées irréversiblement, donc le plus possible à l'état natif;
- aussi solubles que possible dans l'eau ou gonflant bien;
- coagulables à la cuisson;
- neutres d'odeur et de goût;
- de couleur blanche ou faiblement jaunâtre.

A part le gluten natif du froment, actuellement une seule protéine possédant toutes ces qualités est à disposition. C'est la poudre de blanc d'œufs, utilisée depuis longtemps dans l'industrie des pâtes alimentaires. Son prix de revient élevé, exclu son emploi pour l'enrichissement en protéine des pâtes alimentaires. Parmi les protéines du lait, la caséine acide, le caséinate de sodium et le séré de babeurre sont utilisables, bien que ne possédant pas toutes les qualités requises. Le manque de dureté des pâtes en résultant peut être bien amélioré, par addition de 1—2 % de poudre de blanc d'œuf ou une quantité correspondante d'œuf entier. L'idéal serait un concentré des protéines totales du lait, exempt de lactose, séché par le procédé de pulvérisation pour ne pas endommager les protéines coagulables du lait.

Literatur

1. Kende Z. und Ketting F.: Verfahren zur Herstellung von kohlenhydratarmen, eiweißreichen Broten, Gebäcken und Teigwaren. Deutsche Offenlegungsschrift Nr. 1 442 022.
2. Frey A.: Untersuchungen an Modellteigwaren. Diss. ETH Zürich Nr. 4363 1970.
3. Porter M. C. und Michaels A. S.: Membrane Ultrafiltration. Chem Tech January 1971, 56. April 1971, 248.
4. Ferretti A. und Flanagan V. P.: The Lactose-Casein (Maillard) Brownig System. J. Agr. Food Chem. **19**, 245 (1971).

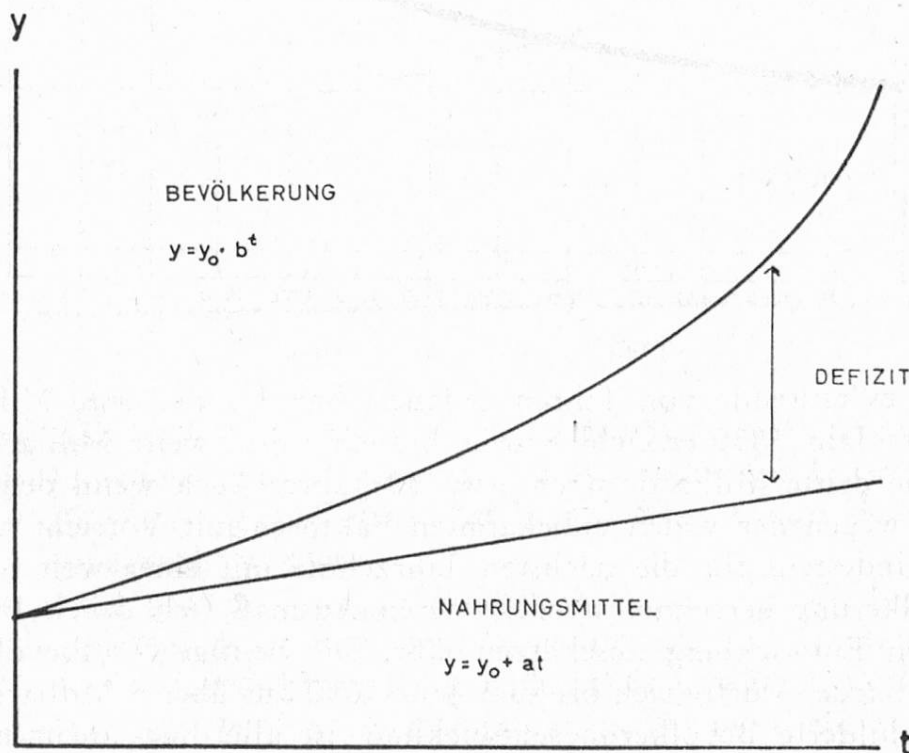
Gedanken zur Ernährung einer wachsenden Weltbevölkerung

Bevölkerungszuwachs und Entwicklung der Nahrungsmittelproduktion

Der Mensch existiert in seiner heutigen biologischen Form seit etwa einer Million Jahren. Bis vor frühestens 9000 Jahren, als er begann, durch eigenes Dazutun Nahrung zu erzeugen, bestand annähernd ein Gleichgewicht zwischen Geburt und Tod. Erst mit dem Beginn einer landwirtschaftlichen Tätigkeit, die eine Erhöhung des Nahrungsmittelangebotes mit sich brachte, begann auch die Weltbevölkerung zu wachsen. In dieser letzten Zeitperiode, die wahrscheinlich weniger als 1 % der Geschichte des Menschen ausmacht, bahnte sich eine Zunahme der Erdbbevölkerung an, die neuerdings mit einem Tempo vor sich geht, das uns im Hinblick auf die Ernährung dieser Menschenmassen mit Sorge erfüllen muß.

Diese Entwicklung, die sich schon längere Zeit abgezeichnet hat, veranlaßte den englischen Geistlichen, Reverend Thomas Robert *Malthus* 1798 zu einer pessimistischen Prognose betreffend Nahrungsbedarf und Nahrungsmittelproduktion (Darstellung 1).

Darstellung 1 Die Entwicklung von Nahrungsbedarf und Nahrungsmittelproduktion (nach Th. R. Malthus)

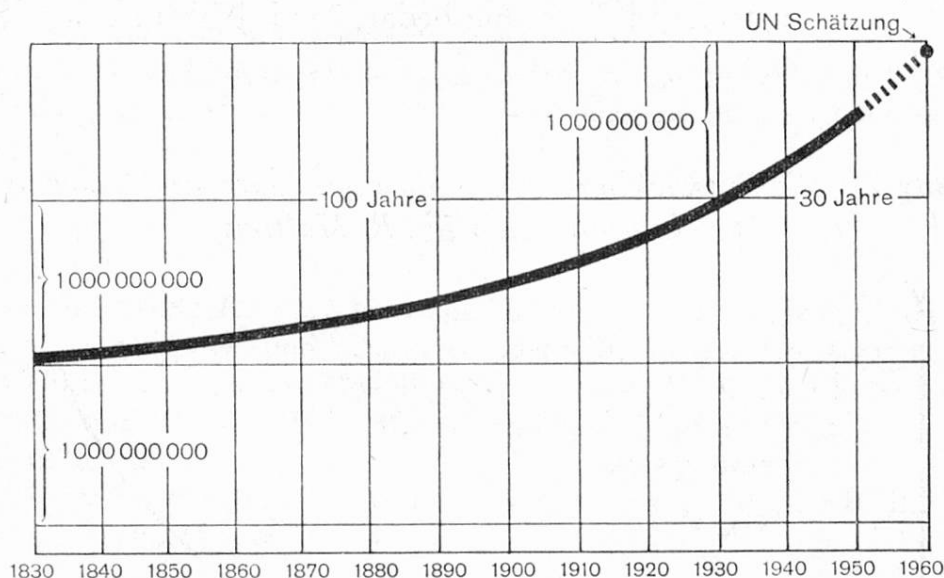


Malthus sagte voraus, daß sich, wie die Kurven in Darstellung 1 zeigen, die Bevölkerung der Erde in geometrischer Progression vermehren werde, d. h. daß sie jährlich um den gleichen Prozentsatz des jeweiligen Bestandes zunehmen werde, während er für die Nahrungsmittelproduktion nur eine arithmetische Progression, d. h. einen in jedem Jahr gleich bleibenden Zuwachs voraussah. Eine solche Entwicklung hätte zu einem progressiv wachsenden Nahrungsmitteldefizit führen müssen, das innert kürzester Zeit eine Katastrophe für die Menschheit zur Folge gehabt hätte.

Glücklicherweise hat Malthus mit seiner Voraussage nur teilweise recht gehabt. Die Bevölkerung der Erde und damit der *Nahrungsbedarf* haben zwar rascher zugenommen als Malthus voraussah. Innert 300 Jahren ist für die gesamte Erdbevölkerung der Wachstumsquotient ($q = \frac{\text{Bevölkerung im Jahr } x}{\text{Bevölkerung im Jahr } x-1}$) von 1,003 auf über 1,008 angestiegen.

Seit 1830 hat die Weltbevölkerung gemäß der in Darstellung 2 wiedergegebenen Zuwachskurve zugenommen.

Darstellung 2 Die Zunahme der Weltbevölkerung seit 1830 und die mutmaßliche weitere Entwicklung bis zum Jahre 2000 (nach Angaben der FAO)

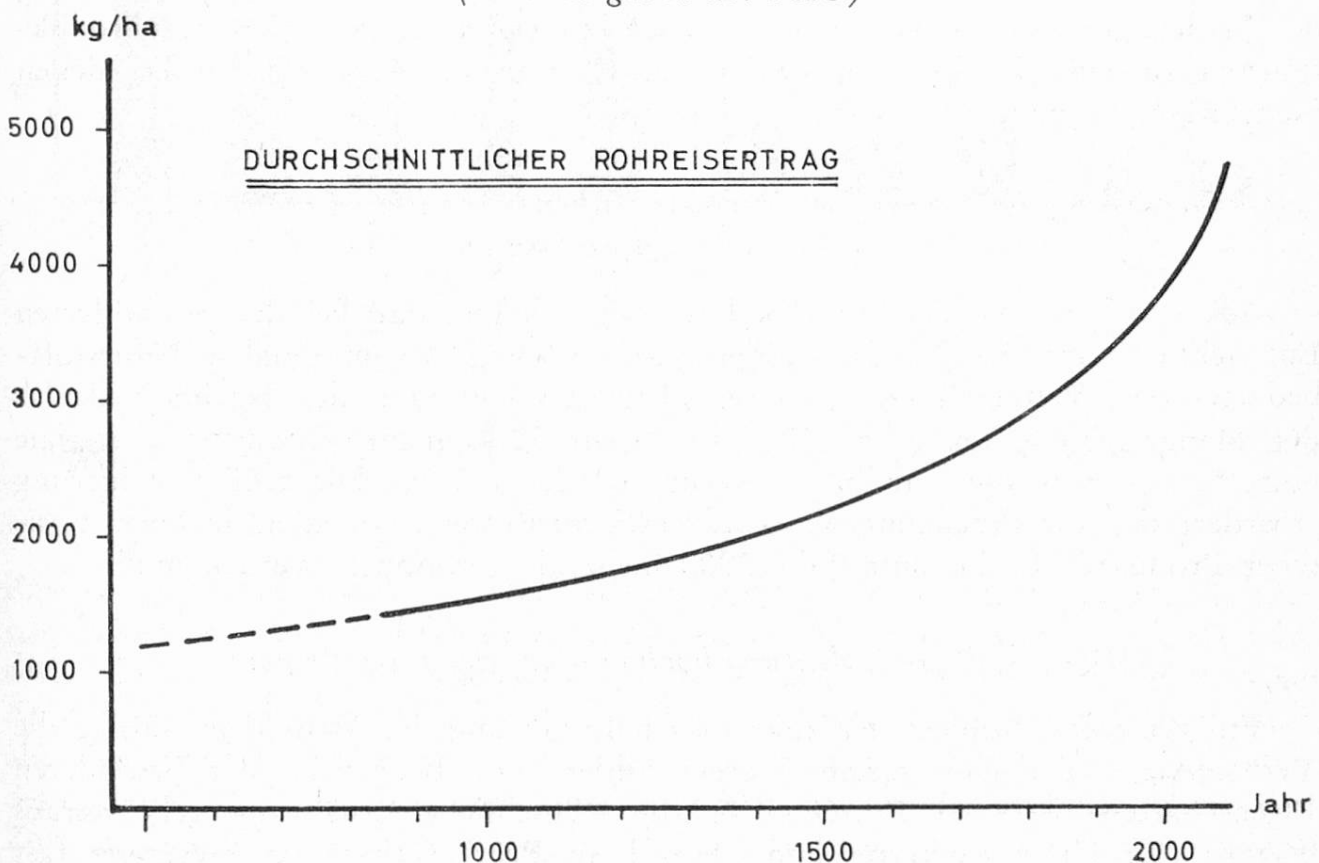


Während es tausende von Jahren gedauert hat, bis die erste Milliarde Menschen etwa im Jahr 1830 erreicht wurde, brauchte die zweite Milliarde noch 100 Jahre und die dritte Milliarde noch etwa 30 Jahre. Auch wenn demographische Voraussagen wegen der vielen unbekannten Faktoren mit Vorsicht aufzunehmen sind, muß mindestens für die nächsten Jahrzehnte mit einer weiteren Zunahme der Erdbevölkerung gerechnet werden, deren Ausmaß sich durch Extrapolation der bisherigen Entwicklung abschätzen läßt. Die heutige Weltbevölkerung von etwa 3½ Milliarden dürfte sich bis zum Jahr 2000 auf über 6 Milliarden vermehren. Die geschilderte Bevölkerungsentwicklung ist allerdings nicht nur auf eine

Zunahme der Geburten, sondern auch auf eine Verlängerung der durchschnittlichen Lebensdauer zurückzuführen.

Die Voraussage von Malthus über die Entwicklung der *Nahrungsmittelproduktion* hat sich im Gegensatz zu derjenigen über die Bevölkerungsentwicklung als zu pessimistisch erwiesen. Die Erzeugung der meisten Lebensmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft hat ebenfalls exponentiell zugenommen, wobei im letzten Vierteljahrhundert für die meisten Kulturen der Wachstumsquotient größer war als derjenige für den Bevölkerungszuwachs. Dies gilt beispielsweise für die Mais- und Kartoffelerträge mit Wachstumsquotienten, die sich neuerdings um 1,016 bzw. 1,014 bewegen. Auch die für die Ernährung so wichtigen Reiserträge haben in Japan, wie aus Darstellung 3 hervorgeht, seit dem Jahr 500 n. Chr. eine exponentielle Zunahme erfahren.

Darstellung 3 Die Zunahme der Reiserträge in Japan seit dem Jahr 500 n. Chr.
(nach Angaben der FAO)



Bedeutend höhere Spitzenerträge zeigen, daß noch weitere Zunahmen zu erwarten sind. Trotzdem muß zwangsläufig früher oder später eine Grenze der Steigerungsmöglichkeiten gemäß dem Mitscherlich'schen Gesetz des abnehmenden Ertragszuwachses erreicht werden.

Leider sind die großen Erfolge hinsichtlich Steigerung der Nahrungsmittelproduktion hauptsächlich in den entwickelten Ländern eingetreten, während gleichzeitig in vielen Entwicklungsländern das Defizit wächst. Große Zunahmen der Produktivität, die in den letzten Jahrzehnten vor allem in Europa und

Nordamerika erreicht worden sind, haben zu *Ueberschüssen* geführt, die aus wirtschaftlichen Gründen vielfach Produktionseinschränkungen notwendig machten und die in weiten Kreisen die Meinung aufkommen ließen, Schilderungen einer bedrohlichen Ernährungslage der Welt seien Schwarzmalerei. Angesichts des Mangels in andern Teilen der Welt und der wahrscheinlich in naher Zukunft sich zuspitzenden Ernährungslage sollten wir bei uns dankbar anerkennen, daß beispielsweise das wertvolle Nahrungsmittel Milch noch in reichlichen Mengen fließt, statt abschätzig von Milchschwemme und Butterberg zu sprechen. Keinesfalls dürfen wir durch zu drastische Einschränkungen und Umstellungen unser zukünftiges Produktionspotential für Milch in Frage stellen.

Die beschriebenen paradoxen Verhältnisse mit Mangel in vielen Teilen der Welt und Ueberschuß in andern zeigen, daß das Problem einer adäquaten Ernährung der Weltbevölkerung vorläufig zum geringeren Teil ein biologisch-technisches ist, sondern vor allem durch die ökonomischen Verhältnisse bestimmt wird. Ungeachtet der lokalen Ueberschüsse ist deshalb weltweit eine Erhöhung der Nahrungsmittelproduktion anzustreben. In erster Linie sollten die Produktionsteigerungen allerdings in denjenigen Gebieten erreicht werden, in denen Nahrungsmittelmangel herrscht.

Schätzung der bis zur Jahrhundertwende notwendigen Erhöhung der Nahrungsmittelproduktion

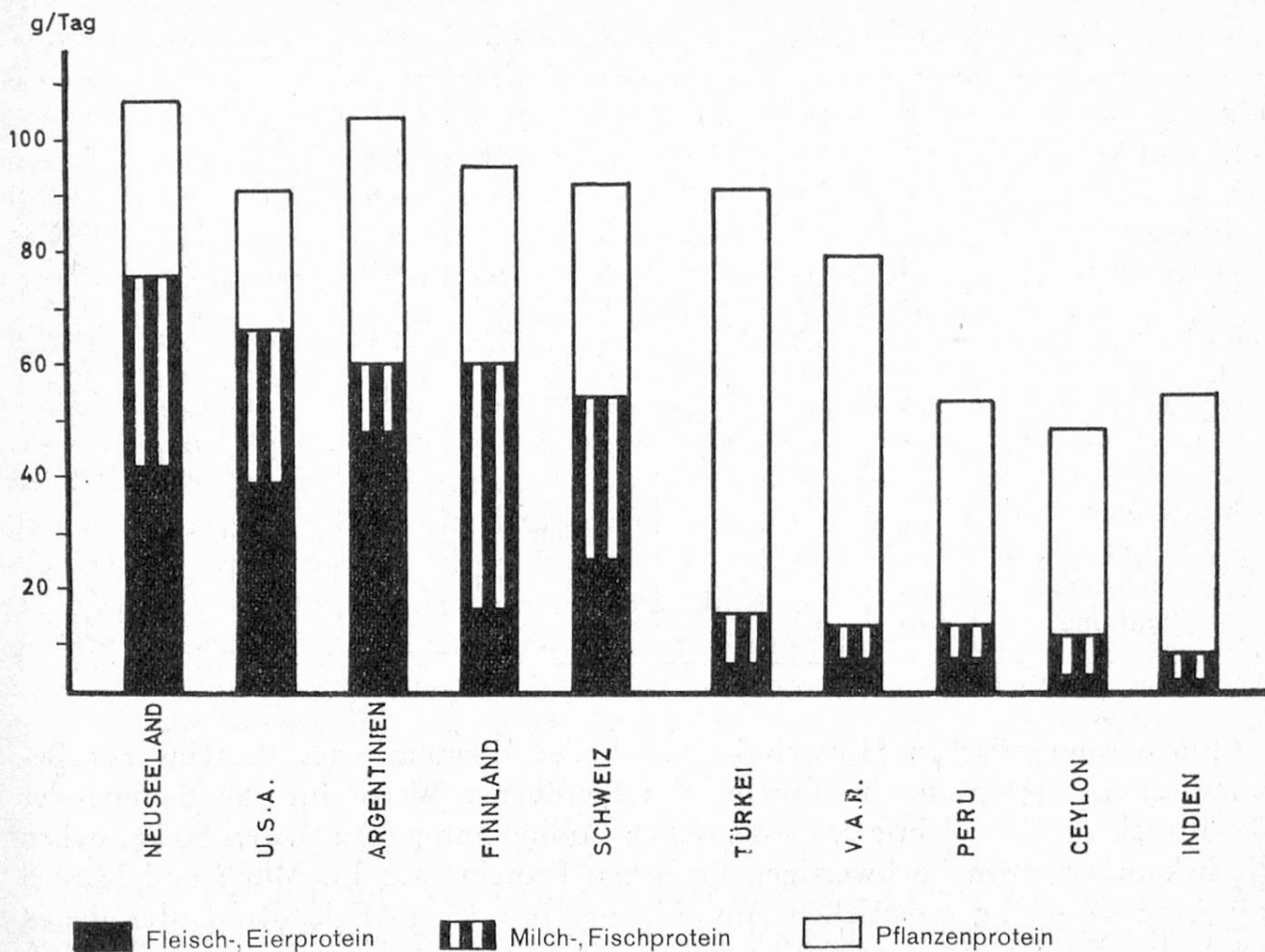
Aus verschiedenen Schätzungen läßt sich ableiten, daß bei der geschilderten Entwicklung der Bevölkerungszahlen zur Deckung des minimalen Nährstoffbedarfes der Weltbevölkerung, unter Mitberücksichtigung des Nachholbedarfes der Mangelgebiete, im Jahr 2000 *mindestens* 50 % mehr verwertbare Energie und 75 % mehr Protein als heute erzeugt werden müssen. Die größte Steigerung erfordert aber die Erzeugung von *hochwertigem* Protein, vor allem in Form tierischer Produkte, die bis zum Jahr 2000 mehr als verdoppelt werden muß.

Die besondere Bedeutung hochwertiger tierischer Proteine

Ein zentrales Problem der zukünftigen Ernährung der Menschheit dürfte die Versorgung mit hochwertigem Protein bilden. Die Bedeutung der besonderen Eigenschaften *tierischer Proteine* für die menschliche Ernährung geht daraus hervor, daß Unterernährung und Mangel an Protein tierischer Herkunft fast immer miteinander verbunden sind. Dies wird durch einen auf Angaben von *Mauron* (1969) sich stützenden Vergleich von 5 Ländern, in denen Erscheinungen eines Nährstoffmangels wenig verbreitet sind, mit 5 Ländern, in denen Mangelerscheinungen häufig vorkommen, illustriert (Darstellung 4).

Darstellung 4 läßt erkennen, daß in den Mangelgebieten die gesamte Proteinzufuhr teilweise höher liegt als die reichlich bemessene Norm von 65 g pro Tag. Selbst in denjenigen Ländern, in denen der Proteinmangel weit verbreitet ist, liegen die durchschnittlichen täglichen Aufnahmen an Gesamtprotein nur wenig unter der empfohlenen Tagesgabe. Dagegen fällt bei diesen Ländern auf, daß die

Darstellung 4 Die durchschnittliche Zufuhr von Gesamtprotein und Protein tierischer Herkunft in reichlich versorgten Ländern und in Mangelländern



Zufuhr an Protein tierischer Herkunft niedrig ist. Die wünschenswerte Zufuhr von mindestens 16 g tierischem Protein pro Kopf und Tag wird kaum erreicht und teilweise sogar stark unterschritten. Im Gegensatz hierzu liegt die tägliche Aufnahme an Protein tierischer Herkunft bei den fünf Vergleichsländern weit über der empfohlenen Minimalgabe. Diese Beobachtung zeigt, daß die Qualität des Proteins für die Bedarfsdeckung wichtiger ist als die absolute Höhe der Zufuhr. Das Protein dient vor allem dazu, den Bedarf an essentiellen Aminosäuren zu decken. Seine Funktion als Lieferant von unspezifischem Stickstoff ist dagegen nur von untergeordneter Bedeutung. Die Proteinqualität wird deshalb in erster Linie durch seine Fähigkeit bestimmt, die unter gegebenen Bedingungen benötigten spezifischen Aminosäuren zu liefern.

In Tabelle 1 ist der Gehalt verschiedener Nahrungsproteine an den wichtigsten essentiellen Aminosäuren angegeben. Darunter findet sich die berechnete Aminosäurezusammensetzung von Idealproteinen, welche den Bedarf der Ratte für Wachstum oder für Erhaltung optimal decken würde. Beim Menschen dürfte dieser Bedarf ähnlich liegen wie bei der Ratte.

Tabelle 1 Gehalt verschiedener Nahrungsproteine an den wichtigsten essentiellen Aminosäuren (g pro 16 g N)

	Ile	Leu	Lys	Cys Met	Phe Tyr	Thr	Try	Val	Summe
Vollei	5,8	8,9	6,6	5,3	10,3	5,1	1,5	7,5	51,0
Kuhmilch	5,5	10,1	8,4	2,9	10,9	4,8	1,1	6,7	50,4
Muskel	6,3	7,7	8,1	4,6	8,3	4,6	1,3	5,8	46,7
Kollagen	1,7	3,7	4,5	1,2	2,4	1,5	0,1	2,1	17,2
Blattprotein	4,3	7,5	5,7	3,3	8,5	4,1	0,9	5,4	39,7
Soja	4,5	7,5	6,0	3,2	8,2	3,7	1,3	5,0	39,4
Reis	4,5	8,0	3,5	3,4	10,3	3,3	0,6	5,4	39,0
Hefe	3,9	5,8	5,6	3,5	6,4	4,1	1,0	4,8	35,1
Weizen	3,4	6,8	2,6	3,6	7,6	3,0	1,1	4,6	32,7
Erdbnuß	3,5	6,2	3,2	2,2	9,1	2,7	1,0	3,9	31,8
<i>Idealprotein</i> für Ratten:									
— Wachstum	4,2	6,7	7,5	5,0	7,5	4,2	1,3	5,8	42,2
— Erhaltung	10,8	6,3	3,5	5,8	4,8	4,3	1,8	7,8	45,1

Einen summarischen Hinweis bezüglich der Eignung eines Proteins zur Bedarfsdeckung geben die in Tabelle 1 aufgeführten Werte für die Summe der Gehaltszahlen der wichtigsten essentiellen Aminosäuren. An erster Stelle stehen die bekanntermaßen hochwertigen tierischen Proteine aus Ei, Milch und Muskel mit rund 47—51 g essentiellen Aminosäuren pro 16 g Stickstoff. Unter diesen weist das Kasein einen relativ niedrigen Gehalt an Schwefelaminosäuren auf. Außer dem Eiprotein entspricht bezüglich Cystin-Methioningehalt kein Protein den Idealanforderungen. Dies bedeutet parktisch, daß in den seltensten Fällen das Proteinminimum für die Bedarfsdeckung zu genügen vermag, so daß normalerweise die Höhe der Proteinzufuhr über dem Minimalbedarf liegen muß. Bei allen Maßnahmen zur Verbesserung der Ernährungssituation ist deshalb vor allem auf die vermehrte Erzeugung von hochwertigem Protein zu achten.

Möglichkeiten zur Erhöhung der Nahrungsmittelproduktion

Erschließung von neuem Kulturland

Bei oberflächlicher Betrachtung scheint die Erschließung von neuem Kulturland für die Erhöhung der Nahrungsmittelproduktion besonders erfolgversprechend zu sein. Der Anteil des kulturfähigen Bodens an der gesamten Erdoberfläche von 13½ Milliarden Hektaren wird auf 18—30 % geschätzt, der Anteil des als Ackerland effektiv genutzten Bodens auf 9—11 % d. h. auf eher weniger als die Hälfte davon. Nach diesen, allerdings stark voneinander abweichenden Schätzungen dürfte es noch möglich sein, zwischen 7 und 20 % der Bodenfläche

der Erde in Kultur zu nehmen. Allerdings entfallen rund 70 % dieses potentiellen Kulturlandes auf die Tropen und Subtropen und nur 30 % auf die gemäßigten Klimazonen. Die größten Reserven liegen in den tropischen und subtropischen Naturwäldern Afrikas und Südamerikas, wo ihre Erschließung infolge großer Schwierigkeiten nur langsam erfolgen kann. Wollen wir und dürfen wir überhaupt die Rodung dieser Wälder, mit den unabsehbaren Folgen für das biologische Gleichgewicht zulassen? Vergessen wir nicht, daß die Sauerstoffbilanz infolge zunehmender Verwendung fester und flüssiger Brennstoffe für Heizung und Motorenantrieb in den dichtbesiedelten Gebieten der Erde schon heute auf der negativen Seite liegt. Gerade diese Waldflächen mit ihrem großen photosynthetischen Potential dürften noch zu einem gewissen Ausgleich des Sauerstoffdefizites führen.

Aus Gründen der Erhaltung einer für das Leben erträglichen Umwelt dürfen wir somit von der Erschließung neuen Kulturlandes keinen großen Beitrag an die zukünftige Nahrungsmittelproduktion fordern und erwarten. Dagegen müssen wir darauf achten, daß wertvolles Kulturland durch geeignete Maßnahmen vor der Zerstörung, beispielsweise durch Erosion geschützt wird und daß nicht immer mehr bestes Land der Erstellung von Wohn- und Industriebauten, Straßen, Ablagerungsplätzen usw. zum Opfer fällt. Zur Sicherung unserer zukünftigen Bedürfnisse an kultivierbarem Land für Nahrungsmittelproduktion und Erholung dürfte es sehr bald notwendig sein, gutes Kulturland vor weiterer Ueberbauung zu schützen.

Verbesserung pflanzlicher und tierischer Erträge

Einen größeren Erfolg als die Bemühungen zur Erweiterung der Kulturfläche versprechen die Maßnahmen zur Verbesserung der Erträge des Pflanzenbaus und der Tierproduktion. Ein Vergleich der Durchschnittserträge in den Entwicklungsländern mit denjenigen in den entwickelten Regionen ergibt Relationen von 1:2 bis 1:4 für pflanzliche Erzeugnisse und sogar von 1:4 bis 1:10 für tierische Produkte (FAO 1970). In den Entwicklungsländern bestehen somit noch große Möglichkeiten zu Ertragssteigerungen mit den heute verfügbaren konventionellen Mitteln.

Vergleich von Pflanze und Tier als Erzeuger von Nahrungsmitteln

Die Energie- und Proteinmengen, welche über die Gewinnung pflanzlicher und tierischer Produkte anfallen, sind je nach Pflanzen- oder Tierart und je nach Nutzungsform verschieden hoch. Dies geht beispielsweise aus den Angaben in Tabelle 2 nach Kleiber (1967) hervor, in der gezeigt wird, mit welchem energetischen Wirkungsgrad Pflanze und Tier die Sonnenenergie in Nahrungsmittel umzuwandeln vermögen.

Da beim Tier die Umwandlung der Sonnenenergie in eine für den Menschen verwertbare Energieform in zwei oder mehr Stufen vor sich geht, bei denen jedesmal Umwandlungsverluste eintreten, so liegt der *energetische Wirkungsgrad* für die Erzeugung tierischer Produkte zwangsläufig niedriger als für die Gewin-

Tabelle 2 Der Wirkungsgrad der Umwandlung von Sonnenenergie in die Energie von Nahrungsmitteln (Energiefluß pro Jahr = 11×10^{12} cal/ha)

	Wirkungsgrad %
Luzerneheu (8,4 t/ha)	0,29
Kartoffeln (15 t/ha)	0,10
Getreide (2,1 t/ha)	0,05
Milch (540 kg Kuh, 9 kg Milch pro Tag, Fütt.: Heu, Rüben)	0,042
Schweinefleisch (Mast 18—100 kg in 20 Wochen, Fütt.: Kart., Silage, Kraftfutter)	0,015
Eier (50 % Legeleistung)	0,002

nung pflanzlicher Nahrungsmittel. Wegen dem hohen Wirkungsgrad mit dem Futterpflanzen erzeugt werden können, wegen den erwähnten günstigen ernährungsphysiologischen Eigenschaften der Proteine tierischer Herkunft und wegen der mehr oder weniger ausgeprägten Fähigkeit unserer Haustiere, Futterstoffe zu verwerten, die dem Menschen nicht direkt als Nahrung dienen können, muß das Tier trotz schlechteren Flächenerträgen auch in Zukunft zur Nahrungsmittelversorgung beitragen. Die Antwort auf die Frage, ob Pflanze oder Tier zur Erzeugung von Nahrungsmitteln bevorzugt werden soll, muß lauten: Pflanze *und* Tier. Vor allem dem *Wiederkäuer* dürfte in Zukunft eine große Bedeutung zukommen, da er in der Lage ist, die Produkte des natürlichen Graslandes in die proteinreichen Nahrungsmittel Milch und Fleisch umzuwandeln.

In Tabelle 3 sind nach *Menke* (1967) für verschiedene Tierarten und Leistungsrichtungen die Anteile der für die Tierhaltung erforderlichen Energie und des Proteins angegeben, die auch als Nahrung für den Menschen dienen

Tabelle 3 Anteil des für die menschliche Ernährung direkt verwertbaren Futters

	Für den Menschen verwertbar, %			
	Energie		Protein	
	Min.	Max.	Min.	Max.
Milchkuh				
4000 kg	5	10	0	20
8000 kg	15	30	0	50
Mastrind	10	15	5	40
Mastschaf	0	30	0	50
Mastschwein	60	90	5	80
Mastküken	60	80	5	90
Legehenne	60	80	5	90
Mastkalb	70	95	95	100

können, Die untere Grenze entspricht etwa dem Anteil des Futters, der in normalen Zeiten vom Menschen genutzt werden kann, die obere Grenze dem Anteil, der in Notzeiten dem menschlichen Konsum zugeführt würde.

Mit zunehmender Lebensmittelknappheit dürfte die aus Tabelle 3 ersichtliche Reihenfolge darüber entscheiden, welche Tierarten und Produktionsrichtungen in Zukunft, insbesondere in Notzeiten reduziert und welche gefördert werden müßten.

Neben den Haustieren dürfen auch die *Fische* als Erzeuger von hochwertigem Protein nicht vergessen werden. Beispielsweise vermag die Teichwirtschaft und die Bewirtschaftung von Brackwasserlagunen sehr hohe Erträge an verdaulichem Protein zu liefern. Gute Erfahrungen wurden in Asien und in Amerika auch mit der Fischhaltung in Reisfeldern gemacht, durch die zusätzliches Protein auf der schon bewirtschafteten Bodenfläche erzeugt werden kann. Die Frage einer systematischen organisierten Fischhaltung oder der Förderung des Fischertrages der Meere verdient es deshalb, eingehender geprüft zu werden.

Technologische Möglichkeiten

Die Lebensmitteltechnologie kann einen namhaften Beitrag an die Befriedigung unseres zukünftigen Nahrungsbedarfes leisten, indem sie die *Konservierung und Verarbeitung* der landwirtschaftlichen Produkte möglichst verlustlos gestaltet, die Verwertbarkeit der Nährstoffe durch geeignete Behandlungsverfahren verbessert und den Nutzeffekt der Nahrungs- oder Futterkomponenten durch optimale Kombination maximalisiert.

Auch die Suche nach *neuen Möglichkeiten zur Nahrungsmittelerzeugung* muß weitergeführt werden. Die Verwendung von Kleinlebewesen, wie Algen, Hefen und Bakterien zur Nahrungsmittelerzeugung verdient unsere Beachtung, namentlich im Zusammenhang mit der Abwasseraufbereitung. Nach *Thacker* und *Babcock* (1957) gelingt es beispielsweise in kontinuierlicher Kultur von *Chlorella pyrenoidosa* den hohen Flächenertrag von 14,4 g trockenem Algenmaterial pro m² und Tag zu erzeugen. Diese Menge kommt einer Flächenleistung von etwa 22 000 kg verdaulichem Protein je Hektar und Jahr gleich, was einem Vielfachen der Erträge unserer proteinreichen Nutzpflanzen entspricht.

Allen diesen Verfahren haftet der Nachteil an, daß der Konsument die Produkte nicht ohne weiteres annimmt. Der Mensch wird wohl noch lange ein zartes Filet einem Algen- oder Hefebrei vorziehen. Auch das strukturierte Protein, das vielleicht in Zukunft anstelle von Fleisch treten wird, ist zur Zeit dem tierischen Protein sowohl bezüglich organoleptischen als auch physiologischen Eigenschaften noch weit unterlegen. Bei der viel propagierten Gewinnung von «Protein aus Erdöl», bei welcher Hefe unter Ausnützung der Energie bestimmter Kohlenwasserstoffe und anorganischem Stickstoff kultiviert wird, ergeben sich weitere, die Verwendbarkeit als Nahrungsmittel einschränkende Probleme. Selbst wenn die Frage nach der gesundheitlichen Wirkung eventueller Kohlenwasserstoffrückstände im Produkt befriedigend beantwortet werden kann, wirkt der hohe Ge-

halt der Hefe an Purinkörpern beschränkend auf ihre Anwendbarkeit zur Ernährung des Menschen. Für die Tierernährung allerdings bilden diese Produkte bei vernünftiger Verwendung eine zusätzliche Proteinquelle, welche indirekt dem Menschen zugute kommt.

Biologische Grenzen der Möglichkeiten zur Ernährung der Menschheit

Abschließend soll versucht werden anzudeuten, bis zu welchen Grenzen der Bevölkerungszahl es möglich sein dürfte, die Aufgabe zu lösen, die Menschen richtig zu ernähren und ihnen eine erträgliche Umwelt zu erhalten.

Aus dem *Kohlenstoffvorrat* der Erde, dem Kohlenstoffgehalt des menschlichen Körpers und unter Annahme, daß das jährliche Bevölkerungswachstum 2 % betrage kann berechnet werden, daß etwa im Jahr 3200 der gesamte Kohlenstoff der Erde in Form von 10^{20} menschlichen Körpern vorliegen würde. Keine Pflanzen, keine Tiere wären mehr vorhanden, so daß der Mensch zum Kannibalismus zurückkehren müßte. Gemessen an der bisherigen Existenz der Menschheit liegt diese theoretische, absolute Grenze für die Möglichkeit zur Ernährung der Menschheit gar nicht mehr so fern.

Schätzen wir uns aber glücklich, daß sich andere beschränkende Faktoren viel früher auswirken werden, wie beispielsweise die *Wechselbeziehung zwischen Lebensraum und landwirtschaftlichem Kulturland*. Die Landfläche pro Einwohner, inklusive Gebirge und Polarregionen, die heute etwa 4 Hektaren beträgt, wird bei gleicher Zuwachsrate der Bevölkerung wie heute in den Entwicklungsländern im Jahr 2000 auf etwa 2 Hektaren und im Jahr 2500 auf 3500 m² zusammenschrumpfen. Wenn $\frac{1}{5}$ dieser Flächen für die Nahrungsmittelproduktion Verwendung finden könnte, was bedeutet, daß ein großer Teil der Menschen vom Kulturland zu verbannen wäre, so sollte es möglich sein bei gemischter pflanzlicher und tierischer Kost, optimistisch gerechnet, zwischen 15 und 20 Milliarden Menschen, d. h. 4- bis 6mal soviel wie heute zu ernähren und ihnen eine einigermaßen erträgliche Umwelt zu gewährleisten. Würde der Mensch insistieren, sich in gleicher Weise wie bisher vermehren, so dürfte diese Grenze etwa im Jahre 2030 erreicht sein, d. h. in knapp 60 Jahren!

Etwas weiter vermögen voraussichtlich die Rohstoff- und Energievorräte der Erde zu reichen.

Diese Perspektiven sind nicht besonders erfreulich. Wohl dürfte das Ernährungsproblem für die nächsten Jahrzehnte in befriedigender Weise zu lösen sein, sofern nicht politische und wirtschaftliche Faktoren intervenieren. Alle Anstrengungen zur Mehrerzeugung von Nahrungsmitteln werden aber früher oder später zunichte gemacht, wenn es nicht gelingt, bald die hemmungslose Vermehrung der Weltbevölkerung und ihre übersetzten Ansprüche an alle Güter der Erde zu bremsen. Je früher, d. h. je weiter entfernt von den natürlichen Grenzen der Kapazität der Erde zur Erhaltung des Lebens es gelingt, ein biologisch ausgewogenes Gleichgewicht zwischen dem Menschen und seiner Umwelt herzustellen, desto größer ist die Aussicht, daß in Zukunft allen Menschen ein menschenwürdiges Dasein geboten werden kann.

Literaturverzeichnis

- FAO (1970): La situation mondiale de l'alimentation et de l'agriculture 1970. FAO, Rom.
- Kleiber M. (1967): Der Energiehaushalt von Mensch und Tier. Paul Parey, Hamburg und Berlin.
- Mauron J. (1969): J. internat. Vitaminol. **39**, 212—222.
- Menke K. H. (1967): Hohenheimer Reden und Abhandlungen No. 23.
- Thacker D. R. und Babcock H. (1957): J. Solar Energy Scie. Eng. **I**, 37.

Allgemeiner Quellennachweis

- Aebi H.: Kann der weltweite Kampf gegen den Hunger noch gewonnen werden? Schriftenreihe der Schweiz. Ver. für Ernährung, Heft 11, 1970.
- Aebi H.: Der Mensch im technischen Zeitalter und seine Umwelt. Verlag Paul Haupt, Bern 1970.
- Borgstrom G.: Der hungrige Planet. Bayerischer Landwirtschaftsverlag GmbH, München, Basel, Wien 1967.
- Cuthbertson D.: Forschung auf dem Gebiet der Tierernährung und deren Bedeutung in der Zukunft. Symposium der europäischen Futtermittel-Industrie, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel 1969.
- Fischnich O. E.: Die Ernährung von 6 Milliarden Menschen als agrartechnische Aufgabe. Archiv der DLG 37, 1966.
- French C. E.: Futtermittelindustrie und Tierproduktion im Jahre 2000. Symposium der europäischen Futtermittel-Industrie. F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel 1969.
- Mauch S.: Gefahren und Grenzen einer stetig wachsenden Weltbevölkerung. Neue Zürcher Zeitung Nr. 43, 27. Januar 1971.
- Mozer A.: Die europäische Landwirtschaft im Jahre 2000. Symposium der europäischen Futtermittel-Industrie. F. Hoffman-La Roche & Co. AG, Basel 1969.
- Schürch A.: Ueber den Wirkungsgrad der Stoff- und Energieumwandlung durch das landwirtschaftliche Nutztier. Schweiz. Landw. Monatshefte 42, 161—181, 1964.
- Schürch A.: Die Zukunft der Tierproduktion. Mitt. für Tierhaltung Heft Nr. 123, 1969.
- Witt M.: Nutzung des Grünlandes Europas zur Sicherung der Ernährung der Weltbevölkerung. Ernährungs-Umschau 15, 227—230, 1968.
- Woodham A. A.: The world protein shortage: Prevention and cure. World Rev. Nutr. and Dietetics 13, 1—42, 1971.
- Zucker H.: Nahrungserzeugung und Nahrungsqualität im Zeitalter der Urbanisierung. Ernährungs-Umschau Heft 12, 398—404, 1967.