

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 67 (1976)

Heft: 1

Rubrik: Compte rendu de la 87ème assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 5 et 6 septembre 1975 à Bulle = Bericht über die 87. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 5. und 6. September 1975 in Bulle

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>

Compte rendu de la 87ème Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

les 5 et 6 septembre 1975 à Bulle

Bericht über die 87. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

am 5. und 6. September 1975 in Bulle

Participants - Teilnehmer

A. Invités et membres d'honneur — Gäste und Ehrenmitglieder

Monsieur le conseiller d'Etat *Denis Clerc*, chef du département de la Santé publique et des affaires sociales, Fribourg

Monsieur et Madame *Robert Menoud*, Préfet de la Gruyère, Bulle

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

Monsieur le Dr *F. Arendt*, Laboratoire de l'Etat, Luxembourg

Monsieur le Prof. *L. Chardonnens*, membre d'honneur, Fribourg

Herr Prof. Dr. *W. Fresenius*, Wiesbaden

Monsieur le Dr *G. Frey*, Société d'assistance technique pour produits Nestlé SA, La Tour-de-Peilz

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

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

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

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

Herr Dr. *H. Lehner*, Präsident der Schweiz. Gesellschaft für Instrumentalanalytik und Mikrochemie, Bern

Herr Dr. *E. Leugger*, Vertreter der Schweiz. Gesellschaft für chemische Industrie, Zürich

Herr Dr. *O. Raunhardt*, Vertreter der Schweiz. Gesellschaft für Lebensmittelwissenschaft und -Technologie, Muttenz

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

Herr Prof. Dr. E. Schumacher, Universität Bern, Bern
Monsieur et Madame R. Souverain, Ministère de l'agriculture, Paris
Herr Prof. B. Susz, Vertreter der Schweiz. naturforschenden Gesellschaft, Cologny

*B. 131 Membres individuels et collectifs - 131 Einzel- und Kollektivmitglieder
61 dames - 61 Damen*

Nous adressons nos vifs remerciements aux maisons suivantes qui ont contribué par leurs dons à la réussite de notre assemblée annuelle:

Banque de l'Etat de Fribourg
Chocolat de Villars SA, Fribourg
Ciba-Geigy SA, Fribourg-Marly
Conserves Estavayer SA, Estavayer-le-Lac
Cooper SA, Villars-sur-Glâne
Cosmital SA, Marly
Crémo SA, Fribourg
Fédération des Syndicats agricoles du canton de Fribourg
Jules Gex, Vins, Bulle
Mifroma SA, Ursy
Morand Frères, Vins, La Tour-de-Trême
Nestlé, canton de Fribourg
Roland SA, Morat
Sibra Management SA, Fribourg
Usiflamme-Interlight SA, Villars-sur-Glâne
Polytype SA, Fribourg

Partie administrative - Geschäftlicher Teil

Ordre du jour 1975 - Traktandenliste 1975

1. Rapport annuel du président
2. Rapport du caissier et des vérificateurs des comptes
3. Cotisation annuelle
4. Rapports des commissions
5. Nomination des vérificateurs des comptes
6. Choix du lieu de la prochaine assemblée annuelle
7. Divers

**Rapport du président - Jahresbericht des Präsidenten
1974—1975**

La 87ème assemblée annuelle est ouverte à 14.00 h par le président, Monsieur Y. Siegwart, dans la salle de l'antique maison des Halles de Bulle.

Il adresse un souhait de bienvenue aux invités et délégués, à nos hôtes venus de l'étranger, aux nombreux membres d'honneur présents et un salut cordial à tous les participants, dont le nombre élevé témoigne de la sympathie de nos membres pour la Gruyère. Il remercie tout particulièrement Monsieur *Ch. Perriard*, chimiste cantonal, organisateur de cette 87ème assemblée annuelle, et ses dévoués collaborateurs.

Le compte rendu de la dernière assemblée annuelle, tenue à Zoug, les 20 et 21 septembre 1974, a été publié dans le fascicule 1/1975 des «Travaux». N'étant l'objet d'aucune observation il est accepté, avec remerciements au secrétaire Monsieur *A. Miserez*, ainsi que l'ordre du jour de l'assemblée 1975 qui figure sur l'invitation.

Mouvement des membres - Mitgliederbewegung

Au cours de l'exercice écoulé le comité a reçu les nouveaux membres individuels et collectifs suivants, auxquels nous adressons une cordiale bienvenue parmi nous:

Herr *Andreas Achermann*, Zürich
Herr *René Beck*, Menzingen
Herr *Dr. Hans Brandenberger*, Zürich
Herr *Werner Ettel*, Oberarth
Herr *Ernst Hänni*, Bern
Herr *Dr. Werner Meier*, Erlenbach
Herr *Gérald Steiger*, Mauss

Boehringer Mannheim GmbH, Zürich
Zingg-Schachtelkäsefabrik AG, Liebfeld

En raison de leurs 35 années de fidélité à notre Société, le comité a le plaisir de proclamer membres libres:

Herr *Dr. Robert Burkard*, Kantonschemiker, Solothurn
Monsieur le *Dr René de Landerset*, ancien chimiste cantonal, Fribourg
Monsieur le *Dr Joseph Venetz*, chimiste cantonal, Sion
Herr *Dr. August Wick*, Gümligen

Nos chaleureuses félicitations à ces membres vétérans.

Nous avons à déplorer le décès de plusieurs membres survenu durant l'année écoulée:

Monsieur le *Dr Melchior Betschart* mourait accidentellement le 15 octobre 1974. Monsieur Betschart, ancien chimiste cantonal à Brunnen, était un fidèle participant à nos assemblées annuelles. En 1970, il avait été nommé membre libre. Deux autres anciens chimistes cantonaux sont décédés en 1975: Monsieur le *Dr Jean Deshusses* de Genève et le *Dr R. Grand* de St-Gall. L'un et l'autre étaient entrés dans notre Société en 1946.

Monsieur *L. Benvegnin* de Lausanne, membre durant 47 années, décédait le 10 avril 1974. Au cours de 1975 nous parvenait la nouvelle de la mort de Monsieur le Dr *Karl Schenk* de Thoune, dont l'entrée dans notre Société remontait à l'année 1908. Nous avons appris récemment la mort, survenue le 27 août 1974, de Monsieur le Dr *Ernst Helberg* de Zurich. Monsieur Helberg était membre depuis 1918. Enfin, tout dernièrement nous avons été informés du décès survenu le 28 février 1971, de Monsieur le Dr *A. Striebel* de Bâle, membre de notre Société depuis 1912. L'assemblée honore la mémoire des défunts par un moment de silence.

Les démissions suivantes ont été adressées au comité qui les a acceptées:

Monsieur *Kurt Egger*, Lausanne-La Sallaz

Herr Dr. *Peter Schenk*, Thayngen

Monsieur le Dr *Daniel Thomas*, Vuadens

Herr Dr. *Ferdinand Zehender*, Dübendorf

Monsieur *Claude Portner*, Santiago/Chili

Herr Dr. *Richard Brown*, Zürich

Carl Kirchner AG, Bern

Usego-Trimerco Holding AG, Egerkingen

Firma Wild Heerbrugg AG, Heerbrugg/SG

E. Baer & Cie., Schweiz. Weichkäsereien, Küßnacht a. R.

Sina AG, Postfach 591, Zürich

Zuckerfabrik + Raffinerie Aarberg, Aarberg

L'état des membres en 1975 s'établit comme suit:

Membres d'honneur	7
Membres individuels	328
Membres collectifs	114
	449

Parmi les membres individuels se trouvent 36 membres libres et 35 membres domiciliés à l'étranger. Par rapport à l'année précédente notre effectif a diminué de 10 membres. On compte 12 démissions, dont 6 membres collectifs, et 7 décès; 9 nouveaux membres, dont 2 collectifs, ont été reçus.

Nécrologie - Nekrologe

Lucien Benvegnin

(1895—1974)

Lucien Benvegnin est né le 23 mai 1895 à Vufflens-la-Ville, sa commune d'origine. Elève du Collège scientifique, puis du gymnase scientifique, il obtient en 1915 le baccalauréat qui lui ouvre les portes de la faculté des sciences de l'Université de Lausanne, où il acquiert une formation de chimiste et dont il sort avec le titre de Chimiste-analyste.

Il est engagé tout de suite au laboratoire cantonal de Lausanne où il put appliquer ses connaissances et son esprit méticuleux et méthodique aux problèmes analytiques et législatifs posés par le Contrôle officiel des denrées alimentaires.

En 1919 il fut appelé à prendre la responsabilité de la Division de chimie et de bactériologie de l'ancienne Station d'essais viticoles et arboricoles de Lausanne. Il ne devait plus quitter cette fonction jusqu'à sa retraite, le 30 juin 1960; il avait alors le titre de chef de la section «Oenologie et service technique». Il assumait, en outre, la responsabilité de Directeur adjoint des Stations fédérales d'essais agricoles de Lausanne. Il devait quitter ce monde le 10 avril 1974.

Son activité fructueuse dans les domaines les plus variés de la recherche fondamentale et appliquée ainsi que dans la vulgarisation s'est traduite par la publication de plus de 60 travaux ayant la plupart pour objet la mise au point de méthodes analytiques ou le perfectionnement des techniques oenologiques. Ses travaux ont grandement contribué à l'amélioration de la vinification dans notre pays; ses ouvrages eurent un grand retentissement aussi à l'étranger. «Les moûts concentrés» de Benvegnin et Capt et le «Traité de vinification» de Benvegnin, Capt et Piguet ont obtenu chacun le prix de l'Office international du vin de Paris en 1933 et 1948. Ce dernier ouvrage a été largement utilisé en Suisse et fort apprécié à l'étranger.

Lucien Benvegnin fut également membre de la Commission vaudoise d'examen des cafetiers, restaurateurs et hôteliers vaudois et de la Commission vaudoise pour la formation professionnelle des marchands de vin. Il présida la Commission fédérale de surexpertise pour la prise en charge des vins indigènes.

Il a laissé le souvenir d'un pédagogue remarquable à tous ceux qui ont suivi son enseignement au Champ de l'Air puis à Montagibert.

Il fut un excellent chimiste-analyste en même temps qu'un chercheur qui sut toujours allier dans ses travaux la rigueur scientifique, sans concession à la facilité, avec un sens très aigu des buts de la recherche appliquée, dont il n'a jamais oublié qu'elle était au service de la communauté toute entière. Les échos de ses travaux au niveau de l'élaboration des vins suisses et les progrès remarquables accomplis dans ce domaine sont les fleurons de sa carrière exemplaire.

Membre de la Société suisse de chimie analytique et appliquée durant 47 années, il avait été nommé membre libre en 1962. En hommage à sa fidélité, nous garderons de lui un souvenir reconnaissant.

J.-F. S.

Dr. Ernst Helberg

(1888—1974)

Ernst Helberg wurde am 13. März 1888 im damaligen Russisch-Polen geboren. Nach mathematischen Studien nahm er an der Universität Zürich das Chemiestudium auf, das er Ende 1913 mit einer Dissertation bei Prof. Werner abschloß. Seine erste Stelle fand er in einem Industrielabor in Basel. Von dort wurde er wenig später als Assistent an das kantonale Laboratorium in Frauenfeld gewählt und Ende 1920 trat er in den Dienst des Laboratoriums der Stadt Zürich. 1937 erwarb er das eidgenössische Diplom als Lebensmittelchemiker. 1918 war er Mitglied der Schweiz. Gesellschaft für angewandte und analytische Chemie geworden, deren Versammlungen er während vielen Jahren regelmäßig besuchte und deren Mitteilungsorgan ihm Gelegenheit zur Veröffentlichung verschiedener Arbeiten bot. Nach seiner Pensionierung im Jahre 1953 stellte er sich bis zu seinem 75. Altersjahr einem pharmazeutischen Betrieb in der Nähe von Zürich als wissenschaftlicher Mitarbeiter und als Berater des Laborpersonals zur Verfügung. Es war dies eine neue Beschäftigung, in die er sich mit Freuden einarbeitete und die seinen wissenschaftlichen Interessen und seiner ausgesprochenen pädagogischen Begabung in gleicher Weise entsprach. Die letzten Lebensjahre verbrachte er, geplagt von körperlichen Beschwerden, geistig jedoch immer beschäftigt, zurückgezogen im Kreise seiner Familie. Er starb am 27. August 1974 nach kurzer Krankheit.

Dr. Ernst Helberg war ein grundständiger und vielseitig begabter Mensch und ein begeisterter Chemiker. Seine Arbeit ist ihm stets wichtiger gewesen als jede äußere Anerkennung.

L. H.

Dr. Melchior Betschart

(1897—1974)

Infolge eines tragischen Verkehrsunfalles verschied am 15. Oktober 1974 alt Kantonschemiker Dr. *Melchior Betschart*. Der Verstorbene kam am 21. März 1897 in Morschach ob Brunnen zur Welt. Nach dem Besuch der Primarschulen und des Gymnasiums wandte er sich dem Chemiestudium zu. Im Jahre 1923 schloß er dieses mit dem Doktorat ab, um anschließend in einer Textilindustrie in Romanshorn tätig zu sein. 1931 zog es ihn in seine engere Heimat nach Brunnen zurück, wo er die Stelle des Assistenten am kantonalen Laboratorium der Urschweiz antrat. 1935 wurde Dr. Betschart zum Kantonschemiker der Urkantone gewählt, welchen Posten er bis zu seiner Pensionierung im Jahre 1965 innehatte. In seiner dreißigjährigen Amtszeit entfaltete Dr. Betschart eine höchst vielseitige und erfolgreiche Tätigkeit auf dem Gebiet der Lebensmitteluntersuchung, der Abwasserkontrolle und der Hygiene im allgemeinen. Zuerst standen ihm dabei nur sehr bescheidene räumliche und personelle Mittel zur Verfügung. Trotzdem gelang es ihm, dank seinem besonderen Sinn für das Wichtigste, mit verhältnismäßig wenigen und zum Teil einfachen Bestimmungen ein großes Gebiet

zu überblicken. Im Jahre 1956 durfte Dr. Betschart ein neues guteingerichtetes Gebäude beziehen. Nun hatte er zur Erfüllung seiner Aufgabe, die inzwischen wesentlich an Bedeutung gewonnen hatte, das notwendige Instrumentarium. Moderne Apparate erlaubten es ihm, genauere Untersuchungen durchzuführen und damit eine wirksamere Ueberwachung zu betreiben.

Ganz große Verdienste erwarb sich Dr. Betschart in der Kontrolle des Wassers. Er begnügte sich dabei nicht, Proben zum Teil auch in abgelegenen und schwer zugänglichen Orten zu erheben und zu untersuchen, sondern ließ die Auftraggeber von seiner reichen Erfahrung profitieren. So wurde er zum Verfasser unzählbarer Berichte und Begutachtungen, ganz abgesehen von den mündlichen Ratschlägen, die er an Ort und Stelle erteilte.

In Anerkennung seiner Fachkenntnisse wurde er verständlicherweise in verschiedene Kommissionen gewählt. Während längerer Zeit präsidierte er die eidgenössische Prüfungskommission der Lebensmittelinspektoren. Auch der paritätischen Degustationskommission der Kantonschemiker und des Spirituosengewerbes stand er über viele Jahre vor. Während des zweiten Weltkrieges wurde er in einem militärischen Untersuchungslaboratorium eingesetzt.

Dr. Betscharts Eintritt in die schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie geht auf das Jahr 1935 zurück. Im Jahre 1970 wurde er an der Generalversammlung in St. Gallen zum Freimitglied ernannt. Die Gesellschaft bedeutete ihm sehr viel und er fühlte sich in dieser richtig zu Hause. Im Jahre 1944 organisierte er in Engelberg und im Jahre 1952 in Brunnen die Jahresversammlung der Gesellschaft. Besonders letztere ist bei verschiedenen der heutigen Mitglieder noch in bester Erinnerung. Dr. Betschart war ein regelmäßiger Besucher der Jahresversammlungen und dies auch noch nach seiner Pensionierung. Bei der Versammlung in Zug im September 1974 war er noch fröhlich und mit heiterem Mut dabei.

Mit Dr. Melchior Betschart hat uns ein langjähriges und treues Mitglied der schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, ein geschätzter Kollege und ein guter Freund verlassen. Y. S.

Dr. Richard Grand

(1908—1975)

Am 9. Februar 1975 starb Dr. *Richard Grand* ganz unerwartet in seinem Heim in St. Gallen.

Der Verstorbene wurde am 23. August 1908 in Ettingen geboren, wo sein Vater — gebürtiger Waadtländer — während kurzer Zeit als Gymnasiallehrer tätig war. Die Familie zog aber bald in die Schweiz zurück, wo Richard Grand seine ersten sieben Jugendjahre in Bern verbrachte, und die Schulzeit dann in Basel erlebte. Nach dem Gymnasialabschluß studierte er Chemie an der Universität Basel, wo er mit der Promotion zum Dr. chem. im Jahre 1936 abgeschlossen hat. Als junger Chemiker nahm er seine Tätigkeit in der Industrie auf und kehrte im Jahre 1940 wieder an die Universität Basel zurück. Hier wirkte er bei

Prof. Reichstein als Assistent. Sein Interesse für rechtswissenschaftliche Probleme bewog ihn dann, sich für zwei Semester an der juristischen Fakultät in Basel einzuschreiben.

Nach einer weiteren kurzen Tätigkeit in der chemischen Industrie trat Dr. Richard Grand im Jahre 1945 am kantonalen Laboratorium in Aarau eine Stelle als Assistent des Kantonschemikers an. Als Leiter der Abteilung für Trinkwasser wandte er sich hier intensiv analytischen, insbesondere lebensmittelanalytischen Problemen zu. Im Jahre 1948 hat er dann das eidgenössische Diplom als Lebensmittelchemiker erworben.

Am 1. Oktober 1948 trat Dr. Richard Grand am kantonalen Laboratorium St. Gallen die Stelle des Adjunkten des Kantonschemikers an. Hier kamen auch seine juristischen Kenntnisse zum Tragen, hat er doch lebensmittelrechtliche Probleme weitgehend selbständig bearbeitet. Neben seinen eigenen praktischen analytischen Arbeiten verstand er es auch, mit didaktischem Geschick sein chemisch-analytisches Können den jungen Lehrlingen zu vermitteln.

Am 1. Januar 1969 hat Dr. Richard Grand die Stelle des Kantonschemikers von St. Gallen angetreten. Dank seiner langjährigen Erfahrung auf dem Gebiete der Lebensmittelkontrolle, verbunden mit einem hohen Maße an Sinn für das Wesentliche, war es ihm ein leichtes, dem kantonalen Laboratorium in vorbildlicher Weise vorzustehen. Im Verband der Kantonschemiker ist er durch seine klaren, oft auch eigenwilligen Ansichten hervorgetreten und hat manche Diskussion durch seine juristisch stichhaltige Argumentation wesentlich beeinflusst. Am 31. August 1973 trat Dr. Richard Grand in den wohlverdienten Ruhestand.

Dr. Richard Grand war seit 1946 Mitglied unserer Gesellschaft. Alle, die ihn als Vorgesetzten, Mitarbeiter oder Kollegen kennenlernen durften, werden diese Persönlichkeit in unauslöschlicher Erinnerung behalten. T. M.

Un article nécrologique sur *Jean Deshusses* a paru dans le fascicule 1/1975 de ces «Travaux» et un autre sur *Karl Schenk* dans le fascicule 3/1975.

Activité scientifique - Wissenschaftliche Tätigkeit

Des journées d'information et d'études («Dreiländertagungen») sur la chromatographie liquide à haute pression ont eu lieu à Innsbruck, les 20—23 mai 1975. Cette manifestation commune était organisée et patronnée par la «Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe analytische Chemie», la «Oesterreichische Gesellschaft für Mikrochemie und analytische Chemie», la «Société suisse de chimie instrumentale et de microchimie» et notre Société.

L'organisation du symposium de cet automne a été confiée à deux membres de notre comité, Messieurs le Prof. *J. Solms* et le Dr *E. Romann*. Les conférences auront pour thème «Mikrobielle Werkstoffe und ihre Umwandlungsprodukte in Lebensmitteln». Les aspects les plus importants de ce vaste sujet y seront exposés

par d'éminents conférenciers de Suisse et de l'étranger. Le président encourage nos membres à y prendre part et termine son rapport en relevant que le soutien et la collaboration amicale de ses collègues du comité lui ont beaucoup facilité la tâche; il les en remercie très sincèrement.

Comité - Vorstand

Le comité a tenu 5 séances depuis la dernière assemblée annuelle. Elles ont été consacrées à la liquidation des affaires courantes, à la préparation du symposium du 3 octobre à Zurich, à l'étude du prix que décernerait notre Société à de jeunes chimistes méritants, à la préparation de notre assemblée annuelle ainsi qu'à nos relations avec la Société suisse d'analyse instrumentale et de microchimie, notamment. En ce qui concerne ces relations nous avons renseigné nos membres juste avant cette assemblée annuelle, les informant de la décision du comité de former un bureau paritaire devant coordonner les activités scientifiques des deux Sociétés et entretenir la coopération mutuelle. Plusieurs membres du comité ont, selon la tradition et dans l'intérêt de notre activité, participé aux assemblées annuelles des Sociétés ayant des buts communs aux nôtres:

- Société suisse d'analyse instrumentale et de microchimie
- Société suisse de science et de technologie alimentaire
- Société suisse de la chimie
- Société suisse de l'industrie chimique

Une délégation a, en outre, pris part au symposium organisé à l'Université de Fribourg, sous l'égide du Comité suisse de la chimie, pour commémorer le centième anniversaire du renommé chimiste Weizmann, ainsi qu'à une réunion pour la coopération dans le domaine de la recherche scientifique et technique.

Nos délégués, Messieurs *Potterat* et *Miserez*, ont pris part à trois séances du Comité suisse de la chimie et le président à deux d'entre elles. Le rapport du président de ce Comité, Monsieur le Prof. Dr *H. Schmid*, est publié dans le présent compte rendu. Notre président, Monsieur *Siegwart*, a été désigné comme délégué et a représenté notre pays à la quatrième séance de «l'Analytical Working Party» tenue à Vienne.

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

Le caissier, M. *Max Salvisberg*, présente les comptes de l'année 1974 dont il a distribué le bilan qui se présente en résumé comme suit:

	Actif Fr.	Passif Fr.
a) Solde chèque postal le 1er janvier 1974	2 349.05	
Cotisations	11 954.80	
Virement carnet d'épargne	3 000.—	
Assemblée annuelle 1973	507.—	
Cotisations diverses		2 105.60
Abonnement aux «Travaux»		7 686.—
Frais divers		6 448.95
	17 810.85	16 240.55
Report chèque postal		1 570.30
	17 810.85	17 810.85
b) Capital au 1er janvier 1974	34 027.60	
Capital au 1er janvier 1975	31 187.75	
Diminution capital 1974	2 839.85	

Le caissier relève en outre ce qui suit:

«Es gab dieses Jahr einige wenige — allerdings renommierte — Firmen, bei denen offenbar die Parole zu rigorosen Einsparungen herausgegeben worden ist, und die aus unserer Gesellschaft austreten wollen. Um dennoch ‚dabei zu sein‘ und die ‚Mitteilungen‘ zu bekommen, haben diese Firmen einen ihrer leitenden Angestellten veranlaßt, als Einzelmitglied einzutreten. Damit sparen diese Firmen fünfzig Franken. Bei allem Respekt vor dieser Prinzipientreue, möchte ich an die Ziele und die für uns alle bedeutungsvolle Tätigkeit unserer Gesellschaft erinnern. Bitte üben Sie an Ihrer Stelle Ihren Einfluß aus, damit uns auch die Kollektivmitglieder erhalten bleiben».

Les réviseurs des comptes Messieurs *Th. Stäheli* et Dr *W. Manz* ont examiné les comptes et les pièces justificatives. Ils proposent de donner décharge au caissier Monsieur *Salvisberg* pour l'exercice 1974, ce qui est fait par acclamation; le président adresse ses remerciements au caissier.

Cotisation annuelle - Jahresbeitrag

Au nom du comité, le caissier propose de laisser les cotisations inchangées, soit:

- Fr. 30.— pour les membres individuels domiciliés en Suisse
- Fr. 35.— pour les membres individuels domiciliés à l'étranger
- Fr. 80.— au minimum pour les membres collectifs.

La proposition est acceptée à l'unanimité.

Rapport des Commissions - Kommissionsberichte

Les rapports des commissions ont été mis à disposition des participants à l'entrée de la salle de réunion, avec le calendrier 1975—1978 des manifestations déjà annoncées. Les rapports sont acceptés par l'assemblée et le président remercie les rapporteurs de leur dévouement. Il s'agit des rapports suivants:

Schweizerisches Komitee für Chemie

Periode 1974/75

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

1. Sitzungen

Das Schweizerische Komitee für Chemie (CSC) hielt in der Berichtsperiode drei Sitzungen ab, und zwar am 22. November 1974, 24. Januar und 20. Juni 1975, alle in Bern. An diesen Sitzungen wurden u. a. folgende Beschlüsse gefaßt:

- 1.1 Dr. W. E. Frei, Universität Zürich, amtet als Mitglied des CSC künftig als Sekretär.
- 1.2 Genehmigung der Rechnung 1974 und des Budgets 1975.
- 1.3 Unter der Leitung von Herrn Dr. J. Druey, Basel, wurde eine *Kommission für Oeffentlichkeitsarbeit* bestellt, die im Rahmen des CSC am 6./7. Februar 1976 in Zürich eine Veranstaltung «Welt ohne Chemie» organisieren wird, die in erster Linie der Imageförderung dienen soll. Dieser großangelegten Aktion sollen kleinere im regionalen Rahmen folgen. Die Kommission hat ihre Tätigkeit voll aufgenommen und in verschiedenen Sitzungen wurde das Programm festgelegt. Es konnten bereits mehrere hochqualifizierte Referenten gewonnen werden.
- 1.4 Im Zusammenhang mit der Reorganisation der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft (SNG), die dieser Organisation eine wesentlich stärkere Stellung verschaffen hat (Bildungspolitik, Wissenschaftspolitik, Verteilung der Bundessubventionen usw.), wurden Sektionen gebildet. Die vom Senat der SNG (Generalversammlung) beschlossene definitive Zusammensetzung der Sektionen sieht vor, daß die *Sektion II Chemie* folgende Organisationen umfaßt:

Fachgesellschaften (Mitgliedgesellschaften)

- Schweizerische Chemische Gesellschaft (SCG)
- alle weiteren Gesellschaften, die dem CSC angeschlossen sind, mit folgenden Ausnahmen:
 - Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie (SGCI)
 - Schweizerische Gesellschaft für Biochemie, die als Fachgesellschaft der Sektion Biologie angeschlossen ist, s. a. u.

Es erscheint dem CSC als äußerst wünschenswert, daß die übrigen Gesellschaften in naher Zukunft der SNG beitreten, ist die Chemie angesichts ihrer großen allgemeinen und wirtschaftlichen Bedeutung deutlich untervertreten.

Landeskomitees

CSC als «National Adhering Organisation» der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

CSC als Nationale Organisation der Federation of European Chemical Societies (FECS)

EPA Schweizerische Vertretung der European Photochemistry Association

CITC Schweizerische Vertretung der Commission Internationale des Tables de Constantes

Wissenschaftliche Kommissionen

Zur Zeit auf dem Gebiet der Chemie keine.

Koordinationssitze Gesellschaften anderer Sektionen

— Schweizerische Gesellschaft für Biochemie aus Sektion Biologie.

Koordinationssitze der Sektion II Chemie in anderen Sektionen

— in Sektion Biologie.

Als Präsident der Sektion II Chemie wurde der derzeitige Präsident des CSC gewählt. Als Vertreter der Sektion II Chemie im Zentralvorstand der SNG konnte Herr Prof. Schindler, Bern, bestellt werden.

- 1.5 Im Zusammenhang mit den organisatorischen Umstellungen im CSC, die durch den erweiterten Aufgabenbereich notwendig wurden, ist eine Neufassung der Statuten in Angriff genommen worden, die voraussichtlich anfangs 1976 den Gesellschaften des CSC zur Ratifizierung vorgelegt werden können.
- 1.6 Das CSC hat die Auswirkungen der «Verordnung über die Begrenzung der Zahl der erwerbstätigen Ausländer» vom 9. Juli 1974 auf die Chemieabteilungen unserer Hochschulen einläßlich besprochen. Es ist von der gemilderten, heute üblichen Handhabung der Bestimmungen befriedigt.
- 1.7 Der Sekretär des CSC wird regelmäßig einen «Tagungskalender» aller ihm gemeldeten Anlässe der mit dem CSC in Verbindung stehenden Organisationen herausgeben (nur Schweiz).
- 1.8 Das CSC unterstützt den von einer Kommission der Schweizerischen Akademie der Medizinischen Wissenschaften aufgestellten Reglementsentwurf über «Nomenklatur in der klinischen Chemie und Hämatologie».

2. Internationale Organisationen

- 2.1 *IUPAC*. Die Verbindung zwischen IUPAC und den dem CSC angeschlossenen Gesellschaften wurde in der üblichen Weise aufrechterhalten. Die Schweiz wird als A-Mitglied statutengemäß an der Ratsversammlung der 28. IUPAC-Konferenz vom 9.—11. September 1975 in Madrid durch eine Sechserdelegation vertreten sein.
- 2.2 *EUCHEM*. Aus Kostengründen wurde auf die Entsendung eines Delegierten an die Tagung 1975 (in Rom) verzichtet. Tagungsort für 1976 ist Zürich.
- 2.3 *FECS*. An der «Working Party on Professional Affairs» vom 17. Januar 1975 in Den Haag und der Generalversammlung der FECS vom 13. Juni 1975 in Paris nahm Herr PD Dr. H. Dutler, Zürich, als Delegierter des CSC teil. Die von der FECS beantragte Nomination von Herrn PD Dr. Dutler als Mitglied des Executive Committee wurde vom CSC bestätigt.

3. Vertretungen des CSC an Anlässen der angeschlossenen Gesellschaften

Frühjahresversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft vom 17./18. April 1975 in Bern: Dr. W. Frei, Sekretär in Vertretung des Präsidenten.

Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie vom 26./27. Juni 1975 in Davos: Prof. Dr. H. Schmid, Präsident.

Fourth International Symposium on Carotinoids vom 25.—29. August 1975 in Bern: Prof. Dr. H. Schmid, Präsident.

4. Patronate

- 4.1 Das CSC hat zusammen mit anderen Trägerschaften das Patronat über ein Symposium zu Ehren Weizmanns, anlässlich dessen 100. Geburtstag an der Universität Fribourg übernommen und war durch seinen Präsidenten, Prof. Dr. H. Schmid, vertreten.
- 4.2 Das CSC übernimmt das Patronat für das «Internationale Symposium über mikrochemische Arbeitsmethoden» vom 22.—27. Mai 1976 in Davos.

Schweizerische Milchkommission

Berichterstatter: Dr. H. Hänni, Liebefeld/Bern

Spezialkommissionen

Die Schweizerische Milchkommission trägt gegenüber der Milchwirtschaft und gegenüber der Öffentlichkeit eine große Verantwortung. Es gilt vorab, die in ihrem Aufgabenbereich stehenden, spezifischen Probleme der schweizerischen und internationalen Milchwirtschaft zu erkennen und zu bearbeiten. Der Vorstand erachtet es als notwendig und richtig, Zielsetzung und Arbeitsgebiete der Spezialkommissionen periodisch neu zu überdenken, zu diskutieren und den neuen Gegebenheiten anzupassen. Die Spezialkommissionen wurden deshalb vom Vor-

stand aufgefordert, Vorschläge über die zukünftige Zielsetzung und über die Arbeitsgebiete zu unterbreiten. Vorstand und Studienkommission diskutierten diese Vorschläge, koordinierten und formulierten die Zielsetzungen, welche schließlich von der Generalversammlung als verbindlich erklärt werden sollen.

Arbeitsgruppen

Neben den bestehenden Arbeitsgruppen «Käse» und «Kontrolle der Milch und Milchprodukte im Detailhandel» wurden im Berichtsjahr vom Vorstand zwei weitere temporäre Arbeitsgruppen eingesetzt: «Klärschlammverwendung zur Futterproduktion für Milchtiere» und «Psychotrophe und hitzestabile Keime in Milch».

Aus der Tätigkeit dieser Arbeitsgruppen ist folgendes zu bemerken:

1. Käse

Die Arbeitsgruppe hat mit der Gesamtrevision des Abschnittes IV «Käse» der Lebensmittelverordnung (LMV) begonnen. Der neue Abschnitt «Käse und Käseprodukte» soll ausschließlich Normen enthalten. In diesem Sinne hat die Arbeitsgruppe vorerst der Aufstellung einer allgemeinen Käsenorm zugestimmt. Speziell erwähnenswert sind die Erarbeitung einer neuen Definition des Begriffes «Käse», einer Klassifikation der Käse nach Konsistenz, Fettgehalt und Reifungseigenschaften sowie die Festlegung der Fabrikationshilfsstoffe und Zusätze. Die Grundlagen der industriellen Normen für Emmentaler- und Greyerzerkäse konnten ebenfalls bereinigt werden.

2. Klärschlammverwendung zur Futterproduktion für Milchtiere

Die Belastung des Klärschlammes mit Salmonellen ist ein sehr ernsthaftes Problem. Es wird vorgeschlagen, regionale Beratungsdienste zu schaffen, um eine verantwortbare, kontrollierte Verwendung der Klärschlämme zu gewährleisten. In der ganzen Schweiz soll der Klärschlamm durch periodische Untersuchungen auf Nährstoffe, Schadstoffe und auf den Hygienisierungseffekt (z. B. Pasteurisation) kontrolliert werden.

3. Psychotrophe und hitzestabile Keime in Milch

Die Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit dem Problem der Zunahme der hitzestabilen und psychotropen Bakterienflora in der eingelieferten Milch. Es ist eine erste Untersuchungsserie vorgesehen, welche zunächst Aufschluß über die bakteriologischen Verhältnisse in der frischen und unter verschiedenen Bedingungen gelagerten Genossenschaftsmilch (Sammelstellenmilch) geben soll. An diesen Untersuchungen werden sich mehrere Laboratorien beteiligen.

Vorzugsmilch

Der im letztjährigen Bericht erwähnte Reglementsentwurf über Vorzugsmilch konnte dem Eidg. Gesundheitsamt als Basis zu einer Verordnung unterbreitet werden.

Butter

Der Entwurf zur Neufassung des Abschnittes «Butter» in der LMV konnte bereinigt und an das Eidg. Gesundheitsamt weitergeleitet werden.

Aufklärungs- und Schulungsmaterial für Milchproduzenten

Ein besonderer Redaktionsausschuß überarbeitete die vergriffene SMK-Schrift Nr. 10 «Empfehlungen für den Bau und die Einrichtung von Milchkammern». Die Schrift wird demnächst abgeliefert werden können.

Jahresversammlung des internationalen Milchwirtschaftsverbandes in New Delhi, Indien

Die 58. Jahresversammlung des IMV fand vom 25.—29. November 1974 in New Delhi statt. Aus rein politischen Gründen wurden zwei IMV-Mitgliedsländer, Israel und Südafrika, vom indischen Nationalkomitee nicht zur Teilnahme an der Jahresversammlung eingeladen. Aus diesem Grunde beschloß das Schweizerische Nationalkomitee, keine offizielle Delegation zur Jahresversammlung zu entsenden.

Nicht zuletzt auch aufgrund dieser eindeutigen Stellungnahme der Schweiz sind von der Generalversammlung zwei wichtige Beschlüsse gefaßt worden:

- a) Sämtliche in den Kommissionen und in der Generalversammlung gefaßten Beschlüsse werden den nicht anwesenden Mitgliedern, Israel, Südafrika und der Schweiz unterbreitet, bevor sie rechtskräftig werden.
- b) Der in den Statuten des IMV bereits verankerte Grundsatz wird so verdeutlicht, daß sämtliche Mitgliedsländer an den Tagungen des IMV teilnehmen können.

Am anschließenden *internationalen Milchwirtschaftskongreß* wurden Beiträge aus den folgenden Arbeitsgebieten behandelt:

- Milcherzeugung, Milchhygiene und Milchqualität
- Technologie und Technik
- Wirtschaftlichkeit und Verwaltungstechnik
- Gesetzgebung, Produkt-Normierung, Klassifikation und Terminologie
- Laboratoriumstechnik und Analysennormen
- Chemie, Physik, Biologie, Ernährung, Ausbildung.

Die diesjährige Generalversammlung der SMK wird am 7. November in St. Gallen stattfinden.

Kommission für Wasch- und Reinigungsmittel

Berichterstatter: Dr. J. Jutz, Präsident, Biel

Im Berichtsjahr 1974/75 hat sich die Frage der Doppelspurigkeit der gesetzlichen Handhabung der Wasch- und Reinigungsmittel geklärt. Nach einer Mitteilung des Eidg. Gesundheitsamtes wird Artikel 478 der Lebensmittelverordnung ersatzlos gestrichen. Möglicherweise werden die Bestimmungen dieses Artikels in

die Verordnung über verbotene giftige Stoffe übernommen. Aufgrund dieser neuen Situation fand zwischen dem Präsidenten der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie und dem Berichterstatter eine Aussprache über die weitere Tätigkeit der Kommission statt, nachdem der Wunsch des Eidg. Gesundheitsamtes, weitere Vorschläge für neue Bestimmungen in der LMV zu erarbeiten, hinfällig wurde. Die Vorarbeiten für das neue analytische Werk «Wasch- und Reinigungsmittel» sind abgeschlossen. Es liegen auch mehrere Entwürfe für einzelne Kapitel vor. Die große Arbeit besteht nun darin, die Sichtung, Koordination, Ueberprüfung und das Redigieren der entsprechenden Entwürfe vorzunehmen. Leider ist es dem Berichterstatter aus verschiedenen Gründen unmöglich, diese Arbeit zu übernehmen. Seine Bemühungen, einen freien Mitarbeiter aus der Branche, über die USS (Union der Seifen- und Waschmittelfabrikanten der Schweiz) zu gewinnen, sind noch nicht definitiv beantwortet.

An Unterlagen wird trotz allem weitergearbeitet. Im vergangenen Jahr hat der Berichterstatter in einer internationalen Kommission an der Ausarbeitung von Wegleitungen für die anwendungstechnische Prüfung von Waschmitteln mitgewirkt. Diese Wegleitungen wurden bereits der ISO vorgelegt und eine Erklärung zur ISO-Norm sollte noch in diesem Jahr stattfinden.

Schweizerische Tabakkommission

Berichterstatter: Dr. E. Romann, Präsident, Zürich

Das Kapitel Tabak und Tabakwaren des Schweizerischen Lebensmittelbuches konnte nun soweit abgeschlossen werden, daß es im nächsten Berichtsjahr der Kommission des Eidg. Gesundheitsamtes vorgelegt werden kann.

Leider ist die Revision der entsprechenden Artikel in der Lebensmittelverordnung immer noch nicht erfolgt, was die Arbeiten der Tabakkommission nach wie vor erschwert.

Im übrigen haben die Mitglieder die Entwicklungen auf dem Sektor neuartiger Tabak- und Raucherprodukte intensiv verfolgt.

Eidgenössische Lebensmittelbuchkommission

Berichterstatter: Dr. E. Matthey, Präsident, Bern

Es ist zuerst über einen Wechsel bei den Kommissionsmitgliedern zu berichten, indem Herr Dr. E. Romann auf Ende 1974 ausgetreten ist. Das Eidgenössische Departement des Innern hat auf Vorschlag des Gesundheitsamtes Herrn Dr. A. Hofstetter, Zürich, zum Nachfolger für die laufende Amtszeit ernannt.

Die Kommission hat in der Berichtsperiode 1974/75 drei Sitzungen abgehalten. Dabei wurden drei Kapitelentwürfe besprochen und grundsätzlich für die Drucklegung freigegeben (Zucker und Zuckerwaren, Backpulver, Dessertzubereitungen).

Der Entwurf «Toxische Metalle» hat verschiedene Kritiken ausgelöst, wie zu erwarten war. Die Besprechung wird voraussichtlich in diesem Herbst fortgeführt. Im weiteren liegt auch der Entwurf «Gelier- und Verdickungsmittel» bereit für die Besprechung und weitere Bearbeitung.

Der Text der Autoren Kaiser und Gottschalk über statistische Tests liegt nun vor. Die Kommission hat beschlossen, ihn in geeigneter Form im Rahmen des LMB zu veröffentlichen.

Betreffend enzymatische Methoden kam die Kommission nach neuerlicher Aussprache zum Schluß, die einzelnen Subkommissionen sollten selbst entsprechende Vorschläge und experimentelle Arbeiten machen, die sich in ihren Arbeitsgebieten aufdrängen.

Die Aufmerksamkeit der Kommission ist auf ein Problem im Zusammenhang mit der ständigen Revision des Lebensmittelbuches gelenkt worden; verschiedene technische und administrative Fragen werden zur Zeit mit der Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale diskutiert.

LMB Zweiter Band, deutsch: Nach Jahresbeginn erschien die 12. Lieferung mit den Kapiteln 16 «Brot, Backwaren und Teig» sowie 37C «Kräuter-, Gewürz- und aromatisierte Salze», womit nun das Kapitel «Gewürze und Kochsalz» vollständig vorliegt. Es sind jetzt 32 von insgesamt 59 Kapiteln veröffentlicht.

LMB Zweiter Band, französisch (MSDA): Letztes Jahr erschien die 2. Lieferung mit den Kapiteln «Aliments diététiques» und «Miel et miel artificiel». Die nächsten druckreifen Kapitel sind «Eau de boisson», «Beurre», «Fromage», «Vin», «Céréales et légumineuses», «Fruits et légumes».

Die französische Ausgabe kommt jetzt erfreulich voran, wenn die etwas unbefriedigende Situation der der Sektion Lebensmittelbuch zur Verfügung stehenden Arbeitskräfte, im Vergleich zu der anspruchsvollen Aufgabe, berücksichtigt wird.

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

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

Das Komitee hielt im Berichtsjahr eine Sitzung ab und erledigte weitere Geschäfte auf schriftlichem Weg. Das Komitee hat durch seinen Präsidenten im gewohnten Rahmen die Verbindung zwischen der IUFoST und den dem Komitee angeschlossenen Gesellschaften durch Uebermittlung der relevanten Zuschriften aufrechterhalten und hat auch an den Neuwahlen des Vorstandes der Union teilgenommen. An der Generalversammlung der IUFoST in Madrid war das Komitee durch seinen Präsidenten als Delegierter vertreten.

Von den behandelten Traktanden der Generalversammlung sollen die folgenden besonders erwähnt werden:

- Aenderung des Reglementes, so daß auch Nationen aufgenommen werden können, die nicht in der Lage sind, regelmäßig Beiträge zu entrichten;

- Tätigkeiten des «Scientific Activities Committee» und des «Committee on Technical Assistance to Developing Countries» unter besonderer Berücksichtigung aktueller Probleme;
- vermehrte Zusammenarbeit mit der «International Union of Nutritional Sciences».

Die nächste Generalversammlung der IUFOST findet 1978 in Kyoto, Japan, statt.

Ferner hat das Komitee eine Aufstellung über «Berufliche Organisationen und Ausbildungsmöglichkeiten im Lebensmittelbereich in der Schweiz» zuhanden seiner Mitglieder und zuhanden der Internationalen Union zusammengestellt.

Während des ganzen Jahres wurde ein Veranstaltungskalender zwischen den Mitgliedern des Komitees ausgetauscht.

Redaktionskommission der «Mitteilungen»

Berichterstatter: Dr. A. Miserez, Präsident, Bern

Die Redaktionskommission der «Mitteilungen» hielt am 30. Juni 1975 ihre 3. Sitzung ab. Mit Befriedigung konnte festgestellt werden, daß sich alle Beteiligten nach Möglichkeit an die festgelegten Fristen halten und die Hefte weiterhin regelmäßig erscheinen. Die Kommission erklärte sich bereit, die Vorarbeiten für die Veröffentlichung eines 2. Generalregisters, das die Jahrgänge ab 1952 der «Mitteilungen» enthalten und 1976 erscheinen soll, an die Hand zu nehmen.

Beim Redaktionssekretariat sind vom 20. September 1974 bis 25. August 1975 33 Arbeiten zur Publikation eingegangen: 19 Originalarbeiten, 7 kurze Mitteilungen und 8 Referate, die anlässlich der 86. Jahresversammlung der Gesellschaft in Zug gehalten wurden. 18 dieser Arbeiten konnten ohne Aenderung, 2 nach Ueberarbeitung publiziert werden. 5 Arbeiten sind im Druck, 2 wurden zur Publikation in Heft 4 angenommen und 5 befinden sich noch zur Ueberprüfung bei der Redaktionskommission. 2 Arbeiten mußten, da sie inhaltlich ungenügend waren, zurückgewiesen werden. Eine letztes Jahr eingegangene Arbeit konnte trotz zweimaliger Ueberarbeitung noch nicht angenommen werden.

Für 3 im Jahre 1973 veröffentlichte Arbeiten wurde die Bewilligung zum Nachdruck in einer anderen Zeitschrift erteilt.

Bei dieser Gelegenheit sei den Mitgliedern der Kommission sowie dem Sekretariat für ihre stete Bereitschaft zur Mitarbeit und die zahlreichen Bemühungen der beste Dank ausgesprochen.

Nomination des vérificateurs des comptes Wahl der Rechnungsrevisoren

Sur proposition du comité, Messieurs *Th. Stäheli* et Dr *W. Manz* sont reconduits dans leur fonction par acclamations.

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

Le comité, d'entente avec Monsieur le Dr *J. Wicki*, chimiste cantonal, propose de tenir nos prochaines assises annuelles dans le canton de Lucerne. L'assemblée accepte cette invitation par applaudissements et le président remercie d'ores et déjà le Dr Wicki de bien vouloir nous recevoir dans son canton.

La parole n'étant pas demandée sous les divers et le comité n'ayant pas d'autres communications à faire, le président peut déclarer close la partie administrative de l'assemblée annuelle 1975. Il invite les hôtes suisses et étrangers, ainsi que les membres d'honneur, à se retrouver dans la petite salle du restaurant des Halles durant l'interruption de la séance qui suit, pour leur adresser officiellement et amicalement les souhaits de bienvenue et les remercier de l'intérêt qu'ils manifestent à notre égard par leur présence.

Partie scientifique — Wissenschaftlicher Teil

La partie scientifique est ouverte par la conférence du Prof. Dr *Schumacher*, de l'université de Berne, sur le sujet «Die Rolle der analytischen Chemie in der Hochschulausbildung». Le tableau, brossé par le Prof. Schumacher, de la place donnée dans nos hautes écoles à la chimie analytique est le reflet de sa propre expérience et celui des propos de ses collègues des autres universités suisses et des écoles polytechniques. Il est l'expression des constatations faites, bon gré mal gré dans notre pays, devant des instruments d'analyse toujours plus sophistiqués mis à disposition des chimistes. Il n'est plus guère possible d'en faire abstraction, serait-ce même au détriment d'une utilisation judicieuse des crédits mis à disposition des chercheurs. Il faut enseigner d'envisager les problèmes globalement, mais avec clairvoyance. Le gaspillage de temps et d'argent céderont alors la place à l'efficacité et l'on engendrera une nouvelle génération de chimistes analystes mieux aptes à maîtriser les problèmes qui leur sont posés. Très applaudi, le Professeur Schumacher répondit, non sans humour, aux questions qui lui furent posées par un auditoire captivé.

La deuxième conférence principale faite en français par Monsieur le Dr *G. Frey*, directeur au laboratoire de contrôle des produits Nestlé à La Tour-de-Peilz, a pour sujet «Quelques applications de techniques analytiques modernes dans l'industrie alimentaire». Le Dr Frey expose avec une rare distinction la voie choisie par l'industrie alimentaire pour répondre à la multitude des problèmes analytiques avec lesquels elle se trouve confrontée. Echelonnés à divers degrés, les problèmes sont traités spécifiquement. Les techniques analytiques modernes sont principalement réservées aux laboratoires centraux (tel celui de La Tour-de-Peilz) dont l'équipement exige de plus grands investissements. Ainsi appliquées, les techniques analytiques modernes profitent à nombre de laboratoires et de fabriques, sans provoquer une prolifération ruinante d'appareils et d'installations. Le Dr Frey conduit son auditoire dans le laboratoire central de

La Tour-de-Peilz, illustrant quelques unes des techniques analytiques les plus modernes qui y sont mises en oeuvre. Cette démonstration d'un emploi judicieux de moyens perfectionnés a obligé l'auditoire à une fructueuse réflexion. Nous réitérons nos chaleureux remerciements aux deux distingués conférenciers.

Les 7 communications brèves présentées ensuite, le vendredi et le samedi matin, portèrent sur des sujets divers; 6 sont publiées ci-après avec les deux conférences principales et la version élargie de l'un des deux posters présentés aux participants.

Partie récréative - Geselliger Teil

En la galante compagnie des dames, de nombreux membres et invités ont visité le vendredi matin la fromagerie modèle d'Epagny-Gruyères. On pouvait y rêver devant les images romantiques de la fabrication du fromage à l'alpage, tout en admirant la technique moderne de fabrication dans toute sa perfection; automatisée à un haut degré, elle porte en elle des conditions d'hygiène exemplaires, qui sont le meilleur garant de produits d'une haute qualité.

Le vendredi soir, après un apéritif idyllique au château de Gruyères, le banquet traditionnel rassembla plus de 200 participants à l'hôtel de Ville de Broc. Les représentants des autorités cantonales et locales nous honorèrent de leur présence. Monsieur le conseiller d'Etat *Denis Clerc*, laissa entrevoir avec humour à notre président un doctorat d'honneur pour son aimable et flatteuse allocution sur le canton de Fribourg et la Gruyère. Monsieur *Emile Matthey*, chef du contrôle des denrées alimentaires au Service fédéral de l'hygiène publique, éleva la partie oratoire jusqu'à la sagesse philosophique. Sachons observer la nature et nous en faire une amie et alliée; gardons-nous de l'illusion de vouloir la soumettre à nos caprices et pensons au mot de Verlaine: «Il est dangereux de réveiller la nature, ce dieu féroce et taciturne».

C'est un peu, si je ne me trompe étant alors absent, l'enseignement que proposa le distingué chef du contrôle des denrées alimentaires aux participants enthousiasmés. Le génie humain nous permet de faire et de réaliser des merveilles dans le domaine analytique, ne lui demandons pas des prodiges comme on l'attend parfois de nous.

Samedi, en fin de matinée, une excursion en téléphérique à Plan-Francey, conduisit les participants sur les flancs du Moléson — «Montagne des plus hautes, des plus belles» — et mit fin à ces deux journées, où travail et délassement alternèrent en parfaite harmonie dans l'amitié des conversations.

Le secrétaire
A. Miserez

E. Schumacher, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern

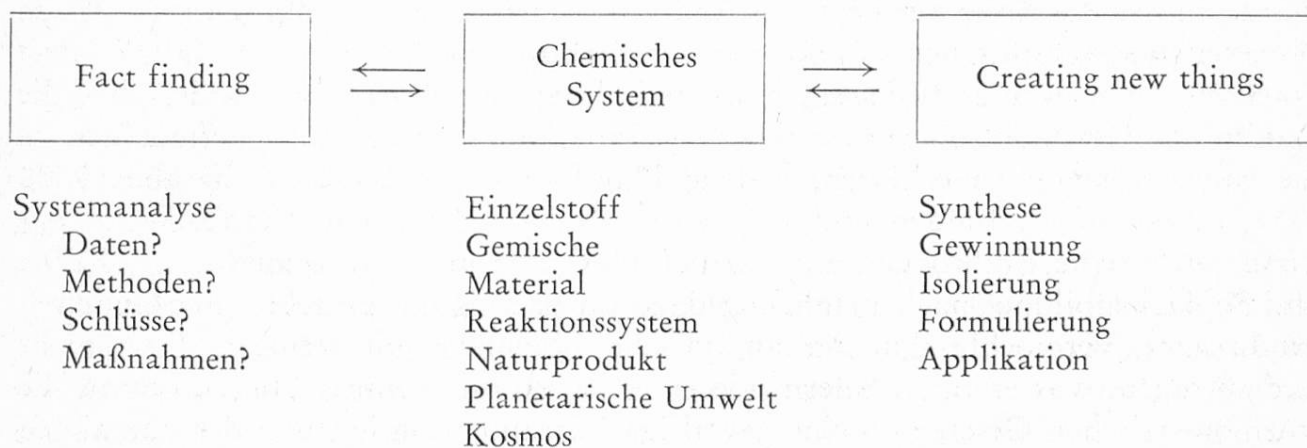
Die Rolle der analytischen Chemie in der Hochschulausbildung

Vom Diener zum Herrn

Keine chemische Disziplin hat sich in den letzten Jahren so oft selbst analysiert (1) wie die analytische Chemie. Diese «déformation professionnelle» wurde nur in einem Fall noch übertroffen: 1968 äußerte *George Hammond* Zweifel darüber, ob die Chemie als eigenständige Wissenschaft überleben könne (2).

In einem Land mit freier Wirtschaft und freiem Wettbewerb ist das Salär eines Mitarbeiters positiv mit seiner Wertschätzung korreliert; es ist Ausdruck des von ihm erbrachten Beitrags an die Produktivität der Institution, der er dient. Ueber lange Jahre wurden die analytischen Chemiker in den USA schlechter bezahlt als die Synthetiker. «Fact finding» wurde offensichtlich als weniger produktiv eingestuft als «creating new things» (Tabelle 1). Das gleiche Schicksal erlebten die physikalischen und z. T. die anorganischen Chemiker. Mitte der sechziger Jahre änderte sich das Bild: Anorganische, analytische und physikalische Chemiker wurden plötzlich wesentlich besser bezahlt als organische Synthetiker. Ein Grund dafür war natürlich, daß man sie nötig hatte für die Entwicklung der ungeheuer anspruchsvollen Raumfahrttechnik (Werkstoffe, Treibstoffe, Elektronik usw.). Seither ist dieser Unterschied stationär geblieben, weil das Raumfahrtprojekt zuerst durch die Umwelt- und dann durch die Energieprogramme ergänzt oder abgelöst worden ist, bei denen sein spezifisches Berufsbild den analytischen Chemiker zu einem unentbehrlichen Mitarbeiter stempelt.

Tabelle 1. Chemische Systeme: Analyse und Synthese (Teilaspekte)



Die Schweiz pflegt mit etwelcher Verspätung die Entwicklungen in den USA gedämpft nachzuvollziehen. Wir stehen mitten im Umweltboom, ergänzt durch die neue Giftverordnung des Bundes, und laborieren an einem Energieprogramm. Beiden Gebieten ist ihre Bedeutung eben durch die bundesrätliche Erhebung zu «nationalen Forschungsprogrammen» (Wasserhaushalt, Energie) (Tabelle 2), attestiert worden mit den vergleichsweise bescheidenen Krediten von 5 bzw. 8 Mio Franken für die nächsten fünf Jahre. Entsprechend ist kaum mit sprunghaften

Tabelle 2. Nationale Forschungsprogramme (1. Serie)

	1975—1979 Kredit: Mio Fr.
Grundlegende Probleme des schweizerischen Wasserhaushaltes	5
Probleme der sozialen Integration in der Schweiz	4
Prophylaxe der Herz- und Kreislauferkrankungen	4
Forschung und Entwicklung im Bereich der Energie	8

Salärverbesserungen der analytischen Chemiker zu rechnen, obwohl kein Zweifel besteht, daß es mit ihrem Ansehen heute wesentlich besser bestellt ist als vor 12 Jahren. Damals durfte ich an Ihrer Jahresversammlung in Romanshorn über die analytische Anwendung des Massenspektrometers berichten (3). Anschließend fand eine rege Diskussion statt, in der meine Prognosen als leicht utopisch betrachtet wurden und die Sorge zum Ausdruck kam, daß ein so teures Instrument zwar nützlich, jedoch außerhalb des Budgets der meisten Laboratorien liege. Die Entwicklung hat meine Prognosen weit übertroffen, und es gibt heute wohl kein Laboratorium, das nicht über mindestens ein Instrument aus der Preisklasse der Massenspektrometer verfügt. Wer immer Ihr Auftraggeber ist, der hat inzwischen offenbar eine Neubewertung der Informationen vollzogen, die Sie produzieren. Er ist bereit, die Mittel zur Verfügung zu stellen, um rascher mehr und bessere Daten zu erhalten.

Wenn wir noch etwas weiter zurückgehen, so erkennen wir die Perspektive klarer, in der die Rolle der heutigen Analytik beurteilt werden muß: In der ersten Blütezeit der analytischen Chemie an der Wende vom 18. zum 19. Jahrhundert brachten einige wenige bedeutende Chemiker eine Revolution zustande, über die man in den Geschichtsbüchern nichts liest: Innerhalb weniger Jahre vermochten sie die ganze Chemie zu erklären, welche Handwerk und Gewerbe in über 5000 Jahren empirisch gefunden und von Vater zu Sohn überliefert hatte. Wenn der Eisengießer seine Erzbrocken anhand der Herkunft und Farbe auswählte, Kohle und Schlackenbildner nach Erfahrung dazu tat und damit ein schlechtes Gußeisen produzierte, vermochte ihm der analytische Chemiker mit wenigen Tests nicht nur zu sagen, was er tat, sondern wie er es besser tun könnte. Hierzu waren die stöchiometrischen Gesetze — eine gewaltige Extrapolationsleistung der damaligen

Präzision analytischen Arbeitens — und einige einfache quantitative Methoden, meist Gravimetrie und Vorläufer der Volumetrie, nötig.

Die chemische Analyse des Vorgangs und deren Interpretation brachte eine ungeahnte Steigerung der Qualität und Reproduzierbarkeit des Eisens, erhöhte die Produktion des einfachen Hochofens und sparte Kohle und Erz. Analytik führte somit vom primitiven und meist geheimgehaltenen «know-how» des empirischen Handwerks allmählich zum «know-why» eines wissenschaftlich erforschten Prozesses, der dadurch kontrollierbar und industriereif wird.

Hundert Jahre später stellten die hervorragenden Erfolge organischer Synthetiker in Hochschule und Industrie, die so offensichtlich zu einer Vielfalt neuer Produkte und zu einem steten Wachstum unserer Industrie führten, die für sie erbrachte analytische Serviceleistung ganz in den Schatten. G. Gottschalk beklagt sich in weinerlichem Ton (4): «Der Analytiker bleibt ein mehr oder minder geschätzter ‚Fachidiot‘ oder als beliebig einsetzbares ‚Ausführungsorgan‘ in einem engen beruflichen Wirkungskreis gefangen . . .»

Die chemische und insbesondere die analytische Ausbildung an den Hochschulen war bis vor kurzem durch diese Kindheitserlebnisse der wissenschaftlichen Chemie geprägt: Man lernte zuerst die qualitative anorganische Analyse. Jede Aufgabe war ein reizvolles kleines Forschungsprojekt, bis fleißige Analytiker so perfekte Analysengänge ausarbeiteten, z. B. die Treadwell-Tabellen, daß daraus ein stupides Herunterkochen wurde. Man mußte die Sache Mitte der fünfziger Jahre aufgeben. Dann folgte die quantitative Analyse, bei der man im wesentlichen die Methoden der Naßanalytik lernte, die auch ein Bunsen schon kannte, vielleicht ergänzt durch die Komplexometrie mit Metallindikatoren. Darauf folgte die synthetische Schulung, die vor allem organisch-chemisch ausgerichtet war und mit einer Einführung in die Pregl'sche Mikroelementaranalyse endete. Schließlich lernte man im physikalisch-chemischen Praktikum erahnen, daß chemische Vorgänge einer exakten Messung zugänglich wären, wenn gute Instrumente zur Verfügung stünden.

Drei Entwicklungskomponenten, die nach dem 2. Weltkrieg immer wesentlicher wurden, änderten den Chemiker-Ausbildungsplan der Hochschulen schließlich grundsätzlich (Tabelle 3):

- Ab 1950 beginnt der dramatische Einbruch effizienter *physikalischer Meßmethoden* in das Gesamtgebiet der Chemie, gekoppelt mit der Entwicklung höchstempfindlicher und leicht bedienbarer Apparaturen, die von Instrumentenfirmen in großer Zahl angeboten werden. Damit wird die ursprünglich den physikalischen Chemikern vorbehaltene Domäne allen Chemikern zugänglich. Physiker und Ingenieure haben den Chemiker aus der Analytik verdrängt: Liebhafsky schreibt 1962: «Like it or not, the chemistry is going out of analytical chemistry» (1).
- Die Entstehung einer *theoretischen Chemie* ist die zweite Komponente: Diese bietet — gestützt auf quantenmechanische Modelle — eine umfassende Theorie des chemischen Geschehens, die gleichermaßen auf die klassischen Teilgebiete anorganische, organische und Biochemie anwendbar ist und deren Grenzen aufhebt.

- Dieser Umstand und wesentliche neue Erkenntnisse waren neben Bedürfnissen einer immer feineren Technologie schließlich der Ausgangspunkt zu einer *Renaissance der anorganischen Chemie*. Sie hatte in der Schweiz zur Folge, daß die bestehenden anorganisch-analytischen Professuren zunehmend «anorganischer und weniger analytisch» besetzt wurden (etwa an der ETHZ: F. P. Treadwell → W. D. Treadwell → G. Schwarzenbach → L. Venanzi). Wegen der offensichtlichen Dominanz der organischen Chemie in unserem Land bestand gegenüber den USA, dem UK, der BRD und skandinavischen Ländern ein großes Nachholbedürfnis, so daß die Anorganiker daneben nur die für sie notwendige Analytik pflegten und die allgemeine Analytik, die obsoleterweise zu ihrem Lehrauftrag gehörte, vernachlässigten.

Tabelle 3. Entwicklungskomponenten der Chemie seit 1945

- | | |
|--|--|
| — <i>Physikalische Meßmethoden</i>
«Like it or not, the chemistry is going out of analytical chemistry»
H. A. Liebhafsky, GE (1962) | |
| — <i>Theoretische Chemie</i>
Periodensystem, MO-Theorien (z. B. π -Elektronensysteme, Ligandenfeld-Theorie, Woodward-Hoffmann-Regeln), Transition-State-Theory
Theorie und Interpretation der spektroskopischen Befunde, neue Meßprinzipien (UV/VIS, IR, RAMAN, NMR, ESR, Mössbauer, RF) | |
| — <i>Renaissance der anorganischen Chemie</i>
Chemie der Uebergangsmetalle
metallorganische Chemie | } Synthese, Charakterisierung, Analyse |

Die anderen Disziplinen, vor allem die organische Chemie, halfen sich in dieser Situation selbst. Sie organisierten eigene Kurse und errichteten zunächst Servicestellen, dann häufig Professuren für spektroskopische Strukturbestimmungsverfahren. Sie wurden in diesem Bestreben mächtig gefördert durch eine einfallsreiche Instrumentenindustrie, deren Innovations- und Wachstumsrate dank neuer Meßprinzipien und der unerhörten Entwicklung der Elektronik aber auch dank neuen Erkenntnissen aus der analytischen und physikalischen Chemie manches Institutsbudget arg strapazierte. Man mußte mitmachen, wollte man nicht endgültig drittklassig werden. Noch vor wenigen Jahren führte ein Institutsdirektor seine Gäste vor allem diesen nützlichen Statussymbolen entlang durch das Haus, während Motive und Ziele seiner Arbeit weniger von Belang waren. Heute soll sich dieser Trend in den medizinischen Fakultäten mächtig fortsetzen.

Die Bedienungsfreundlichkeit der modernen analytischen Geräte erlaubt jedermann, Analytiker zu spielen. Die ursprüngliche Zentralisierung — man kaufte ein NMR- und ein ESR-Spektrometer und stellte zwei Physiker zu deren Bedienung an — wurde mit dem Angebot billiger Geräte der dritten Generation aufgegeben. Schließlich kann auch ein Laborant Knöpfe drehen und jeder Chemiker lernt an der Hochschule oder im Technikum Spektren deuten.

Wenn ich mich nicht täusche, ist jetzt in dieser Hektik eine Besinnungsphase eingetreten. Eine neue, selbstbewußte Generation von Analytikern beginnt eine Lücke zu füllen. Sie sind keinem Teilgebiet der Chemie verpflichtet, können sich aber dank einer übergeordneten Denk- und Arbeitsmethodik in jedem durchsetzen. Sie beherrschen selbstverständlich alle modernen Methoden und kennen die Innereien der «black boxes». Darüber hinaus bieten sie jedoch eine sinnvolle Strategie und Taktik des Einsatzes dieser Geräte und evtl. neu erarbeiteter Methoden zur Lösung eines komplexen Problems an und vermögen diese auch auszuführen. Ihr Prototyp in der Schweiz ist W. Simon.

Es ist offensichtlich, daß im Zuge dieser Entwicklung die chemische Analytik gegenwärtig eine neue Identität zu gewinnen sucht. Richtig verstanden und eingesetzt, vermag sie viel mehr zu bedeuten als die Dienstleistung, die sie zunächst erfüllte. Sie liefert komplexe Information, kann Maßnahmen formulieren und wird dadurch auf technischem Gebiet das wichtigste Führungsmittel eines chemischen Konzerns. In der Obhut der Amtslaboratorien ist sie faktische Voraussetzung für politische Entscheide, deren Tragweite selbst folgende Generationen beeinflußt.

Ich bin der Meinung, daß der heutige Analytiker eine geistige Schulung und Disposition besitzen muß, die ihn als profunden Generalist und Logistiker ausweist, der alle Chancen hat, die Führungsrolle zu übernehmen, die die Chemiker vor knapp 200 Jahren bei der industriellen Revolution spielten. Die heutigen Probleme der Gesellschaft kann nur angehen, wer die relevanten Fakten kennt oder sie zu erhalten weiß und die richtigen Schlüsse daraus zu ziehen vermag. Diese sind weder am Biertisch noch in einem Amt noch durch ein Parteikredo zu finden.

Die Reaktion der Chemieschulen

Ende der sechziger Jahre erreichten einige initiative Chemiker, daß man sich an den schweizerischen Hochschulen auf einen neuen Chemiestudienplan einigte, der mindestens in groben Zügen die eben geschilderte Entwicklung widerspiegelt. Dies war ein tapferer Schritt. Es ist aber schade, daß heute alle Chemiker ungefähr dasselbe lernen, weil es viel Chemie gibt, die keiner lernt! Die folgenden Tabellen zeigen z. B. den heutigen Berner Studienplan:

Im Grundstudium (Tabellen 4, 5) wird mit einer 2semestrigen Vorlesung in allgemeiner Chemie begonnen, welche in alle Zweige der Chemie auf elementarer Stufe einführt und den Anschluß an die Mittelschule sicherstellt. Im dazugehörigen Praktikum werden zunächst einfache Trenn- und Aufarbeitungsoperationen gelernt, welche zum experimentellen Stoffbegriff führen. Stoffe werden dann quantitativ charakterisiert. Hernach folgen die elementaren Reaktionstypen in wässriger Lösung, Säure-Basen-, Komplexbildungs-, Fällungs- und Redoxreaktionen mit pH- und elektrochemischer Potentialmessung. Aus diesen werden die grundlegenden Titrationsverfahren abgeleitet und eingeübt. Schließlich sind die Studenten vorbereitet, qualitative Halbmikroanalysen und einfache Präparate herzustellen. Im Sommersemester werden organisch-chemische Grundlagen auf ähnliche Weise

Tabelle 4. Chemie: Typischer Studienplan. Uebersicht

Grundstudium (1er Cycle)	5 Semester	nach 2. Sem.: 1. Vordiplom nach 5. Sem.: 2. Vordiplom
Diplomstudium (2ème Cycle)	4 Semester	8. Sem.: Diplomarbeit Ende 9. Sem.: Diplom
Doktorarbeit (3ème Cycle)	4— 5 Semester	Doktorpromotion
	13—14 Semester	

praktisch erarbeitet: Nach der Charakterisierung und dem Studium der Reaktionstypen organischer Verbindungen wird synthetisiert. Physik I und II sind den klassischen Teilgebieten gewidmet und die Mathematik bietet neben der früher üblichen Infinitesimalrechnung und Differentialgleichungen eine Einführung in die lineare Algebra und in Wahrscheinlichkeits- und Fehlerrechnung. Im zweiten Semester folgt eine erste Schulung in Analytik, im wesentlichen anhand der Naßanalytik mit vertiefter Behandlung der Ionengleichgewichte. Eine starke Betonung liegt bei der Organisation analytischer Arbeit: Probennahme, Probenvorbereitung, analytische Meßoperationen, Fehlerbestimmung, Auswertung der Ergebnisse. Elektrochemische und optische Methoden werden einbezogen.

Tabelle 5. Chemie-Studienplan

	V*	Ü*	P*
<i>Grundstudium 1. Teil</i>			
<i>1. Semester</i>			
allgemeine Chemie I	4	1	12
Physik I	4	1	
Mathematik I	4	1	
<i>2. Semester</i>			
allgemeine Chemie II	4	1	8
Physik II	4	1	4
Mathematik II	4	1	
analytische Chemie	2		
Unfallverhütung	1		
<i>1. Vordiplom:</i>			
allgemeine Chemie			
Physik			
Mathematik			

* V = Vorlesungen Ü = Uebungsstunden P = Praktikumsstunden

Das Fachstudium beginnt konzentriert und mit gleichem Gewicht der chemischen Disziplinen ab 3. Semester (Tabelle 6). Zwei größere, blockweise geführte Praktika in anorganischer und organischer präparativer Chemie haben zum Ziel, die Synthese, Charakterisierung und Analyse an ausgewählten, chemisch interessanten Stoffen zu lernen. Der Student wird herausgefordert, die Identifizierung des Präparats qualitativ und quantitativ zu erbringen. Er wendet die nun verstandenen Prinzipien der qualitativen Analyse an, um die vorhandenen Elemente zu identifizieren (ohne Treadwell-Tabellen!), mit den gelernten Methoden der quantitativen Analyse die elementare Zusammensetzung zu bestimmen und die behauptete Konstitution zu beweisen. Für jedes Präparat wird ein Analysen- und Charakterisierungsplan entworfen und diskutiert, wobei freilich die Wahl der Methoden noch beschränkt ist. Für die physikalische Charakterisierung werden neben kolligativen Eigenschaften, Infrarot-, UV-VIS und MS als «fingerprint» herangezogen, für die Reinheitsprüfung oft GC. Im anorganischen Praktikum werden zudem Synthesen in Inertatmosphäre (Schlenktechnik und Glovebox), an der Hochvakuumapparatur und in flüssigem Ammoniak oder Distickstofftetroxid als Lösungsmittel ausgeführt. Ferner sind einfache Druck- und Hochtemperaturreaktionsschritte eingebaut. Methodisch lernt der Student in diesem einen Semester weit mehr als zu meiner Zeit bis zum Doktorat.

Nebenbei sei bemerkt, daß die neuen Studienpläne eine viel intensivere Betreuung der Studenten und mehr Einsatz von den Dozenten verlangen. Dozenten werden heute ja öffentlich zensuriert, Studenten sitzen in Beförderungs- und Berufungskommissionen. Damit war die heilsame Entwicklung verbunden, daß Vorlesungen und Praktika wesentlich besser geworden sind!

Im 4. Semester liegt das Hauptgewicht bei der physikalischen Chemie, zu der ein modern konzipiertes Praktikum gehört. Neben thermodynamischen und elektrochemischen Messungen werden reaktionskinetische Experimente (Temperatursprung) ausgeführt und die Grundlagen der Meß- und Regeltechnik anhand von Rechenverstärkern, Operationsverstärkern, einfachen Analog- und Digitalrechnern erarbeitet.

Eine Einführung in Quantenchemie baut auf der Atomphysik des 3. Semesters auf und führt die Studenten bis zur numerischen Beherrschung einfacher MO-Modelle. Sie lernen Gruppentheorie und können damit von größeren Molekeln und Uebergangsmetallkomplexen qualitative Energieniveauschemata sowie Infrarot- und Ramanspektren ableiten. Die Uebungen zur Vorlesung verlangen häufig die Benützung des Computers und z. T. die Erstellung eigener Rechenprogramme.

Die Lösungsschemie und das teilweise im 5. Semester dazu folgende Praktikum vermitteln die Methoden der Bestimmung von Komplexbildungs-, Protolysen- und kombinierten Gleichgewichten inkl. der Datenverarbeitung mit Computermethoden.

Im 5. Semester werden die quantenchemischen Grundlagen zur Erklärung spektroskopischer Methoden nutzbar gemacht und wird in die praktischen Grundlagen der organischen Instrumentalanalyse eingeführt. Im Praktikum lernen die Studenten die Spektrenaufnahme und -interpretation.

Tabelle 6. Chemie-Studienplan

	V	Ü	P
<i>Grundstudium 2. Teil</i>			
<i>3. Semester</i>			
anorganische Chemie I (Hauptgruppen, Qual. Bindungslehre, Strukturlehre)	3	1	8
organische Chemie I (Strukturlehre, Reaktionen)	3	1	8
physikalische Chemie I (Thermodynamik)	2	1	
Physik III (Atomphysik)	3	1	
Kristallographie (Symmetriellehre)	1		
<i>4. Semester</i>			
anorganische Chemie II (Lösungschemie)	3		
organische Chemie II (Reaktionslehre, Bindungsmodelle)	4		
physikalische Chemie II (Quantenchemie)	2	1	16
	2	1	
Mineralogie	1		
<i>5. Semester</i>			
anorganische Chemie III (Koordinationschemie)	3		8
organische Chemie III (org. Instrumentalanalyse)	2	1	8
physikalische Chemie III (Spektroskopie)	2		
	2		
Biochemie	3		
2. Vordiplom: anorganische, organische, physikalische Chemie, Physik III, Kristallographie/Mineralogie, Biochemie			

Tabelle 7 zeigt das Prinzip des Diplomstudiums, das einen breiten Vorlesungskatalog zur freien Wahl offeriert. Tabelle 8 ist eine Zusammenfassung der analytisch orientierten Lehrveranstaltungen im 2. Teil des Grundstudiums und die Tabelle 9 orientiert über die in Bern gelehrtten modernen analytischen Methoden. Diese Lehrveranstaltungen werden jeweils von denjenigen Dozenten gehalten, die selbst intensiv mit den Methoden arbeiten. Die nicht aufgeführte ESR-Spektroskopie lernen die Studenten im vorgerückten Physikpraktikum kennen, das im 6. Semester speziell für Chemiker eingerichtet worden ist.

Auf meine Anfrage hin sind mir von sämtlichen Hochschulen und Technika mit Chemieabteilung die jeweiligen Curricula in analytischer Chemie, z. T. mit ausführlichen Kommentaren zugegangen. Was ich Ihnen von Bern gezeigt habe, wird in vergleichbarer Form, oft mit Akzentverschiebungen an allen Schulen geboten, so daß es sich erübrigt, die einzelnen Studienpläne aufzuführen. Offenbar besteht überall das Ziel, Chemiker breit auszubilden und sie im Grundsätzlichen zu schulen, damit sie ganz offen sind, die beliebig differenzierten Berufswege zu beschreiten, die ihnen heute und in Zukunft offen sind. Hingegen möchte

Tabelle 7. Chemie-Studienplan

Diplomstudium:	Beginn der Spezialisierung 6., 7. Semester			
	Wahl			
	anorganische Chemie	organische Chemie	physikalische Chemie	Biochemie
Prinzip:	obligatorische Veranstaltungen für alle Disziplinen: Kernfächer obligatorische Veranstaltungen in jeder Disziplin wählbare Veranstaltungen aus der Gesamtchemie wählbare Veranstaltungen an der phil. nat. Fakultät obligatorische Veranstaltungen aus nicht chemischen Fächern Vorgerückten-Praktikum in der gewählten Disziplin: Ca. 24 h			
Diplomarbeit:	in der gewählten Disziplin 8. Semester + Ferien = 6 Monate			
Vorbereitung Diplom:	Abschluß und Redaktion der Diplomarbeit, spez. Vorlesungen. 9. Sem.			
Diplom:	schriftlich im chemischen Hauptfach, mündlich in zwei der drei weiteren chemischen Disziplinen			

Tabelle 8. Chemie-Studienplan: analytische Veranstaltungen

	V	P
Grundstudium 2. Teil		
Quantenchemie II: Spektroskopie Elektronenspektren, IR, RAMAN, ESR, NMR, PES, MS, RF, RD	2	nicht fixiert
Elektrochemie: elektroanalytische Methoden	2	2
Lösungschemie: Protolyse-, Komplexbildungs-, Fällungs-, Redoxreaktionen	3	6
Organische Instrumentalanalyse: spektroskopische Strukturermitt- lung IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS und Spektreninterpretation	2	4
Computerprogrammierung (Basic, Fortran) und numerische Methoden I	1	

ich auf bemerkenswerte Unterschiede und besondere Lehrangebote an zwei Hochschulen hinweisen:

ETHZ: Im 5. Semester lesen *Magyar* und *Simon* über die Grundlagen der empirischen Spektroskopie organischer und anorganischer Verbindungen (IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS, UV/VIS, AA, RF). Im 6. und 7. Semester folgt dann eine Vorlesung, je dreistündig, über analytische Chemie (*Ibl, Magyar, Simon*),

Tabelle 9. Chemie-Studienplan: analytische Veranstaltungen

Diplomstudium: Vorlesungen mit praktischer Ausbildung

Trennmethoden anorganischer und organischer Stoffe: Flüssig-flüssig Chromatographie, Gegenstrom, Gleichstrom, Verteilungsverfahren: DC, GC, Gelpermeation, Elektrophorese, Ionenaustausch, Thermodiffusion

Massenspektroskopie:

organische Anwendungen inkl. Hochauflösung, DADI und GC-MS-Kopplung
anorganische Anwendungen inkl. Isotopenhäufigkeiten, Thermionenquellen, Isotopenverdünnungsanalyse

NMR: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P

Atomabsorptions- und Emissionsspektroskopie

Kryospektroskopie an Festkörpern

Fluoreszenzspektroskopie

Mössbauer-Spektroskopie

Röntgenfluoreszenz, Röntgenbeugung (Pulver und Einkristall), Röntgenstrukturbestimmung

Elektronenbeugung, Elektronenmikrosonde (mit EM kombiniert), EM Präparationsmethoden, Interpretation

Thermoanalytische Methoden: Thermogravimetrie, Differentialthermoanalyse, Sorptionsanalysen

Laser-Streuung für Teilchengrößenanalyse

Chiroptische Methoden: Circular dichrograph, optische Rotationsdispersion

Elektroanalytische Verfahren:

alle modernen, inkl. rotierende Scheiben/Ring-Polarographie

Polymeranalytik:

Ultrazentrifuge, Diffusion, Lichtstreuung, Viskosität, Verteilung, Elektrophorese

Radioanalytik:

Radioaktivitätsmessungen, Neutronenaktivierung, γ -Spektroskopie, allg. Tracermethoden inkl. Tritium, Radiokohlenstoff

Computerprogrammierung II:

Datenverarbeitung, Datenanalyse, Analog- und Digitalrechner in der on-line Datenerfassung, Streuung und Interpretation (Simulation)

der ein einsemestriges Praktikum mit 20 Wochenstunden zugeordnet ist. Das Ziel dieser enorm erfolgreichen Veranstaltungen ist

- Einführung in Methoden, Arbeitsweise und Problematik der analytisch-chemischen Praxis,
- Strategie zur optimalen Lösung vorgegebener Probleme,
- Vermittlung des Rüstzeuges zur Entwicklung von neuen Analysenverfahren.

Diese Integration der gesamten, z. T. verstreut aufgenommenen analytischen Schulung unter dem übergeordneten Gesichtspunkt der Vermittlung analytischer Arbeits-«Philosophie» ist ein außerordentlich wichtiger und entscheidender Ausbildungsschritt. Er fehlt vorläufig größtenteils an den anderen Hochschulen, vielleicht deshalb, weil sonst nirgends so konsequent wie an der ETH (und Uni Basel) eine analytische Serviceabteilung aufs beste ausgestattet worden ist. In dieser können die engeren Mitarbeiter von Herrn *Simon* wirkliche analytische Praxis erlernen und in Wechselwirkung mit ihren Kunden analytische Denkmethodik, also systemanalytisches Denken, zum Einsatz bringen. Daraus entstehen dann die neuen jungen Analytiker, die sich bereits an vielen Posten in der Praxis höchste Anerkennung geholt haben, u. a. weil sie auch die Kosten-Zeitminimalisierung beherrschen.

Uni Genf: Die Genfer Schule um *Paul Wenger*, *D. Monnier* und *W. Haerdi* hat eine langjährige Tradition, eigentliche Analytiker auszubilden. Der Unterschied zur ETHZ besteht darin, daß diese Analytiker in allen quantitativen und qualitativen Bestimmungsmethoden geschult werden, die Strukturanalyse jedoch wie an den meisten Universitäten den jeweiligen Spezialisten überlassen. Es ist auch in Genf ein wichtiges Anliegen, analytische Denk- und Arbeitsmethodik zu vermitteln und Genfer Analytiker sind deshalb gesuchte Mitarbeiter in vielen Branchen. Es liegt eine ausgezeichnete Dokumentation über das Genfer Konzept vor, die Ihnen Professor *Haerdi* sicher gerne zukommen läßt.

Höhere Technische Lehranstalten: Mein Exposé wäre ganz unvollständig, wenn ich die außergewöhnlichen Anstrengungen der Technika, in der Analytik Schritt zu halten, überginge. Die Leitungen dieser Schulen haben erkannt, daß der HTL-Chemiker gerade im analytischen Dienst eine besonders auf seine Ausbildung zugeschnittene Tätigkeit erfüllen kann. Die Curricula von Burgdorf, Fribourg, Muttens und Winterthur weisen eine analytische Ausbildungsbreite auf, die sich methodisch kaum von derjenigen der Hochschulen unterscheidet und in bezug auf praktische Uebungen, vor allem im quantitativen Bestimmen sogar übertreffen. In Burgdorf wird besonders ausgeprägt versucht, den Geist analytischer Denkweise zu vermitteln und überall besteht eine enge Koordination der analytischen und physikalischen Chemie: Die Analytik ist oft praktische Demonstration physikalisch-chemischer Prinzipien. In Winterthur ist ähnlich wie an vielen Universitäten der Professor für analytische Chemie verschwunden.

Analytische *Forschungsarbeiten* werden mehr im Zentrum oder mehr am Rand an allen Hochschulen ausgeführt. Oft sind sie nicht Selbstzweck und müssen daher unter der Motivation des Hauptziels diskutiert werden, was hier weniger interessiert. Sie sind notwendigerweise methodischer Art. Besonders spannende oder ambitionierte Projekte sind nach willkürlicher Auswahl die folgenden (Ich bitte alle Kollegen um Entschuldigung, deren Projekte ich nicht nenne. Es ist damit keine Wertung verbunden):

- Uni Basel: Photoelektronen-Photoionenkoinzidenz-Spektroskopie;
- Uni Bern: Photonenimpulsspektroskopie; DADI; Fluoreszenzlebensdauer im Nanosekundenbereich (Physik);

Uni Fribourg:	Aufbau einer direkten Bestimmungsmethode der absoluten Konfiguration durch Messung der Polarisierung von Ramanlinien;
Uni Genf:	Pattern recognition in der MS; Ultraspurenanalytik für Umweltforschung.
EPFL:	Transientenspektroskopie (Schockwellen, ICR);
Uni Zürich/ EAWAG:	Kapillarkolonnen in der GC;
Uni Zürich:	Plasmaanalytik, Radikalanalytik durch CIDNP;
ETHZ:	Ionenselektive Elektroden für Alkali- und Erdalkalimetallionen Enantiomeren-selektive Elektroden Pattern recognition in der Spektralkombination HPLC Fourier- und Hadamard- Spektroskopie, Zeugmatographie Analyse von Uebergangszuständen durch Röntgenstrukturbestimmung.

Die vielen außerordentlich wertvollen methodischen Forschungsarbeiten, die in Industrie- und Amtslaboratorien ablaufen, sind mir natürlich weniger bekannt.

Ausblick

Um der Gefahr zu entgehen, ein schlechter Prophet zu sein, stelle ich eine Reihe von Postulaten auf, von denen ich hoffe, daß sie regen Widerspruch, mindestens aber eine aktive Diskussion auslösen:

- Ein Curriculum des Analytikers mit Spezialisierung im Nachdiplomstudium ist heute dringend erforderlich. Dazu braucht es Professoren für analytische Chemie, die von einer breiten Basis in allen Teilen der Chemie und in der Meßtechnik herkommen und diese Kenntnisse für die Lösung *totaler Probleme* einsetzen können.
- Analytische Chemie beinhaltet die Totalität der Methoden des «fact finding», der Verarbeitung und Interpretation der Daten. Die Identifikation des Analytikers erfolgt weniger durch die Methoden, in denen er selbst gerade spezialisiert ist, sondern durch die übergeordnete systemanalytische Denkweise, über die er sich ausweist.
- Analytische Chemie sollte in «System-Chemie» (systems chemistry [2]) umgetauft werden. Sie hat als Basis informationstheoretische (pattern recognition), kybernetische, d. h. allgemein systemtheoretische Konzepte.
- Der «System-Chemiker» wird nicht nur die Arbeit des Synthetikers kontrollieren und leiten, sondern ihm auch die erstrebten Stoffeigenschaften als Zielvektoren samt sinnvollen Modellverbindungen zum Start vorgeben können. Später wird er die synthetische Arbeit voll programmieren und die Annäherung an den Zielvektor — heute empirische Variation der Substituenten —

durch gesteuerte Iteration auf dem Substituentenfeld in Syntheseautomaten bewerkstelligen (Vorläufer: Merrifield Peptid Synthesenautomaten).

- Der «System-Chemiker» wird einige Grundtypen von Analysenautomaten entwickeln, welche Proben nehmen, Meßsonden, Computer und Steuerorgane enthalten und auf die ungefähr fünf analytischen Grundsituationen passen, die 95% aller Fälle betreffen. In dieser Richtung sind die Autoanalyser (Technion), der digital programmierte und gesteuerte Gaschromatograph (Hewlett Packard) und das in einem Würfel von 20 cm Kantenlänge eingebaute totale analytische Laboratorium der Viking Marssonden schon auf dem Weg.
- Karrieren eines «System-Chemikers» könnten sehr wohl in den nächsten Jahren und Jahrzehnten zu den spannendsten in der Chemie gehören. Sie werden sich wahrscheinlich zu einem erheblichen Teil außerhalb der chemischen Großindustrie realisieren, deren Pionier- und Innovationsgeist weltweit auf Sparflamme steht (6).

Dank

Es ist mir ein Anliegen, den folgenden Kollegen für wertvolle schriftliche und z. T. mündliche Informationen sowie Anregungen bestens zu danken:

S. Fallab, Basel; *H. Gamsjäger*, Bern; *F. P. Emmenegger*, Fribourg; *W. Haerdi*, Genf; *G. Brunisholz*, U. Lausanne; *T. Gäumann*, EPFL; *K. Bernauer*, Neuenburg; *H. R. Oswald*, U. Zürich; *W. Simon*, ETHZ; *Dr. D. Jahn*, Technikum beider Basel, Muttensz, *Dr. B. Stauffer*, Technikum Burgdorf; *Dr. J. Portmann*, Technikum Fribourg; *Dr. F. Hügli*, Technikum Winterthur.

Zusammenfassung

Traditionsgemäß gehörte die analytische Chemie zum Lehrauftrag der Professoren für anorganische Chemie. Diese Zuordnung ist völlig überholt, einerseits weil sich die Professoren für anorganische Chemie entschlossen haben, diese Wissenschaft wirklich zu pflegen, andererseits weil sich jedermann in die Lage versetzt fühlt, Analytiker zu spielen, indem er die Knöpfe einer teuren «black box» dreht und dabei ein mit Zahlen, Kurven oder auch nur Brumm beschriebenes Papier erhält. Die Fakultäten korrigierten die Lehraufträge nicht; ein Zeugnis der sozialen Stabilität unserer ehrwürdigsten Institution. Als Folge davon ist der Professor für analytische Chemie allmählich ausgestorben: Bei jeder Nachfolge eines Professors für anorganische *und* analytische Chemie wurde das zweite Adjektiv gestrichen. Die Natur rächte sich, indem sie aus der Asche an jeder Universität neue Mutanten erzeugte, die neue Adjektive erhielten: Professoren für NMR-Spektroskopie, für Massenspektroskopie, -IR-Spektroskopie, -ESR-Spektroskopie, für kolligative Eigenschaften, radioaktive, elektrochemische, Röntgenbeugungs-, Röntgenfluoreszenz-, Fluoreszenz-, thermochemische-, photochemische-, Photoelektronen-Analysen und natürlich für Gaschromatographie, flüssig-flüssig Chromatographie und einige weitere. Jeder dieser Professoren sagte den Studenten, daß seine Methode wichtiger sei als diejenige seines Kollegen. Wenn sie dann als junge Doktoren in die Industrie gingen, mußte die Firma die ganze Kollektion an Apparaten anschaffen, damit die teuren Mitarbeiter nicht völlig frustriert wurden. Die Konkurrenz mußte nachziehen, teils aus dem glei-

chen Grund, teils wegen der Konkurrenz. Bald fand der medizinische Stab dieser Firmen, daß teure Instrumente Status verleihen und füllte die Laboratorien ebenfalls damit an. Dies veranlaßte die medizinischen Fakultäten und die Spitäler, dasselbe zu tun. Als alle Forschungs- und Fürsorgekredite in die Tasche der Instrumentenfirmer gewandert waren und nichts mehr übrig blieb, um zu forschen und Kranke zu heilen, rebellierte die Natur wieder. Sie produzierte eine neue Gattung «analytischer Chemiker», der wohl ausgebildet ist in formaler Logik, Logistik, Informatik und Systemanalyse. Er sagte: Stopp den Unsinn, definiere Dein Problem, Dein *ganzes Problem*, dann kann ich Dir sagen, welche Methoden die beste Antwort für den geringsten Aufwand an Geld und Zeit geben. Dieser eine, wirkliche Professor für analytische Chemie ist W. Simon, ETHZ. Natürlich lautet sein Lehrauftrag nicht «analytische Chemie», sondern «Chemie», und auch diese Zusammenfassung ist nicht wahr, weil die Geschichte erst zu zwei Dritteln abgelaufen ist. Noch gibt es etwas Forschungsgeld für neue Instrumente und gelegentlich verlassen Patienten Spitäler ohne bleibenden Schaden.

Résumé

La tradition voulait que, dans les hautes écoles, les professeurs de chimie inorganique soient aussi chargés de l'enseignement de la chimie analytique. De nos jours, cette conception n'est plus admise, d'une part, parce que les professeurs de chimie inorganique estiment réellement devoir cultiver cette discipline et la valoriser, d'autre part, parce que chacun se croit capable de jouer les analystes, en manipulant les boutons d'une coûteuse «black box» qui lui livre un papier imprimé de chiffres, de courbes ou simplement d'un bruit de fond. Gage de la stabilité sociale de nos plus nobles institutions, les facultés n'ont pas modifié les charges des enseignants. Ainsi, le professeur de chimie analytique a lentement disparu: lors de chaque succession d'un professeur de chimie inorganique *et* analytique, le second adjectif s'est vu éliminé. Par vengeance, la nature engendrait dans chaque université de nouvelles espèces dotées de nouveaux adjectifs: Professeur de spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (NMR), de spectrométrie de masse (MS), de spectrométrie infra-rouge (IRS), de spectrométrie de résonance de spin d'électrons (ESR), des propriétés colligatives, d'analyse radioactive, électrochimique, d'analyse par diffraction et par fluorescence de rayons X, d'analyse fluorimétrique, thermochimique, photochimique, d'analyse par photoélectrons et, naturellement, professeur de chromatographie gaz-liquide, de chromatographie liquide-liquide et quelques autres. Chacun de ces professeurs enseignait aux étudiants que sa discipline avait plus d'importance que celle de ses collègues. Quand ils entraient comme jeunes docteurs dans l'industrie, l'entreprise devait acquérir toute la collection des appareils, pour que ces coûteux collaborateurs ne se sentent pas entièrement frustrés. Les entreprises concurrentes devaient suivre pour la même raison et par esprit de compétition. Bientôt, l'état-major médical des entreprises remplit aussi les laboratoires d'instruments, ce qui obligea les facultés de médecine et les hôpitaux à faire de même. Lorsque tous les crédits destinés à la recherche et aux soins eurent passé dans la poche des vendeurs d'instruments et qu'il ne resta plus d'argent pour faire de la recherche et guérir les malades, la nature se rebella à nouveau. Elle créa une nouvelle espèce de «chimiste analyste», bien instruit en logique formelle, en logistique, en science de l'information et en analyse des systèmes. Il s'exprima ainsi: Halte au non-sens; expose ton problème, *tout ton problème*, ensuite je pourrai te dire quelles sont les méthodes qui t'apporteront la meilleure solution tout en utilisant le moins de temps et d'argent. Celui-ci, un vrai professeur de

chimie analytique, on le reconnaît en W. Simon de l'EPFZ. Bien sûr, son enseignement ne s'appelle pas «chimie analytique», mais «chimie», et ce résumé n'est pas exact, car l'histoire ne s'est déroulée qu'au deux tiers. Il reste encore quelque argent pour l'achat d'instruments nouveaux et, de temps à autre, des patients peuvent quitter l'hôpital sans avoir subi de dommages durables.

Summary

By tradition analytical chemistry was represented by the professor(s) of inorganic chemistry. Meanwhile this identification has become totally obsolete, partly because professors of inorganic chemistry started to do what their adjective implied, partly because everybody felt fit as an analytical chemist by turning knobs of expensive black boxes, which produced paper either with numbers or traces or just noise on it. No formal remedy has been taken by the academic peers, which documents the wonderful social stability of Switzerland. As a result the professor of analytical chemistry became gradually an extinct species, since with each replacement of a retiring inorganic *and* analytical chemist the second adjective was chopped off. The WWF was deaf to the cries. However, the wisdom of nature produced new mutants from the ashes which sprung up in great number at every university, and obtained new adjectives: professor for NMR-spectroscopy, for IR-spectroscopy, for mass-spectroscopy, for ESR-spectroscopy, for colligative properties, for radioactive, electrochemical, x-ray diffraction, x-ray fluorescence, thermochemical, photochemical, PES analyses, and of course gas chromatography, liquid-liquid chromatography and a few more. Every one of these told the students that his method is more powerful than his neighbour's. When these students entered industry as professionals, the company was forced to buy the whole lot of instruments in order to prevent complete frustration of expensive collaborators. And the competition had to do the same, for the same reason and for competition's sake. Then the medical staff of the company found out that black boxes create status and had to fill their labs with them, which prompted the medical faculties and hospitals to do similarly. When all research and public health funds had vanished in the pockets of the instrument makers and none was left for doing research or cure patients, nature rebelled again. It produced a new kind of analytical chemist, trained in formal logic, logistics, information sciences and systems-analysis. He said: Stop the nonsense; define your problem, your *total* problem, then I shall tell you what methods will be needed in order to give you the best answers with the least expenses in time and money. This man, the only real professor of analytical chemistry we have at present is Professor Willi Simon of ETH, Zürich. Of course his adjective is *not* «analytical chemistry» but «chemistry», nor is the story above true, since it has only evolved to two thirds of the climax. There is still a little research money to spend on instruments and some patients have left hospitals unharmed.

Literatur

1. z. B. Liebhaufsky, H.: Modern analytical chemistry, a subjective view. Anal. Chem. **34** (7), 23A—33A (1962).
Hallett, L. T.: Report for analytical chemists. Anal. Chem. **39** (7), 27A—32A (1967).
Laitinen, H. A.: Defining our role, Anal. Chem. **44**, 1929 (1972).

- Laitinen, H. A.*: Some five year trends. *Anal. Chem.* **47**, 369 (1975).
Sherren, A. T.: Report of the analytical chemistry subcommittee of the curriculum (American Chemical Society). *J. Chem. Educ.* **49**, 188—189 (1972).
Gottschalk, G.: Zukunftsaspekte der Analytik. *Z. anal. Chem.* **258**, 1—12 (1972).
Gottschalk, G. et al.: Systemtheorie der Analytik I. *Z. anal. Chem.* **256**, 257—270 (1971).
Gottschalk, G. et al.: Systemtheorie der Analytik II. *Z. anal. Chem.* **261**, 1—10 (1972).
2. *Hammond, G.*: Chemical science: the uncertain future. *Chem. Eng. News*, Oct. 21, 19—20 (1968) and July 7, 28 (1975): «I really think the field does have a tremendous future. It's not burned out.»
 3. *Schumacher, E.*: Einsatz der Massenspektrometrie in der chemischen Analytik. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **54**, 456—471 (1972).
 4. siehe Anm. 1, *Z. anal. Chem.* **258**, 1—12 (1972).
 5. siehe Anm. 1, *J. Chem. Educ.* **49**, 188—189 (1972).
 6. vgl. Generalversammlung der Ciba-Geigy AG 1975: Referat von Dr. H. J. Heller. Geschäftsbericht Ciba-Geigy 1974.

Prof. Dr. E. Schumacher
Institut für Anorganische Chemie
Freiestraße 3
CH-3012 Bern

G. Frey, P. Anker et J. C. de Man, Société d'assistance technique pour produits Nestlé S. A., La Tour-de-Peilz

Quelques applications de techniques analytiques modernes dans l'industrie alimentaire

Dans son exposé, M. le Professeur Schumacher s'est attaché à décrire l'état actuel du programme de formation des chimistes analystes dans le cadre des universités et des écoles techniques supérieures de notre pays.

Rôle et formation du chimiste analyste

Il est peut-être utile de décrire ici brièvement le rôle et les tâches du chimiste analyste dans une industrie alimentaire telle que la nôtre.

Considérons tout d'abord les différents niveaux fonctionnels où s'effectuent les travaux nécessaires à assurer la qualité.

Au niveau de la fabrique: chaque centre de production possède un laboratoire qui exécute les examens et analyses nécessaires au contrôle de la qualité des matières premières, des produits en cours de fabrication, ainsi que des produits prêts à la vente. Ces laboratoires emploient des méthodes qui leur sont fournies par des laboratoires régionaux. Ceux-ci, à leur tour, les reçoivent en général du laboratoire central de contrôle qui se trouve à Entre-deux-Villes à la Tour-de-Peilz.

Au niveau du laboratoire de fabrique, une formation universitaire de son chef n'est en général pas requise. Font exception cependant, les chefs de laboratoire de grands centres de production. Il existe aussi le cas où la législation locale exige que le chef de laboratoire ait une formation universitaire. Notons en passant que les différences entre la valeur des diplômes dans différents pays peuvent être assez grandes.

Le chef de laboratoire de fabrique est co-responsable avec le chef de production de l'assurance de la qualité des produits. Il collabore étroitement avec lui dans l'établissement et l'application de systèmes permettant de s'assurer que les produits sont fabriqués dans les conditions les meilleures. Il veille, de son côté, à l'application des méthodes qui lui sont fournies et l'exécution correcte des examens et analyses qui lui sont demandés. Il s'occupe aussi de l'hygiène dans la fabrique.

Les qualités requises pour un chef de laboratoire de fabrique sont avant tout des connaissances pratiques, aussi bien en chimie analytique qu'en microbiologie. Son travail avec la production exige de lui un bon esprit de collaboration tout en gardant son indépendance. Il doit posséder en plus de nombreuses autres qua-

lités telles que: esprit d'organisation, exactitude, célérité, aptitude à diriger un groupe de collaborateurs et à les former.

Au cours de sa formation dans l'entreprise, le chef de laboratoire doit se familiariser avec toutes les techniques analytiques utilisées dans le domaine des produits fabriqués. Il doit aussi acquérir de bonnes connaissances de la technologie alimentaire.

Au niveau d'un laboratoire régional, le chef responsable est, si possible, un universitaire. Sa formation de base sera la chimie et/ou la bactériologie. Dans tous les cas, il doit posséder de bonnes connaissances pratiques et théoriques. Sa formation sera complétée au cours de stages prolongés dans des centres de production et au laboratoire central.

Les tâches du chef d'un laboratoire régional sont multiples. Il doit avant tout assurer la qualité en fournissant aux fabriques l'assistance nécessaire dans l'établissement des systèmes de contrôle adéquats, en vérifiant si les techniques d'examen et d'analyse sont exécutées correctement, en procurant aux centres de production une assistance en cas de difficultés dans la production. Il exerce également une surveillance en examinant périodiquement les produits fabriqués.

Le chef d'un laboratoire régional est souvent appelé à s'occuper de problèmes de législation, il est en contact avec les autorités et participe parfois aux travaux de comités locaux dans le domaine des denrées alimentaires.

Au niveau du laboratoire central, le chimiste analyste est de formation universitaire ou d'une école technique supérieure. Il s'occupe avant tout de travaux d'analyse et de développement de méthodes analytiques dans le domaine des denrées alimentaires. Vu la grande diversité des produits et des problèmes, le chimiste est appelé à se spécialiser dans un domaine ayant trait soit à un groupe de produits (laitiers, culinaires, chocolats, cafés, etc.), soit dans un domaine traitant d'analyses spéciales (pesticides, graisses, vitamines, etc.).

Il est nécessaire que le chimiste analyste possède, outre une bonne formation de base, des connaissances en technologie alimentaire. Actuellement celles-ci sont acquises en général lors de stages dans des centres de production de l'entreprise. Ce collaborateur doit connaître les langues et on attend de lui qu'il soit capable de rédiger de la correspondance, des rapports scientifiques, ainsi que des méthodes analytiques. Il doit aussi être à même de diriger un petit groupe de collaborateurs et de faire profiter les autres de ses connaissances en formant soit des apprentis, soit des stagiaires, ou en présentant des exposés dans des cours de formation organisés au sein de l'entreprise.

Avec l'application de techniques analytiques modernes, il est indispensable que le chimiste ait les connaissances nécessaires à la compréhension et l'emploi de systèmes mécaniques et électroniques utilisés dans l'instrumentation moderne.

Le chimiste de laboratoire central, tout comme son collègue des laboratoires régionaux, est appelé parfois à faire partie de commissions d'experts ou à participer à des travaux de groupes spécialisés au sein d'organisations nationales ou internationales (MSDA, Codex, ISO, AIIBP, OICC, etc.).

Les exigences de la *recherche fondamentale* dans l'industrie alimentaire, nécessitent l'identification précise de certains groupes de constituants des aliments.

La chimie analytique qualitative repose essentiellement sur des bases de chimie biologique descriptive. En effet, l'identification de substances essentielles à la nutrition humaine est primordiale pour établir la contribution de l'aliment à la ration journalière. Un autre domaine est l'influence de l'environnement sur la composition qualitative des aliments.

La formation du chimiste de recherche exige donc des connaissances de base en chimie bioorganique et en chimie biologique. Une formation en chimie physique instrumentale est indispensable, car les méthodes modernes de microchimie analytique qualitative font appel à des techniques délicates de séparation (chromatographie en phase gazeuse, électrophorèse, chromatographie liquide), d'identification (spectrographie de masse, spectrographie infra-rouge, et résonance magnétique nucléaire).

Avant de passer à la présentation de quelques applications pratiques de méthodes analytiques modernes, il est nécessaire de faire une brève incursion dans la méthodologie de l'analyse des denrées alimentaires.

Il faut préciser que nombre de dosages, d'examen ou d'analyses sont faits à la fabrique pour vérifier si les conditions fixées pour la fabrication d'un produit ont été remplies. Il s'agit dans beaucoup de cas de contrôles préventifs (qualité des matières premières, contrôles sur la ligne de fabrication) à l'encontre des contrôles répressifs exécutés par le chimiste officiel.

D'autre part l'industrie alimentaire est appelée de plus en plus à fournir des précisions et des informations sur la composition des produits, leur valeur nutritive et diététique, ce qui nécessite d'étendre largement la gamme des méthodes analytiques utilisées couramment.

Choix et application des méthodes

En général le choix des méthodes est très grand et varié, cependant nous devons tenir compte d'un certain nombre de facteurs qui peuvent être parfois très limitatifs, p. ex.:

- le niveau de formation du personnel et l'instrumentation d'un laboratoire de fabrique
- l'uniformisation (dans la mesure du possible) de l'instrumentation
- les possibilités locales d'approvisionnement en matériel et produits chimiques, la qualité du service après-vente, etc.
- les législations locales
- l'état physique des produits à analyser (p. ex. limitation dans l'emploi de méthodes micro pour des produits difficiles à homogénéiser), et enfin
- le coût.

En ce qui concerne les laboratoires régionaux et central, ainsi que ceux du département de recherche, les possibilités et les nécessités pour l'instrumentation sont différentes de celles des fabriques et adaptées aux tâches particulières de ces laboratoires.

Dans l'ensemble, les méthodes d'analyse que nous utilisons dans nos laboratoires peuvent être classées dans 3 catégories:

- les méthodes de référence qui incluent bon nombre de méthodes officielles (p. ex. MSDA, FIL, ISO, AOAC, Codex, etc.). Elles sont dans la plupart des cas, utilisées à des fins de vérification des méthodes internes ou encore, dans d'autres cas, utilisées couramment parce que prescrites par une législation locale. Pour certaines d'entre elles, nous participons à leur développement au sein d'organismes tels que AOAC, Codex, ISO etc.
- les méthodes courantes de laboratoire souvent dérivées des méthodes de référence et adaptées à nos besoins. Ce sont avant tout ces méthodes-là qui font l'objet de travaux de développement dans les laboratoires du centre. Il faut aussi citer l'emploi de méthodes provenant d'autres domaines de la chimie analytique et qui doivent être elles aussi transformées et adaptées.
- les méthodes rapides, servant principalement à donner des informations, immédiates si possible, et utilisables pour la conduite des opérations de production. Ces méthodes ne doivent pas être nécessairement très précises et leur justesse peut faire l'objet d'une calibration p. ex. à l'aide d'une méthode de référence.

Les quelques exemples cités ci-après servent à illustrer l'application de méthodes modernes employées dans l'analyse des denrées alimentaires.

Le dosage de la matière grasse dans le lait frais et la mesure de la densité

Ces 2 paramètres font, entre autres, partie des éléments servant de base au paiement du lait aux fournisseurs. Lorsque le nombre journalier d'échantillons est de 2000, comme c'est le cas p. ex. dans un centre de production récemment mis en activité, les méthodes classiques telles que la méthode acido-butyrométrique de Gerber et la mesure de la densité à l'aide d'aréomètres sont avantageusement remplacées par des méthodes automatisées, plus rapides et mettant en oeuvre de faibles quantités de lait pour essai.

Le laboratoire de ce nouveau centre de production a été équipé d'un appareil automatique pour le dosage de la matière grasse. La méthode repose sur une mesure turbidimétrique du lait après solubilisation des protéines et homogénéisation des globules gras. La fidélité de cette méthode est aussi bonne que celle de la méthode de Gerber. L'avantage de l'emploi de cet appareil réside avant tout dans le fait qu'il analyse automatiquement les échantillons de lait frais à la cadence de 180 à l'heure et sur des prises d'essai de 1,6 ml (1, 2, 3, 4).

En ce qui concerne la détermination de la densité du lait, la fabrique en question a été équipée d'un microdensimètre (5, 6, 7).

Le principe de cet appareil est la mesure de l'écart de fréquence d'oscillation d'une horloge de quartz et d'un corps creux dont l'oscillation est ralentie par l'échantillon qu'il renferme. L'opération se fait en quelques secondes sur un volume de lait de 0,6 ml. Cette mesure peut être automatisée et se fait en cadence avec celles de l'appareil pour le dosage de la matière grasse. La justesse de la

mesure est de $\pm 2,5 \cdot 10^{-4}$ g/ml. Les résultats obtenus sont identiques à ceux obtenus avec un pycnomètre ou un aréomètre.

L'emploi de ces 2 appareils permet une réelle économie de main d'oeuvre et de lait pour l'analyse.

Le dosage des protéines dans le lait frais

Dans certains pays, particulièrement là où l'industrie fromagère est importante, la teneur en protéines du lait frais peut être utilisée comme base pour le paiement. Elle sert aussi de critère d'évaluation dans les études génétiques dans l'élevage du bétail.

Le dosage des protéines sur de grandes séries d'échantillons selon la méthode classique de Kjeldahl nécessite des installations fort encombrantes et un personnel nombreux. Cette méthode reste cependant la méthode de référence servant à étalonner les méthodes rapides.

Il existe aujourd'hui plusieurs méthodes permettant une automatisation et un dosage très rapide des protéines du lait. Nous citerons ici celle au noir-amido qui n'est certes pas récente mais connaît, depuis quelques années, un regain d'intérêt dans le domaine laitier (8, 9, 10). Le principe de cette méthode est basé sur la précipitation des protéines par le noir-amido à un pH de 2,35. Le complexe formé est filtré. L'excès de colorant est déterminé en mesurant la densité optique du filtrat. Il existe un appareil pour le dosage manuel qui permet d'exécuter entre 30 et 60 dosages/h. Un appareil automatique existe également qui travaille à une cadence de 180 dosages/h ce qui permet de le faire fonctionner en ligne avec l'appareil de dosage de la matière grasse cité plus haut.

Le dosage de la créatinine dans les extraits de viande et dans les potages

Dans l'industrie des potages, la raréfaction de l'extrait de viande et son coût élevé ont nécessité un contrôle strict de la qualité des arrivages de cette matière première, ainsi que de la standardisation des adjonctions dans les produits.

La méthode classique de dosage de la créatinine se basant sur la réaction de Jaffé est assez longue, elle ne se laisse pas automatiser et elle présente, dans certains cas, le désavantage de ne pas être suffisamment spécifique.

Nous avons adopté la méthode Carisano (11, 12) pour le dosage automatisé. Le principe de la méthode est une séparation par chromatographie sur une colonne échangeuse d'ions, sous une légère pression, associée à une mesure spectrophotométrique à 240 nm en flux continu. La cytosine est employée comme standard interne.

Grâce à la possibilité d'automatisation de la méthode Carisano, un laboratoire de fabrique peut faire, en moyenne, 30 dosages par jour (25 échantillons + 5 standards) avec une personne. Avec la méthode classique selon Hadorn, cette personne ne peut faire que 4—6 échantillons/jour.

Il faut aussi citer ici les autres possibilités d'automatisation de méthodes classiques, rendue possible grâce à l'instrumentation disponible actuellement sur

le marché. Nous utilisons, au laboratoire central, p. ex. pour des titrages acide/base, la cériométrie, l'argentométrie, un poste de titrage composé d'éléments du commerce. Une telle instrumentation peut aussi avoir sa place dans un laboratoire d'une fabrique ayant à exécuter des dosages d'acides, de sel en grandes séries.

Notre industrie a besoin, tout particulièrement dans le domaine des produits diététiques, de techniques d'investigation permettant d'identifier des substances essentielles à la nutrition humaine et de les doser. Dans bien des cas, un dosage global des lipides, des glucides ou des protides n'est plus suffisant, il s'agit d'identifier et de quantifier les éléments constitutants de ces composants.

Les techniques analytiques utilisées pour ces travaux le sont avant tout dans les laboratoires de recherche, au laboratoire central et dans quelques laboratoires régionaux.

La chromatographie des acides aminés

Cette méthode se base sur une hydrolyse acide préalable de la protéine sous azote libérant les acides aminés. Le tryptophane est détruit par ce traitement et doit être dosé séparément après hydrolyse alcaline ou enzymatique.

Les acides aminés sont séparés sur colonne par élution à l'aide de tampons de pH croissant. La résine utilisée est un styrène copolymérisé avec environ 8% de divinylbenzène (13, 14).

Après réaction de l'éluat avec la ninhydrine, la coloration violette des différents acides aminés est mesurée de façon continue à 570 nm. Les 2 iminoacides, la proline et l'oxyproline qui se colorent en jaune, sont mesurés à 440 nm. La quantité de chaque acide aminé est calculée par la surface de son pic, en se référant à une quantité connue d'un standard.

Il existe depuis plusieurs années des appareils complètement automatisés permettant l'analyse des acides aminés. L'établissement d'aminogrammes pour évaluer la valeur nutritive des protéines joue un rôle très important dans les recherches nutritionnelles effectuées dans les laboratoires du département de recherche.

Le dosage enzymatique des sucres

Le dosage enzymatique des sucres est basé sur l'oxydation du glucose ou du galactose, p. ex. à l'aide de la forme oxydée du nicotineamide adénine dinucléotide phosphate (NADP^+) ou du nicotineamide adénine dinucléotide (NAD^+), en présence d'adénosine triphosphate (ATP) et de hexokinase (HK) ou de galactose déshydrogénase. Les quantités de NADP ou de NAD sous forme réduite sont mesurées par absorption à 340 nm (15, 16).

Grâce aux perfectionnements de la technique du pipettage (micropipettes) et à la mise à disposition sur le marché d'enzymes ayant une activité répétable garantie, le dosage enzymatique est entré dans le domaine des méthodes pratiques de laboratoire.

Si la méthode enzymatique nous donne une information quantitative sur les sucres d'un produit, nous avons besoin néanmoins de recourir à la chromatographie sur couche mince pour identifier au préalable les sucres présents. Cette méthode peut également servir de méthode quantitative mais elle est moins fidèle que la méthode enzymatique.

Ces identifications et dosages ont une grande importance dans le domaine des produits diététiques.

La chromatographie en phase gazeuse

Les applications de cette technique analytique sont variées et nombreuses. Les domaines dans lesquels elle est employée dans nos laboratoires sont avant tout l'analyse des matières grasses (acides gras et stérols), des antioxydants, ainsi que des analyses de traces.

La technique et l'instrumentation ont été perfectionnées et simplifiées par les divers constructeurs d'appareils, de sorte que la chromatographie en phase gazeuse est utilisée aujourd'hui dans certains laboratoires de fabriques, plus particulièrement pour le contrôle de la qualité des matières grasses.

Le laboratoire central, doté de plusieurs appareils, travaille avec un système à ordinateur ainsi qu'avec un appareil à injection automatique. Cette instrumentation est très utile pour l'exécution de grandes séries d'analyses en travaillant, si nécessaire, 24 h sur 24.

La spectrophotométrie d'absorption atomique

Cette technique, vieille d'à peine 20 ans, nous rend de grands services pour les dosages des éléments minéraux et des oligo-éléments dans les produits diététiques.

Les perfectionnements apportés à l'instrumentation ces dernières années permettent d'atteindre des seuils de perception, et des sensibilités dans les dosages, de l'ordre du nanogramme, voir du picogramme. Il faut citer parmi ces perfectionnement, la technique du four en graphite et l'emploi de lampes à décharge sans électrodes (17, 18, 19, 20).

Mis à part quelques grands laboratoires de fabriques, cette technique n'est utilisée que dans les laboratoires régionaux et central de l'entreprise.

Le fait que l'on travaille dans le domaine des traces pour certains éléments, pose des problèmes de contaminations exogènes dans les laboratoires qui ne sont pas équipés d'une façon adéquate.

Le dosage des vitamines

Le dosage d'un certain nombre de vitamines hydrosolubles (B₂, B₆, B₁₂, PP, pantothénate de Ca, acide folique) s'effectue par voie microbiologique. Après une

hydrolyse acide ou enzymatique du produit, on prépare des séries de tubes contenant des concentrations croissantes en vitamine en parallèle avec une série de standards. Après adjonction d'un milieu de culture adéquat, les tubes sont stérilisés.

Le microorganisme spécifique du test (*Lactobacillus casei*, *Streptococcus faecalis*, etc.) est ajouté et le tout incubé. La suspension des microorganismes qui se sont développés est mesurée par lecture turbidimétrique.

Cette technique microbiologique nécessite de nombreux pipetages et la préparation de séries de plusieurs tubes par analyse, sans compter les séries standards.

Dans ce domaine également, la technique de l'automatisation vient au secours du chimiste analyste. En effet les prises d'échantillons, les dilutions, les adjonctions du milieu de culture sont effectuées à l'aide d'appareils automatiques ainsi que la lecture des tubes après incubation (21). Les résultats imprimés ou mis sur bande perforée sont alors traités par un mini-ordinateur selon un programme établi.

L'avantage d'une automatisation partielle de cette méthode est un gain de temps et par là une augmentation du nombre d'échantillons pouvant être traités par une seule personne. A titre de comparaison on a, pour la méthode manuelle pour 1 personne et dans le même temps, la possibilité de traiter 1 série de standards et 6 échantillons tandis qu'avec la méthode automatique le nombre d'échantillons peut être triplé.

Le mini-ordinateur mentionné ci-dessus rend également de grands services dans l'exploitation statistique des données analytiques récoltées dans le laboratoire. Il est particulièrement utile lors de comparaisons de méthodes, intra- et inter-laboratoires, au cours de tests collectifs.

Conclusions

Cet exposé a permis de donner un bref aperçu des tâches du chimiste analyste dans un laboratoire de l'industrie alimentaire.

Le domaine de la méthodologie a été évoqué montrant qu'il existe certaines limites dans le choix des méthodes analytiques. Finalement quelques exemples ont servi à illustrer l'application de techniques modernes d'analyse dans notre industrie.

L'emploi de méthodes modernes pose à certains niveaux un problème de recrutement de personnel qualifié.

Dans un article intitulé «One hundred years of development in analytical chemistry», *H. M. N. H. Irving* (22) dit que le chimiste analyste de 1874 n'était en fait pas trop mal équipé pour répondre à la question: qui a-t-il dans ce produit et combien? A cette époque les problèmes analytiques étaient relativement bien définis et assez simples.

Durant le siècle écoulé, on peut affirmer que les problèmes sont devenus de plus en plus complexes. Le chimiste analyste d'aujourd'hui doit faire face à des demandes toujours croissantes de composants de plus en plus nombreux et dont

les quantités à doser sont de plus en plus petites. On cherche aussi à analyser à présent de plus en plus rapidement. Parallèlement la main-d'oeuvre qualifiée devient de plus en plus chère et difficile à trouver.

De son côté, W. Baltes (22) relève dans son article «Anwendung moderner Verfahren in der lebensmittelchemischen Analyse» la nécessité d'avoir à disposition des méthodes analytiques plus élaborées qu'autrefois.

Dans le passé, il s'agissait de doser ou de détecter des quantités de l'ordre du pour cent ou du pour mille. Aujourd'hui on a affaire à des ppm voire des ppb. D'autres part, on a assisté, au cours des deux dernières décennies, à une transformation des techniques analytiques dans lesquelles l'emploi de méthodes purement chimiques a fait place à des méthodes physiques.

Il est important pour l'industrie d'accorder une attention toute particulière à la formation du personnel et de posséder un encadrement ayant des connaissances analytiques approfondies et répondant aux exigences des techniques modernes. Une bonne formation en chimie physique instrumentale est indispensable. La formation continue et le recyclage sont des éléments essentiels dans ce domaine. Chaque chimiste doit se tenir au courant des évolutions des techniques et de l'instrumentation analytique.

Le chimiste analyste ne doit cependant pas oublier et négliger les méthodes classiques, qui aujourd'hui encore, pour la plupart, sont à la base de méthodes de référence et font également appel à toutes ses connaissances fondamentales et à son savoir faire.

Résumé

Les qualifications requises et les tâches du chimiste analyste dans une industrie alimentaire sont différentes, selon que l'on considère sa position dans un petit ou un grand centre de production, dans un des laboratoires régionaux ou encore dans les laboratoires du centre. Il est important pour le chimiste analyste d'avoir aussi de bonnes connaissances en technologie alimentaire. Les nouvelles techniques analytiques font de plus en plus appel à des connaissances en chimie physique instrumentale.

Le choix des méthodes analytiques est lié parfois à des facteurs limitatifs tels que: législation, possibilités locales en personnel et en matériel, coût, etc. On peut classer les méthodes utilisées dans 3 catégories: les méthodes de référence, les méthodes courantes de laboratoire et les méthodes rapides. Des exemples de techniques analytiques modernes sont donnés: le dosage de la matière grasse et des protéines du lait frais, mesure de sa densité, le dosage de la créatinine, l'analyse des acides aminés, le dosage enzymatique des sucres, la chromatographie en phase gazeuse des graisses, le dosage des éléments-trace et l'automatisation dans le domaine du dosage des vitamines.

Zusammenfassung

Die Qualifizierung und die Aufgaben eines Analytikers in der Lebensmittelindustrie hängen davon ab, ob er in einem großen oder in einem kleinen Produktionsbetrieb, in einem Regional- oder im Zentrallaboratorium tätig ist. Es ist wichtig für ihn, gute

Kenntnisse auf dem Gebiet der Lebensmitteltechnologie zu besitzen. Die neuen analytischen Verfahren erfordern immer mehr Kenntnisse der instrumentalen physikalischen Chemie.

Die Wahl der analytischen Methoden ist manchmal begrenzt durch Faktoren wie z. B.: die Gesetzgebung, die lokalen Personal- und Materialmöglichkeiten, die Kosten, usw. Man kann die angewandten Methoden in 3 Kategorien einteilen: Referenzmethoden, geläufige Labormethoden und Schnellmethoden. Beispiele für moderne analytische Verfahren werden angeführt: Bestimmung von Fettgehalt, Proteingehalt und Dichte der Milch, Bestimmung von Kreatinin, Analyse von Aminosäuren, enzymatische Bestimmung von Zuckern, gaschromatographische Untersuchung der Fette, Bestimmung von Spurenelementen und die Automatisierung auf dem Gebiet der Bestimmung von Vitaminen.

Summary

The qualifications and the tasks of an analytical chemist in food industry are different depending on whether he works at a large or at a small production center, at a regional or at the central laboratory. It is important for him to have also a sound knowledge of food technology. The newer analytical techniques call more and more for knowledge of instrumental physical chemistry.

The choice of analytical methods may be restricted by factors, such as legislation, availability of staff and equipment, cost, etc. The methods used may be divided into 3 categories: reference methods, current laboratory methods and rapid methods. Some example of modern analytical techniques are given: determination of fat, density and protein content of fresh milk, determination of creatinine, analysis of amino-acids, enzymatic determination of sugars, gas chromatography of fats, determination of trace elements and the automation in the field of vitamin determination.

Bibliographie

1. Grappin, R. et Jeunet, R.: Essais de l'appareil «Milko-Tester automatique» destiné au dosage en série de la matière grasse du lait. Lait **50**, 233—256 (1970).
2. Thomasow, J. und Mrowetz, G.: Untersuchungen zur Fettbestimmung der Milch mit dem Milko-Tester Automatic und Milko-Tester III. Milchwissenschaft **25**, 265—274 (1970).
3. Shipe, W. F.: Collaborative study of the Babcock, Mojonner, and Foss Milko-Tester methods for measuring fat in milk. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists **55**, 485—487 (1972).
4. Ginn, R. E.: The Milko-Tester and problems related to its use. J. Milk Food Technol. **37**, 218—221 (1974).
5. Kratky, O., Leopold, H. und Stabinger, H.: Dichtemessung an Flüssigkeiten und Gasen auf 10^{-6} g/cm³ bei 0,6 cm³ Präparatvolumen. Z. angew. Phys. **4**, 273—277 (1969).
6. Leopold, H.: Die digitale Messung der Dichte von Flüssigkeiten. Elektronik. **19**, 297—302 (1970).
7. Kratky, O., Leopold, H. and Stabinger, H.: The determination of the partial specific volume of proteins by the mechanical oscillator technique. Methods of enzymology,

- Vol. XXVII, Enzyme structure, part D, pp 98—110. C. H. W. Hirs and S. N. Timasheff. Academic Press, New York, London 1973.
8. Grappin, R. et Jeunet, R.: Essais de l'appareil «Pro-Milk automatic» destiné au dosage en série de la matière azotée du lait. *Lait* **51**, 35—49 (1971).
 9. Thomasof, J., Mrowetz, G. und Delfs, E.-M.: Bestimmung des Eiweißgehaltes der Milch nach der Amidoschwarzmethode mit dem Gerät «Pro-Milk Automatic». *Milchwissenschaft* **26**, 474—481 (1971).
 10. Sherbon, J. W.: Pro-Milk method for the determination of protein in milk by dye binding. *J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists* **58**, 770—772 (1975).
 11. Carisano, A., Bonecchi, A. and Riva, M.: Determination of creatinine in soups and soup preparations by ion-exchange chromatography. *J. Chromatog.* **45**, 264—268 (1969).
 12. Carisano, A., Riva, M. and Bonecchi, A.: Determination of creatinine in soups and soup preparations by ion-exchange chromatography, II Automatic apparatus. *J. Chromatog.* **53**, 517—523 (1970).
 13. Schram, E., Dustin, J. P., Moore, S. et Bigwood, E. J.: Application de la chromatographie sur échangeur d'ions à l'étude de la composition des aliments en acides aminés. *Anal. Chim. Acta* **9**, 149—162 (1953).
 14. More, S. and Stein, W. H.: Chromatography of amino acids on sulfurated polystyrene resins. *J. Biol. Chem.* **192**, 663—681 (1951).
 15. Bergmeyer, H. U.: Methoden der enzymatischen Analyse. 2. Aufl. Bd. I und II. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970.
 16. Böhringer, Mannheim: Methoden der enzymatischen Lebensmittelanalytik 75/76.
 17. Slavin, W.: Atomic absorption spectrometry. Interscience John Wiley, New York 1968.
 18. Pinta, M.: Spectrométrie d'absorption atomique, Tomes I et II. Masson & Cie, Paris 1971.
 19. Murphy, G. K. and Rhea, U. S.: Cd, Cu, Fe, Pb, Mn and Zn in evaporated milks, infant products and human milk. *J. Dairy Sci.* **54**, 1001—1005 (1971).
 20. Kirkpatrick, D. C. and Coffin, D. E.: Trace metal content of representative canadian diets in 1970 and 1971. *Can. Inst. Food. Sci. Technol. J.* **7**, 56—58 (1974).
 21. Kuzel, N. R. and Kavanagh, F. W.: Automated system for analytical microbiology. *J. Pharm. Sci.* **60**, 764—773 (1971).
 22. Irving, H. M. N. H.: One hundred years of development in analytical chemistry. *Analyst* **99**, 787—801 (1974).
 23. Baltes, W.: Anwendung moderner Verfahren in der lebensmittelchemischen Analyse. *Deut. Lebensm. Rundschau* **67**, 396—404 (1971).

Dr G. Frey
Dr P. Anker
Dr J. C. de Man
Laboratoire de contrôle
Société d'assistance technique
pour produits Nestlé S. A.
CH-1814 La Tour-de-Peilz

R. Ch. Daniel, Station fédérale de recherches en chimie agricole et sur l'hygiène de l'environnement, Liebefeld-Berne

Contribution à la rationalisation du travail de laboratoire

Gain de temps réalisé par l'utilisation d'une balance électronique et le traitement automatique des données

Introduction

De nos jours, tout laboratoire de contrôle de qualité est confronté d'une part au problème du traitement d'un grand nombre d'échantillons, d'autre part et de plus en plus, à une diminution constante du personnel auxiliaire de laboratoire.

Dans un laboratoire principalement orienté vers la surveillance de la qualité des fourrages du commerce et le renseignement sur la valeur des fourrages de la ferme, seules des méthodes largement automatisées permettent de répondre à temps aux demandes d'analyses. L'absorption atomique et le dosage en flux continu constituent incontestablement un progrès remarquable par rapport à la gravimétrie et à la titrimétrie d'antan, mais nécessitent toujours soit une longue et fastidieuse digestion des échantillons par voie humide, soit une calcination par voie sèche, suivie de la mise en solution des cendres.

Pesées

Pesée avec une balance conventionnelle^{1 2}

La préparation de l'échantillon, esquissée ci-dessus, représente incontestablement le goulot d'étranglement de tout le processus analytique et mérite donc une attention toute particulière. Cette étape est constituée par: la pesée de l'échantillon, la calcination de ce dernier au bunsen, puis au four (dans notre cas particulier) et la mise en solution des cendres obtenues.

Le chronométrage de ces différentes phases donne la répartition présentée dans le tableau 1.

Les deux opérations les plus longues sont la pesée et la mise en solution des cendres. Dans le cadre de ce travail, seule la première est intéressante et fait l'objet du développement qui suit.

¹ Les résultats obtenus au cours de ce travail n'impliquent aucun jugement sur la qualité intrinsèque du matériel utilisé.

² Balance à plateau Sartorius, 160 g, type 2255.

Tableau 1. Opérations unitaires

	Temps de travail effectif par échantillon
Pesée ($10,000 \pm 0,005$ g)	1' 10"
Calcination au bunsen et au four	45"
Mise en solution des cendres	1' 15"

Lors de la détermination quantitative d'un élément, le résultat est généralement exprimé en concentration dans la solution finale; cette valeur, multipliée par le facteur de dilution, donne la quantité absolue de l'élément considéré; ce poids, divisée par celui de la prise d'échantillon, fournit la teneur recherchée dans l'échantillon initial.

La pratique de laboratoire montre qu'en choisissant un poids fixe, $10,000 \pm 0,005$ g, les calculs ultérieurs sont très simplifiés, non seulement pour la détermination du poids des cendres ou de la teneur en eau mais aussi pour les autres éléments dosés dans cet échantillon. Le dosage de la teneur en eau illustre clairement ce fait (voir tableau 2).

Tableau 2. Calculs selon les méthodes «poids fixe» et poids quelconque»

	Poids fixe	Poids quelconque
Tare	23,217	23,217
Poids échantillon	10,000	9,541
Tare + échantillon	33,217*	32,758
Pesée en retour	32,115*	31,707
Poids d'eau	1,102*	1,051
Humidité	$1,102 \rightarrow 11,02\%$ *	$\frac{1,051 \times 100}{9,541} = 11,02\%$

Le système «poids fixe» n'implique l'inscription que de quatre nombres dans le cahier de laboratoire (ceux marqués d'un astérisque*) et deux opérations arithmétiques seulement sont nécessaires: une soustraction et un déplacement de virgule. Dans le système «poids quelconque», par contre, six valeurs doivent être protocolées et quatre opérations arithmétiques effectuées. Bien que le temps de pesée soit plus long dans le premier cas que dans le second, l'expérience a montré que cette manière de procéder est préférable, principalement à cause des erreurs

de calculs, si ceux-ci sont faits mentalement, ou des erreurs de frappe, si les calculs sont faits à la machine.

Toutefois, pour gagner du temps dans les pesées, seul le système «poids quelconque» entre en considération; pour éliminer les inconvénients des nombreux calculs qu'il implique, un traitement automatique des données obtenues s'avère donc indispensable.

*Pesée avec une balance électronique**

La conception du système devait donc reposer sur le principe suivant:

La laborantine effectuant les pesées ne doit avoir à écrire aucune valeur, que ce soit un poids, un résultat intermédiaire ou un numéro d'identification; toutes ces données doivent cependant être accessibles dans le protocole final.

Le problème a été résolu au moyen d'une balance électronique à plateau, pesant au milligramme, couplée à un système semi-automatique d'identification des échantillons; le traitement des données par ordinateur se fait selon le mode «off-line».

Le déroulement d'une détermination de la teneur en cendres ou en humidité se présente dès lors comme suit:

Le numéro de l'échantillon est affiché sur le clavier numérique lumineux; puis le numéro de la capsule dans laquelle il va être pesé est lu par un lecteur optique; à cet effet, la capsule est posée sur un petit plateau ou luge portant un numéro identique au sien et le tout est passé sur le lecteur. Ces deux numéros d'identification sont alors transférés automatiquement sur bande perforée. La capsule est ensuite posée sur le plateau de la balance et sa tare enregistrée, puis transférée sur bande perforée par un ordre manuel. L'échantillon peut alors être introduit dans la capsule, la quantité variant de 8 à 11 g en général. Le transfert du poids brut (tare + échantillon) se fait à nouveau par déclenchement manuel. Le même processus se répète pour l'échantillon suivant. En résumé, pour l'enregistrement de l'ensemble des données, l'opératrice n'a eu qu'à afficher le numéro de l'échantillon et à presser deux fois sur la touche de transfert.

Lorsque les opérations de séchage ou de calcination sont terminées, il suffit alors de reprendre les capsules, de les remettre sur les luges correspondantes, de les faire passer sur le lecteur et de les peser. L'ordre dans lequel les capsules sont pesées n'a pas besoin d'être le même que précédemment, ce qui facilite grandement le travail.

Résultats et Discussion

Le tableau 3 permet de se rendre compte du temps de chaque opération et de comparer la durée d'une détermination par le système «poids fixe» sur une ba-

* Balance électronique Mettler à plateau PE 162, 160 g; voltmètre digital BA 26, lecteur optique CT 211 et leur électronique associée.

Tableau 3. Durée des opérations

Série de 30 échantillons				
Méthodes	« Poids fixe » (conventionnelle)		« Poids quelconque » (électronique)	
Opérations	Total	Par échantillon	Total	Par échantillon
Pesées	34' 59"	1' 10,0"	16' 26"	32,9"
Pesées en retour	11' 46"	23,5"	5' 38"	11,3"
Calculs	5' 10"	10,3"	16' 33"	33,1"
Transcription	4' 23"	8,8"	2' 5"	4,2"
Total	56' 18"	1' 52,6"	40' 42"	1' 21,4"
Gain de temps				
Par échantillon	31,2"			
Global	27,6%			
Sur les pesées	52,7%			

lance conventionnelle et par le système « poids quelconque » sur la balance électronique.

Deux valeurs frappent particulièrement :

- le temps de calcul + transcription est deux fois plus long par ordinateur que dans la méthode manuelle;
- le gain de temps global, en faveur de la méthode électronique, est de près de 30%.

Pourquoi le temps de calcul est-il plus long dans la méthode électronique que dans la méthode conventionnelle ?

En fait, dans ce cas particulier, cette notion de « calculs » groupe tout une série d'opérations à effectuer dès la fin de la pesée, à savoir : déplacement jusqu'au terminal, mise en marche, appel du programme, lecture de la bande perforée, temps de compilation du programme, temps de calcul et finalement impression des résultats. Tous ces paramètres peuvent être classés en deux catégories : ceux ne dépendant pas du nombre d'échantillons (temps fixes) et ceux directement liés au nombre de valeurs à traiter (temps variables). Dans ce dernier groupe figurent la lecture des données et l'impression des résultats, ainsi que le temps de calcul, mais ce dernier est négligeable par rapport aux deux autres.

Pour la série discutée précédemment, ces temps sont de 10' 13" pour les temps fixes et de 6' 20" pour les variables. En traitant des séries plus importantes que 30 échantillons, l'influence des temps fixes diminue ; pour une série de 99 échan-

tillons, le temps par unité est ainsi ramené à 15,1'', soit plus de la moitié par rapport à une série de 30. L'avantage de traiter de grandes séries est donc évident.

Dans la méthode manuelle, la transcription des résultats du cahier de laboratoire aux procès-verbaux d'analyse est accompagnée d'une vérification mentale des calculs; elle n'est pas nécessaire dans l'autre cas d'où la différence dans les valeurs obtenues.

Le gain global de temps de la méthode électronique sur la méthode conventionnelle est de près de 30%: c'est là une amélioration très sensible. Abstraction faite du temps de calcul, le gain de temps réalisé uniquement sur les pesées est de 52,7%, ce qui est considérable du point de vue travail de laboratoire pur.

Ce gain de temps n'est pas qu'une valeur théorique: il a été pleinement confirmé par l'expérience, puisque deux personnes étaient occupées aux dosages des teneurs en cendres et en eau avant l'introduction de la balance électronique. Depuis une seule laborantine suffit, pour cette activité. Le travail au terminal pour le dépouillement de données obtenues antérieurement peut intervenir pendant que la dernière série d'échantillons est au four ou à l'étuve: de ce fait, dans le gain de temps effectif, le temps de calcul n'intervient guère, ce qui confirme la valeur de plus de 50% obtenue.

Le programme utilisé par l'ordinateur comporte quatre parties principales: la lecture des données, le contrôle de leur plausibilité et le calcul des résultats, suivi de leur impression. La partie «plausibilité», essentielle à l'obtention de résultats corrects, est décrite dans ses grandes lignes ci-après.

Un «paquet de données» pour une pesée se présente de la façon suivante (voir tableau 4):

Tableau 4. «Paquet» de données

Pesée		
Echantillon no	35421.071	capsule no
	00057.031	tare
	00067.233	tare + échantillon
Pesée en retour		
	00000.071	capsule no
	00065.215	tare + résidu

L'une des rares sources d'erreurs possibles consiste à oublier de transférer une valeur, ou de la transférer deux fois. Dans le premier cas, on parle d'erreur par défaut, dans le second, par excès.

Ces erreurs peuvent se produire sur l'un quelconque des nombres d'un paquet, ce qui conduit à neuf possibilités, sans tenir compte de l'erreur «identification manquante», qui est détectée d'une autre façon. Le tableau 5 présente ces neuf cas.

Tableau 5. Erreurs de transfert

Par excès				
I	35421.071 35421.071 00057.031 00067.233	identification	identification	00000.071 IV 00000.071 00065.215
II	35421.071 00057.031 00057.031 00067.233	tare	tare + résidu	00000.071 V 00065.215 00065.215
III	35421.071 00057.031 00067.233 00067.234	tare + échantillon		
Par défaut				
VI	35421.071 00067.233	tare	tare + résidu	00000.071 IX
VII	35421.071 00057.031	tare + échantillon		
VIII	35421.071	tare tare + échantillon		

Dans la correction des erreurs par excès, il a fallu tenir compte en outre du fait que deux transferts successifs d'un même poids ne donnent pas obligatoirement la même valeur, le chiffre indiquant le milligramme fluctuant normalement d'une unité ou deux. L'ordinateur élimine automatiquement la deuxième valeur sans faire apparaître de message d'erreur. Si, par contre, une erreur par défaut a été détectée, l'ordinateur la signale en délivrant un message comportant le numéro de l'échantillon ou de la capsule incriminée. Les autres valeurs concernant cet échantillon sont éliminées, puisque le calcul n'est plus possible.

D'autre part et sans qu'il y ait erreur de transfert, il se peut qu'un échantillon manque par suite d'une erreur de manipulation (bris d'une capsule); là aussi, le programme signale l'anomalie en indiquant où se trouve l'élément perturbateur, son numéro d'identification ou son numéro de capsule.

Le programme comporte deux limitations principales:

- pour des raisons pratiques de transmission des données, une série ne peut comporter plus de 99 échantillons;
- si, dans une erreur par excès, le chiffre indiquant le gramme n'est pas le même dans les deux valeurs consécutives, il n'y a pas correction; ce pourrait être le cas par exemple pour les deux poids 67,999 g et 68,001 g. Il importe donc de veiller à avoir des poids ne dépassant pas, pour la partie inférieure au gramme, les 900 mg.

Enfin les numéros d'échantillons ne doivent pas comporter moins de quatre chiffres significatifs, afin de ne pas être confondus avec une indication de poids; mais ce n'est là qu'une limitation très secondaire.

Conclusions

Les résultats montrent qu'avec un appareillage coûteux, certes, mais très simple d'emploi, et sous réserve de disposer d'un accès à un ordinateur (teleprocessing sur l'ordinateur CDC 6000 de l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich), il a été possible de rationaliser considérablement l'une des plus anciennes opérations du laboratoire de chimie, la pesée.

Remerciements

Nos remerciements vont au Dr *E. Bovay*, Directeur de la Station, pour son intérêt constant à l'égard de nos problèmes de rationalisation, au Professeur Dr *B. Blanc*, Directeur de la Station fédérale de recherches laitières, qui nous a autorisé à utiliser le terminal de son Institut, au Dr *P. Rüst* qui nous en a enseigné l'emploi et à Madame *Ch. Riem* pour les très nombreux dosages qui sont à la base de ce travail.

Résumé

La pratique de laboratoire montre que, lors de la détermination de plusieurs constituants d'un échantillon (humidité, cendres, éléments divers), les calculs ultérieurs sont très simplifiés pour tous les dosages lorsqu'on choisit un poids fixe, par exemple $10,000 \pm 0,005$ g. Le temps de pesée est cependant plus long que lors de la pesée d'un poids quelconque.

Avec une balance électronique et le traitement automatique des données par ordinateur (off-line), la nécessité de la détermination d'un poids fixe n'est plus remplie et un gain de temps appréciable peut être ainsi réalisé.

Les deux méthodes sont comparées sur la base du dosage de la teneur en humidité ou en cendres.

Le gain de temps sur l'ensemble des opérations (pesées et calculs) atteint près de 30%; sur les pesées uniquement, plus de 50%.

Zusammenfassung

Die Laborpraxis zeigt, daß bei der Bestimmung mehrerer Komponenten (Wasser, Aschegehalt, diverse Elemente) die Ausrechnungen für alle anderen Bestimmungen viel vereinfacht werden, wenn man gezielt einwägt, zum Beispiel $10,000 \pm 0,005$ g. Die Wägezeit ist aber jeweils länger als bei der Einwaage irgend eines Gewichtes.

Mit einer elektronischen Waage und der automatischen Datenverarbeitung mit einem Computer (off-line Betrieb) ist die Notwendigkeit einer gezielten Einwaage nicht mehr gegeben, und es kann ein nennenswerter Zeitgewinn erreicht werden.

Beide Methoden werden aufgrund der Wasser- oder Aschegehaltsbestimmung verglichen.

Der gesamte Zeitgewinn beträgt fast 30%; nur auf die Einwaagen bezogen, steigert er sich auf mehr als 50%.

Summary

Laboratory practice shows that when determining several constituents of a sample (moisture, ash, various elements) by choosing a fixed weight $10,000 \pm 0,005$ g, subsequent calculations are very simplified for all determinations; weighing time is meanwhile longer than for whatever a weight.

With an electronic balance and automatic off-line data handling by a computer, the need for a fixed weight is no longer fulfilled and a substantial time saving can so be realized.

Both methods are compared on the basis of moisture or ash content determinations.

Overall time saving reaches nearly 30%; on the weighing time, time saving accounts for more than 50%.

Dr Raoul Charles Daniel
Station fédérale de recherches en
chimie agricole et sur l'hygiène de
l'environnement
Schwarzenburgstraße 155
CH-3097 Liebefeld-Berne

P. Kummer, Laboratorium der Coffex AG, Schaffhausen

Neuere Erkenntnisse zur quantitativen Bestimmung der Carbonsäure-5-hydroxytryptamide in Kaffee

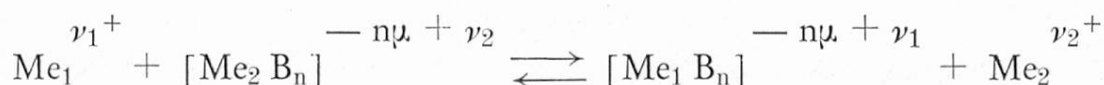
Dier Vortrag wird im nächsten Heft erscheinen.

P. Ryser, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bern

Pufferfreie Isotachophorese von Anionen

Einleitung

Ausgehend vom Problem der Trennung von Kationen mit Hilfe von Austauschgleichgewichten der Art



befaßte sich *Schumacher* 1957—1964 (1) ausführlich mit der elektrophoretischen Ionenfokussierung. Bei dieser wurde als optimale Trennbedingung ein stufenförmiger stationärer Ligandengradient von B gefordert. 1965 stellte darauf *Studer* (2) auf Papierstreifen einen stationären stufenförmigen pH-Gradienten durch Auftrennen von Säuren nach dem Prinzip der Isotachophorese her.

Isotachophorese ist eine Elektrophorese nach dem Verdrängerprinzip. In der linearen Trennanordnung hat man an der Anode einen Läufer-elektrolyten, an der Kathode einen Verdränger und die Probeionen — scharf abgegrenzt — dazwischenliegend. Der Läufer ist das Ion mit der größten, der Verdränger dasjenige mit der kleinsten Ionenbeweglichkeit. Stromfluß bewirkt aufgrund der verschiedenen Beweglichkeiten eine Auftrennung der Probe. Die Bedingung der *Kohlrauschs* beharrlichen Funktion (3) sowie der Moving-boundary-Gleichung (4) bestimmen im stationären Endzustand die Art der Phasenzusammensetzungen, die Geschwindigkeit und die Anzahl der Phasengrenzen.

Im Endzustand — nach der oben beschriebenen Ausgangssituation — sind die Probeionen nach sinkender Beweglichkeit aufgetrennt; das Trennmuster bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit in Richtung des Läufers, sofern der Strom konstant ist. Die Konzentrationen der Phasen sind durch die beharrliche Funktion bestimmt. Die Grenzen sind selbstschärfend.

Methodik

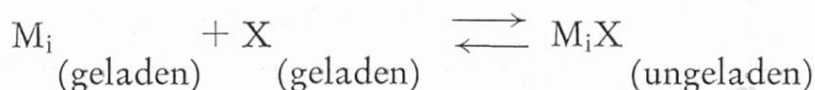
Es stellte sich uns das Problem, die Trennungen von *Studer* ohne die Nachteile des Papierstreifens (heterogene Phase, Kühlprobleme, Auftrennung im basischen Bereich unmöglich) in einer Kapillare durchzuführen. *Konstantinov* und *Oshurkova* (5) begannen 1963, *Martin*, *Everaerts* et al. (6) einige Jahre später, isotachophoretische Versuche in einer Kapillare. Diese Autoren verwendeten

zur Vermeidung von pH-Gradienten gepufferte Systeme; die Auftrennung erfolgt dabei nur aufgrund der verschiedenen Ionenbeweglichkeiten, wie bei der gewöhnlichen Elektrophorese üblich.

Arbeitet man hingegen ohne Puffer im System, ist der Trennparameter die totale Beweglichkeit $U = u \cdot \alpha$, d. h. das Produkt aus der Ionenbeweglichkeit mal dem Dissoziationsgrad. Dies bedeutet, daß implizit die pK-Wertdifferenzen zur Trennung benützt werden können, welche natürlich viel größer sind als diejenigen der Ionenbeweglichkeiten. pK-Werte beziehen sich dabei je nach System auf Protolysen- oder Komplexdissoziationsgleichgewichte.

Will man aufgrund der totalen Beweglichkeiten Trennungen durchführen, läßt sich das folgende allgemeine Trennsystem für die Ionen M_i formulieren:

Die Ionen X seien im Gleichgewicht mit den Ionen M_i ($i = 0, \dots, n + 1$)

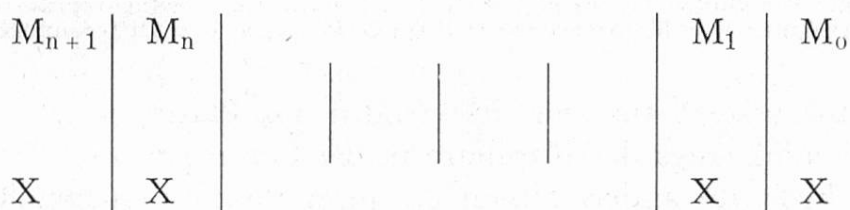


und es sei $\alpha_i \cdot u_i < \alpha_{i-1} \cdot u_{i-1}$

α_i : Dissoziationsgrad; u_i : Ionenbeweglichkeiten

M_0 : Läufer; M_{n+1} : Verdränger; M_i ($i=1, \dots, n$): Probeionen

Damit ergibt sich im Endzustand das Trennmuster



wobei sich alle Grenzen mit gleicher Geschwindigkeit fortbewegen, d. h. die Grenzabstände bleiben konstant.

Identifiziert man nun X mit H^+ , M_0 mit Cl^- , M_{n+1} mit Ac^- , und die Probeionen mit kleinen Anionen aller Art, so haben wir ein Trennsystem für pufferfreie Isotachophorese der Anionen zwischen Acetat/ Cl^- . (Für Anionen mit kleinerer totaler Beweglichkeit als Ac^- muß man einen anderen Verdränger suchen!)

Unsere neu konstruierte Apparatur sieht folgendermaßen aus: Wir haben eine Trennkapillare von ca. 10 cm Länge aus Teflon in eine Art Liebigkühler eingebaut. An den Enden ist das Einlaßsystem bzw. der Detektor angebracht. Die Elektrodenräume sind groß und durch Membrane von der Trennzelle hydrostatisch abgetrennt. Die Abflüsse und Zuflüsse zur Kapillare sind mit einer Quetschpumpe zum Spülen und einer präzisen Motorspritze zum konstanten Verschieben der Lösungen innerhalb der Kapillare verbunden. Das elektrische System ist so angeordnet, daß am Detektor die Erde liegt. Dies bedingt als Speisung eine erdfreie Hochspannung, welche der Detektion wegen stromstabilisiert sein muß.

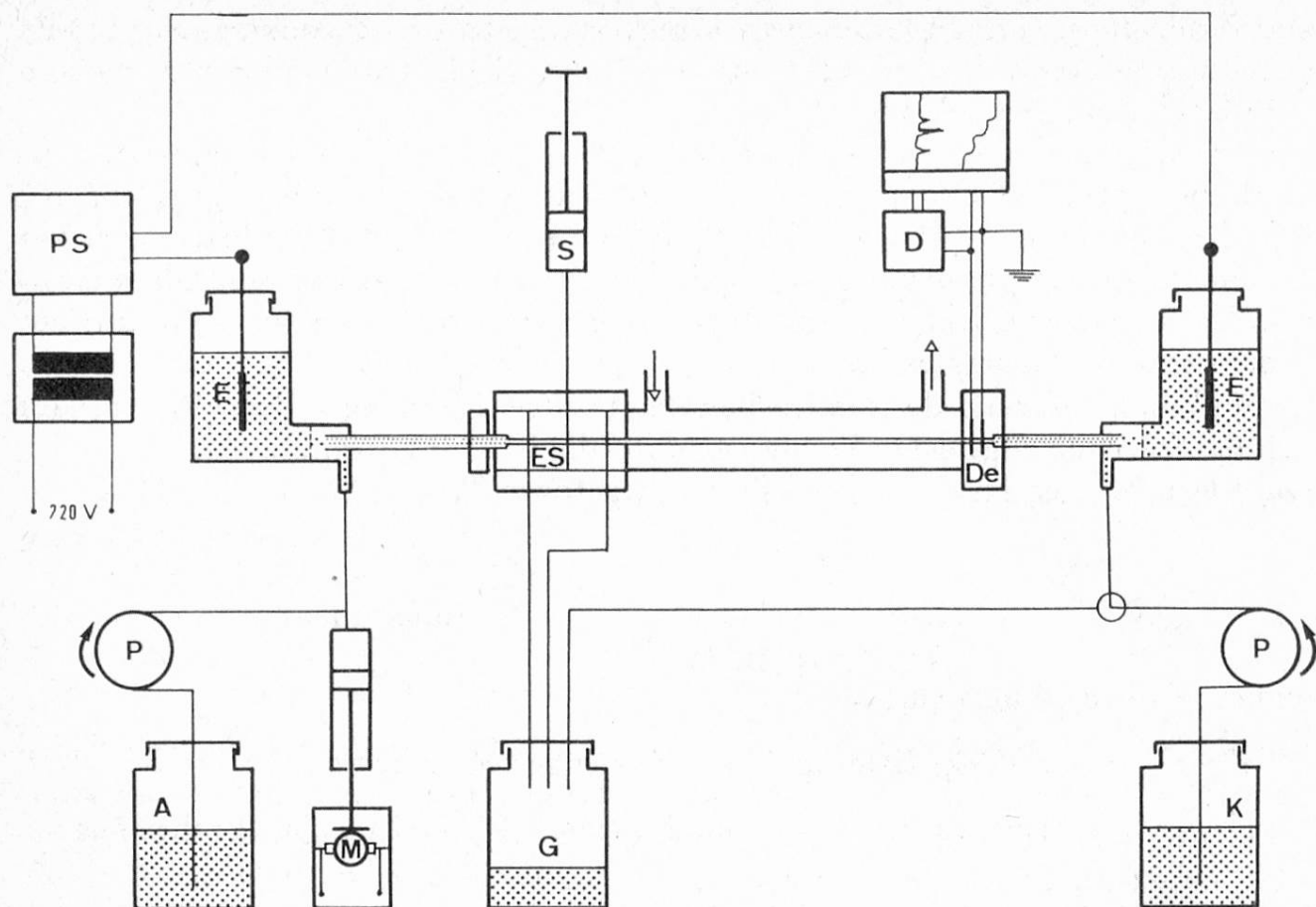


Abb. 1. Schema der Isotachophoreseapparatur: PS = Powersupply stromstabilisiert; E = Elektroden; ES = Einlaßsystem; S = Spitze für Probe; A, K, G = Gefäße für Lösungsvorräte und Abfall; De = Detektor; M = Motorspritze; P = Quetschpumpe; D = Differentiator.

Der Detektor besteht aus zwei Elektroden aus Platin, welche in festem Abstand (ca. 0,03 mm) längs der Kapillare in die Lösung gebracht werden. An der einen liegt die Erde, die andere nimmt das ihrer Position entsprechende Potential an, welches von der Stromstärke in der Kapillare und der Leitfähigkeit der beim Detektor befindlichen Zone abhängt. Die Potentialdifferenz an den Elektroden ist proportional der Feldstärke, welche in den einzelnen Zonen verschieden ist, geordnet nach steigendem Wert von Läufer zum Verdränger. Dies ergibt beim Vorbeiwandern des Trennmusters am Detektor eine stufenförmige Aufzeichnung, welche genau dem Feldverlauf entspricht. Jeder Stufensprung stellt eine Zonengrenze dar. Die Stufenhöhe ist proportional der totalen Beweglichkeit, die Stufenbreite ein Maß für die Quantität; deshalb bekommt man eine quantitative und qualitative Analyse. Das Detektorsignal wird zur genauen quantitativen Analyse elektronisch differenziert.

Als Einlaßsystem öffnet man in der Kapillare gleichzeitig drei Schlitze. Durch den mittleren wird Probe eingespritzt; von rechts und links der Kapillare werden Anoden- bzw. Kathodenlösung eingepumpt und die überschüssige Lösung strömt durch die äußeren Schlitze in ein Abfallgefäß.

Bei dem gepufferten Trennsystem muß häufig das Gegenstromverfahren angewandt werden, da sonst die Trennsäule zu lang würde. Wir können die Vorteile des ungepufferten Systems apparativ ausnutzen:

- Die Trennung aufgrund der totalen Beweglichkeiten ist rascher; deshalb genügt eine kurze Trennsäule. Bei vielen Proben läßt sich die Analyse nach Optimierung sicher in Säulen von ca. 4 cm ausführen.
- Aus dem gleichen Grund verwenden wir anstelle des Gegenstromverfahrens ein «Mitstromverfahren», indem wir das Trennmuster in Richtung der Eigenwanderungsgeschwindigkeit zusätzlich am Detektor vorbeischieben, was die Analysendauer weiter herabsetzt.
- Bei kürzerer Trenndauer wird auch das Kühlen einfacher. Fließendes Wasser genügt.

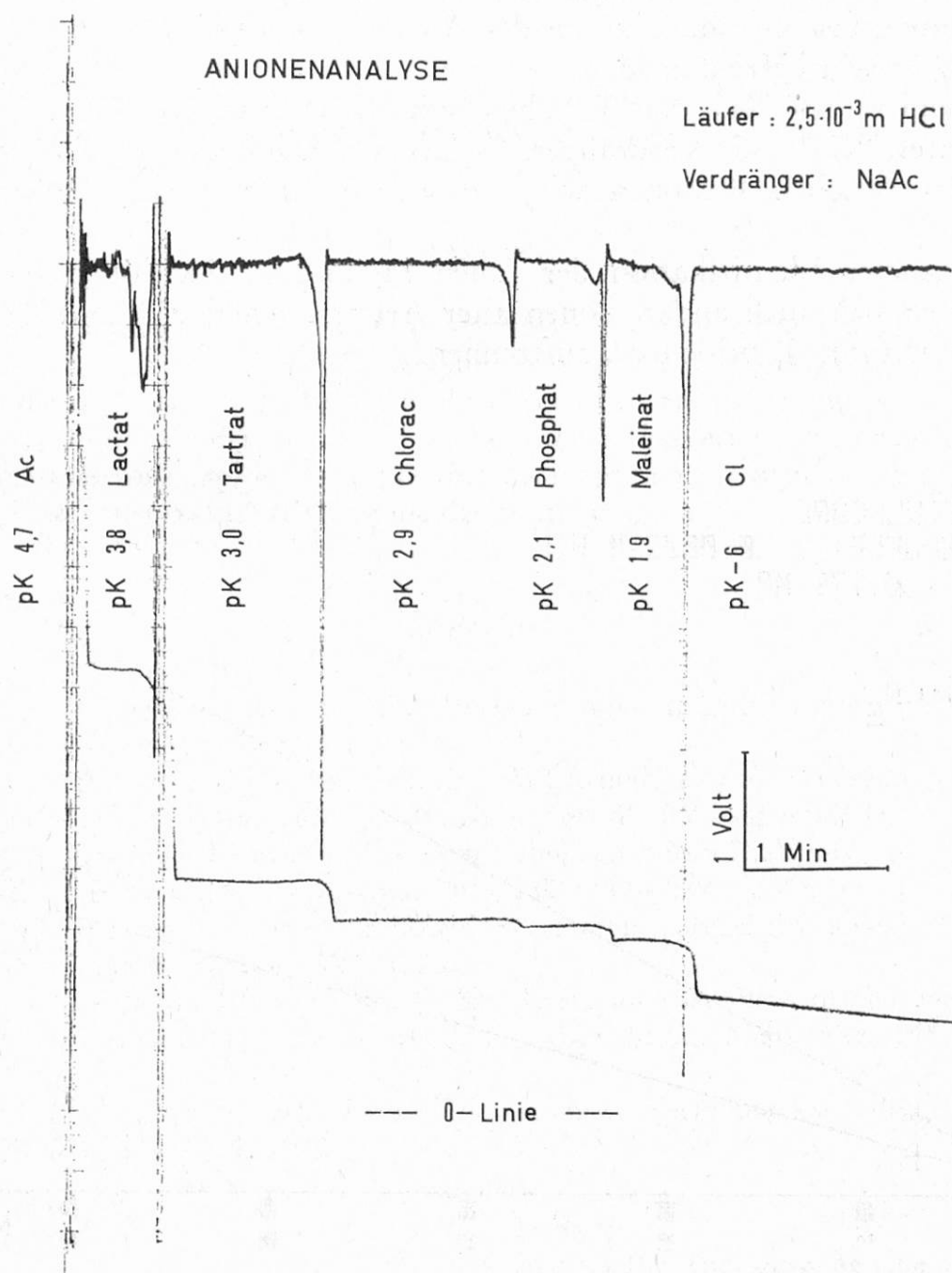


Abb. 2. Originalaufnahme der Trennung eines 5-Säuregemisches.

Ergebnisse

Wir haben in der von uns konstruierten Apparatur die folgenden Experimente durchgeführt:

Im Trennsystem HAc/HCl wurden diverse Anionen wie ClO_4^- , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$, Citrat, Maleinat, Ascorbat, Lactat usw. voneinander getrennt. Die Auftrennung ist sehr scharf mit einer Grenzzonenbreite von weniger als 0,1 mm. Die Konzentrationen des Läufers bewegten sich zwischen 10^{-2} bis 10^{-4} molarer HCl, die Probekonzentrationen zwischen 10^{-3} bis 10^{-5} molarer Lösung. Bei einem Probenvolumen von 5 μl ergibt das eine Probenmenge von etwa 10^{-10} Mol pro Komponente. Je verdünnter die Anodenlösung ist, desto rascher erfolgt die Auftrennung. Ohne spezielle Optimierung beträgt die Analysendauer 3–10 Minuten, fast unabhängig von der Anzahl Komponenten. Die quantitative Auswertung ist sehr befriedigend.

Im Trennsystem NH_3/KOH haben wir Basen aufgetrennt. Dabei wirkt K^+ als Läufer, NH_4^+ als Verdränger. Es lassen sich mit den gleichen Resultaten wie bei den Anionen Kationen wie protonierte Amine und Alkaliionen auftrennen.

Bei geeigneter Identifikation der Ionen M_i und X des allgemeinen Trennsystems lassen sich auch andere Ionen aller Art wie Erdalkali- und Uebergangsmetalle, Lanthanide, Peptide usw. auftrennen.

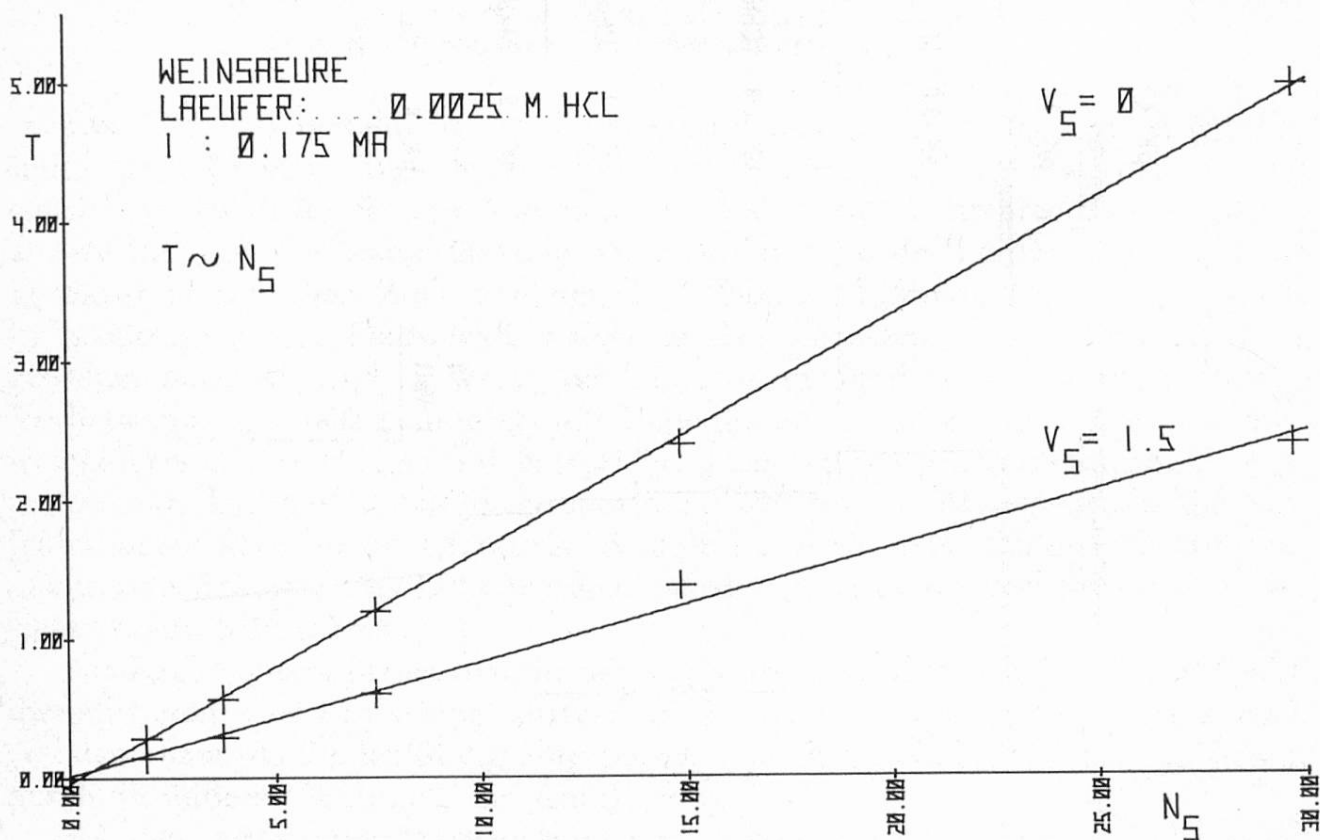


Abb. 3. Quantitative Bestimmungen: Zeit T (min) des Erscheinens einer Zone Tartrat gegen Anzahl Mole N_S (n Mol) bei zwei verschiedenen «Mit»-Schiebegeschwindigkeiten v_S (cm/min).

Ausgehend vom Problem der elektrophoretischen Ionenfokussierung lassen sich mit Hilfe von pH-Gradienten durch Auftrennen von Anionen pL-Gradienten mit EDTA, NTA usw. herstellen, in welchen kleinste Mengen von geeigneten Metallionen an den pH-Stufen fokussiert werden können. Wir hoffen, auch diese Art von Trennungen in unserer Kapillare durchführen zu können.

Zusammenfassung

Es wird von einer neu entwickelten Apparatur berichtet, in der isotachophoretische Trennungen von Anionen und Kationen aller Art in pufferfreien Trennsystemen ausgeführt werden können. Die Trennsäule ist eine Teflonkapillare von 10 cm Länge. Die Trennungen erfolgen aufgrund von Unterschieden der totalen Beweglichkeiten, welche wesentlich größer sind als diejenigen der Ionenbeweglichkeiten. Deshalb erfolgen die Analysen außerordentlich rasch und mit gutem Auflösungsvermögen. Die Methode erlaubt eine quantitative und qualitative Schnellanalyse von Ionengemischen.

Résumé

Un nouvel appareillage permettant la séparation isotachophorétique de toutes sortes d'anions et de cations en milieu non tamponné est décrit. La colonne de séparation est un tube capillaire en téflon de 10 cm de longueur. Les séparations reposent sur les différences des mobilités totales, notablement plus élevées que celles des mobilités des ions. Ainsi, les analyses sont rapides et le pouvoir de résolution est bon. La méthode permet l'analyse qualitative et quantitative rapide des mélanges d'ions.

Literatur

1. Schumacher, E.: Ueber fokussierenden Ionenaustausch I. *Helv. chim. acta* **40**, 221 bis 228 (1957) und folgende Arbeiten.
2. Studer, T.: Qualitative und quantitative Mikroanalyse von Säuregemischen durch Elektrophorese in pH-Gradienten. *Helv. chim. acta* **47**, 957—967 (1964).
3. Kohlrausch, F.: Ueber Konzentrationsverschiebungen durch Elektrolyse im Innern von Lösungen und Lösungsgemischen. *Ann. Physik* **62**, 209—239 (1897).
4. Dole, V. P.: A theory of moving boundary systems formed by strong electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1119—1126 (1945).
5. Konstantinov, P. P. and Oshurkova, O. V.: Rapid microanalysis of the chemical elements by the moving boundary method. *Doklady Akad. Nauk SSR* **148**, 117—120 (1963).
6. Martin, A. J. P. and Everaerts, F. M.: Displacement electrophoresis. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A316**, 493—514 (1970).

P. Ryser
Institut für Anorganische Chemie
Freiestraße 3
CH-3012 Bern

J.-Cl. Landry, Cl. Birraux et W. Haerdi, Département de chimie minérale et analytique de l'Université de Genève

Etude de la fixation du plomb par la bentonite

Introduction

Les processus de sorption jouent un rôle primordial dans les phénomènes naturels. Les silicates ont été étudiés de ce point de vue par de nombreux auteurs (1—7).

Steger (2) a étudié le mécanisme d'adsorption du cuivre par la bentonite en mesurant par absorption atomique la concentration totale de cuivre non retenu. Il discute l'usage potentiel de ce silicate pour éliminer les traces de cuivre des eaux résiduelles. Il était donc intéressant d'étudier des phénomènes de fixation du plomb pour des concentrations de silicate correspondant aux teneurs naturelles des eaux, d'une part, et de voir dans quelle mesure l'utilisation d'électrodes sélectives était favorable à leur étude, d'autre part. La séparation de la solution aqueuse de la bentonite est dans ce cas superflue.

La bentonite doit être considérée comme un polyélectrolyte.

Préparation des solutions colloïdales

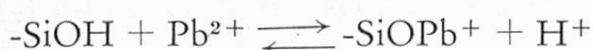
La bentonite utilisée est une bentonite Siegfried Ph. Helv. VI. Les solutions colloïdales ont été obtenues à partir d'une dispersion de particules solides de diamètre inférieur à 30 μ . Après décantation, seule la fraction surnageante des particules hydratées $< 9 \mu$ a été recueillie. Une solution de particules colloïdales de diamètre compris entre 0,8 et 1,2 μ a été obtenue par ultrafiltration sur membrane Sartorius. Le colloïde obtenu est ensuite séparé par centrifugation, rincé à l'eau déionisée et décarbonatée. En faisant l'hypothèse d'une taille moyenne de particule de 1 μ , en connaissant la densité des particules hydratées, soit 2,72, on peut estimer une surface de $1,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{kg}$ de solution renfermant 0,475 g/l de bentonite.

Etude de la fixation du plomb

Méthode de détermination de la constante apparente mixte

Plusieurs modèles, dont ceux de *Steger* et coll. (2), *Bittel* et coll. (8) et *Stumm* et coll. (4, 10) ont été décrits pour les silicates.

Si l'on considère les sites réactionnels comme identiques et indépendants, on peut définir une constante mixte apparente pour la réaction



$$K^* = \frac{|-\text{SiOPb}^+| |\text{H}^+|}{|-\text{SiOH}| |\text{Pb}^{2+}|} \quad 1$$

où $|-\text{SiOPb}^+|$ et $|-\text{SiOH}|$ représentent les concentrations équivalentes des groupements $-\text{SiOPb}^+$ et $-\text{SiOH}$.

Dans cette réaction intervient la réaction secondaire de protolyse des sites $-\text{SiOH}$.

Les paramètres suivants sont à mesurer pour déterminer K^* :

— $|\text{H}^+|$ et $|\text{Pb}^{2+}|$ sont mesurés par électrode sélective. La loi de Nernst s'applique et le potentiel est relié à la concentration de l'ion étudié par la relation

$$E = E^\circ + s \log X \quad 2$$

où X représente l'activité ou, à un facteur près, la concentration de l'ion étudié,

s , le facteur $2,303.R.T/n.F$ et

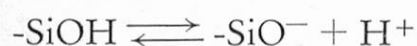
E° le potentiel standard de l'électrode comprenant ou non un terme relatif au coefficient d'activité de l'ion étudié.

— $|-\text{SiOH}|$ et $|-\text{SiO}'|$ interviennent car le silicate verra ses groupements $-\text{SiOH}$ plus ou moins neutralisés suivant le pH. $|-\text{SiO}'|$ représente la concentration totale des groupements silanols entrant en réaction.

— $|-\text{SiOPb}^+|$ est déterminé par électrode sélective au plomb (Orion 94—82). On compare à cet effet, dans des conditions identiques, une solution de plomb renfermant de la bentonite à une solution pure.

Etude de la réaction acide-base

La réaction secondaire intervenant dans la détermination de K^* s'écrit:



où $-\text{SiO}^-$ est considéré comme un site chargé négativement.

Cette réaction est caractérisée par une constante microscopique de dissociation:

$$K' = \frac{|-\text{SiO}^-| |\text{H}^+|}{|-\text{SiOH}|} \quad 3$$

Cette constante varie fortement avec le degré de neutralisation $\bar{f}$. Elle est le produit de deux termes:

- La constante intrinsèque K_{int} qui est la constante de dissociation obtenue en l'absence de charge de surface,
- un facteur dû aux phénomènes électrostatiques, $\exp (F\varphi_s/RT)$, où φ_s est le potentiel de surface du colloïde.

K' s'écrit:

$$K' = K_{int} \cdot \exp (-F\varphi_s/RT) \quad 4$$

Selon *Tanford* (9) et *Stumm* (10, 4), le facteur exponentiel peut être déterminé à partir du potentiel de surface. La charge de surface peut être déterminée par titration acide-base. De là, on tire le potentiel de surface:

Connaissant la surface des particules en solution, la charge de surface σ peut être calculée par

$$\sigma = \frac{(|OH'| - |OH^-|) \cdot F}{s} \quad 5$$

où F = 96500 Cb/mole

s = surface des particules en solution

$|OH'|$ = concentration totale de la base ajoutée

Le modèle de *Gouye-Chapmann* (4) permet de calculer le potentiel de surface φ_s selon l'équation

$$\varphi_s = \frac{2 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \operatorname{arc} \sinh \frac{\sigma}{(2/\pi \cdot \epsilon_{H_2O} \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T \cdot Co)^{1/2}} \quad 6$$

où R = 8,3 V · Cb/°K · mole

T = température °K

z = charge de l'ion

ϵ_{H_2O} = constante diélectrique de l'eau 75,8

ϵ_0 = constante diélectrique du vide, $8,85 \cdot 10^{-12}$ Cb/V · m

k = $1,38 \cdot 10^{-23}$ V · Cb/°K

Co = concentration de l'électrolyte, molécules/m³

Sachant que lors des titrations la somme des concentrations $| -SiOH |$ et $| -SiO^- |$ est égale à $| -SiO' |$, en introduisant la valeur de φ_s dans K' , on obtient les valeurs de K_{int} et $| -SiO' |$:

$$\frac{|H^+| \cdot \exp (-F \cdot \varphi_s / R \cdot T)}{K_{int} | -SiO' |} = -K_{int} + \frac{K_{int} | -SiO' |}{|OH'| - |OH^-|} \quad 7$$

En reportant dans un graphique (fig. 1) $|H^+| \exp (-F \cdot \varphi_s / R \cdot T) = f((|OH'| - |OH^-|)^{-1})$, on peut déterminer K_{int} et $| -SiO' |$.

La courbe de titration (fig. 2) d'une solution de bentonite à 0,475 g/l par NaOH $5,0 \cdot 10^{-3}$ M permet d'obtenir un pK_{int} de 5,7 et une concentration $| -SiO' |$ de $7,7 \cdot 10^{-5}$ éq-g/l.

La courbe de la figure 1 montre que la relation 7 n'est pas linéaire. Il se superpose vraisemblablement au phénomène décrit un ou plusieurs phénomènes

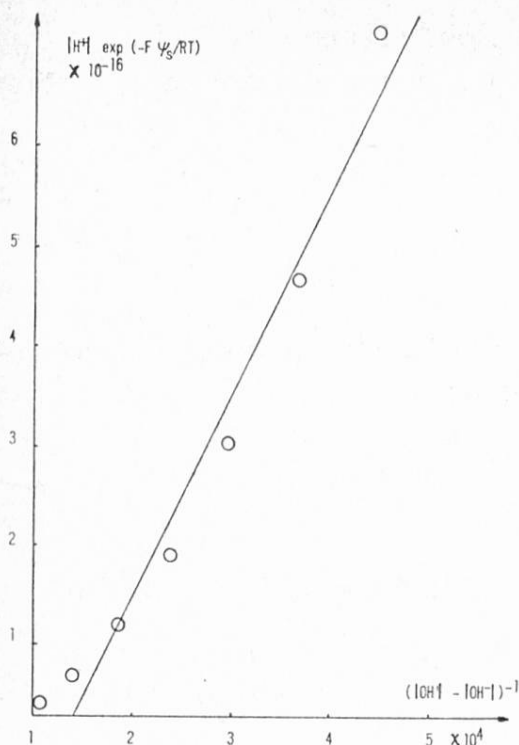


Fig. 1. Modèle de Gouye-Chapmann. Détermination de K_{int} et $|\text{-SiO}'|$ d'après la titration acide-base de la fig. 2.

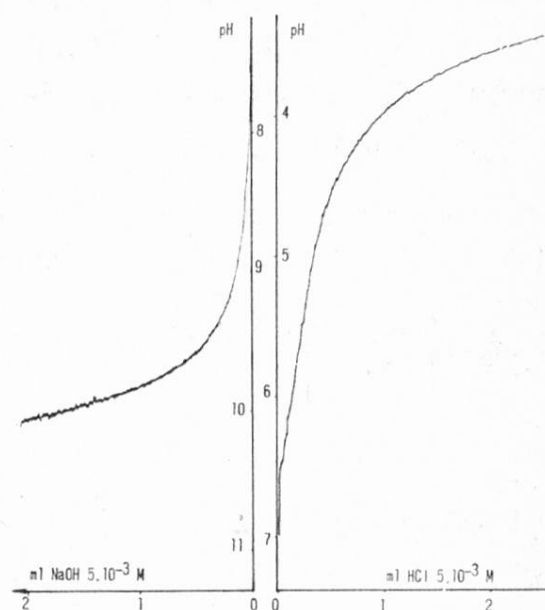


Fig. 2. Titration d'une solution de bentonite (0,475 g/l) par NaOH et HCl. Solution décarbonatée, force ionique variable. Température: 25°C.

supplémentaires que l'on peut attribuer à la solubilité du silicate en milieu alcalin et aux différents types de sites actifs comme -SiOH et -AlOH . Ce dernier n'a pas été pris en considération pour l'élaboration du modèle. On n'a pas tenu compte non plus d'un phénomène d'échange d'ions entre le silicate et H^+ . Ce sont deux limitations du modèle.

Les valeurs de K_{int} et de $|\text{-SiO}'|$ ont donc été déterminées pour des $\text{pH} < 9,5$ afin de minimiser les effets de dissolution de la bentonite.

Dans les conditions expérimentales de pH , compris entre 6 et 8, on considérera que la concentration des groupements silanols sous forme de -SiO^- est négligeable vis-à-vis de $|\text{-SiOH}|$. Les courbes de neutralisation par NaOH et HCl (fig. 2) montrent que cette approximation est valable. En ajoutant NaOH, il se forme -SiO^- et en ajoutant HCl, il se forme -SiOH_2^+ . Le degré de dissociation $\bar{f}$, (équation 12) est voisin de 0.

Etude du nombre de formation

Afin d'écrire correctement l'expression de la constante d'équilibre K^* (éq. 1), il est nécessaire de connaître le nombre de groupements silanols qui réagissent avec chacune des particules de plomb(II).

Pour cela, on définit le nombre de formation $\bar{n}_{Pb}$ comme étant le rapport

$$\bar{n}_{Pb} = \frac{\sum_i |(-\text{SiO})_i \text{Pb}^{(2-i)} + |}{|\text{Pb}'|}$$

8

où $|Pb'|$ représente la concentration totale du plomb(II) et $\sum_i |(-SiO)_i Pb^{(2-i)+}|$ la concentration équivalente des sites ayant réagi avec le plomb.

On mesure indirectement le nombre de liaisons $-SiOPb^+$ formées en dosant la quantité de protons libérés lors de la réaction



par exemple. La fraction dissociée $\bar{f}$ permet de savoir quelle quantité de groupements $-SiO^-$ réagit avec $Pb(II)$ sans libérer de protons.

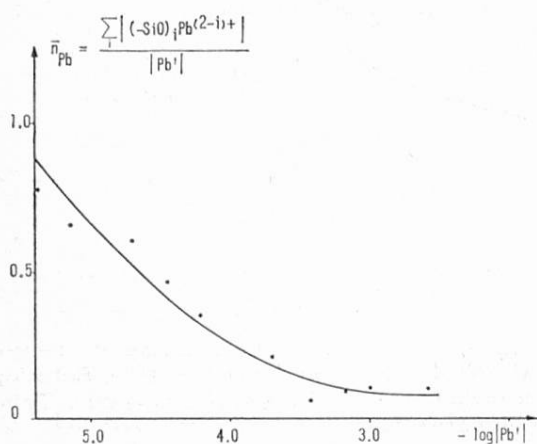


Fig. 3. Nombre de formation en fonction de $-\log |Pb'|$. Force ionique: 0,1 M KNO_3 . Température: 25°C.

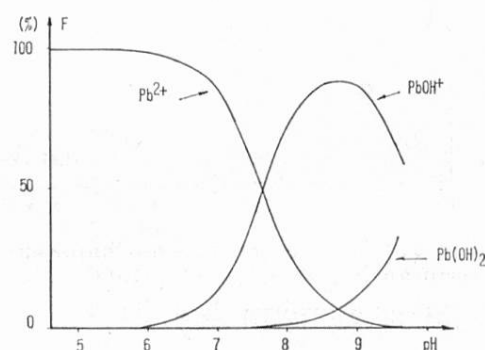


Fig. 4. Fraction F des espèces hydrolysées du plomb en fonction du pH.

La figure 3 donne l'évolution de $\bar{n}_{Pb}$ en fonction de $\log |Pb'|$. Pour les conditions expérimentales $|Pb'| > 7,2 \cdot 10^{-6}$ M, la fonction est toujours inférieure à 1 ce qui implique qu'un seul $Pb(II)$ se fixe par site.

Détermination de la constante de stabilité microscopique de $-SiOPb^+$

Le calcul des particules en solution pure montre que pour des $pH \leq 7$, le plomb ne provoque pas de phénomènes d'hydrolyse notoire (fig. 4) si sa concentration reste faible. Dans ces conditions, la particule dominante est Pb^{2+} .

La détermination de la constante mixte apparente peut se faire à l'aide d'une fonction ayant son origine dans les équations du bilan des particules en solution. Ces équations s'écrivent:

$$|-SiO'| = |-SiOH| + |-SiO^-| + |-SiOPb^+| \quad 10$$

$$|Pb'| = |-SiOPb^+| + |Pb^{2+}| + \dots \quad 11$$

A un pH donné, $|-SiO^-|$ et $|-SiOH|$ n'ont pas besoin d'être déterminés expérimentalement. Le degré de dissociation $\bar{f}$ des groupements silanols

$$\bar{f} = \frac{|-SiO^-|}{|-SiO^-| + |-SiOH|} \quad 12$$

suffit. A un pH donné, il est constant quelles que soient les concentrations de plomb.

En introduisant les équations 10, 11 et 12 dans l'expression de la constante mixte apparente (équ. 1), on obtient

$$\frac{|\text{SiO}'|}{|-\text{SiOPb}^+|} = 1 + \frac{|\text{H}^+|}{K^* \cdot (1-\bar{f}) |\text{Pb}^{2+}|} \quad 13$$

L'avantage des électrodes sélectives réside dans le fait que l'on peut mesurer in situ la concentration du plomb libre.

En mesurant alternativement le potentiel d'une solution ayant une concentration totale en plomb donnée et renfermant ou non de la bentonite, on peut déterminer la valeur du taux de rétention

$$\alpha = |\text{Pb}'| / |\text{Pb}^{2+}| = 10^{(E'-E)/s} \quad 14$$

où E' représente le potentiel de la solution pure et E celui de la solution renfermant de la bentonite.

L'équation 13 devient alors

$$\frac{|\text{SiO}'|}{|\text{Pb}'| (1-\alpha^{-1})} = 1 + K^{*-1} \frac{|\text{H}^+| \cdot \alpha}{(1-\bar{f}) |\text{Pb}'|} \quad 15$$

Tous les paramètres de cette équation sont connus ou mesurables de telle sorte que l'on peut reporter dans un graphique le membre de gauche de l'équation 15 en fonction de $|\text{H}^+| \cdot \alpha / (1-\bar{f}) |\text{Pb}'|$. On doit obtenir une droite dont la pente est égale à K^{*-1} .

Les figures 5a, b et c donnent les résultats obtenus pour les pH de 6,0, 6,3 et 7,0. La dispersion des points est élevée. Elle augmente quand on s'éloigne de l'origine, c'est-à-dire pour des concentrations en plomb décroissantes. α est la principale source d'erreur. En effet, on montre qu'une erreur de mesure sur le potentiel de 1 mV provoque une erreur de 8,1% sur la concentration et qu'une erreur de 1 mV sur la pente en provoque une de 13%. Dans la mesure de α , les erreurs sur E et E' s'additionnent.

Tableau 1. Constantes mixtes apparentes du système plomb-proton-bentonite

pH	-log K^*
6,0	2,42
6,3	2,37
7,0	2,55

Les résultats obtenus pour les 3 valeurs de pH sont donnés dans le tableau 1. On voit que les constantes sont indépendantes du pH. La valeur moyenne de

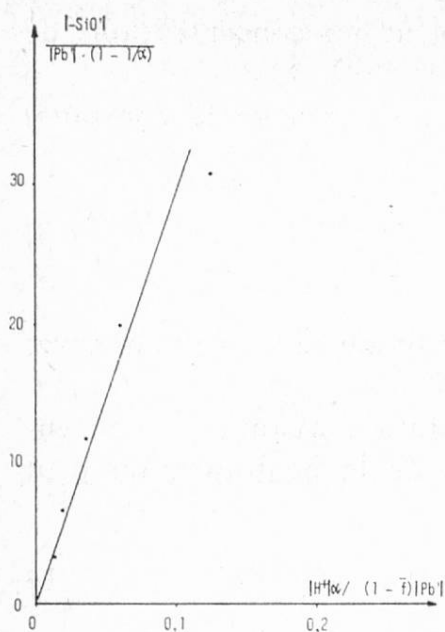


Fig. 5a. Détermination de la constante mixte apparente, K^* , du système plomb-proton-bentonite au pH = 6,0. Force ionique: 0,1 M KNO_3 . Température: 25°C.

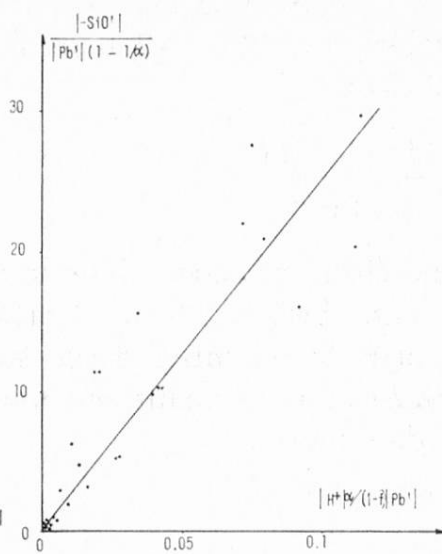


Fig. 5b. Détermination de la constante mixte apparente, K^* , du système plomb-proton-bentonite, pH = 6,3. Force ionique: 0,1 M KNO_3 . Température: 25°C.

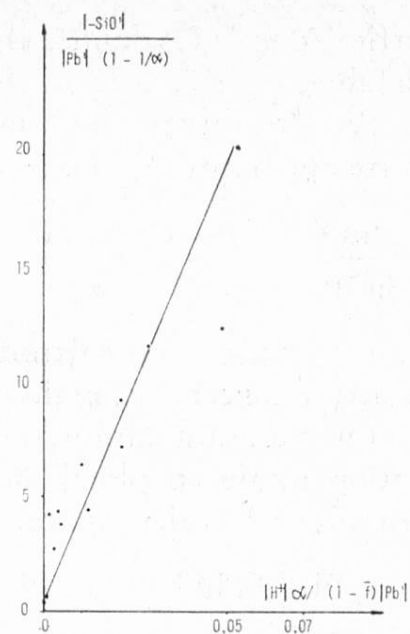


Fig. 5c. Détermination de la constante mixte apparente, K^* , du système plomb-proton-bentonite, au pH = 7,0. Force ionique: 0,1 M KNO_3 . Température: 25°C.

$-\log K^* = 2,44$ permet de calculer la constante K de stabilité microscopique au point de charge zéro du silicate, c'est-à-dire pour $\text{pK}' = \text{pK}_{\text{int}} = 5,7$:

$$K = \frac{|\text{-SiOPb}^+|}{|\text{-SiO}^-| |\text{Pb}^{2+}|} = K^*/K_{\text{int}} = 10^{3,28} \quad 16$$

Variation du taux de rétention en fonction de la concentration totale en plomb

La figure 6 donne la valeur du taux de rétention du plomb en fonction de $\log |\text{Pb}'|$ à de pH donnés. Pour une concentration totale de plomb de 10^{-4} M, il est voisin de 1. L'échelle donnant la fraction du plomb retenue permet de faire une comparaison avec le taux de rétention. Pour une même concentration totale de plomb, le taux de rétention augmente considérablement avec le pH et d'une manière analogue à la fraction de PbOH^+ en solution (fig. 4) de telle sorte que l'hypothèse de PbOH^+ comme particule sorbée doit être faite. Des mesures de charge de surface permettraient de confirmer ou non cette hypothèse.

Conclusion

$$\text{La constante mixte apparente } K^* = \frac{|\text{-SiOPb}^+| |\text{H}^+|}{|\text{-SiOH}| |\text{Pb}^{2+}|} = 3,6 \cdot 10^{-3}.$$

Il s'ensuit que la constante de stabilité du groupement -SiOPb est relativement élevée (environ 1900). Il serait effectivement possible d'envisager l'utili-

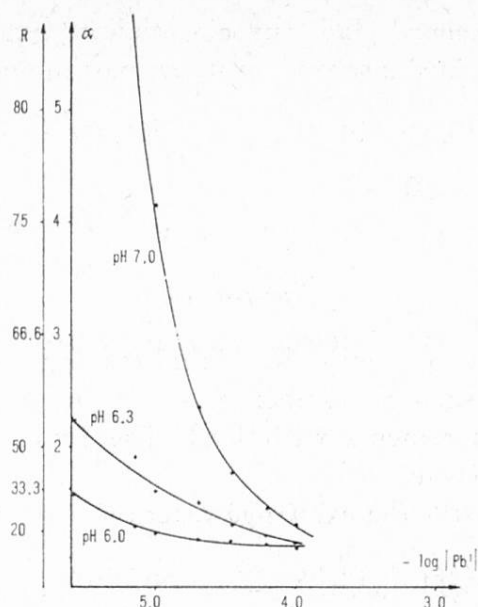


Fig. 6. Taux de complexation $\alpha = |Pb'| / |Pb^{2+}|$
 Fraction sorbée R (%)
 Force ionique: 0,1 M KNO₃
 Température: 25°C

sation de la bentonite colloïdale pour éliminer les traces de plomb dans les eaux. Toutefois, l'effet des matières organiques sur le système plomb-bentonite n'a pas été étudié et dès lors il est impossible de prévoir si la bentonite est susceptible d'éliminer le plomb dans les eaux résiduelles.

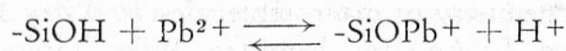
Remerciements

Nos remerciements vont à Mlle W. Rudolph pour sa collaboration technique.

Résumé

La fixation du plomb par la bentonite est étudiée par électrodes sélectives.

Préalablement à cette étude, les propriétés de la bentonite sont déterminées: nombre de sites et constante acide-base microscopique. Les résultats expérimentaux montrent qu'il n'y a pas plus d'un ion Pb²⁺ par site. Ils permettent aussi de déterminer la constante d'échange mixte de la réaction.



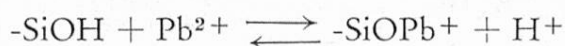
La valeur expérimentale $K^* = 10^{-2,4}$.

Zusammenfassung

Die Bindung von Blei durch Bentonit wurde mit Hilfe ionenselektiver Elektroden untersucht.

Vor dieser Studie sind die Eigenschaften von Bentonit bestimmt worden: Zahl der aktiven Stellen und die mikroskopischen Säuren-Basen-Konstante.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß nur ein Bleiion pro Position vorhanden ist. Sie erlauben, auch die gemischte Austauschkonstante zu bestimmen:

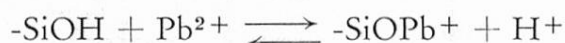


Gemessener Wert für $K^* = 10^{-2,4}$.

Summary

The fixation of lead on bentonite has been studied using ion-selective electrodes. The properties of bentonite such as number of sites, microscopic acid-base constant were studied before making measurements with lead. The results have shown that not more than one lead ion is fixed per site.

Moreover mixed constant for the exchange reaction



can also be determined.

Experimental value: $K^* = 10^{-2,4}$.

Bibliographie

1. Beevers, J. R.: A chemical investigation into the role of sorption process in ore genesis. Department of National Development Bureau of Mineral Resources Geology and Geophysics. Australis. Report 106 (1966).
2. Steger, H. F.: On the mechanism of the adsorption of trace copper by bentonite. *Clays and Clays Minerals* **21**, 429 (1973).
3. Dugger, D. L., Stanton, J. H., Irby, B. N., McConnel, B. L., Cummings, W. W. and Maatman, R. W.: The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica gel. *J. Phys. Chem.* **68**, 757 (1964).
4. Stumm, W., Huang, C. P. and Jenkins, S. R.: Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chem. Acta*, **42**, 223 (1970).
5. Shan, R. K., Soni, K. P. and Oza, B. N.: Multiple dissociation constants and free energy changes in kaolinite and bentonite clays. *J. Indian Chem. Soc.* **51**, 390 (1974).
6. Hildebrand, E. E. and Blum, W. E.: Lead fixation by clay minerals. *Naturwissenschaften* **61**, 169 (1974).
7. Mitra, N. K., Biswas, S. K. and Mukherjee, M.: Cation exchange selectivity of bentonite and dowex 50. *Indian Ceram.* **14**, 128 (1969).
8. Bittel, J. E. and Miller, R. J.: Lead, cadmium and calcium selectivity coefficients on montmorillonite, illite and kaolinite. *J. Environ. Quality* **3**, 250 (1974).
9. Tanford, C.: *Physical chemistry of macromolecules*. J. Wiley 1961.
10. Stumm, W. and Morgan, J.: *Aquatic chemistry*, Wiley Interscience 1970.

Dr. Jean-Claude Landry
Claude Birraux
Prof. Werner Haerdi
Département de chimie minérale
et analytique
Sciences II de l'Université
30 quai E. Ansermet
CH-1211 Genève 4

P. Anderegg, F. Schur und H. Pfenninger, Versuchsstation Schweiz. Brauereien, Zürich

Zur Bestimmung der α -Amylaseaktivität

Einleitung

α -Amylasen spielen bekanntlich in der Lebensmittelindustrie sowie in der klinischen Chemie eine sehr wichtige Rolle. In Cerealien werden sie vor allem beim Keimprozeß gebildet. Im ungekeimten Getreide sind α -Amylasen nur in sehr geringen Mengen oder überhaupt nicht vorhanden. Im menschlichen und z. T. auch im tierischen Organismus findet sich die α -Amylase in den Verdauungsorganen. Industriell gewinnt man sie hauptsächlich aus Bakterien und Schimmelpilzkulturen.

Die Wirkung der α -Amylase ist in verschiedenen industriellen Herstellungsprozessen von sehr großer Bedeutung. So dient sie beispielsweise bei der Bierbereitung während des Maischprozesses zur Verflüssigung der Malzstärke. Ebenso wird sie für die Gewinnung von Zuckern aus Stärkepräparaten eingesetzt. Im weiteren ist der α -Amylasegehalt in Kombination mit dem β -Amylaseanteil im Teig für die Qualität der Backwaren wesentlich. Industrielle Enzympräparate werden vor allem im Brennereisektor wie z. T. auch schon in der Brauerei eingesetzt, das heißt überall dort, wo ungekeimte Cerealien oder Kartoffeln, welche praktisch keine α -Amylasen enthalten, für die Herstellung von vergärbaren Produkten verwendet werden.

Die Eigenschaften von α -Amylasen variierender Herkunft sind sehr unterschiedlich (1). So weisen α -Amylasen aus Cerealien ein pH-Optimum von 5,5—6,0 und ein Temperaturoptimum von 50—65°C auf. Bakterien- α -Amylase z. B. aus *Bacillus subtilis* wirken optimal bei pH 5,0—7,0 und 55—75°C. Sie besitzen im allgemeinen eine sehr hohe Thermostabilität; so gibt es im Handel Präparate, die sogar bei 110°C eingesetzt werden können. Pilz- α -Amylasen sind bei pH 4,5—5,5 und 45—55°C am aktivsten. Das Wirkungsoptimum von Pankreas- α -Amylasen liegt dagegen im neutralen pH-Bereich und, nach Literaturangaben, bei über 40°C (1, 2).

Ermittlungsverfahren

Die Verfahren zur Ermittlung von Enzymaktivitäten lassen sich prinzipiell in drei Gruppen einteilen (3). Zur ersten zählen wir solche, bei denen das zu bestimmende Enzym aus dem Untersuchungsmaterial abgetrennt und gereinigt wird. Dies ermöglicht, das Enzym sehr spezifisch zu testen und zu charakterisieren, ist jedoch für Routinebestimmungen praktisch ohne Bedeutung, da die Rei-

nigung von Enzymen normalerweise sehr aufwendig ist und leicht Verluste auftreten. Zur zweiten Gruppe zählen wir Methoden, bei denen man aus dem zu analysierenden Material eine Rohenzymlösung bereitet. Dieser wird dann die Wirkung unter Bedingungen ermöglicht, bei denen man der Spezifität und den praktischen Einsatzverhältnissen so weit wie möglich Rechnung trägt. Schließlich fassen wir in einer dritten Gruppe Verfahren zur Untersuchung von Enzymwirkungen zusammen, wobei diese, je nach Einsatzzweck, unter praxissimulierenden Verhältnissen im Labor getestet werden. So kann man beispielsweise einem Teig unterschiedliche Mengen α -Amylase in Form von Malzextrakt zusetzen. Aus der Qualität der gebackenen Brote oder aus der Bräunung der Rinde läßt sich die Wirkung des Enzyms erkennen. Bei der Bierherstellung können wir Abbau und Extraktion der Malzstärke während des Maischprozesses durch Enzympräparate beeinflussen. Die Wirkung der α -Amylase läßt sich anhand von Jodreaktionstest sowie des Extraktgehaltes oder der Kohlenhydratzusammensetzung der resultierenden Würze beurteilen.

Angewandte Bestimmungsmethoden

Im folgenden sollen nun die in der Praxis gebräuchlichsten Methoden zur α -Amylaseaktivitätsbestimmung der Gruppe zwei besprochen werden. Die Analyse können wir in folgende Schritte unterteilen: Bereiten der Rohenzymlösung, Herstellen der Substratlösung, Inkubation, Messen der Veränderung des Substrates und Berechnung der Aktivität. Die Herstellung der Enzymauszüge muß so erfolgen, daß während der Extraktion möglichst geringe Aktivitätsverluste auftreten. Als Extraktionsmittel werden normalerweise verdünnte Kochsalz-, Calciumchlorid- oder Natrium- bzw. Calciumacetatlösungen oder auch nur Wasser verwendet. Was die Extraktionstemperatur und -dauer anbetrifft, variieren die Angaben in verschiedenen Vorschriften z. T. ganz wesentlich. Eigene Aktivitätsbestimmungen in Malzpulver ergaben bei Verwendung von verschiedenen Salzlösungen unterschiedliche Aktivitäten (Tabelle 1). Als Vergleich wurden

Tabelle 1
Einfluß des Extraktionsmittels auf die α -Amylasebestimmungen in Malzpulver

Extraktionslösung	Extraktions- temperatur °C	Relative Aktivität*
Na-Acetat 0,1 M	20	114,5
Ca-Chlorid 0,1 M	20	114,5
Ca-Acetat 0,1 M	20	125,5
Na-Chlorid 0,5 %	20	128
Pulver direkt eingesetzt		130

* viskosimetrisch bestimmt

Versuche durchgeführt, wobei man Malzpulver, in Wasser suspendiert, direkt für die Bestimmung einsetzte. Die resultierenden Aktivitäten lagen geringfügig höher als diejenigen aus den Extrakten. Der Einfluß der Extraktionstemperatur ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Wie daraus hervorgeht, wird bei 40°C bereits ein Teil, bei 60°C fast die gesamte α -Amylase inaktiviert, bei 0° ist die Extraktion unvollständig.

Tabelle 2
Einfluß der Extraktionstemperatur auf die α -Amylaseaktivitätsbestimmungen in Malzpulver

Extraktionstemperatur °C	Extraktionslösung	Relative Aktivität*
0	Na-Chlorid 0,50/o	82
20	Na-Chlorid 0,50/o	128
40	Na-Chlorid 0,50/o	118,5
60	Na-Chlorid 0,50/o	5,7
Pulver direkt eingesetzt		130

* viskosimetrisch bestimmt

Als Substrat gelangen im allgemeinen Stärkepräparate, allerdings oft mit den verschiedensten Eigenschaften, zum Einsatz. Die Verwendung von reiner Amylose bringt den Vorteil, daß das Substrat relativ gut definiert ist, da nur unverzweigte Moleküle vorliegen. Dieses Substrat ist jedoch in den meisten Fällen zu wenig praxisnahe. Für die Untersuchung von Aktivitäten in Cerealien eignen sich gut verkleisterte Stärkepräparate mit hohem Anteil an Amylopektin. Für die Charakterisierung der verschiedenen Stärken bietet sich die Jodtitration an, durch die sich das Verhältnis von Amylose zu Amylopektin abschätzen läßt (4). Die Lösungen werden vorteilhaft täglich neu bereitet, da sonst die Gefahr einer teilweisen Retrogradation der Stärke, insbesondere der Amylose, besteht, wobei die Angreifbarkeit durch die α -Amylase vermindert wird. Was das Puffersystem betrifft, gehen die Meinungen der Autoren bezüglich Salzart, Konzentration und pH oft stark auseinander. Diese Variation der Analysenvorschriften verunmöglicht oft einen objektiven Vergleich von Enzymaktivitätswerten.

Das pH und die Temperatur der Inkubationslösung sollte möglichst den Verhältnissen in der Praxis entsprechen. Für die Untersuchung von Braumalz beispielsweise sind Vorschriften für die Bestimmung der α -Amylaseaktivität bei einem pH von 4,7 und 20°C wenig sinnvoll, beträgt doch das Maische-pH normalerweise etwa 5,7 und die Temperatur mehr als 50° C.

Schwierigkeiten für die spezifische Bestimmung von α -Amylase ergeben sich, wenn noch andere α -Bindungen spaltende Carbohydrasen, wie beispielsweise

Amyloglucosidasen oder β -Amylasen, im Enzymauszug enthalten sind. In solchen Fällen sollen Methoden angewandt werden, die spezifisch die Wirkung der α -Amylase erfassen. Um aussagefähige Resultate zu erhalten, muß das Substrat stets im Ueberschuß vorhanden sein, so daß der Abbau während der ganzen Meßperiode linear verläuft. Dazu ist zu bemerken, daß beim Stärkeabbau durch α -Amylase zwei Phasen zu unterscheiden sind: Im ersten Teil der Reaktion erfolgt eine Verflüssigung der Stärke, der durch einen deutlichen Abfall der Viskosität der Substratlösung gekennzeichnet ist. Dabei erfolgt eine Aufspaltung der hochmolekularen Polysaccharidketten, in der zweiten Phase erst der weitere Abbau der kleineren Spaltstücke (5). Bei der Aktivitätsbestimmung soll nur während der ersten Phase gemessen werden.

Aus einer Literaturübersicht von etwa dreißig Methoden zur α -Amylaseaktivitätsbestimmung ergibt sich eine Einteilung in vier Hauptgruppen, die auf folgenden Prinzipien basieren:

1. Bestimmung der Abnahme des farbigen Jod-Stärke-Komplexes,
2. Bestimmung der gebildeten reduzierenden Gruppen,
3. Bestimmung des Abbaus von farbstoffgekoppelten Stärkepräparaten und
4. Bestimmung der Viskositätsabnahme.

1. Betrachten wir als erstes die Jodmethode. Jod bildet bekanntlich mit Amylose blaufarbte, mit Amylopektin rotviolette Komplexe. Durch den Abbau der Polysaccharidketten verschiebt sich die Komplexfarbe über orange bis gelb. Für die Aktivitätsbestimmung wird diese Änderung gemessen, was auf zwei verschiedene Arten erfolgen kann. Entweder messen wir die Extinktionsabnahme bei einer konstanten Wellenlänge oder bestimmen die Dextrinierungszeit, bis eine bestimmte Farbe erreicht ist, was zum Beispiel mit Komparatorscheiben oder besser photometrisch mittels gefärbter Vergleichslösungen erfolgen kann. Bei der Messung der Dextrinierungszeit ist es allerdings notwendig, in kurzen Zeitabständen Proben aus dem Testansatz zu nehmen, was uns relativ aufwendig erscheint. Die Jodmethode eignet sich sehr gut für α -Amylasebestimmungen in Proben pflanzlicher Herkunft, wo meistens auch größere Mengen von β -Amylasen enthalten sind, die jedoch lediglich vom Substratende her Maltoseeinheiten abspalten, was sich in der gesamten Kettenlänge nicht sehr stark auswirkt. Eigene Versuche zeigten, daß beim Einsatz verschiedener Stärkepräparate nach Zugabe der Inkubationslösung zum Jodreagens Ausflockungen entstehen. Dies gilt im besonderen für die Blindproben. Dadurch wird natürlich die Messung unbrauchbar.

2. Die Bestimmung des Abbaugrades des Substrates läßt sich auch durch Messung der gebildeten reduzierenden Gruppen durchführen. Bei jeder Polysaccharidspaltung durch Amylasen entsteht eine reduzierende Gruppe, die mit den bekannten Methoden bestimmt wird, sei es mit dem Somogyi-Nelson-Reagens, Fehlingscher Lösung, Dinitrosalicylsäure usw. Der große Nachteil dieser Art der Aktivitätsbestimmung besteht darin, daß alle anderen α -Bindungen spaltenden Enzyme empfindlich stören. Sie ist also nicht zu empfehlen für Analysen von pflanzlichen wie auch von mikrobiellen Präparaten, jedoch sicher für klinische Untersuchungen geeignet.

3. α -Amylaseaktivitäten lassen sich auch mit Hilfe von farbstoffgekoppelten Stärkepräparaten bestimmen. Die Zunahme der gebildeten niedermolekularen, löslichen Bestandteile, die photometrisch gemessen werden, stellen dann ein Maß für die Enzymaktivität dar. Es sind dabei jedoch verschiedene wesentliche Punkte zu berücksichtigen, so ist z. B. das Substrat durch die Farbstoffkoppelung chemisch verändert worden. Man erhält so unter Umständen Aktivitätswerte, die sich zwar relativ gut reproduzieren lassen, jedoch für die Praxis nicht immer aussagefähig genug sind. Die während der Reaktion gebildeten niedermolekularen Farbstoffdextrine können die weitere Enzymwirkung hemmen. Zudem setzen sich unlösliche Substrate schnell ab, so daß die Reaktion heterogen verläuft. Ein weiterer Nachteil dieser Methode liegt wiederum in der Empfindlichkeit in bezug auf Fremdaktivitäten anderer amylolytischer Enzyme

4. Unter der vierten Kategorie sind schließlich die viskosimetrischen α -Amylasebestimmungsmethoden zusammenzufassen. Wie bei der Jodmethode wird die verflüssigende Wirkung der α -Amylase spezifisch erfaßt. Als Maß für die Enzymaktivität zieht man die Zunahme der reziproken spezifischen Viskosität heran:

$$\eta_s = \frac{\eta_{Lsg}}{\eta_{Lm}} - 1$$

$$A \sim \frac{d^1/\eta_s}{dt}$$

β -Amylasen sowie Amyloglucosidasen stören bei dieser Bestimmung praktisch nicht. Als Substrat können ohne weiteres 5%ige Stärkelösungen eingesetzt werden, was sich für die Linearität der Enzymreaktion besonders positiv auswirkt. Durch Einsatz eines Rotationsviskosimeters mit einem Ausgang für einen Linienschreiber kann man zudem die Enzymwirkung kontinuierlich verfolgen. Wir haben somit eine sehr gute Kontrolle darüber, ob der Abbau des Substrates linear verläuft. Kontinuierliche Messungen sind zwar auch z. T. mit den bereits besprochenen Methoden möglich, jedoch braucht man dazu relativ teure Autoanalyser. Einen Nachteil der viskosimetrischen Messung könnte man in gewissen Fällen darin sehen, daß jeweils gleichzeitig nur eine Probe analysiert werden kann.

Wie eigene Versuche gezeigt haben, ist die Reproduzierbarkeit der Resultate, entgegen den Angaben im Lehrbuch von *Bergmeyer* (6), ausgezeichnet. So lagen die relativen Abweichungen bei den Doppelbestimmungen stets unter 2%. Möglicherweise ergibt sich bei Verwendung eines Fallviskosimeters eine schlechtere Reproduzierbarkeit. Bestimmungen der α -Amylaseaktivität werden also mit Vorteil dann viskosimetrisch durchgeführt, wenn die zu analysierenden Proben störende Fremdaktivitäten enthalten bzw. wenn Aktivitäten möglichst selektiv bestimmt werden sollen, wie z. B. für den Einkauf von Rohstoffen oder industriellen Enzympräparaten.

Obwohl wir also heute über eine gute Methode verfügen, mit der α -Amylaseaktivitäten ziemlich selektiv bestimmt werden können, lassen sich die erhal-

tenen Werte oftmals nur schlecht mit den Resultaten aus der Praxis in Einklang bringen. Dies rührt wohl vor allem daher, daß dort Fremdaktivitäten voll zur Geltung kommen. Die beste Lösung stellt in diesen Fällen die Durchführung praxissimulierender Laborversuche dar.

Methode zur viskosimetrischen Bestimmung von α -Amylase

Prinzip

Durch Einwirkung von α -Amylase auf eine verkleisterte Amylopektinlösung nimmt deren Viskosität durch die Spaltung der Stärkemoleküle kontinuierlich ab, was mit einem Rotationsviskosimeter gemessen wird. Die Änderung der reziproken spezifischen Viskosität ist ein Maß für die Aktivität der α -Amylase.

Reagenzien

- Amylopektin, Koch-Light Laboratories,
- 0,1 M Na-Phosphatpuffer, pH 5,7,
- 0,5%ige Natriumchloridlösung.

Apparatives

- Wasserbäder 50°C, 98°C,
- Rotationsviskosimeter, vorzugsweise mit Zusatz für Schreiberanschluß.

Ausführung der Bestimmung

Enzymauszug

- 0,5 g Malzfeinschrot in 100 ml 0,5%iger Natriumchloridlösung suspendieren und zwei Stunden bei 20°C rühren,
- Lösung durch Faltenfilter filtrieren,
- wenn Enzymreaktion nicht linear, Lösung verdünnen.

Substratbereitung

- 5 g Amylopektin in 100 ml 0,1 M Phosphatpuffer während 30 min bei 98°C verkleistern,
- Lösung auf 50°C thermostatisieren.

Viskosimetrische Messung

- 20 ml Substrat- und 2 ml Enzymlösung (beide 50°C) mischen und sofort in Meßzylinder des Rotationsviskosimeters einfüllen,
- Viskosität während 20 min messen.

Berechnung der Aktivität

Die spezifische Viskosität einer Lösung läßt sich nach folgender Formel berechnen:

$$\eta_s = \frac{\eta_L}{\eta_{LM}} - 1$$

$$\eta_s = \text{spez. Viskosität}$$

$$\eta_L = \text{Viskosität der Lösung}$$

$$\eta_{LM} = \text{Viskosität des Lösungsmittels}$$

Die Aktivität wird definiert:

$$A = \frac{\Delta^1/\eta_s \cdot 1000 \cdot 50 \cdot f}{a}$$

$$A = \text{Aktivität der } \alpha\text{-Amylase bezogen auf 1 g Malz,}$$

$$\Delta^1/\eta_s = \text{Änderung der reziproken spezifischen Viskosität der Substratlösung in 10 min,}$$

$$a = \text{eingewogene Menge Malz, in g,}$$

$$f = \text{Verdünnungsfaktor.}$$

Dank

Der Stiftung für wissenschaftliche Forschung des Schweizerischen Bierbrauervereins danken wir für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit bestens.

Zusammenfassung

Einleitend wird die Herkunft verschiedener α -Amylasen sowie deren Eigenschaften und Bedeutung bei industriellen Herstellungsprozessen beschrieben. Im weiteren erfolgt eine Einteilung der Verfahren zur Enzymaktivitätsbestimmung. Die einzelnen Analysenschritte der in der Praxis gebräuchlichsten Methoden zur α -Amylaseaktivitätsbestimmung werden dann ausführlich diskutiert. Im wesentlichen lassen sich vier verschiedene Meß-

prinzipien unterscheiden, nämlich die Bestimmung der Abnahme des Jod-Stärke-Komplexes, der gebildeten reduzierenden Gruppen, des Abbaus von farbstoffgekoppelten Stärkepräparaten und der Viskositätsabnahme. Es wird auf Vor- und Nachteile der einzelnen Meßprinzipien wie auch auf deren Anwendungsgebiete hingewiesen. Schließlich folgt die Beschreibung einer selbst entwickelten viskosimetrischen Methode, die aussagefähige und gut reproduzierbare Resultate liefert.

Résumé

Dans l'introduction, on décrit l'origine de différentes α -amylases, leurs qualités et leur importance dans les procédés de fabrication industriels. Ensuite, on classe par catégories les méthodes d'analyse enzymatiques. On discute en détail les méthodes de détermination de l'activité d' α -amylase les plus souvent utilisées en laboratoire. On peut distinguer quatre différents principes de mesure: détermination de la diminution du complexe amidon-iode, dosage des groupes réducteurs, détermination de la dégradation des préparations d'amidon lié à un colorant et, enfin, de la diminution de la viscosité. On indique les avantages et inconvénients des différentes méthodes ainsi que leur champ d'application. Enfin, une méthode viscosimétrique développée par les auteurs et donnant des résultats précis et bien reproductibles, est décrite.

Literatur

1. Allen, W. G. and Spradlin, J. E.: Amylase and their properties. *Brewers Dig.* **50**, 48—53 + 65 (1974).
2. Ceska, M., Birath, K. and Brown, B.: A new rapid method for the clinical determination of α -amylase, activities in human serum and urine. Optimal conditions. *Clin. Chim. Acta* **26**, 437—444 (1969).
3. Schur, F., Pfenninger, H. und Anderegg, P.: Problematik der Aktivitätsbestimmung von industriellen Enzympräparaten. *Schweiz. Brau. Rundschau* **85**, 173—178 (1974).
4. Schur, F., Pfenninger, H. und Narziss, L.: Analytik der Malto-Polysaccharide. *Schweiz. Brau. Rundschau* **85**, 193—200 (1974).
5. Holló, J., László, E. and Hoschke, Á.: Mechanism of amylolytic starch degradation. *Stärke* **25**, 1—12 (1973).
6. Bergmeyer, H. U.: Methoden der enzymatischen Analyse. 3. Aufl., Bd. I, S. 932. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1974.

Dr. P. Anderegg
Dr. F. Schur
Dr. H. Pfenninger
Versuchsstation Schweiz. Brauereien
Engimattstraße 11
CH-8059 Zürich

P. Georges, Eidg. Alkoholverwaltung, Bern

Nachweis von Fälschungen durch Zuckerung von Williamsbirnenmaischen

Einleitung

Das Problem der Erkennung von Branntweinfälschungen bildet seit langer Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen. Dabei konzentrierte sich das Interesse vorerst auf die Analyse der Destillate, wobei mehr oder weniger differenzierte Kennzahlen über die Echtheit eines Produktes Auskunft geben können.

Die Interpretation von Analysendaten, bei meist fehlender Vorgeschichte des Untersuchungsgegenstandes, ist allerdings problematisch. Später wurde versucht, gesetzmäßige Beziehungen zwischen Maischeninhaltsstoffen zu finden. In diesem Zusammenhang seien vor allem die Arbeiten von *Rebelein* und *Haeseler* erwähnt.

Beziehung Alkohol/Trockensubstanz

Es versteht sich von selbst, daß der Alkoholgehalt allein für die Beurteilung der Echtheit einer Maische ein höchst untaugliches Mittel darstellt. Aus diesem Grunde versuchten wir, eine Beziehung zwischen Alkoholgehalt oder anders ausgedrückt, zwischen der Konzentration gärfähiger Zucker und weiterer Inhaltsstoffe aufzudecken. Im Laufe unserer Untersuchungen fanden wir eine einfache Beziehung zwischen dem Alkoholgehalt einer vergorenen Maische und der Gesamtheit der nichtflüchtigen Inhaltsstoffe, die wir direkt als Trockensubstanz bestimmten.

Weiter wurde als zusätzliches Mittel für die Beurteilung der Methanolgehalt herangezogen. Als Untersuchungsmaterial verwendeten wir ausschließlich Williamsbirnen aus dem Kanton Wallis, um die Versuche nicht unnötig zu komplizieren.

Aus dem Verhältnis Alkoholgehalt über Trockensubstanz,

$$\frac{\text{Alkoholgehalt Vol.-%}}{\text{Trockensubstanz g/l}} \cdot 10 = K_0$$

(aus praktischen Gründen multiplizieren wir mit 10), resultiert für 1973 ein K_0 -Wert von 0,901 für ungezuckerte Maischen, mit einer Standardabweichung von $s_0 = 0,06$.

Es ist leicht einzusehen, daß ein Zuckerzusatz den Zähler erhöht, ohne daß der Nenner entsprechend vergrößert wird, weil bei der normalen Vergärung von

Zucker nur sehr wenig nichtflüchtige Bestandteile gebildet werden. Damit wird K gegenüber K_0 größer und aus der Differenz läßt sich die Zuckering nach folgender Formel berechnen:

$$\text{Zuckering \% (kg/100 kg Maische)} = 1,667 \cdot \text{Ausbeute}_0 \cdot \left[\frac{K - K_0}{K_0} \right]$$

wobei: Ausbeute_0 = durchschnittlicher Alkoholgehalt in Vol.-% ungezuckerter Maischen für das entsprechende Jahr.

Unabhängig von der Art der Zuckering (trocken oder naß), beträgt die durchschnittliche Erhöhung des K-Faktors ca. 0,15 Einheiten je kg Zucker/100 kg Maische. Daraus folgt, daß bereits relativ kleine Zuckermengen eine signifikante Abweichung des K-Faktors bewirken. Es muß aber ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die K_0 -Werte jedes Jahr neu bestimmt werden müssen, da die jährlichen Schwankungen noch nicht hinreichend bekannt sind.

Bei der Untersuchung von Kontrollmustern bedienen wir uns — im Sinne einer Vorprobe — einer Schnellanalyse, bei der die Trockensubstanz auf refraktometrischem Wege bestimmt wird. Bei positivem Befund wird die Feinanalyse in Gang gesetzt.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß für den Fall einer Naßzuckering der Wasserzusatz aufgrund der reduzierten Trockensubstanzmenge berechnet wird.

Methanolgehalt

Bekannterweise wird Methanol aus den Pektinen freigesetzt, welche ihrerseits Bestandteile der Trockensubstanz sind. Demnach werden die gebildeten Methanolen bis auf die natürlichen Schwankungen stets in der gleichen Größenordnung vorkommen.

Wird hingegen der Methanolgehalt auf den reinen Alkohol bezogen (M_0), so stellt man fest, daß der so ausgedrückte Methanolgehalt (M) im Verhältnis zur Zuckering abnimmt, was die praktischen Versuche bestätigt haben.

Bei der Beurteilung ist daran zu denken, daß bei speziellen Maischebehandlungen die Methanolgehalte von der erwarteten Norm erheblich abweichen können. Die Zuckering berechnet sich wie folgt:

$$\text{Zuckering \%} = 1,667 \cdot \text{Ausbeute}_0 \cdot \left[\frac{M_0 - M}{M} \right]$$

Schlußfolgerungen

Anhand von gezuckerten Testmaischen wurden beide Berechnungsarten überprüft und vollständige Uebereinstimmung gefunden.

Es stellt sich nun die Frage, ob die genannten Nachweismethoden auch bei komplizierten Systemen, z. B. einer Kirschenmaische, Anwendung finden könnten.

Erwartungsgemäß streuen die Werte einzelner Kirschenmuster (Muster im Kilogrammaßstab) mehr, als dies bei Williamsbirnen der Fall ist.

Vergleicht man aber die Werte von Betriebsmaischen (einige Tonnen), so dürfen die angegebenen Formeln, unter gewissen Einschränkungen, die hier nicht näher erläutert werden können, sinngemäß angewendet werden.

Abschließend sei festgehalten:

- Die Gehaltszahlen natürlicher Erzeugnisse schwanken innerhalb gewisser Grenzen.
- Diese Grenzen zu erkennen und festzulegen ist möglich.
- Durch den Zusatz von Zucker werden diese Gehaltszahlen derart beeinflusst, daß sie außerhalb der natürlichen Grenzen zu liegen kommen.
- Aus der verursachten Abweichung läßt sich die Zuckerung, mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit bestimmen.

Zusammenfassung

Zwischen dem Alkoholgehalt und der Gesamtheit der nichtflüchtigen Inhaltsstoffe von vergorenen Williamsbirnenmaischen wurde eine enge Beziehung gefunden. K_0 ist repräsentativ für eine Ernte und muß jedes Jahr neu bestimmt werden. Die K-Werte gezuckerter Maischen (trocken oder naß) werden im Vergleich zu K_0 zu groß. Für die Berechnung der Zuckerung einer Maische wird eine Formel gegeben.

Résumé

Une étroite corrélation a été établie entre la teneur en alcool et la teneur totale en constituants non volatils des moûts fermentés de poires Williams. Ce coefficient K_0 est représentatif pour une récolte et doit être établi chaque année. Les valeurs de K obtenues pour des moûts sucrés sont comparativement plus élevées que K_0 . Une formule est donnée pour calculer le degré de sucrage des moûts.

P. Georges
Eidg. Alkoholverwaltung
Länggäßstraße 31
CH-3000 Bern 9

B. Strahlmann, International Palsgaard Organisation, Juelsminde

Analytische Chemie und Lebensmittelgesetzgebung in Deutschland und der Schweiz in historischer Sicht*

Vom Mittelalter bis zum 18. Jahrhundert

Die Gesetzgebung verschiedener Städte des ausgehenden Mittelalters verbot den Verkauf verfälschter oder verdorbener Lebensmittel (1) zum Schutz der Bürger vor gesundheitlichen und wirtschaftlichen Schäden. Die Handfeste der Stadt Freiburg im Uechtland aus dem Jahre 1249 enthielt, ähnlich wie die anderer Zähringer-Städte, bereits Rechtssätze über die wichtigsten Lebensmittel wie Fleisch, Wein, Fisch und Brot (Abb. 1). Wer den Wein mit Wasser mischte, d. h. im Werte minderte, oder in anderer Weise fälschte, etwa durch gesundheits-schädliche Zusätze, galt als Dieb und wurde zur Abschreckung hart bestraft. Der Käufer hatte jeweils zu beweisen, daß ihm finnisches Fleisch, verdorbener Fisch, zu kleines Brot oder ein falsches Maß Wein verkauft worden war. Im Richtebrief von 1304 in Zürich wurde bestimmt, daß die Verfälschung «irgendwie» dem Rate «vorkommen» (1), d. h. angezeigt werden mußte.

Zum Nachweis der Verfälschung war und ist die Ueberführung der Täter auf frischer Tat, wie sie z. B. Herzog *Ernst dem Frommen* (1601—1675) gelungen sein soll, sicher ein Idealfall. Der Nachweis durch Zeugen lieferte in der Zeit des Hexenwahns manches unschuldige Opfer der grausamen Gerichts- und Strafverfolgung aus. Die primitiven empirischen Prüfmethoden, wie die in Bayern, wo das 1493 durch die Biersatzordnung Herzog Georgs verfügte Reinheitsgebot galt, und noch Anfang des 19. Jahrhunderts in Bern (2) praktizierte Bierprobe durch Beurteilung der Klebkraft auf einer Bank verschütteten Bieres, boten nicht viel mehr Sicherheit im Nachweis etwaiger Verfälschungen.

Abweichungen von der nur durch Erfahrung festgelegten Beschaffenheit der Lebensmittel festzustellen, war äußerst schwierig. Vorwiegend nach dem Aussehen, nach Größe und Gewicht schaute z. B. der die 1256 in Basel durch Gesetz eingeführte Brotschau ausführende «magister panis». Solche Sachverständige waren häufig Meister des zu kontrollierenden Gewerbes, wodurch auch ein gewisser Interessenausgleich zwischen Hersteller und Verbraucher gewährleistet war. Durch die strenge Organisation der Gewerbe in Zünften — in Freiburg i. Ue. wurde z. B. die Pfisternzunft 1389 gegründet — wurde eine Beaufsichtigung der Betriebe und der sachgemäßen Behandlung der Lebensmittel (manche Zünfte forderten bereits

* Erweiterte Fassung des Vortrages vom 6. September 1975 anlässlich der 87. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie in Bulle.

Si quis carnes leprosas pro mundis vendiderit alicui, aut carnes suillas pro porcinis vendiderit, et
 (is) cui vendiderit, poterit probare, quod ille huiusmodi carnes vendidit, venditor emptori emendabit
 cum banno trium librarum, et Sculteto similiter, et quadraginta diebus carnes non vendat.
 Quicumque tabernarius vinum linfaverit, aut alio modo falsificaverit, pro latrone habetur.
 Si quis falsam mensuram alicui dederit, et illi, cui data est, poterit probare, sibi falsam men-
 suram fuisse datam, ille, qui dedit, emendabit ille cui data est, cum banno trium librarum, et Scul-
 teto similiter, et vinum non vendat per quadraginta dies.
 Carnes suille, vel leprose, aut animal, a lupo vel canibus occisum aut morticinum, sub tecto
 macelli non vendantur, sed qui vendiderit, et probatum fuerit, emendabit, omnibus conquerentibus
 cum banno trium librarum, et Sculteto similiter, et carnes non vendat per quadraginta dies.
 Similiter qui pisces reservant putridos, et postea vendunt, et poterit probari, emendabit omnibus
 conquerentibus cum banno trium librarum, et Sculteto similiter, et pisces non vendant per xl dies.
 Si panifex nimis parvum panem fecerit, ultra quod justum fuerit, statim infirmis in hospitali,
 secundum Jus nostrum, datur, et panifex dabit Sculteto pro lege III solidos.
 Quicumque panem ad vendendum, octo cuparum frumenti, ad furnum fecerit, debet in ipsis lucrari
 VI denarios et furfur, et in VIII siliginis VI denarios; si autem amplius lucratus fuerit, emendabit
 omnibus conquerentibus cum banno trium solidorum, et Sculteto similiter.
 Carnifex in bove ad macellum VI denarios debet lucrari, in vaca VI, in porco IIII, in castrone II,
 in capra II, et hoc ita, si ipse carnes ad macellum vendiderit.

Abb. 1. Ausschnitt aus der Handfeste von Freiburg im Uechtland im Burgund aus dem Jahre 1249 (Original in «Archives de l'Etat», Fribourg).

Aufgeschlüsselter Text (aus: Lehr, E.: La Handfeste de Fribourg dans l'Uechtland de l'an MCCXLIX. B. Benda, Lausanne 1880).

Si quis carnes leprosas pro mundis vendiderit alicui, aut carnes suillas pro porcinis vendiderit, et (is) cui vendiderit, poterit probare, quod ille huiusmodi carnes vendidit, venditor emptori emendabit cum banno trium librarum, et Sculteto similiter, et quadraginta diebus carnes non vendat.

Quicumque tabernarius vinum linfaverit, aut alio modo falsificaverit, pro latrone habetur.

Si quis falsam mensuram alicui dederit, et illi, cui data est, poterit probare, sibi falsam mensuram fuisse datam, ille, qui dedit, emendabit ille cui data est, cum banno trium librarum, et Sculteto similiter, et vinum non vendat per quadraginta dies.

Carnes suille, vel leprose, aut animal, a lupo vel canibus occisum aut morticinum, sub tecto macelli non vendantur, sed qui vendiderit, et probatum fuerit, emendabit, omnibus conquerentibus cum banno trium librarum, et Sculteto similiter, et carnes non vendat per quadraginta dies.

Similiter qui pisces reservant putridos, et postea vendunt, et poterit probari, emendabit omnibus conquerentibus cum banno trium librarum, et Sculteto similiter, et pisces non vendant per xl dies.

Si panifex nimis parvum panem fecerit, ultra quod justum fuerit, statim infirmis in hospitali, secundum Jus nostrum, datur, et panifex dabit Sculteto pro lege III solidos.

Quicumque panem ad vendendum, octo cuparum frumenti, ad furnum fecerit, debet in ipsis lucrari VI denarios et furfur, et in VIII siliginis VI denarios; si autem amplius lucratus fuerit, emendabit omnibus conquerentibus cum banno trium solidorum, et Sculteto similiter.

Carnifex in bove ad macellum VI denarios debet lucrari, in vaca VI, in porco IIII, in castrone II, in capra II, et hoc ita, si ipse carnes ad macellum vendiderit.]

den Nachweis der beruflichen Befähigung) erreicht. Die in den Anforderungen an Unverfälschtheit und Unverdorbenheit der Lebensmittel schon recht weitgehenden Gesetze wurden aber durch subjektive sensorische Kontrollen wenig gestützt.

Die analytische Chemie oder «Probierkunst» beinhaltete im 16. Jahrhundert vorwiegend Methoden zur Prüfung der Metalle, wie den Nachweis verschiedener Elemente durch Flammenfärbungen (3). Die Chymisten jener Zeit wurden weniger zur Ueberprüfung der Lebensmittel, sondern eher dazu angehalten zu finden, wie man aus «bossem Wein chöstlich guten Wein» (4) machen könne, was ihnen neben der zulässigen Schwefelung des Weines durch die Verwendung schon im Altertum bekannter, aber z. B. in Zürich verbotener Zusatzstoffe wie Kalk gelang (5). Wie verschieden die Auffassung über eine Verdorbenheit war, zeigte die Aeüßerung über das «fleisch der haering» (6) des Zürcher Gelehrten Conrad Gessner (1516—1565).

Im 17. Jahrhundert wurden verschiedene Komponenten der Lebensmittel bekannt. 1665 beschrieb Francesco Maria Grimaldi (1618—1663) die Eigenschaf-

ten des aus Getreidemehl oder Käse gewonnenen feuchten Glutins (7). Zur Charakterisierung oder gar Kontrolle der Lebensmittel trugen diese Erkenntnisse vorerst noch wenig bei. Eine präventive Aufsicht «auff victualien, obst, fleischbäncke und brodbacken» (8) forderte *Gottfried Wilhelm Leibniz* (1646—1716), der für eine vorsorgende Medizin (*medicina provisionalis*) eintrat und dessen Vorschläge auf die 1685 erfolgte Gründung des Collegium medicum, des späteren Collegium sanitatis, in Preußen einwirkten. Mediziner und Apotheker wurden mit der Untersuchung von Lebensmitteln bei akuten Vergiftungsfällen beauftragt. Untersucht wurde dann nur auf die damals bekannten anorganischen Gifte, vorwiegend Arsen und Quecksilber (Sublimat), die empirisch durch das Vergiftungsbild und zweifelhafte Methoden wie Aussehen und Geschmack identifiziert wurden, nach Vorschriften, wie sie u. a. der päpstliche Leibarzt *Paolo Zacchias* (1584—1659) gab. Die mutmaßlichen Giftmischer wurden meist für schuldig befunden und abschreckend harten Strafen ausgesetzt.

Das Verbot des Zusatzes von Blei zur Behandlung des Weines erhielt erst Ende des 17. Jahrhunderts, als Blei als Ursache der Weinkrankheit erkannt und eine Nachweismethode vom Ulmer Stadtarzt *Eberhard Gockelius* (1636—1703) mitgeteilt worden war (Abb. 2; 5), die nötige Nachachtung. Damals wurde auch in Bern der Apotheker und Stadtphysikus mit der Untersuchung von verdächtigen Weinproben auf Blei beauftragt (1). Die Schwefelleber der Würtemberger Weinprobe reagierte, wie 1788 *Christian Samuel Hahnemann* (1755—1843) feststellte, nicht nur mit Blei, sondern auch mit Eisen. Daher wurde oft Eisen für Blei angesehen und «Ehre und Vermögen ganzer Familien» zugrunde gerichtet, wenn schuldlose Weinverkäufer «das Unglück hatten, in jene Hände zu gerathen, deren Unwissenheit durch gerichtliche Gewalt autorisirt ist» (9).

Schwermetalle wie Kupfer und das — trotz wie in Sachsen bereits 1612 angeordneten Zinnproben — oft bleihaltige Zinn wurden neben Bleiglasuren für Küchengeräte verwendet. Auf diese Kontaminationsquelle machte u. a. 1722 *Johann Heinrich Schulze* (1687—1744) die Gesetzgeber aufmerksam. So wurde u. a. 1735 in Frankreich und 1766 in Braunschweig eine Verordnung über das Verzinnen der Kupfergefäße, ferner 1781 in Oesterreich eine Verordnung über das Einmachen der Gurken in kupfernen Gefäßen erlassen.

Das Fehlen analytischer Methoden zur Kontrolle der Dosierung erlaubter Zusätze, wie der gemäß der «Ordnung und Satzung über die Wein», die zumindest als Subsidiarverordnung über Jahrhunderte in Kraft blieb, zulässigen Schwefelmenge im Wein (5), veranlaßte, da die Ueberdosierung unter harte Strafen gestellt war, den Juristen *Immanuel Weber* [(1659—1726)?] zur Kritik dieser Verordnung (10).

Der Beschreibung und Analytik der Lebensmittel widmete sich im 18. Jahrhundert u. a. *Caspar Neumann* (1683—1737), Professor der praktischen Chemie und Mitglied des Ober-Collegii-Medici in Berlin, der die neu aufgekommenen Getränke Tee und Kaffee neben Bier und Wein untersuchte. Da er die verschiedenen Weine auf deren Gehalt an «Spiritus Vini rectificatissimo», «resinös-dick-öhllicht-klebrichen Wesens», «weinsteinicht und gummösen Wesens» und Wasser prüfte, glaubte er, einige Weinarten aufgrund deren Gehalte an diesen Komponenten unterscheiden zu können (11). Zur Analyse des Weines, Branntweines und Bieres bediente man sich in der Praxis u. a. der «Waagen» (Aräometer), die vor

Eine curiose Beschreibung
Des An. 1694. 95. und 96. durch das Silbergl
versüßten sauren Weins/und der davon entstande
nen neuen/ und vormahls uner
hörten

Wein = Krankheit /
Welche in Stätten/Clöstern und Schlö
ßern/ auch hin und wieder auf dem Land viel graus
me Symptomata nach sich gezogen / wordurch viel ho
he und niedere Stands-Personen entweder eine lange Zeit heff
tig angefochten worden/ oder gar das Leben
eingebüßet haben.

Samt
Denen Arzney-Mitteln / welche hiertwi
der fruchtbarlich zu gebrauchen seyn.

Mit angeheuchtem Bericht /
Wie der durch schädliche Mittel gestrichene und ver
fälschte Wein zu probiren und zu erkennen seye.

Worbey auch
Zweyer berühmter Medicorum von dieser mater
habende Meynungen beygefüget werden.

Kürzlich entworffen / und nach denen Lehrsäßen
*Imperialis Academia, Caesareo-Leopoldinae Naturae
Curiosorum* an, und ausgeführet

Von
Eberhardo Gockelio, Med. D. Hoch- Fürst
Würtemb. Weilingis. Leib- Medico, auch der Reichs
Freyen Stadt Ulm / und anderer Ständen des Reichs
Physico Ordinario, & Illustr. Collegii Leopoldi
no-Curiosi Collega, dicto
ALECTORE.

Ulm/ verlegt Georg Wilhelm Rühn/ Jln. 1697.

allem durch die von *Johann Georg Tralles* (1763—1822), der von 1785 bis 1803 in Bern lehrte (12), aufgestellten Tabellen weitere Verbreitung fanden. Trotz angeblicher Verbesserungen solcher «Bierproben» hielt *Johann Heinrich Gottlob von Justi* (1717[1720?]-1771) diese für ungeeignet und verlangte, daß die Brauereien direkt unter Staatsaufsicht gestellt würden, da «es dem Staate und dem Publico ungleich nützlicher sey, wenn das Bierbrauen in öffentlichen Anstalten unter Polizeiaufsicht geschiehet» (13). Auf die Preisfrage, ob es vorteilhafter sei, das Bier unter obrigkeitlicher Aufsicht oder in Privathäusern brauen zu lassen, ging 1791 *Karl Gotthelf Praetorius* ein (14). Die Obrigkeit überließ aber präventive Kontrollen vorerst vor allem dem Bürger und gab z. B. 1786 in Lippe neben der Verordnung eine «Anleitung für's Publikum zur vorläufigen Prüfung der Weine, ob sie ächt und unschädlich, oder verfälscht und ungesund sind» (15) heraus.

«Bey der Wahl eines guten Brodts, Bieres und Weines, haben die wenigsten Menschen die völlige Freyheit. Daß diese Nahrungsmittel nicht ihre ordentliche Güte und Beschaffenheit haben, erkennt und fühlt man zu seinem Schaden oft erst nach deren Genuß. So sehr liegt das durch boshafte Verfälschungen hineingebrachte Schädliche darin verborgen...» (16), erklärte *Johann Friedrich Zückert* (1737—1778).

Die erste Hälfte des 19. Jahrhunderts

An der Wende vom 18. zum 19. Jahrhundert brachte die neue Chemie des *Antoine Laurent de Lavoisier* (1743—1794) eine rasche Entwicklung der chemischen Analyse, ebenso wie die Revolution, die Lavoisiers Kopf forderte, eine soziale Gesetzgebung beschleunigte. Durch die Gewerbefreiheit begann eine wachsende Manipulation der Lebensmittel. Die von den Chemikern über Lebensmittel gewonnenen Erkenntnisse dienten vorwiegend zu deren besseren Verarbeitung bzw. Gewinnung oder zur Suche nach neuen Quellen bzw. Surrogaten, besonders für die durch Krieg und fiskalische Maßnahmen selten gewordenen Lebensmittel wie Zucker und Kaffee.

Die «Sorge der polizeilichen Chemie für gesunde Speisen und Getränke» (17) zu wecken, bemühte sich 1803 *Wilhelm Herrmann Georg Remer* (1775—1850), der auf das Werk seines Lehrers *Johann Friedrich August Götting* (1755—1809) (18) aufbauend Methoden sammelte, die u. a. zur Untersuchung von Lebensmitteln geeignet waren. Er führte an, daß die Verfälschungen von Lebensmitteln, von denen viele «der Chemiker nicht entdecken» konnte, in der Absicht geschahen, den Lebensmitteln ein besseres Aussehen zu geben, um die Zahl ihrer Käufer zu vermehren, unangenehme Eigenschaften ihres Geschmacks und Geruches abzuändern, Umfang und Gewicht zu vermehren oder ganz einfach aus Unwissenheit.

Wie in einer kritischen Antwort auf die 1804 und 1806 gestellte Preisfrage der Königlich Böhmisches Gesellschaft der Wissenschaften, Mittel und Wege zu finden, außerhalb der gesetzlichen Untersuchung Verfälschungen zu entdecken, 1808 herausgestellt wurde, sei die Anwendung der Naturkunde zur Verhütung der Verfälschung der Lebensmittel Aufgabe der Staatsverwaltung. Beamte mit

chemischen Kenntnissen seien «mit den erforderlichen mechanischen und physisch-chemischen Hilfsmitteln» zu versehen. Diese hätten «immerwährende Aufmerksamkeit auf die vom Lande hereingebrachten Lebensmittel zu richten; eben so müßten die auf irgend einem Wege eingeführten Waaren, die zum Genuß dienen, ihrer Untersuchung unterworfen seyn, und es dürfte von den Zoll- und Mauthhöfen nichts verabfolgt werden, bevor dieselbe nicht erfolgt ist». Außerdem hätten sie die «Detailhändler unter fortgesetzter Aufsicht» zu halten, ebenso die Ausübung der verschiedenen Gewerbe, wie des Brauens, Brennens, Backens, Essigbrauens usw. Die im Lande verteilten Beamten hätten jede neu erkannte Verfälschung gleich an die obere Behörde zu melden, sowie die Mittel anzuführen, «die sie zur Entdeckung etc. derselben vielleicht schon gefunden hätten. Die obere Behörde ließe dann, wenn es nöthig wäre, den Gegenstand weiter untersuchen, und veranstaltete hierauf eine Mittheilung an die übrigen Unterbeamten... Zu gleichem Behuf müßte sie sich mit den ähnlichen Behörden in andern Staaten in Correspondenz setzen, um durch gegenseitige Mittheilung der individuellen und lokalen Beobachtungen zu gewinnen» (19).

Die Reagentien, die der Preisträger *Joseph Wilhelm Knoblauch* im Anhang seiner Beschreibung aufführte, offenbarten nur allzudeutlich, wie begrenzt die damaligen Untersuchungsmöglichkeiten waren (20). Auch das 1810 von *Christian Heinrich Theodor Schreger dem Jüngeren* (1768—1833) herausgegebene Handbuch zur Selbstprüfung der Speisen und das 1820 in London und 1822 in deutscher Uebersetzung erschienene Buch von *Friedrich Christian Accum* (1769 bis 1838) (21) brachten methodisch keine neuen Beiträge. «Verderbungen» der Lebensmittel, die durch «chemische Mittel entdeckt werden können», beschrieb 1822 der berühmte Toxikologe *Mateo José Bonaventure Orfila* (1787—1853) (22). Der Leipziger Mediziner *Otto Bernhard Kühn* (1800—1863) erwähnte 1829 zwar Untersuchungsmethoden für anorganische Gifte, aber bei den organischen Giften war er hilflos — schließlich lag über das Wurstgift «noch keine Arbeit eines Chemikers» vor (23). *Friedrich Ludwig Hühnefeld* (1799—1882) in Greifswald, der 1832 das Werk Kühns lobend hervorhob, schrieb, daß die Chemie der neueren Zeit nicht nur die Auswahl von chemischen Prüfungsmitteln erleichtert, sondern auch eine «chemische Kritik» herbeigeführt habe, wodurch «chemisches Wissen zur Wissenschaft geworden» sei (24).

Um 1830 brachte die Entwicklung der Elementaranalyse unter *Justus von Liebig* (1803—1873) einen neuen Abschnitt in die Lebensmittelanalytik (25). Die organische Analyse wurde vorher weniger gepflegt, wie *Johann Hermann Becker* (1770—1848), der 1810 begann, die von ihm gesammelte Literatur auf dem Gebiet der Lebensmittel zu veröffentlichen, feststellen mußte (26). Die Ergebnisse der damaligen Analysen von Pflanzen, deren Gehalte an Stärke, Gummi, Schleim, Zucker, Eiweißstoffen, Gluten usw. (27), aber auch von tierischen Stoffen (Abb. 3), deren Gehalte u. a. an Eiweiß, Fett, Zucker, stellte 1814 *Johann Friedrich John* (1782—1847) in Tabellen zusammen, die jedoch die Zusammensetzung der Lebensmittel nicht ausreichend zu charakterisieren vermochten. *Sigismund Friedrich Hermbstaedt* (1760[1758?]-1833), der 1817 über die Zergliederung organischer Substanzen referierte, erkannte als wesentliche Schwierigkeit: «Der natürliche Zustand der gemengten organischen Erzeugnisse ist nicht kon-

Chemische
Tabellen des Thierreichs.

Oder
systematische Uebersicht
der Resultate
aller bis jetzt
zerlegten Animalien,

mit

Rücksicht auf die wichtigsten medicinischen Thatsachen, welche aus der Chemie entlehnt sind;
einige wichtige chemische Erscheinungen der Zoochemie und Eigenschaften der animalischen
Körper, und die Literatur.

Neque splendor, neque honores, nec civium ardor;
veritas sola sit judicatrix scientiae.

Allgem. Anz. Febr. 25. 1813.

Von

Joh. Friedr. John,

Der Arzneigelahrtheit Doctor; Professor der Chemie; korrespondirendem Mitgliede der Kaiserlichen Gesellschaft naturforschender Freunde zu Moskwa; Ehrenmitgliede der medico - physikalischen Gesellschaft ebendaselbst; Mitgliede der Gesellschaft naturforschender Freunde zu Berlin; ordentlichem Mitgliede der Jenaischen mineralogischen Gesellschaft u. s. w.

Berlin, 1814.

In der Maurerschen Buchhandlung.

Abb. 3. Titelblatt der Chemischen Tabellen des Thierreichs von Johann Friedrich John.

stant; sie werden oft in dem Moment verändert wo sie getrennt werden» (28). Nicht nur *Becker* wies darauf hin, wie nötig eine genaue chemische Prüfung der als Nahrungsmittel gebräuchlichen Substanzen zur gründlichen Kenntniss derselben sei (29), sondern auch der Berner Apotheker *Johann Samuel Friedrich Pagenstecher* (1783—1856) erklärte 1821: «... heutzutage..., wo die Habsucht bald nichts mehr in seiner Einheit bestehen läßt, was irgend von besserem Gehalte ist», würde es immer wichtiger, den Kennzeichen des zur Fälschung zugesetzten Produktes auf die Spur zu kommen (30). In diesem Fall ging es um die Untersuchung von mit Obstwein gemischtem Traubenwein, die aber damals noch nicht zufriedenstellend gelöst werden konnte, obgleich ein Obstweinzusatz zu Wein in Bern seit 1626 strafrechtlich verfolgt wurde (31). Der Arzt *Richter* (vermutlich Pseudonym von *Karl Georg Heinrich Westphal* [1784—1861]) wies 1834 ohne Scheu darauf hin, daß Kenntnisse der Chemie nicht ausreichten, um «vegetabilische Stoffe leicht durch Reagentien zu entdecken» (32). Neben der Untersuchung vegetabilischer Stoffe entwickelte sich die Tierchemie als Grundlage der späteren Physiologie. *Johann Franz Simon* (1807—1843) schrieb 1840: «Wenn die analytische Chemie die Schöpferin der allgemeinen Chemie genannt werden muss, so hat dieses natürlich auch für die Zoochemie seine Anwendung» (33). Wie genau die Kenntnisse damals erarbeitet werden konnten, zeigten die Analysen des Muskelfleisches verschiedener Tiere, die 1841 von *Julius Eugen Schloßberger* (1819—1860) ausgeführt wurden, indem er Fleischfasern, lösliches Eiweiß, Alkoholextrakt mit Salzen, Wassereextrakt mit Salzen, eiweißhaltigen phosphorsauren Kalk und Wasser bestimmte, ohne charakteristische Unterschiede zu finden (34).

Trotz den noch geringen analytischen Möglichkeiten hatte sich, wie *Becker* herausstellte, «in dem Verhältnisse, wie die in den Naturwissenschaften und der Chemie gemachten Fortschritte... die Entdeckung der zufälligen und absichtlichen Verfälschungen der Nahrungsmittel, so wie auch der Erkenntniss der schädlichen Eigenschaften mancher Naturkörper erleichterten», die Aufmerksamkeit der Regierungen verdoppelt, «durch bestimmte und zweckmässige Verordnungen für diesen, auf das physische Wohl der Menschheit so unmittelbaren Einfluss habenden Gegenstand Sorge zu tragen» (35).

1846 stellte *Adolf Duflos* (1802—1889) fest, daß in den meisten zivilisierten Ländern Gesetze vorhanden seien, welche die unabsichtlichen und absichtlichen Verunreinigungen der Lebensmittel schwer rügen, und verwies auf das Preußische Allgemeine Landrecht: «Niemand soll Nahrungsmittel oder Getränke, die nach ihrer Beschaffenheit der Gesundheit nachtheilig sind, bei Vermeidung nachdrücklicher Geld- oder Leibesstrafe wissentlich verkaufen oder Andern zu ihrem Gebrauche mittheilen» (36).

Lebensmittel dürfen keine schädlichen Stoffe enthalten, das forderten fast alle Gesetze, die Lebensmittel betrafen, an erster Stelle. — Wie groß die Ueberraschung der Chemiker war, als die 1836 von *James Marsh* (1794—1846) gefundene Nachweismethode für Arsen sich als so empfindlich erwies, daß das gefürchtete Arsen allgegenwärtig erschien, geht aus dem Brief von *Liebig* an *Friedrich Mohr* (1806—1879) vom 10. Juli 1837 hervor:

«Werthester Freund

Ich bitte Sie, mir meine Bemerkungen über Arsenikentdeckung nach Marsh wieder zurückzusenden, ich habe Aenderungen zu machen indem weitere Versuche mir gezeigt haben, daß beinahe alles was man angreift, Arsenik enthält, es ist eine ganz verdamnte Geschichte . . .» (37).

Marsh hatte in der auch in *Liebigs Annalen* übersetzten Arbeit mitgeteilt, daß es ihm gelungen sei, «sehr kleine Quantitäten Arsenik von Gries, Suppe, Porter, Kaffee und anderen flüssigen Nahrungsmitteln abzuscheiden» (38). Der Chemiker *August Vogel* (1817—1889) in München schrieb 1860: « . . . Es bestätigt sich hier die Behauptung eines geistreichen Chemikers, daß man mit Hilfe der heutigen analytischen Chemie überall Alles finden könne, wenn man nur ernstlich darauf Jagd macht . . .» (39). Diese Erkenntnisse beinhalteten die Infragestellung der noch lange Zeit vom Gesetzgeber geforderten Nulltoleranz schädlicher Stoffe in Lebensmitteln.

Für «das allerhäufigst angewandte Gift, den Arsenik», bemühten sich Chemiker und Pharmazeuten seit der Versammlung der Naturforscher 1842 in Mainz, zum Nachweis eine «*Normalmethode* aufzustellen, nach welcher der gerichtliche Chemiker in allen Fällen *sicher* die Ausmittlung dieses Giftes bewerkstelligen könnte» (40). *Carl Remigius Fresenius* (1818—1897), der mit *Lambert Heinrich Joseph Anton Konrad Freiherr von Babo* (1818—1899) 1844 eine solche Methode ausarbeitete (41), wirkte anregend auf viele Kollegen, so auch auf den Berner *Ludwig Rudolf von Fellenberg* (1809—1878) (42). Darüberhinaus empfahl *Fresenius*, daß solche Normalmethoden für den Nachweis aller Gifte ausgearbeitet werden sollten. Er warf auch die Frage auf, was hinsichtlich des Nachweises vom Chemiker verlangt werden könne (43).

1844 schlug der Apotheker in Dresden, *Friedrich Meurer* (1792—1866), vor, für die relative Reinheit «Grenzpuncte festzusetzen», da eine absolute Reinheit der Medikamente und Nahrungsmittel nicht zu erreichen sei. Bei den Nahrungsmitteln, die allgemein und in größeren Quantitäten verbraucht werden, hielt er ein «Freisein von den relativ schädlichen Stoffen nöthiger, als in solchen, wovon nur wenig überhaupt und auf einmal genossen wird . . .» (44).

Die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts

Neue Erkenntnisse über die Bedeutung der Inhaltsstoffe der Lebensmittel für deren Nährwert und damit eine ausreichende Ernährung einerseits (45) und die Entwicklung in der technologischen Lebensmittelverarbeitung (46) andererseits gaben der Analytik wie der Gesetzgebung weitere Impulse.

Die Analytik der Lebensmittel gewann ihren Platz unter den technisch-chemischen Untersuchungsmethoden, wie sie *Pompejus Alexander Bolley* (1812 bis 1870) herausgab (47). Ergebnisse der Lebensmittelanalysen wurden tabellarisch von den Physiologen, besonders von *Jakob Moleschott* (1822—1893) (48) zusammengestellt. Die Schwankungen der gefundenen Werte offenbarten die Schwierigkeiten, für eine wirksame Kontrolle gewünschte «Normalzahlen» zu finden, wie sie von den Bernern *Christian Leonhard Müller* (1816—1881) (49)

und *Carl Emanuel Brunner* (1796—1867) (13) vorgeschlagen wurden (50). *Müller* erprobte für Reihenuntersuchungen — 106 Proben pro Tag vor dem Berner Stadttor (51) — die aräometrische Milchprüfung mit dem von *Théodore-Auguste Quevenne* (1806—1855) beschriebenen (52) und u. a. von *Jean Baptiste Alphonse Chevallier* (1793—1879) geeignet gefundenen Lactodensimeter, das die Berechnung eines «statistischen» Mittelwertes ermöglichte (51). Einen Apotheker mit einem Aräometer bewaffnet vor dem Stadttor, sah *Brunner* als ein zweckmäßiges Abschreckungsmittel gegen die Wässerung der Milch, die schon im 18. Jahrhundert vor den Toren Zürichs zu Zweifeln an der Genauigkeit von Ernährungserhebungen geführt hatte (53). *Brunner*, wie auch *Philipp Friedrich Hermann Klencke* (1813—1881), der 1851 eine Uebersicht gab (54), vertrauten der chemischen Analyse und der Bestimmung einzelner wesentlicher Bestandteile wie des Milchfettes. Der von *Brunner* gefundene Minimalgehalt der Milch an Butter mit 3% entsprach der bereits 1843 von *Julius Haidlen* (geb. 1819) berechneten Zusammensetzung der Milch (55). Dieser Wert ließ zwar eine geringe Wässerung nicht erkennen, aber die Tendenz, «lieber einen Schuldigen laufen lassen, als einen Unschuldigen zu strafen» (56).

Eine strenge Kontrolle und Gesetzgebung — eine Intervention des Staates — gegenüber den Auswüchsen der errungenen Gewerbefreiheit begann sich durchzusetzen. Vor allem wurde eine verstärkte präventive Kontrolle gefordert. *Ignaz Heinrich Schürmayer* erklärte 1856, daß die «Medizinische Policei» verpflichtet sei, sowohl die im Handel erscheinenden und zum Verkauf angebotenen Nahrungsmittel als auch die Art ihrer Zu- oder Vorbereitung zu überwachen (57).

Im Kanton Schaffhausen wurde 1856 der Referent des Sanitätswesens mit der Oberaufsicht über den Verkauf und die Zubereitung von Nahrungsmitteln beauftragt. Eine präventive Kontrolle schrieb auch das erste, der Lebensmittelpolizei gewidmete Spezialgesetz in der Schweiz des Kantons Glarus von 1864 vor (31). Als «geeignete Person» für eine wirksame Kontrolle kam «nur ein geübter Chemiker» (58) in Frage, wie *Ferdinand Artmann* einsah, der sein Buch noch mit angeblich von Laien ausführbaren Nachweismethoden versah, obwohl er sich der Meinung von *Gerardus Johannes Mulder* (1802—1880) anschloß, daß «sehr viele s. g. Erkennungsmittel eher den Namen von Verheimlichungsmitteln verdienen» (59). Nach einer geeigneten Persönlichkeit sah man sich z. B. im Kanton Luzern 1863 um. Dort berichtete am 26. Januar 1863 das Sanitätskollegium an die Sanitätskommission:

«In unserer Sitzung vom 24. dieses wurde der Antrag gestellt, zu untersuchen, ob es nicht am Platze wäre, wenn der Kanton Luzern, wie in andern Kantonen es bereits geschehen ist, eine geeignete Persönlichkeit aufstellen würde, um Prüfungen von Nahrungsmitteln und Getränken vorzunehmen, d. h. einen Staatschemiker anstellen würde, dem solche Prüfungen nach von den durch die Polizei angeordneten Untersuchungen von Lebensmitteln zukommen. Wir beauftragen Sie nun, diesen Gegenstand näher ins Auge zu fassen und uns darüber in nächster Sitzung zu referieren» (60).

Die Antwort der Sanitätskommission war zeitgemäß:

«Wir sind mit der Zweckmäßigkeit der Creirung einer solchen Stelle [Staatschemiker] völlig einverstanden, glauben aber daß dieselbe vorderhand noch auf

vielleicht unüberwindliche Hindernisse stoßen möchte. Vorerst wird die Besetzung einer wirklich tüchtigen, fähigen wissenschaftlichen Kraft kaum möglich sein, indem zu dieser Stelle nicht nur Kenntnisse in der Chemie u. Physik, sondern auch der Microscopie gehören. Wir kennen keinen Luzerner, den wir hiezu befähigt ihnen vorschlagen könnten.

Zweitens wird sich ohne bedeutendes Staatshonorar wohl niemand zu dieser Stelle melden, indem dieselbe bei gewissenhafter Auffassung sehr viel Zeit und Mühe in Anspruch nimmt. Endlich ist kaum zu hoffen, daß die Hohe Regierung, einem solchen Antrage... entgegen kommen möchte und zwar wegen dem bekannten Ueberfluß an Geldmangel» (60).

Während 1864 in Basel *Christoph Friedrich Goppelsroeder* (1837—1919) als «öffentlicher Chemiker» eingestellt wurde, konnte in Luzern erst nach Erlaß des Gesetzes über das Gesundheitswesen am 7. Juni 1876 *Emanuel Friedrich Robert Stierlin* (1844—1913) zum Kantonschemiker für Luzern ernannt werden (45).

In England hatte die Veröffentlichung der vom Chemiker *Arthur Hill Hassall* (1817—1894) meist mit Hilfe des Mikroskopes festgestellten Lebensmittelfälschungen in der medizinischen Zeitschrift «The Lancet» den Anlaß zur Ausarbeitung eines umfassenderen Lebensmittelgesetzes gegeben, in dem auch die Anstellung von öffentlichen Chemikern, «Public Analysts», vorgesehen wurde. Die englische Gesetzgebung von 1860 bis 1875 diente weitgehend als Vorbild für die auch in anderen Staaten erlassenen Spezialgesetze für Lebensmittel, da die einfachen Formulierungen der Strafgesetze als nicht mehr ausreichend erkannt wurden.

In den Ländern Deutschlands und der Schweiz waren Teilbereiche wie die Färbung von Lebensmitteln in Gesetzen und Verordnungen geregelt worden (5, 31). In diesen Regelungen waren z. T. die neuen synthetischen Farbstoffe, die von der sich rasch entwickelnden und bald auch Konservierungsstoffe (6) und Aromen (46) liefernden chemischen Industrie angeboten wurden, berücksichtigt worden. Die neuen synthetischen Stoffe, die bald wegen ihrer Vorzüge gegenüber den Naturstoffen in Lebensmitteln verwendet wurden, brachten den Analytikern wie den Gesetzgebern weitere Aufgaben (61). Zum Nachweis der Farbstoffe bot sich u. a. die 1852 von *Gabriel Stokes* (1819—1903) gefundene Absorptionsspektralanalyse an, die auch *Stierlin* 1877 zum Nachweis des Fuchsins in Wein heranzog, der zugleich mahnte, daß die analytische Chemie «ihrer falschen Stiefschwester, der Chemie im Dienste der Weinfälschung» möglichst weit voraus sein sollte, denn es sei klar, «dass je feiner der Betrug, desto feiner auch die Art des Nachweises sein» müsse (62).

Nur zu oft mußte als Probe das Befinden nach dem Verzehr des Lebensmittels genügen, wie z. B. *Gottwalt Ambühl* (1850—1923) berichtete (31), oder der Milchtropfen auf dem Fingernagel, wie ihn 1877 *Leo Liebermann* (1852 bis 1926) zur Probe auf Wässerung empfahl (63). *Oscar Dietzsch* (1825—1890) wies 1877 auf die in der Literatur und bei den Chemikern, Richtern und Advokaten weit auseinandergehenden Angaben über die Milchezusammensetzung hin. Er setzte sich für die physikalischen Prüfmethoden ein und wandte sich gegen die immer noch unzureichenden chemischen, die vom Richter oft verlangt wurden,

da dieser möglichst viele Anhaltspunkte zur Beurteilung des Falles wünschte. Den Nachweis der Weinverfälschung hielt er für Sache der Chemie, aber die Erkennung des Obstweines in Traubenwein für «ziemlich schwierig» (64). 1870 hatte *Carl Tuchschnid* (1847—1883) in Zürich seine Arbeiten über die Chemie des Obstweines vorgetragen und dabei darauf hingewiesen, daß es häufig vorkomme, daß der Traubenwein mit Obstwein verfälscht werde (65). Als Grundlage der Lebensmitteluntersuchung forderte *Dietzsch* die Aufstellung von Normativwerten: «Da bis jetzt in den meisten Staaten noch keine Vorschriften über die richtige Beschaffenheit der Lebensmittel bestehen, so ist der Chemiker lediglich auf seine eigene Kenntniss derselben . . . angewiesen, aber auch dem Richter fehlt jeder Anhaltspunkt zur Beurtheilung der chemischen Expertise und die Herren Vertheidiger der Angeklagten ergreifen mit Freuden diese unsichern Verhältnisse . . .

Etwas anderes ist es aber, wenn von der staatlichen Behörde genaue Vorschriften darüber existiren, *wie* die einzelnen Nahrungsmittel beschaffen sein sollen, welche Stoffe und in welcher Menge dieselben darin enthalten sein müssen und inwieweit welchen Grenzen sie allenfalls schwanken dürfen (Grenzzahlen)» (66).

Für die häufigsten Prozesse — in denen es um Wein und Milch ging — war jedoch das Aufstellen von Grenzzahlen schwierig. So stieß das 1877 vom Kanton Zürich erlassene Regulativ für die amtliche Untersuchung der in Verkehr befindlichen Kuhmilch, in dem bereits Grenzzahlen gegeben wurden, und zwar so, «dass dadurch der Produzent in etwas weiterem Masse als der Consument Schutz» fand, bei *Dietzsch* auf heftige Kritik, weil die aufgestellten Grenzzahlen sich selbst widersprächen (66). Einzelne Bestimmungen des im Kanton Zürich 1877 erlassenen Lebensmittelgesetzes bewiesen *Dietzsch*, «daß auch nicht ein einziger wirklicher Fachmann zur Berathung zugezogen wurde. Einige Aerzte und ein paar Laien mußten, wie gewöhnlich, das Kind allein aus der Taufe heben» (67). Mit der Lebensmittelkontrolle wurden «in allen Gemeinden des Cantons aus der Mitte der Einwohnerschaft» Gesundheitskommissionen gebildet, für die *Dietzsch* sein Buch schrieb. Er fragte sich dabei: «Wie es nun möglich sein soll, daß Laien diese oft so schwierigen chemischen Untersuchungen richtig ausführen sollen, wird wohl manchem Sachverständigen ein Räthsel bleiben, es beweist dies aber auch, daß man selbst in maßgebenden Kreisen über die Schwierigkeiten und die Tragweite derartiger Untersuchungen nicht im Klaren ist» (67).

Für die Gesundheitskommission des Kantons Zürich hat 1877 der Landwirtschaftslehrer *Otto Brunner* offiziell, gestützt auf die Veröffentlichung von *Carl Birnbaum* (1839—1887), ein «Schriftchen» zusammengestellt, das einigermaßen chemiekundige Untersuchungsbeamte voraussetzte (68).

In St. Gallen waren durch die «Verordnung zum Gesetze über öffentliche Gesundheitspflege» vom 19. März 1875 auch Vorschriften über die Gesundheitskommission erlassen worden, die insbesondere die Fleisch- und Brotschau und die gesundheitliche Marktpolizei zu überwachen hatte und sich zum Zwecke der Lebensmittelkontrolle jährlich wenigstens viermal versammeln und die nötigen Untersuchungen nach eigenem Gutfinden oder nach höherer Weisung vornehmen

mußte. Die übergeordnete Sanitätskommission konnte gemäß dem Gesetz über öffentliche Gesundheitspflege vom 21. November 1874 (in Kraft getreten am 4. Februar 1875) mit Genehmigung des Regierungsrates einen oder mehrere öffentliche Chemiker ernennen und in «zweifelhaftem Falle den Begriff der Fälschung oder der Gesundheitsschädlichkeit, vorbehalten die Bestimmungen des Strafprozesses» bestimmen. Erst 1878 wurde *Ambühl* als Kantonschemiker angestellt.

Der Jurist und Rittergutsbesitzer *Max Bauer* forderte 1877 hinsichtlich des schwierigen Nachweises der Fälschungen, daß «jeder, Abhülfe der schreienden Mißstände versprechende Plan des Einzelnen oder eines Vereins sich *an die wissenschaftlichen Institute anlehne, die vorhanden seien und in gedeihlichem Einvernehmen mit den Behörden auftrete!*» (69) Neben privaten Laboratorien wie dem Laboratorium von *Fresenius* in Wiesbaden, Hochschullaboratorien und neu gegründeten landwirtschaftlichen Versuchsstationen, die sich mit der Analyse von Lebensmitteln befaßten, wurden in Deutschland 1870 in Dresden unter der Leitung von *Wilhelm Hugo Fleck* (1828—1894) eine «Centralstelle für die öffentliche Gesundheitspflege», 1872 in Bremen durch die Staatsverwaltung und später auch in anderen Städten amtliche Laboratorien eingerichtet. Eine besondere Bedeutung kam dem 1876 in Berlin gegründeten «Kaiserlichen Gesundheitsamt» zu, dem 1877 ein chemisches Laboratorium angegliedert wurde. In der vereinseligen Zeit hatten sich in Deutschland in Selbsthilfe als Bürgerinitiative Vereine gegen die Lebensmittelfälschung gebildet, die auch eigene Zeitschriften herausbrachten (45) und z. T. eigene Laboratorien unterhielten. Es waren besonders die Apotheker, die sich «berufen» fühlten, die Lebensmittelkontrolle auszuüben, und daher 1878 eine «Zeitschrift für Untersuchung von Lebensmitteln und Verbrauchsgegenständen» herausgaben (Abb. 4). 1878 konnte eine Delegierten-Konferenz der Vereine gegen Verfälschung der Lebensmittel, darunter auch der in jenem Jahre gegründete deutsche Verein analytischer Chemiker, einen Entwurf für das erstrebte deutsche Nahrungsmittelgesetz erarbeiten.

Als 1878 das Schicksal dieser Gesetzesvorlage im Reichstage — die Gegner stützten sich u. a. auf das Fehlen analytischer Methoden — noch nicht abzusehen war, stellte *Joseph König* (1843—1930), um in der Physiologie der Ernährung des Menschen «zu richtigen Regeln zu gelangen» und nicht zuletzt, um die chemische Untersuchung der Lebensmittel auf Verfälschungen zu erleichtern, «die chemische Zusammensetzung der einzelnen menschlichen Nahrungs- und Genussmittel» aus eigenen Untersuchungen und «neueren Analysen» anderer Autoren in Tabellen zusammen. Er sah, wie wichtig es war, «die mittlere chemische Zusammensetzung der reinen, unverfälschten Nahrungs- und Genussmittel und deren Schwankung zu kennen, um evt. aus dem Vergleich mit dem Untersuchungsobject auf eine Verfälschung erkennen zu können» (70).

Eine aus Mitgliedern des Kaiserlichen Gesundheitsamtes und anderen Experten bestehende Kommission konnte am 3. Dezember 1878 dem Bundesrat des Deutschen Reiches den Entwurf eines Gesetzes betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen nebst Motiven und Anlagen vorlegen. Unter «Motive» wurde dargelegt, daß die Kommission bemüht

Zeitschrift

für

Untersuchung von Lebensmitteln und Verbrauchs-Gegenständen,

herausgegeben von **Dr. Max Biechele,**

unter Mitwirkung von **O. Dietzsch-Zürich, B. Kohlmann-Leipzig,**

Fr. Krappe jun.-Weimar, A. v. Lösecke-Hildburghausen,

H. Thoma-Mannheim, M. Wiedemann-Bayreuth &c.

Erscheint monatlich wenigstens einmal, und kostet bei allen deutschen Postanstalten vierteljährig 1 M. 25 Pfg.; bei allen Buchhandlungen halbjährig 2 M. 50 Pfg. Anzeigen werden die dreispaltige Petitzeile zu 20 Pfg. berechnet. Einzelne Nummern kosten 40 Pfg.

Nr. 1.

Eichstätt & Stuttgart, den 15. Januar.

1878.

An unsere Leser!

Seitdem das grosse Publicum der Reinheit, Echtheit und Güte der Nahrungsmittel, sowie auch der mehr oder weniger grossen Schädlichkeit vieler Verbrauchsgegenstände eine grössere Aufmerksamkeit zuwendet, und diese Aufmerksamkeit sich in vielen Fällen sogar bis zur Uebertreibung steigert, sind an den Apotheker von den verschiedensten Seiten Anforderungen gestellt worden, welche man früher nur ausnahmsweise, etwa in gerichtlichen Fällen, kannte.

Der Apotheker ist aber auch in Folge seiner pharmacognostischen, therapeutischen und praktisch-chemischen Kenntnisse am ehesten berufen, derartige Untersuchungen vorzunehmen, und es ist heutzutage, wo man den Apotheker so gerne in die Stelle eines Kleinkaufmannes (Krämers) hineindrängen möchte, sogar Pflicht eines jeden Apothekers, sich derartigen Untersuchungen nicht zu entziehen, um den Beweis zu liefern, dass wir denn doch noch ein höheres Streben besitzen, und mit unseren Kenntnissen zum Wohle des Volkes wirken können. Es wurden auch in Folge dessen in mehreren Gegenden Deutschlands pharmazeutische Untersuchungsbureaus gegründet, deren Thätigkeit, so jung diese Institute auch noch sind, zuweilen eine ganz ausserordentliche ist; aber auch da, wo zur Zeit noch keine derartigen Bureaus bestehen, verlangt man, dass die Apotheker auf Untersuchungen von Bier, Wein, Milch, Brot, Mehl &c. eingerichtet sind. Gar manchmal werden solche Untersuchungen von den Apothekern zurückgewiesen mit der Ausrede, dass sie nicht dazu eingerichtet seien, und doch bedarf es hiezu in den meisten Fällen ausser den in jeder Apotheke überhaupt vorhandenen Utensilien nur ganz wenige, durchaus nicht zu kostspielige Apparate, deren Anschaffung heutzutage unbedingt nöthig ist, und sich auch reichlich lohnt. Nicht jeder aber ist in der Lage, sich die neuesten Werke und Zeitschriften, in welchen die verschiedenen Untersuchungsmethoden zerstreut zu finden sind, anzuschaffen, nicht jeder kann derartige Untersuchungen auf Grund eigener Erfahrungen ausführen, sondern die meisten Collegen sind, wenigstens im Anfange, mehr oder weniger auf die vorhandene Literatur angewiesen.

Die letztere ist zwar ziemlich umfangreich, aber wer sich ernstlich mit derselben beschäftigt, findet sehr bald, dass sie nicht nur grosse Lücken darbietet, und daher in den wichtigsten Fragen oft ganz im Stiche lässt, sondern auch ebenso oft geradezu falsche Angaben bringt; man ist daher nur zu häufig gezwungen zu Controlversuchen Zuflucht zu nehmen, die lange Zeit und Mühe beanspruchen, wenn man sich nicht der Gefahr aussetzen will, später desavouirt zu werden.

gewesen sei u. a. zu klären, «inwieweit es nach dem heutigen Stande der Wissenschaft und Technik möglich sei, den objektiven Thatbestand einer stattgehabten Verfälschung durch technische Untersuchungen festzustellen» (71).

Die mangelnde Sicherheit in den analytischen Methoden wurde ein Angelpunkt der Kritik zu diesem, am 14. Mai 1879 erlassenen Gesetz. Der Professor der Chemie *Oscar Liebreich* (1839—1908) in Berlin veröffentlichte eine Schrift, in der er folgendes Facit aus den «Materialien» zog: «Die Wissenschaft, die Nahrungs- und Genußmittel in ihre Bestandtheile zu zerlegen, ist jedoch eine durchaus neue, und es ergibt sich daraus, daß dieselbe sich in äußerst engen Grenzen bewegt.» Nach dem Stand der Wissenschaft könne man «bei keinem der producirten und in den Handel kommenden Nahrungsmittel die Kenntniss der Zusammensetzung als abgeschlossen betrachten». Die einfache Zerlegung der Lebensmittel in die Elemente biete «keinen Anhalt» (72). *Liebreichs* Aeüßerungen fanden bei den Kommissionsmitgliedern, die sich angegriffen fühlten, wenig Verständnis, da wohl keine Wissenschaft als abgeschlossen betrachtet werden könne und da, wie *Fresenius* betonte, die Analytik der Lebensmittel schon vor Erlaß des Lebensmittelgesetzes betrieben worden sei (73) und, wie *Liebreichs* Berliner Kollege *August Wilhelm Hofmann* (1812—1892) entgegnete, es sich «kaum um die Zerlegung der Nahrungsmittel in ihre näheren Bestandtheile, sondern vorzugsweise, um nicht zu sagen ausschliesslich, um den Nachweis von Verfälschungen» handle (74). Ueber den Wert chemischer Untersuchung zur Prüfung von Nahrungsmitteln äußerte sich *Fleck* 1880 insofern kritisch, als diese, solange sie von «Winkelchemikern» ausgeführt werden könnten, keinen Wert besäßen, und er forderte daher eine staatliche Kontrolle der Experten (75); eine Forderung, die auch von anderen Chemikern unterstützt wurde (76) und sich bald gegen die Apotheker richtete, da die «analytischen Chemiker» die Leitung der neuengerichteten Laboratorien beanspruchten (77). In Erfüllung dieser Forderung wurden in Deutschland am 22. Februar 1894 Vorschriften betreffend die Prüfung der «Nahrungsmittelchemiker» erlassen. Aber schon um eine Verfälschung durch Zusatz oder Entzug eines Stoffes nachweisen zu können, war, wie es sich immer wieder herausstellte, die Kenntniss der näheren Bestandteile der Lebensmittel nötig. 1887 wies *Albert Hilger* (1839—1905) am VI. Internationalen Kongreß für Hygiene und Demographie darauf hin, daß man noch zu wenig von der Zusammensetzung der Lebensmittel wisse, um eine Verfälschung immer feststellen zu können (78).

Die gleiche Problematik zeigte sich in der Schweiz, wo man bald dem deutschen Vorbild nacheifernd (79) um eine einheitliche Gesetzgebung bemüht war. Wie *Fridolin Schuler* (1832—1903) im Jahre 1882 forderte, sollte «für jede einzelne Waare gesetzlich definirt und normirt werden, welche Manipulationen mit derselben in erlaubter Weise vorgenommen werden dürfen» (80). Zur Bewältigung der durch die Gesetzgeber gestellten Probleme fehlten auch hier ausgebildete Chemiker. *Ambühl* glaubte, daß die chemische Zentraluntersuchungsstelle ihre Zeit und Arbeitskraft besser nutzen sollte, «als blos zu Milchwägungen, Stärkemehlreaktionen und ähnlichen einfachen Dingen, die ein gewissenhafter Gemeindebeamte ebensogut besorgen kann, wie der gelernte Chemiker» (81). Die Qua-

lität der Untersuchung konnte so sicher nicht gehoben werden. Zwar wies *Schuler* 1885 darauf hin, daß die amtlichen Chemiker in kurzer Frist als segensvoll wirkende Beamte überall und nicht zum mindesten in der Schweiz anerkannt worden seien (82). In welch tiefem Ansehen aber die analytische Chemie aufgrund verschiedener Fehlurteile stand, zeigte u. a. die 1887 von *Louis Grenier* aufgestellte Behauptung, es könnten zur Genüge Beweise erbracht werden, «daß unsere Chemiker einem direkt aus einer Rosinenweinfabrik bezogenen Wein aus Weinbeeren, welcher als Naturwein deklariert wurde, die Aechtheit als solchem nicht streitig machten» (83). Die analytischen Chemiker in der Schweiz, die sich 1887 zum «Verein schweizerischer analytischer Chemiker» zusammengeschlossen hatten (45) und maßgebend an einer eidgenössischen Lebensmittelgesetzgebung beteiligt wurden, wiesen in ihrer Eingabe an den Bundesrat die von *Grenier* gemachten Vorwürfe zurück und erwiderten: «So bedenklich sieht es mit unserer Wissenschaft allerdings nicht aus; auch in recht heikeln Fällen findet sich meistens eine unbewachte Stelle, wo der Pferdefuß des künstelnden Gesellen herauschaut und ergriffen werden kann...» (84) Die «unbewachte Stelle» zu finden, setzte Kenntnisse voraus, die erst später in der Finger-Print-Methode zum Erfolge führten. Zunächst mußten einheitliche Untersuchungsmethoden, die hinreichend sichere und reproduzierbare Analysenergebnisse lieferten, gesammelt und bewertet werden. 1891, als bereits ein internationaler Codex Alimentarius gefordert wurde (78), regte in der Schweiz *Frédéric Seiler* (1863—1913) an, die vom Verein schweizerischer analytischer Chemiker gefaßten Beschlüsse über vereinbarte Untersuchungsmethoden in Form eines «Codex Alimentarius» herauszugeben (45). Diese Idee wurde aufgegriffen und 1897 erschien zunächst eine volkstümliche Ausgabe des «Lebensmittelbuches» (85) und 1899 das eigentliche Lebensmittelbuch (86).

In Deutschland machte sich nach Erlaß des Nahrungsmittelgesetzes die Unzulänglichkeit der Analysenmethoden in einer Verunsicherung der Rechtsprechung bemerkbar. Da derjenige, der aufgrund der Analyse das Urteil sprach, nicht Fachmann, nicht Chemiker, sondern Jurist war, wurde verlangt, daß diesem «desshalb auch kein Raum für mehrfache und wechselnde Deutung der Resultate chemischer Prüfungen gelassen...» werde (76). Zur «Einführung einheitlicher Untersuchungs- und Beurteilungsmethoden» regte *Hilger* 1883 die Gründung der «freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie» und die Herausgabe von «Vereinbarungen» nebst «Motiven» an, in denen auch die Ursachen des Versagens der bisherigen Analytik bei Milchuntersuchungen durch die mangelhaften Prüfungsmethoden und den Mißbrauch der Grenzzahlen dargestellt wurden (87). Die 1894 vom Kaiserlichen Gesundheitsamt durch Einberufung einer Kommission in Angriff genommenen Vereinbarungen konnten nach langwierigen Beratungen (73) 1897, 1899 und 1902 als Entwürfe erscheinen (88). Die Kommission versuchte, untaugliche und unsichere Angaben in den Analysenvorschriften zu eliminieren, dabei Absolutmethoden und Konventionsmethoden zweckdienlich einzusetzen, wie *König* 1896 darlegte:

«Für ganz sichere Untersuchungsmethoden ist eine Vereinbarung der Ausführung der Methode an sich nicht notwendig; man verweist einfach auf die Quelle und damit ist die Vereinbarung erledigt.

Die bei Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie bei gewerblichen Stoffen in Vorschlag gebrachten Methoden sind aber mehr oder minder sämtlich ungenau und liefern verschiedene Resultate, je nachdem wie die Methoden ausgeführt werden. Was wir jetzt in der Analyse als Fett oder Proteinstoffe oder Stärke bezeichnen, ist bei weitem nicht reines Fett, nicht reine Proteinstoffe, nicht reine Stärke; man ist aber übereingekommen, das, was nach ganz bestimmten Methoden ermittelt worden ist, als diese Stoffe anzusehen und zu bezeichnen und dadurch gewinnen die Resultate der verschiedenen Analytiker an Sicherheit und Bedeutung insofern, als die Zahlen wenigstens miteinander vergleichbar sind.

Jeder Nahrungsmittelchemiker weiß, daß das, was wir z. B. als Reichert-Meissl'sche Zahl oder als Hübl'sche Jodzahl bezeichnen, uns nur die unter bestimmter Arbeitsweise gefundene Menge flüchtiger Fettsäuren bzw. absorbierte Menge Jods kundgibt, nicht aber die wirkliche absoluten Mengen dieser Art.

Die Vereinbarungen der Nahrungsmittel-Chemiker haben daher nur den Zweck, die von verschiedenen Analytikern ermittelten Resultate nach den *fehlerfreiesten* Methoden untereinander vergleichbar zu machen, nicht aber um absolut sichere Methoden anzugeben; denn diese werden in der organischen Chemie wohl so leicht überhaupt nicht gefunden werden. Unser Zweck kann nur sein, daß wir jedesmal unter den verschiedenen Vorschlägen uns zu denjenigen einigen, der als der sicherste und beste zur Zeit anzusehen ist. Aus dem Grunde haben auch die Vereinbarungen keine dauernde Gültigkeit, sondern müssen von Zeit zu Zeit den neuesten Vorschlägen angepaßt, verbessert und ergänzt werden.

Bei der Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe etc. hat man sich über allgemeine einheitliche Untersuchungsmethoden geeinigt, ohne daß man dadurch ausdrücken will, daß diese Methoden absolut genau und sicher sind. Warum sollen wir daher in der Nahrungsmittel-Chemie nicht gerade so verfahren? . . . » (89)

Besondere Schwierigkeiten brachte die Empfindlichkeit der Methoden hinsichtlich des Nachweises vom Gesetzgeber in Lebensmitteln nicht tolerierter schädlicher Stoffe, z. B. von Schwermetallen, die jedoch von Natur aus bereits in Lebensmitteln vorkommen. Wie *Alexander Tschirch* (1856—1939) erklärte, müßte bei einem generellen Verbot von Kupfer in Lebensmitteln der Pflanze verboten werden, Kupfer aus dem Boden aufzunehmen (90). Daher beanstandete *König* 1897, daß Anhaltspunkte über die Menge von Kupfer und Zink in die Vereinbarungen aufgenommen werden sollten (Abb. 5; 91). Da die Vereinbarungen für die Gerichte nicht bindend waren, wurden von seiten des Gesetzgebers «Anweisungen zur chemischen Untersuchung», z. B. 1898 zur Untersuchung von Fetten und Käsen, erlassen. Dabei wurden zum Nachweis von Fremdfetten und der Verdorbenheit vorwiegend qualitative Farbreaktionen angegeben.

Die durch die gesetzlichen Regelungen deutlicher hervortretenden Lücken in der analytischen Kontrollmöglichkeit zu schließen, bemühte sich die wachsende Zahl von Chemikern, die in den neu geschaffenen amtlichen Laboratorien (92),

in den häufiger werdenden Laboratorien der aufblühenden Lebensmittelindustrie und an einigen Hochschulen bereits bessere Arbeitsbedingungen fanden als in den früher vorherrschenden Privatlabors. Auch die Wissenschaftler der Grenzgebiete wie der technischen Chemie, der Agrikulturchemie, der Physiologie, der Botanik und der Pharmakognosie leisteten weitere Beiträge (45), so daß seit dem letzten Viertel des 19. Jahrhunderts die Lebensmittelwissenschaft einen größeren Aufschwung nahm, als ihn *Eduard Reich* (1836—1919) 1861 voraussehen konnte (49).

Das 20. Jahrhundert

Die internationale Zusammenarbeit der Lebensmittelchemiker hinsichtlich der Lebensmittelanalytik und -gesetzgebung (78) brachte zusehends Erfolge. Diese Zusammenarbeit war zeitweilig Krisen unterworfen. So berichtete 1910 *Friedrich Schaffer* (1855—1932) von der in Paris stattgefundenen internationalen Konferenz zur Vereinheitlichung der Lebensmittel-Untersuchungsmethoden, daß an der Konferenz weder Deutschland noch Oesterreich vertreten waren und bemerkte: «Ohne die Mitarbeit gerade dieser Nachbarländer werden aber die Vereinbarungen nicht als im wahren Sinne international bezeichnet werden können» (93). Nach den großen Kriegen gingen von Oesterreich Impulse aus, die zur Gründung eines europäischen und dann eines weltweiten Codex Alimentarius führten.

Aus den in Deutschland 1879, Italien 1890, Belgien 1890 erlassenen Gesetzen sowie dem Gesetzesentwurf von Oesterreich des Jahres 1896 konnte das 1905 erlassene und 1909 in Kraft getretene eidgenössische Lebensmittelgesetz Nutzen ziehen (31, 79). Als Rahmengesetz wurde es durch die flexiblere Lebensmittelverordnung ausgefüllt. Die zweite Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches wurde als amtliche Sammlung der Untersuchungsmethoden und bis 1937 der Grundsätze für die Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln erklärt. Im Schweiz. Gesundheitsamt wurde eine besondere Abteilung für Lebensmittelkontrolle errichtet, die u. a. neue Untersuchungsmethoden sammeln, nachprüfen und durch eigene Arbeiten ergänzen sollte. Es sei hier nur daran erinnert, daß z. B. *Johann Ulrich Werder* (1870—1943) fand, daß durch den Gehalt an Sorbit der Obstwein am besten vom Traubensaft unterschieden werden könne (92).

Soweit Normativwerte festgelegt waren, boten diese Fälschern die Möglichkeit, «analysenfeste» Waren liefern zu können. Wein und Butter wurden bekannte Fälle. Zum leichteren Nachweis von Kunstprodukten und in der Hoffnung auf abschreckende Wirkung wurden vom Gesetzgeber häufig Beimischungen verlangt, z. B. wurde für Kunstkäse in der Schweiz gefordert, daß dieser durch die ganze Masse rot gefärbt sein mußte (94). Größere Schwierigkeiten verursachten halbsynthetische oder synthetische Produkte, wie der synthetische Essig, zu dessen Nachweis die ^{14}C -Methode empfohlen wurde (95). Zum Unterscheiden der Farbstoffe wurde noch in der vierten Auflage des Schweizerischen Lebensmittelbuches der ungebeizte Wollfaden empfohlen (96). Bis besonders durch die Chro-

matographie empfindliche Methoden entwickelt wurden, waren viele Inhaltsstoffe dem Analytiker unzugänglich geblieben, so mußten Vitamine durch Fütterungsversuche nachgewiesen werden (97). Noch 1944 wies *Adolf Carl Heinrich Beythien* (1867—1949) auf die Schwierigkeit der Bestimmung fremder Fette in Butter hin (98). *Hans Kreis* (1861—1931), der eine Nachweismethode für die Verdorbenheit von Fetten entwickelte, gab der Unwissenheit des Käufers eine gewisse Schuld, denn es sei kaum glaublich, «was man alles noch als Einsiedebutter meint verkaufen zu dürfen und noch weniger glaublich, was selbst von der städtischen Bevölkerung noch gekauft wird. Auf diesem Gebiete könnte der Lebensmittelchemiker auf dem Lande an den Produktionsorten durch Belehrung und Warnungen viel Segensreiches wirken, ohne immer gleich strafend einschreiten zu müssen . . .» (99).

Eine Zusammenarbeit zwischen Lebensmittelindustrie und Kontrolle bahnte sich an, und *Karl Heinrich von Buchka* (1856—1917) erklärte 1903 als wichtige Aufgabe der Nahrungsmittelchemiker, der Nahrungsmittelindustrie beratend und fördernd zur Seite zu stehen. Aufbauend auf das Werk von *König* seien die einzelnen Zweige der Nahrungsmittelindustrie «zu ihrem eigenen Besten» bemüht, «die wissenschaftlichen Grundlagen festzulegen, auf denen das redliche Gewerbe sich aufzubauen hat . . .» (100).

Die Zusammenarbeit mit der Industrie bewährte sich bei der Ausarbeitung von Kontrollmethoden und schließlich auch bei der Gesetzgebung, beim Festlegen von Standards. Sie war besonders wichtig, als sich zur besseren Verarbeitung der Lebensmittel eine Reihe von Zusatzstoffen als technologisch erforderlich erwiesen (61), z. B. zur Herstellung von Schmelzkäse (101) oder von backfähigem Mehl (102). Nicht immer ließ sich die Dosierung des Zusatzes im Endprodukt kontrollieren. Weitere Probleme sind Spezifikationen für Zusatzstoffe, die aus Naturstoffen hergestellt werden wie das Pektin, an dem *Theodor von Fellenberg* (1881—1962) schon zu Beginn seiner Tätigkeit am Eidg. Gesundheitsamt arbeitete. Erst vor wenigen Jahren änderte der Gesetzgeber in der Schweiz seine Ansicht über die Nulltoleranz (31). Ob nicht trotz der enormen Entwicklung der Analytik angesichts einer Rationalisierung die altbewährte Betriebskontrolle vermehrt in Erwägung zu ziehen wäre, bleibt zu überlegen. Es zeichnet sich ab, daß Eigenkontrollen der Industrie im Lebensmittelrecht offiziell anerkannt werden könnten. So würde eine ausreichende Zahl analytischer Kontrollen die Sicherung der Ausführung der Gesetze weiter verbessern.

Zusammenfassung

Vom späten Mittelalter bis zum 18. Jahrhundert konnten die erlassenen Verbote gesundheitsschädlicher und verfälschter Lebensmittel nur unzureichend durch analytische Kontrollen gestützt werden. Die zunehmende Beschäftigung mit der analytischen Chemie zu Beginn des 19. Jahrhunderts verbesserte nicht nur die Nachweismethoden, die im Falle des Arsens so empfindlich waren, daß sie die Nulltoleranz in Frage stellten, sondern förderte auch eine «Fälschungchemie». Dadurch wurde die Forderung nach prä-

ventiv wirkenden, regelmäßigen Kontrollen mit sicheren und reproduzierbaren Analysemethoden verstärkt. Nach der Verwirklichung im Gesetze verankerter staatlicher Kontrollen mußten einheitliche, konventionelle Untersuchungsmethoden durch Vereinbarungen im nationalen und internationalen Rahmen in Zusammenarbeit mit der Lebensmittelindustrie geschaffen werden.

Résumé

Jusqu'au 18ème siècle, les décrets interdisant les denrées alimentaires nuisibles à la santé ou adulterées ne pouvaient que très imparfaitement être appuyés par des contrôles analytiques. Au début du 19ème siècle, les progrès de la chimie analytique ont non seulement permis d'améliorer les méthodes de contrôle qui, dans le cas de l'arsenic par exemple, étaient devenues si sensibles qu'elles ont mis en question la tolérance zéro, mais ont aussi favorisé la «chimie des falsifications». Alors, le besoin d'un contrôle régulier des denrées alimentaires par des méthodes d'analyse sûres et reproductibles s'accrut. Avec la mise sur pied de contrôles devant être exercés par l'Etat conformément à la loi, il fallut élaborer des méthodes d'analyse conventionnelles uniformes à l'aide d'ententes nationales et internationales et en collaboration avec l'industrie alimentaire.

Summary

From the late Middle Ages to the 18th century the enacted prohibitions of unwholesome and adulterated foodstuffs could not sufficiently be supported by analytical controls. The increasing knowledge of analytical chemistry at the beginning of the 19th century brought up not only better control methods which were in the case of arsenic so sensitive that they questioned the tolerance zero but favoured also an «adulteration chemistry». This enforced the demand for preventive, regular controls with safe and reproduceable analytical methods. After realisation of legal controls by the governments, uniform conventional methods of analysis had to be set up through national and international agreements in collaboration with the food industry.

Literatur

1. *Strahlmann, B.*: Die Entwicklung des Lebensmittelrechts in der Schweiz. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **60**, 343—370 (1969).
2. *Stierlin, R.*: Das Bier, seine Verfälschungen und die Mittel, solche nachzuweisen, S. 51. E. Magron, Bern 1878.
3. *Strahlmann, B.*: Die Anfänge der analytischen Chemie in der Schweiz. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **63**, 32—47 (1972).
4. *Strahlmann, B.*: Chymisten in der Renaissance (16. Jahrhundert). In: Der Chemiker im Wandel der Zeiten. Skizzen zur geschichtlichen Entwicklung des Berufsbildes, S. 42—99. Verlag Chemie, Weinheim 1973.

5. *Strahlmann, B.*: Lebensmittelzusatzstoffe in historischer Sicht. Mittbl. GDCh-Fachgr. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. (im Druck).
6. *Strahlmann, B.*: Entdeckungsgeschichte antimikrobieller Konservierungsstoffe für Lebensmittel. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **65**, 96—130 (1974).
7. *Strahlmann, B.*: Zur Geschichte der Getreidechemie, 1. Mitteilung. Mühle u. Mischfutters. **111**, 325—327 (1974).
8. *Klopp, O.* (Hrsg.): Die Werke von Leibniz. 1. Reihe. Historisch-politische und staatswissenschaftliche Schriften, Bd. 5, S. 323. Klindworth, Hannover 1866.
9. *Hahnemann, [S.]*: Ueber die Weinprobe auf Eisen und Bley. Crell. Chem. Ann. **9**, 291—305 (1788).
10. *Weber, I.*: Commentatio Iuridica De Crimine Advlteratorvm Vinorum. Von Wein-Verfälschern und ihren Strafen. Frankfurt und Leipzig 1751.
11. *Neumann, C.*: Lectiones Publicae Von Vier Subjectis Diaeteticis, Nämlich von den in hiesigen Gegenden gewöhnlichsten und durch Menschliche Hülffe zu Stande gebrachten viererley Getränken, Vom Thé, Caffée, Bier, und Wein, Wie solche Bey dem in Berlin gestifteten Königl. Collegio Medico-Chirurgico abgehandelt worden. G. B. Fromman, Leipzig 1735.
12. *Strahlmann, B.*: Carl Emanuel Brunner (1796—1867) und die Anfänge des chemischen Unterrichts an der Berner Hochschule. Chimia **21**, 566—572 (1967).
13. *von Justi, J. H. G.*: Fortgesetzte Bemühungen zum Vortheile der Naturkunde, und des gesellschaftlichen Lebens der Menschen. Bd. 1, S. 429. Rüdiger, Berlin 1761.
14. *Praetorius, K. G.*: Versuch einer Beantwortung der Preisfrage: Ist es vortheilhafter, das Bier von den öffentlichen Brauhäusern oder einzelnen Brauern brauen zu lassen? Stühr, Berlin 1791.
15. Wegen verfälschter Weine und Baumöl (1786). In: Landesverordnung der Grafschaft Lippe, Bd. 3 (1782—1789), S. 157. Lemgo 1789.
16. *Zückert, J. F.*: Allgemeine Abhandlung von den Nahrungsmitteln. Zweyte Auflage mit Anmerkungen von K. Sprengel, S. 214. August Mylius, Berlin 1790.
17. *Remer, W. H. G.*: Lehrbuch der polizeilich-gerichtlichen Chemie, S. 103. C. G. Fleck-eisen, Helmstedt 1803.
18. *Göttling, J. F. A.*: Praktische Anleitung zur prüfenden und zerlegenden Chemie. J. M. Mauke, Jena 1802.
19. [N. N.]: Ueber die Anwendung der Naturkunde auf die Staatsverwaltung, ins besondere zur Verhütung der Verfälschung der Lebensmittel. J. Chem. Physik. u. Mineral. **6**, 483—501 (1808).
20. *Knoblauch, J. W.*: Von den Mitteln und Wegen, die mannichfaltigen Verfälschungen sämtlicher Lebensmittel außerhalb der gesetzlichen Untersuchung zu erkennen, zu verhüten, und wo möglich wieder aufzuheben. Eine durch die königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften zu Prag genehmigte Preisschrift. I. Teil, 2. Abteilung. Mittler, Leipzig 1810.
21. *Accum, F.*: Von der Verfälschung der Nahrungsmittel und von den Küchengiften ... Nach der 2. Ausgabe aus dem Englischen übersetzt von L. Cerutti. C. H. F. Hartmann, Leipzig 1822.
22. *Orfila, M.*: Vorlesungen über gerichtliche Arzneikunde, aus dem Französischen übersetzt von H. Breslau. Landes-Industrie-Comptoir, Weimar 1822.
23. *Kühn, O. B.* (Hrsg.): Praktische Anweisung, die in gerichtlichen Fällen vorkommenden chemischen Untersuchungen anzustellen. C. H. Hartmann, Leipzig 1829.
24. *Hünefeld, F. L.*: Die Chemie der Rechtspflege oder Lehrbuch der polizeilich-gerichtlichen Chemie. Th. Chr. Fr. Enslin, Berlin 1832.

25. *Strahlmann, B.*: Justus von Liebig (1803—1873). Sein Einfluß auf Lebensmittel- und Ernährungswissenschaft. Ernähr. Umschau **20**, 478—483 (1973).
26. *Becker, J. H.*: Versuch einer allgemeinen und besondern Nahrungsmittelkunde. 1. Teil, 1. Abteilung. Franzen und Grosse, Stendal 1810.
27. *John, J. F.*: Chemische Tabellen der Pflanzenanalysen oder Versuch eines systematischen Verzeichnisses der bis jetzt zerlegten Vegetabilien nach den vorwaltenden näheren Bestandtheilen geordnet und mit Anmerkungen versehen. Joh. Leonhard Schrag, Nürnberg 1814.
28. *Hermbsstaedt, S. F.*: Bemerkungen über die chemische Zergliederung organischer Substanzen überhaupt und der Getreidearten ins Besondere. Abhandl. physik. Kl. Königl.-Preuss. Akad. Wiss. Jahre 1816—1817, 39—48 (1819).
29. siehe Anm. 26, S. 93.
30. *Pagenstecher, [J. S. F.]*: Beyträge zur Unterscheidung des Obstweins vom Traubenwein und Nachweisung des erstern in einem aus beyden bestehenden Gemische. Naturw. Anz. allgem. Schweiz. Ges. ges. Naturw. **4**, 89—94 (1821).
31. *Strahlmann, B.*: Die Entwicklung des Lebensmittelrechts in der Schweiz. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **60**, 343—370 (1969).
32. *Richter*: Von der Verfälschung der Nahrungsmittel und mehrerer andern Lebensbedürfnisse. Nebst einer deutlichen Anweisung die Aechtheit derselben zu erkennen und ihre Verfälschung entdecken zu können. Lampert, Gotha 1834.
33. *Simon, J. F.*: Medizinisch-analytische Chemie oder Chemie der näheren Bestandtheile des thierischen Körpers, S. 2. Albert Förstner, Berlin 1840.
34. *Schloßberger, [J.]*: Analyse des Muskelfleisches verschiedener Thiere. Ann. Chem. Pharm. **44**, 343—344 (1842).
35. *Becker, J. H.*: Versuch einer allgemeinen und besondern Nahrungsmittelkunde. 1. Teil, 3. Abteilung, S. 1689. Franzen und Grosse, Stendal 1812.
36. *Duflos, A.*: Die wichtigsten Lebens-Bedürfnisse, ihre Aechtheit und Güte, ihre zufälligen Verunreinigungen und ihre absichtlichen Verfälschungen, mit gleichzeitiger Berücksichtigung der in der Haushaltung, den Künsten und Gewerben benutzten chemischen Gifte. 2. Auflage, S. 48. Ferdinand Hirt, Breslau 1846.
37. *Kahlbaum, G.* (Hrsg.): Justus von Liebig und Friedrich Mohr in ihren Briefen von 1834—1870, S. 42. J. Ambrosius Barth, Leipzig 1904.
38. *Marsh, J.*: Beschreibung eines neuen Verfahrens, um kleine Quantitäten Arsenik von den Substanzen abzuscheiden, womit er gemischt ist. Ann. Pharm. **23**, 207—216 (1837).
39. *Vogel, A.*: Ueber den Arsengehalt. Westermann's illustr. deut. Monatsh. **8**, 310—312 (1860).
40. *Schloßberger, J.*: Der gerichtl. Chemiker in seiner Stellung zum Richter und Publikum. Arch. physiol. Heilk. **4**, 14—27 (1845).
41. *Fresenius, R.* und *von Babo, L.*: Ueber ein neues, unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen. Ann. Chem. Pharm. **49**, 287—313 (1844).
42. *Strahlmann, B.*: Ludwig Rudolf von Fellenberg (1809—1878). Ein Berner analytischer Chemiker von europäischem Ansehen. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **50**, 372 bis 385 (1959).
43. *Fresenius, R.*: Ueber die Stellung des Chemikers bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen und über die Anforderungen, welche von Seiten des Richters an ihn gemacht werden können. Ann. Chem. Pharm. **49**, 275—286 (1844).

44. *Meurer, F.*: Ein Vorschlag zur Lösung der medicinal-polizeilichen Frage: «wie weit sind chemische Verunreinigungen der Medicamente, Nahrungsmittel und technischen Präparate nachzusehen?» Arch. Pharm. **88**, 337—340 (1844).
45. *Strahlmann, B.*: Lebensmittelchemie in der Schweiz an der Wende vom 19. zum 20. Jahrhundert. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **53**, 459—482 (1962).
46. *Strahlmann, B.*: Lebensmittelverarbeitung im 19. Jahrhundert — neue technische Verfahren und chemische Zusätze. In: Ernährung und Ernährungslehre im 19. Jahrhundert, S. 198—204. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1976.
47. *Bolley, P. A.*: Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen. A. Förstner'sche Buchh., Leipzig 1861.
48. *Moleschott, J.*: Die Physiologie der Nahrungsmittel. Ein Handbuch der Diätetik. Carl Wilhelm Leske, Darmstadt 1850.
49. *Strahlmann, B.*: Die Anfänge der Lebensmittelwissenschaft in Bern. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **61**, 123—140 (1970).
50. *Brunner, C.*: Chemische Mittheilungen. I. Prüfung der Milch. Mitt. naturforsch. Ges. Bern 129—135 (1857).
Brunner, C.: Noch ein Wort über Milchprüfung. Mitt. naturforsch. Ges. Bern 17—23 (1858).
Müller, C.: Ueber die aräometrische Milchprüfung. Mitt. naturforsch. Ges. Bern 1—14 (1858).
51. *Müller, C.*: Anleitung zur Prüfung der Kuhmilch. B. F. Haller, Bern 1857.
52. *Quevenne, T. A.*: Instruction pour l'usage du lacto-densimètre, suivie d'une notice sur le lait. J. Chevalier, Paris 1842.
53. *Strahlmann, B.*: Erhebungen über den Lebensmittelverbrauch der schweizerischen Bevölkerung in historischer Sicht. In: Zur Ernährungssituation der schweizerischen Bevölkerung. Erster schweizerischer Ernährungsbericht, S. 42—56. Hans Huber, Bern, Stuttgart, Wien 1975.
54. *Klencke, H.*: Die Verfälschungen der Nahrungsmittel und Getränke, der Kolonialwaaren, Drogen und Manufacte, der gewerblichen und landwirthschaftlichen Producte. J. J. Weber, Leipzig 1858.
55. *Haidlen, J.*: Ueber Salze und die Analyse der Kuhmilch. Ann. Chem. Pharm. **45**, 263—277 (1843).
56. *Bauer, M.*: Die Verfälschung der Nahrungsmittel in großen Städten — speciell: Berlin — und die Abhülfe dagegen vom gesetzlichen, gesundheitlichen und praktischen Gesichtspunkt, S. 41. Carl Heymann, Berlin 1877.
57. *Schürmayer, J. H.*: Handbuch der Medicinischen Policei. 2. Auflage, S. 64. Ferdinand Enke, Erlangen 1856.
58. *Artmann, F.*: Die Lehre von den Nahrungsmitteln, ihrer Verfälschung und Conservirung vom technischen Gesichtspunkte aus bearbeitet, S. XI. Carl Bellmann, Prag 1859.
59. *Mulder, G. J.*: Die Chemie des Weines, aus dem Holländischen übersetzt von K. Arenz, S. 396. J. J. Weber, Leipzig 1856.
60. *Staatsarchiv Luzern*: Archiv 3, Fach 4, Sanitätsbehörden, Kantonschemiker.
61. *Strahlmann, B.*: Lebensmittelzusätze in der Schweiz. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **59**, 4—59 (1968).
62. *Stierlin, R.*: Ueber Weinfälschung und Weinfärbung mit besonderer Rücksicht auf das Fuchsin und über die Mittel, solche nachzuweisen, S. 5. E. Magron, Bern 1877.
63. *Liebermann, L.*: Anleitung zu chemischen Untersuchungen auf dem Gebiete der Medicinalpolizei, Hygiene und forensischen Praxis für Aerzte, Medicinalbeamte und Physikats-Candidaten, S. 83. Ferdinand Enke, Stuttgart 1877.

64. *Dietzsch, O.*: Die wichtigsten Nahrungsmittel und Getränke, deren Verunreinigungen und Verfälschungen. Praktischer Wegweiser zu deren Erkennung. 1. Auflage. Orell Füßli, Zürich 1877.
65. *Tuchschmid, C.*: Die Chemie des Obstweines. Progr. eidg. polytechn. Schule, Schuljahr 1870/71, S. I—XV (1870).
66. *Dietzsch, O.*: Die wichtigsten Nahrungsmittel und Getränke, deren Verunreinigungen und Verfälschungen. Praktischer Wegweiser zu deren Erkennung. 3. Auflage, S. 26, 202 u. 203. Orell Füssli, Zürich 1879.
67. siehe Anm. 64, S. V. u. VI.
68. *Brunner, O.*: Kurze Anleitung zur Beurtheilung der wichtigsten Lebensmittel für die Gesundheitskommissionen des Kts. Zürich. J. Herzog, Zürich 1878.
69. siehe Anm. 56, S. 5.
70. *König, J.*: Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, S. VI u. VII. Julius Springer, Berlin 1879.
71. Drucksachen zu den Verhandlungen des Bundesraths des Deutschen Reichs, Jahrgang 1878, Band III, Nr. 133, S. 7.
72. *Liebreich, O.*: Kritische Bemerkungen über die Materialien zur technischen Begründung eines Gesetzesentwurfs gegen die Verfälschung der Nahrungs- und Genussmittel etc. vom 12. Februar 1879. Berlin 1879.
73. *Strahlmann, B.*: Geschichte des Deutschen Lebensmittelrechts (im Druck).
74. *Hofmann, A. W.*: Zur Beurtheilung der von Prof. *Oscar Liebreich* gegen die «Materialien zur technischen Begründung des Gesetz-Entwurfs gegen die Verfälschung der Nahrungs- und Genussmittel etc.» erhobenen Bedenken. Deut. Vierteljahrschr. öffentl. Gesundheitspfl. **11**, 724—773 (1879).
75. *Fleck, H.*: Ueber den Werth chemischer Untersuchungen auf dem Gebiete der Prüfung von Nahrungsmitteln. Chemiker-Ztg. **4**, 469—471 (1880).
76. *Herbst, E.*: Die Stellung der analytischen Chemie zum Nahrungs- und Genussmittelgesetz. Chemiker-Ztg. **5**, 810—811 (1881).
77. [N. N.]: Die «analytischen Chemiker» und die Nahrungsmittel-Untersuchungsfrage. Pharm. Ztg. **27**, 655 (1882).
78. *Strahlmann, B.*: Bestrebungen um eine internationale lebensmittelrechtliche Regelung der Lebensmittelzusätze seit Mitte des letzten Jahrhunderts. Lebensm. Wiss. Technol. **3**, 1—5 (1970).
79. *Strahlmann, B.*: Die Entwicklung der Lebensmittelgesetzgebung in der Schweiz im Hinblick auf die nachbarlichen Beziehungen zu Deutschland. Mittbl. GDCh-Fachgr. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. **23**, 188 (1969).
80. *Schuler, [F.]*: Ueber die Ernährung der Fabrikbevölkerung und ihre Mängel. Erstes Referat für die Jahresversammlung der Schweiz. gemeinnützigen Gesellschaft den 19. September 1882 in Glarus. J. Herzog, Zürich 1883.
81. *Ambühl, G.*: Die Lebensmittelpolizei. Anleitung zur Prüfung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln. Ein Buch aus der Praxis. Selbstverlag d. Verf., St. Gallen 1883.
82. *Schuler, [F.]*: Sociale Aufgaben der Lebensmittelchemie. Correspondenzbl. schweiz. Aerzte **15**, 567—571 (1885).
83. *Grenier, L.*: Der Weinhandel in der Schweiz grell beleuchtet durch amtliche Zahlen. Selbstverlag d. Verf., Hottingen-Zürich 1887.
84. Botschaft des Bundesrates an die Bundesversammlung, betreffend Bundesgesetzgebung über den Verkehr mit Nahrungs- und Genussmitteln und mit solchen Ge-

- brauchs- und Verbrauchsgegenständen, welche das Leben und die Gesundheit gefährden können vom 8. März 1895. Bundesbl. schweiz. Eidgenossensch. 1895, I. Bd., S. 776.
85. *Verein schweizer. analytischer Chemiker* (Hrsg.): Lebensmittelbuch. Populärer Teil. Fr. Semminger, Bern 1897.
 86. *Verein schweiz. analytischer Chemiker* (i. A. d. Schweiz. Departements d. Innern): Schweizerisches Lebensmittelbuch. Methoden für die Untersuchung und Normen für die Beurteilung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen. Neukomm u. Zimmermann, Bern 1899.
 87. *Hilger, A.* (Hrsg.): Vereinbarungen betreffs der Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln sowie Gebrauchsgegenständen. Julius Springer, Berlin 1885.
 88. Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich. Ein Entwurf festgestellt nach den Beschlüssen der auf Anregung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes einberufenen Kommission deutscher Nahrungsmittel-Chemiker. Heft I (1897), Heft II (1899), Heft III (1902). Julius Springer, Berlin.
 89. *König, J.*: Brief an den Direktor des Kaiserlichen Gesundheitsamtes in Berlin vom 16. Dezember 1896. Bundesarchiv R 86/2057—4 fol. 1—.
 90. *Tschirch, A.*: Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtlichen Chemie, Toxicologie und Hygiene. Ferdinand Enke, Stuttgart 1893.
 91. *König, J.*: Brief an den Direktor des Kaiserlichen Gesundheitsamtes in Berlin vom 29. Januar 1897. Bundesarchiv R 86/2057—4 fol. 1—.
 92. *König, J.*: Bestand und Einrichtungen der Untersuchungsämter für Nahrungs- und Genussmittel in Deutschland und ausserdeutschen Staaten. Nebst Vorschlägen zur einheitlichen Organisation. Julius Springer, Berlin 1882.
 93. *Schaffer, F.*: In: Bericht über die Jahresversammlung des Schweizerischen Vereins analytischer Chemiker in Glarus am 2. und 3. September 1910, S. 281. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **1**, 245—295 (1910).
 94. *Strahlmann, B.*: Die rechtliche Behandlung der Zusätze zu Milch und Milchprodukten in der Schweiz. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **59**, 199—215 (1968).
 95. *Strahlmann, B.*: Synthetische Lebensmittelkomponenten in historischer Sicht. Mittbl. GDCh-Fachgr. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. **29**, 273—279 (1975).
 96. *Schweiz. Verein analytischer Chemiker* (i. A. d. Eidg. Departement d. Innern): Schweizerisches Lebensmittelbuch. Methoden für die Untersuchung und Beurteilung von Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen. 4. Auflage, S. 355. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1937.
 97. siehe Anm. 96, S. 19.
 98. *Beythien, A.*: Laboratoriumsbuch für die Lebensmittelchemiker. 4. verbesserte Auflage, S. 175. Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1944.
 99. *Kreis, H.*: Ueber die Notwendigkeit und die Ziele einer staatlichen Ueberwachung des Verkehrs mit Lebensmitteln, S. 14. J. Schaub-Buser, Sissach 1901.
 100. *von Buchka, K.*: Die Entwicklung und Bedeutung der Nahrungsmittelchemie für die Wissenschaft und Praxis. In: Bericht 5. Internat. Kongreß für angewandte Chemie, Berlin, 2.—8. Juni 1903. Bd. 3, S. 990—1002. Deutscher Verlag, Berlin 1904.
 101. *Strahlmann, B.*: Die Erfindung des Schmelzkäses. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **59**, 452—459 (1968).
Strahlmann, B.: Die Entwicklung der lebensmittelrechtlichen Bestimmungen über Schmelzkäse in der Schweiz. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **59**, 545—571 (1968).

- Strahlmann, B.*: Die Entwicklung der lebensmittelrechtlichen Bestimmungen über Schmelzkäse in Deutschland. Deut. Molkerei-Ztg. **90**, 150—154, 206—208 (1969).
102. *Strahlmann, B.*: Rechtliche Bestimmungen über Zusätze zu Getreidemehlen in der Schweiz: Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **60**, 138—166 (1969).
- Strahlmann, B.*: Die Entwicklung der lebensmittelrechtlichen Bestimmungen über die chemische Behandlung von Getreidemahlerzeugnissen in Deutschland. Mühle u. Mischfutterm. **107**, 331—334 (1970).
- Strahlmann, B.*: The chemical treatment of flour — developments for an acceptable bread. Lebensm. Wiss. Technol. **3** (6), VIII—IX (1970).

Dr. B. Strahlmann
Wissenschaftlicher Direktor
International Palsgaard Organisation
DK-7130 Juelsminde

A. Achermann und H. Neukom, Institut für Lebensmittelwissenschaft, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Untersuchungen über die Veränderungen des Aromas bei der Brotlagerung

Einleitung

Die Isolierung und Identifizierung der flüchtigen Aromakomponenten von frischem Brot war das Ziel zahlreicher Forschungsarbeiten, vgl. z. B. (1). Bisher wurden gesamthaft 211 Komponenten identifiziert (2). Aromaverluste und Veränderungen können auftreten durch Verdunstung (3, 4), durch Wanderung von der Krume in die Kruste (5), durch Bildung von Einschlußverbindungen mit Amylose (6) oder durch Oxidationen, z. B. der Aldehyde zu den entsprechenden Säuren (7).

Das Gesamtaroma des Brotes setzt sich wie das Aroma jedes Nahrungsmittels wie folgt zusammen:

Gesamtaroma	Flüchtiger Anteil	Spezifische Aromaspitze
		Flüchtige Aromagrundnote
	Nichtflüchtiger Anteil	Geschmacksverstärker
		Eigentliche Geschmacksstoffe

Da frisches Brot rasch das angenehme Aroma verliert und ausgeprägte Aromaveränderungen festzustellen sind, war das Interesse in der vorliegenden Arbeit vor allem auf die Veränderungen des flüchtigen Anteils des Brotaromas gerichtet.

Experimentelles

Brotbereitung und Brotlagerung

5,1 kg Mehl, Typ 440 wurden mit 200 g Hefe, 120 g Salz und 3 l Wasser (28°C) vermischt und 10 Minuten in einem Planetknetter (2. Gang) geknetet. Die Stockgare erfolgte in einem Gärschrank bei 38°C und 90% r.F. während 60

Minuten. Der Teig wurde abgestückt und in Stangenform während 20 Minuten nochmals in den Gärschrank gelegt. Die Brote wurden während 45 Minuten bei 220°C ausgebacken.

Die Brote wurden bei 19—24°C (je nach Jahreszeit) und 40—70% r.F. in Papiersäcken während 0—10 Tagen gelagert; der Gewichtsverlust betrug bis zu 15% nach 10 Tagen.

Isolierung der Aromastoffe

Da die Großzahl der Aromakomponenten des Brotes in nur sehr geringer Konzentration vorliegt, mußte nach Aufkonzentrier-Methoden gesucht werden. Es kamen folgende Methoden zur Anwendung:

a) Bei den Head-space-Analysen wurden die Aromastoffe an Aktivkohle aufkonzentriert (8). 250 g Brot wurden in kleine Würfel geschnitten, in eine Serumflasche eingefüllt und die flüchtigen Aromastoffe mit Hilfe einer Pumpe mit geschlossenem Kreislauf während vier Stunden ausgetrieben. Die Aromastoffe wurden an Aktivkohle (8) adsorbiert. Die Aktivkohle wurde anschließend mit 50 Mikroliter Schwefelkohlenstoff extrahiert und der Extrakt gaschromatographisch untersucht.

b) Bei der Extraktionsmethode wurden 750 g Brot mit 2,7 Liter Wasser versetzt und zu einem Brei zerkleinert. Nach einstündigem Stehenlassen wurde der Brotbrei zentrifugiert, 230 ml Zentrifugat mit 3×50 ml Methylenchlorid extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer schonend auf ca. 1 ml eingengt. Vor dem Einengen wurde Benzylalkohol als interner Standard zugegeben. Die Extrakte wurden gaschromatographisch untersucht.

c) Bei der Wasserdampfdestillation wurde ebenfalls ein Brotbrei hergestellt, die Brotaromakomponenten mittels Wasserdampf ausgetrieben und die Destillate auf niedermolekulare Fettsäuren (C₂—C₁₀) hin untersucht. Dazu wurden die Destillate in Natriumbicarbonatlösung eingeleitet, Oenanthsäure als interner Standard zugegeben und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde angesäuert, die Säuren in 2 ml Äther aufgenommen (9) und die Ätherlösung gaschromatographisch untersucht.

d) Bei der Ionenaustauschchromatographie (10) wurde ein aliquoter Teil des Zentrifugates zusammen mit dem internen Standard durch eine Säule, gefüllt mit dem stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 (Cl⁻) (20—50 mesh), perkoliert. Die Säuren wurden anschließend mit 0,1-m Natriumcarbonatlösung eluiert. Das Eluat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft, der Rückstand angesäuert und die freigesetzten Säuren in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde gaschromatographisch untersucht. Bei einem Teil der Proben wurde das ganze Brot verwendet, bei einem andern Teil wurde die Krume und die Kruste des Brotes separat untersucht.

Bei den GC-Analysen einer Head-space-Probe und eines Extraktes war qualitativ kein Unterschied festzustellen. Es bestand einzig ein Unterschied in der Quantität einzelner Verbindungen.

Gaschromatographie der Aromastoffe

Bei der Auftrennung der Brotaromakomponenten wurden zwei verschiedene Säulentypen eingesetzt:

a) Kapillarsäule

Es stand ein Carlo Erba G1 Gaschromatograph zur Verfügung, der mit einem Kryostat, Temperaturprogrammierer, Integrator und einer Glaskapillare von 50 m Länge und 0,33 mm Innendurchmesser ausgerüstet war. Die Kapillarsäule war mit Ucon LB 550 belegt, als Trägergas wurde Wasserstoff verwendet. Es wurde 6 Minuten isotherm bei 20°C gearbeitet, dann die Temperatur gesteigert bis 120°C mit einer Aufheizrate von 1°/Minute. Von den Proben wurde 1 µl splitlos injiziert und nach 30 Sekunden der Splitter auf 25 ml geöffnet. FID und Einspritzblock hatten eine Temperatur von 220°C.

b) Gepackte Säule

Die Analysen wurden mit einem Carlo Erba Fractovap 2200 Gaschromatograph (2-Säulengerät) ausgeführt, ausgerüstet mit einem Temperaturprogrammierer, Integrator und Glassäulen von 2 m Länge und 2 mm Innendurchmesser. Die Belegung war 3% Carbowax 20 M-TPA auf Chromosorb G-AW-DMCS (80—100 mesh), Trägergas Stickstoff. Die Temperatur wurde wie folgt programmiert: 5 Minuten isotherm bei 60°C, dann wurde mit 4°/Minute aufgeheizt bis 200°C. Von den Proben wurden 2 µl injiziert. Die Temperatur des FID und des Einspritzblockes betrug 250°C.

Abbildung 1 zeigt die Komplexizität eines Chromatogrammes einer Brotaromaprobe, aufgetrennt mit der Glaskapillarsäule.

Zur Identifizierung der einzelnen Aromakomponenten mußte die Kombination Gaschromatograph-Massenspektrometer herangezogen werden*.

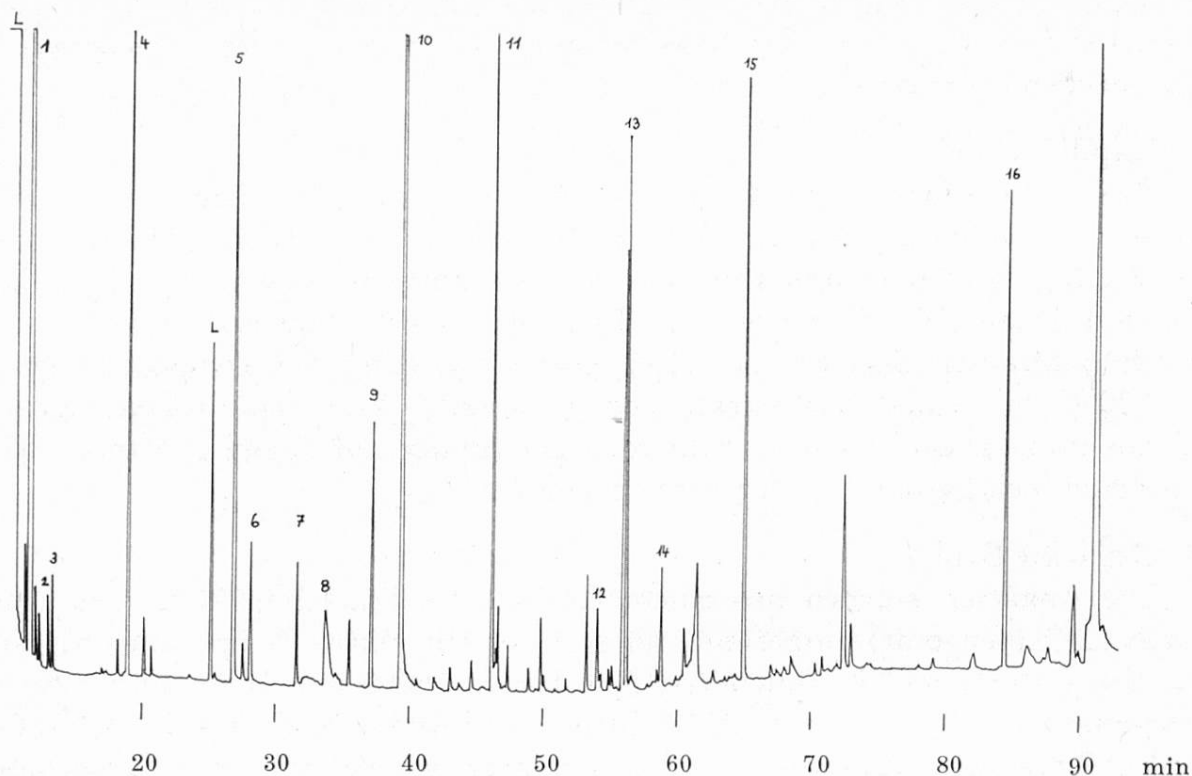
Resultate und Diskussion

Anhand der Untersuchungsergebnisse kann gezeigt werden, daß im wesentlichen vier Faktoren für die Veränderungen des Brotaromas während der Lagerung verantwortlich sind:

- Verflüchtigung von Aromastoffen,
- Diffusion einzelner Aromakomponenten von der Kruste in die Krume,
- oxidative Veränderungen einzelner Aromastoffe,
- Adsorption von Aromastoffen an Stärke und Eiweiß des Brotes.

* Diese Untersuchungen konnten verdankenswerterweise bei der Givaudan-Esrolko AG Dübendorf und an der Abteilung für Chemie an der ETH Zürich durchgeführt werden.

Abb. 1. Chromatogramm eines Brotextraktes aufgetrennt mit einer Kapillarsäule.



Legende: L = Lösungsmittel, 1 = Aethanol, 2 = Diacetyl, 3 = i-Propanol, 4 = n-Propanol + L, 5 = i-Butanol, 6 = n-Hexanal, 7 = n-Butanol, 8 = Acetoin, 9 = Methylpyrazin, 10 = i-Pentanol, 11 = Furfural, 12 = n-Hexanol, 13 = Benzaldehyd, 14 = 5-Methylfurfural, 15 = Furfurylalkohol, 16 = Benzylalkohol (= interner Standard).

Verflüchtigung von Aromastoffen

Die Verflüchtigung von Aromastoffen dürfte der Hauptgrund für die Abnahme des Brotaromas sein. Die Konzentration vieler Brotaromakomponenten nimmt bei der Lagerung während 10 Tagen um über 50% ab. Die größte Abnahme ist während den ersten drei Tagen zu beobachten.

In Tabelle 1 ist als Beispiel das Verhalten einzelner Alkohole bei der Brotlagerung dargestellt, und zwar deren Verhalten einerseits in ganzen Brot, andererseits getrennt in Krume und Kruste. Die Alkohole sind vor allem in der Krume vertreten. Es sind Produkte des normalen Hefestoffwechsels. Die Konzentration der einzelnen Alkohole nimmt im ganzen Brot, in der Krume und in der Kruste stetig ab. Die Bestimmungen wurden nach der Extraktionsmethode durchgeführt und die Substanzen auf einer Kapillarsäule getrennt. Die quantitative Auswertung der einzelnen Verbindungen erfolgte mit Hilfe des internen Standards.

Tabelle 1

Veränderung einzelner Alkohole im ganzen Brot, in der Kruste und in der Krume bei der Lagerung

Brotalter in Tagen	Probe	mAeq · 10 ⁻⁴ Alkohol/100 g Brot			
		i-Propanol	i-Butanol	i-Pentanol	n-Hexanol
0	Brot ganz	2	13	60	0,9
	Krume	0	9	52	1
	Kruste	2	1	5	0,2
1	Brot ganz	1,4	11,3	48	0,9
	Krume	0	9	44	0,6
	Kruste	1,5	0,9	5	0,2
2	Brot ganz	1	8	37,4	0,9
	Krume	0	5,1	32	0,6
	Kruste	1,2	0,5	4,5	0,2
3	Brot ganz	0,8	7,4	35	0,9
	Krume	0	4,9	29	0,6
	Kruste	1	0,4	3,8	0,2
6	Brot ganz	0,5	3,3	25,5	0,9
	Krume	0	2,6	21	0,8
	Kruste	0,7	0,3	2,6	0,2
10	Brot ganz	Spur	1,3	15	0,9
	Krume	0	0,9	12	0,5
	Kruste	Spur	0,3	2,1	0,2

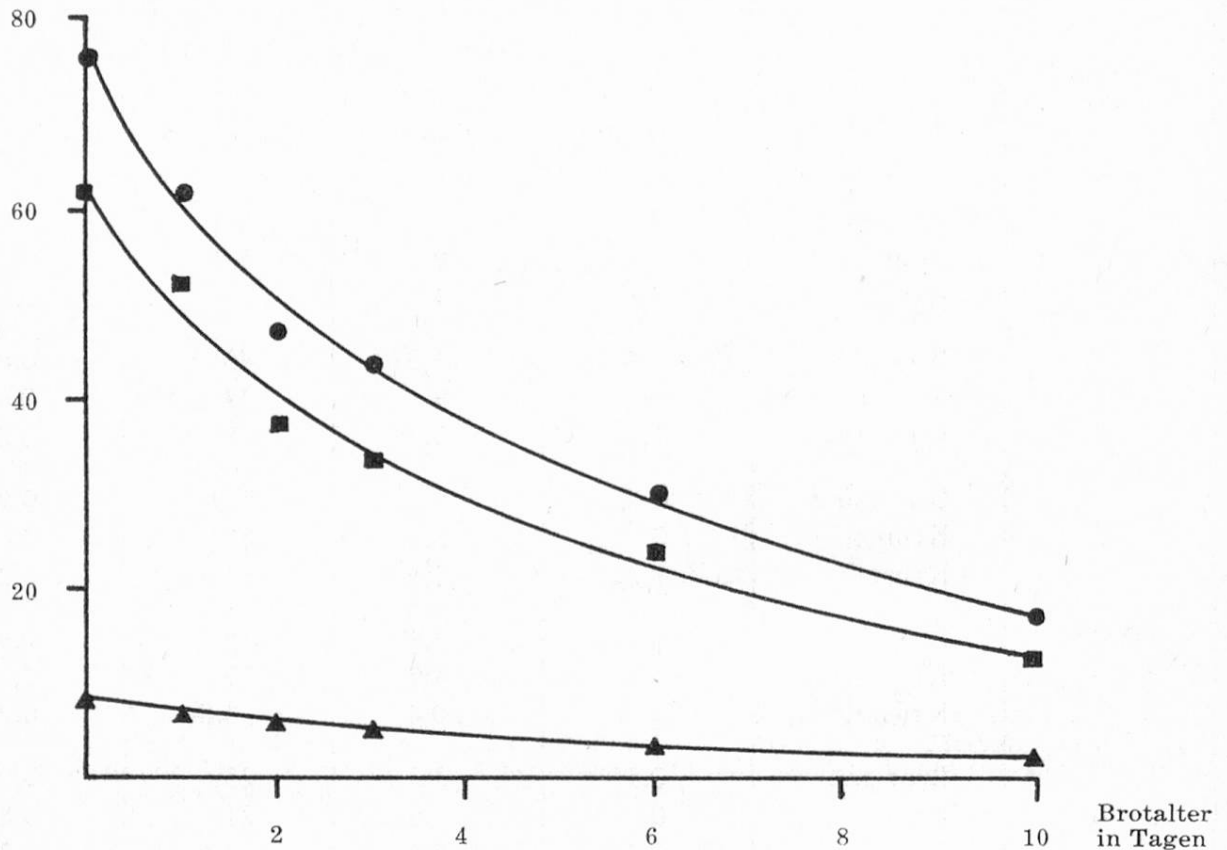
In Abbildung 2 ist die Summe der Konzentrationen der einzelnen Alkohole aufgezeichnet, und zwar die Werte vom ganzen Brot und deren Verteilung auf Krume und Kruste.

Diffusion einzelner Aromakomponenten von der Kruste in die Krume

Eine Zunahme der Konzentration an Carbonylverbindungen in der Krume bei einer gleichzeitigen Abnahme in der Kruste wurde von *Hampl, Davidek* und *Pelankova* (5) festgestellt. Die vorliegende Arbeit ergab ein ähnliches Verhalten der Furan- und Pyrazinderivate. Es scheint, daß die schwererflüchtigen Aromakomponenten der Kruste in die Krume diffundieren und sich dort anreichern, daß aber die Aromakomponenten der Krume sich verflüchtigen und sich in der Kruste nicht anreichern.

Abb. 2. Veränderung der Alkohole (Summe der Konzentrationen von i-Propanol, i-Butanol, i-Pentanol und n-Hexanol) während der Lagerung von Brot.

mAeq $\cdot 10^{-4}$ Alkohole
in 100 g Brot



Legende: ● Brot ganz ■ Krume ▲ Kruste

In Tabelle 2 ist das Verhalten einzelner Furanderivate bei der Brotlagerung sowohl im ganzen Brot als auch getrennt in Krume und Kruste zusammengestellt. Die Furanderivate sind vor allem in der Kruste vertreten, da sie Produkte der nichtenzymatischen Bräunungsreaktion sind. Die Bestimmungen wurden nach der Extraktionsmethode durchgeführt und die Verbindungen auf der Kapillarsäule getrennt.

Die Summe der Konzentrationen der einzelnen Furanderivate ist in Abbildung 3 aufgezeichnet, und zwar die Werte des ganzen Brotes und deren Verteilung auf Krume und Kruste. Abbildung 3 zeigt deutlich, daß die Furanderivate eindeutig von der Kruste in die Krume diffundieren. Bereits nach zwei Tagen ist nur noch ein unwesentlicher Verlust durch Verflüchtigung festzustellen. Die Abnahme der Konzentration der Furanderivate ist in der Kruste wesentlich höher als im ganzen Brot, da ein Teil dieser Verbindungen in die Krume wandert. Es tritt ein Ausgleich der Konzentration in Kruste und Krume ein. Diese Diffusion typischer Krustenaromastoffe in die Krume kann eine Geschmacks- und Geruchsveränderung des Brotes zur Folge haben.

Tabelle 2

Veränderung einzelner Furanderivate im ganzen Brot, in der Kruste und in der Krume bei der Lagerung

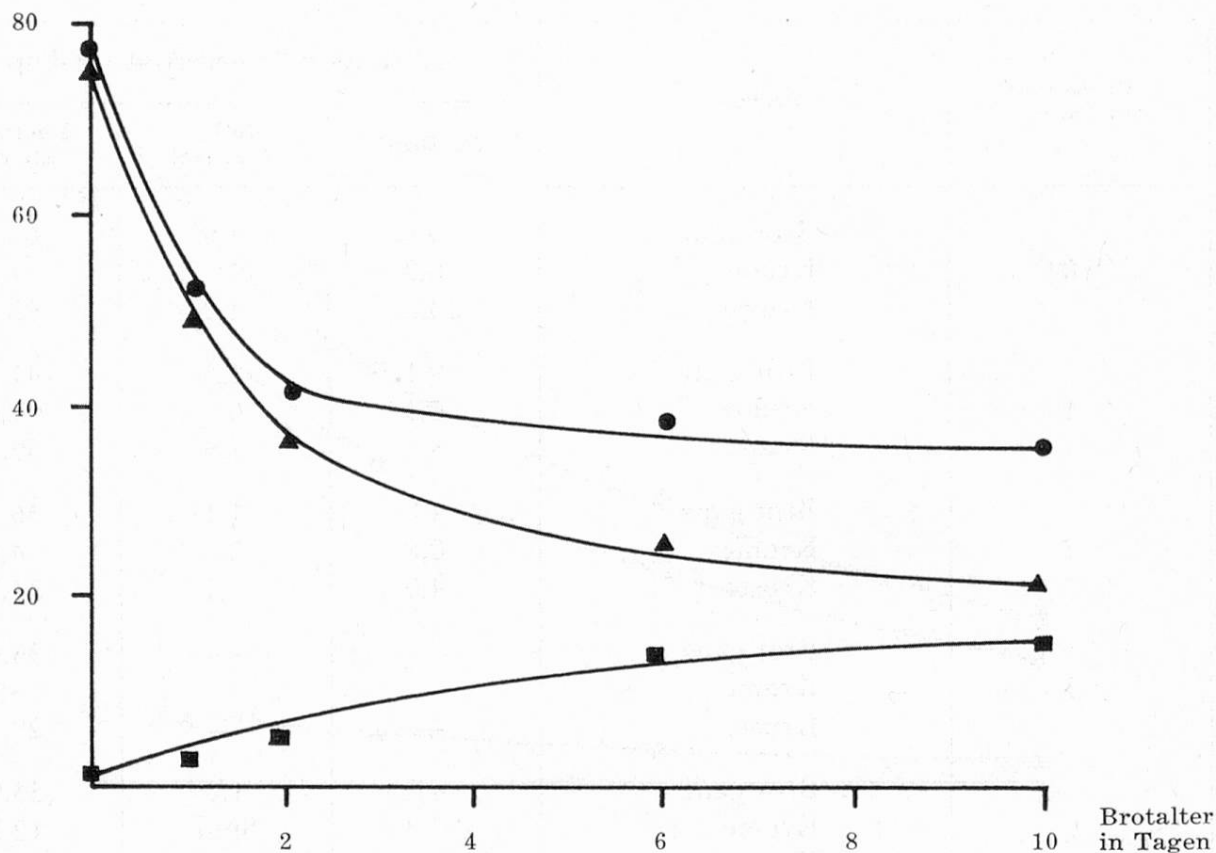
Brotalter in Tagen	Probe	mAeq · 10 ⁻⁴ Furanderivat/100 g Brot		
		Furfural	Methyl- furfural	Furfuryl- alkohol
0	Brot ganz	13,8	1,9	61,9
	Krume	0,2	0	1,2
	Kruste	13,6	1,9	60,7
1	Brot ganz	9,1	1,5	41,1
	Krume	0,3	0	1,8
	Kruste	8,8	1,5	39,3
2	Brot ganz	4,8	1,1	36
	Krume	0,8	0	4,8
	Kruste	4,0	1,1	31,2
3	Brot ganz	—	—	36,6
	Krume	—	0	6,8
	Kruste	—	—	29,8
6	Brot ganz	4,0	1,0	33,9
	Krume	0,9	Spur	12,3
	Kruste	3,1	1,0	21,6
10	Brot ganz	2,8	0,6	32,2
	Krume	0,7	Spur	14,3
	Kruste	2,1	0,6	17,9

Oxidative Veränderungen einzelner Aromastoffe

Die oxidativen Veränderungen einzelner Aromastoffe bei der Brotlagerung sind sehr schwer erfaßbar. Eine mögliche Reaktion ist die Oxidation von Acetoin zu Diacetyl (11). Diacetyl ist aber sehr leichtflüchtig, deshalb kann keine Anreicherung des Diacetyls im Brot während der Lagerung beobachtet werden. Aldehyde können möglicherweise zu den entsprechenden Säuren oxidiert werden, wobei diese Reaktion wesentlich zum Auftreten des altbackenen Geschmacks des Brotes beitragen soll (7). Die Oxidation von Aldehyden ist kürzlich eingehend am Beispiel der Autoxidation von n-Hexanal untersucht worden. n-Hexanal konnte bei 70°C innerhalb von 40 Stunden durch Luftsauerstoff vollständig oxidiert werden (Abb. 4). Als Hauptoxidaionsprodukt wurde Capronsäure (60%) neben 63 weiteren Verbindungen gefunden (12).

Abb. 3. Veränderung der Furanderivate (Summe der Konzentrationen von Furfural, Methylfurfural und Furfurylalkohol) während der Lagerung von Brot.

mAeq $\cdot 10^{-4}$ Furane
in 100 g Brot



Legende: ● Brot ganz ■ Krume ▲ Kruste

Das Verhalten der Säuren während der Brotlagerung wurde durch Titration eines aliquoten Teils des Zentrifugates verfolgt. Die gefundenen Werte wurden auf 100 g frisches Brot umgerechnet. In Tabelle 3 sind die nach verschiedenen Lagerungszeiten bestimmten Säuremengen (mAeq/100 g Brot) aufgeführt. Während der Lagerung ist eine stetige Zunahme der titrierbaren Säure festzustellen. Nach 10 Tagen liegt der Wert um 0,14 mAeq höher als zu Beginn der Lagerung.

Werden die Säuren mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie aus dem Zentrifugat abgetrennt und dann gaschromatographisch mit einer gepackten Säule untersucht, findet man ein ähnliches Verhalten der Säuren wie bei der Titration. Die Werte in Tabelle 4 zeigen, daß alle nach dieser Methode bestimmbaren Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure, bis zum vierten Tag zunehmen und dann praktisch konstant bleiben (eine mikrobiologische Säurebildung wurde nicht beobachtet). Bei der Essigsäure ist nach dem ersten Tag eine Abnahme, dann eine stetige Zunahme bis zum zehnten Tag zu beobachten. Diese Zunahme der Konzentration an flüchtigen Fettsäuren dürfte sicher mitbestimmend sein für den altbackenen Brotgeschmack.

Abb. 4. Reaktionsgeschwindigkeit der Autoxidation von n-Hexanal nach (12).

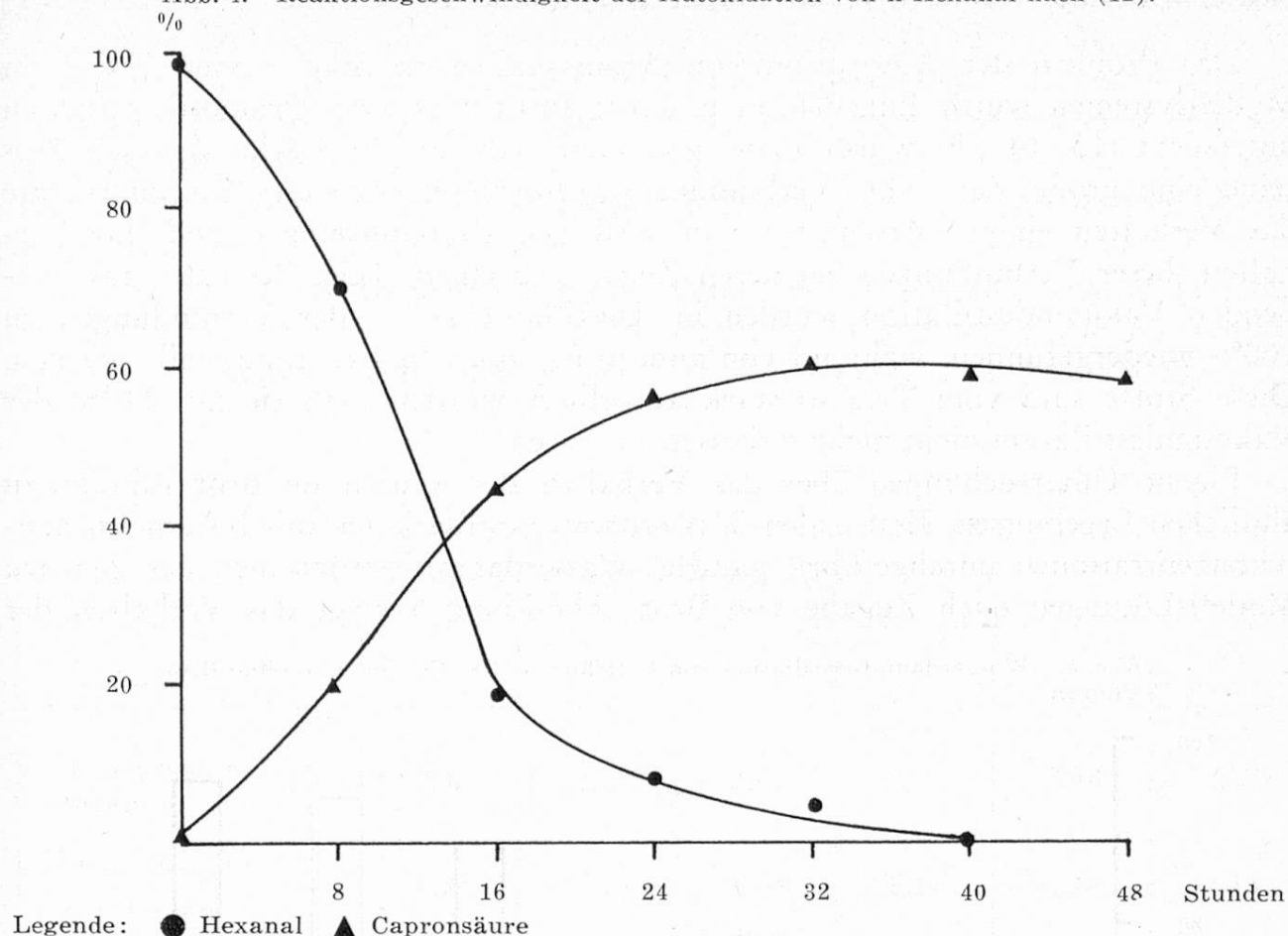


Tabelle 3. Veränderung der Säuren während der Brotlagerung, bestimmt durch Titration des Zentrifugates

Brotalter in Tagen	0	1	2	3	6	10
mAeq Säure/ 100 g Brot	1,04	1,06	1,08	1,10	1,14	1,18

Tabelle 4. Veränderung der Säuren während der Brotlagerung, bestimmt durch Ionenaustauschchromatographie des Zentrifugates

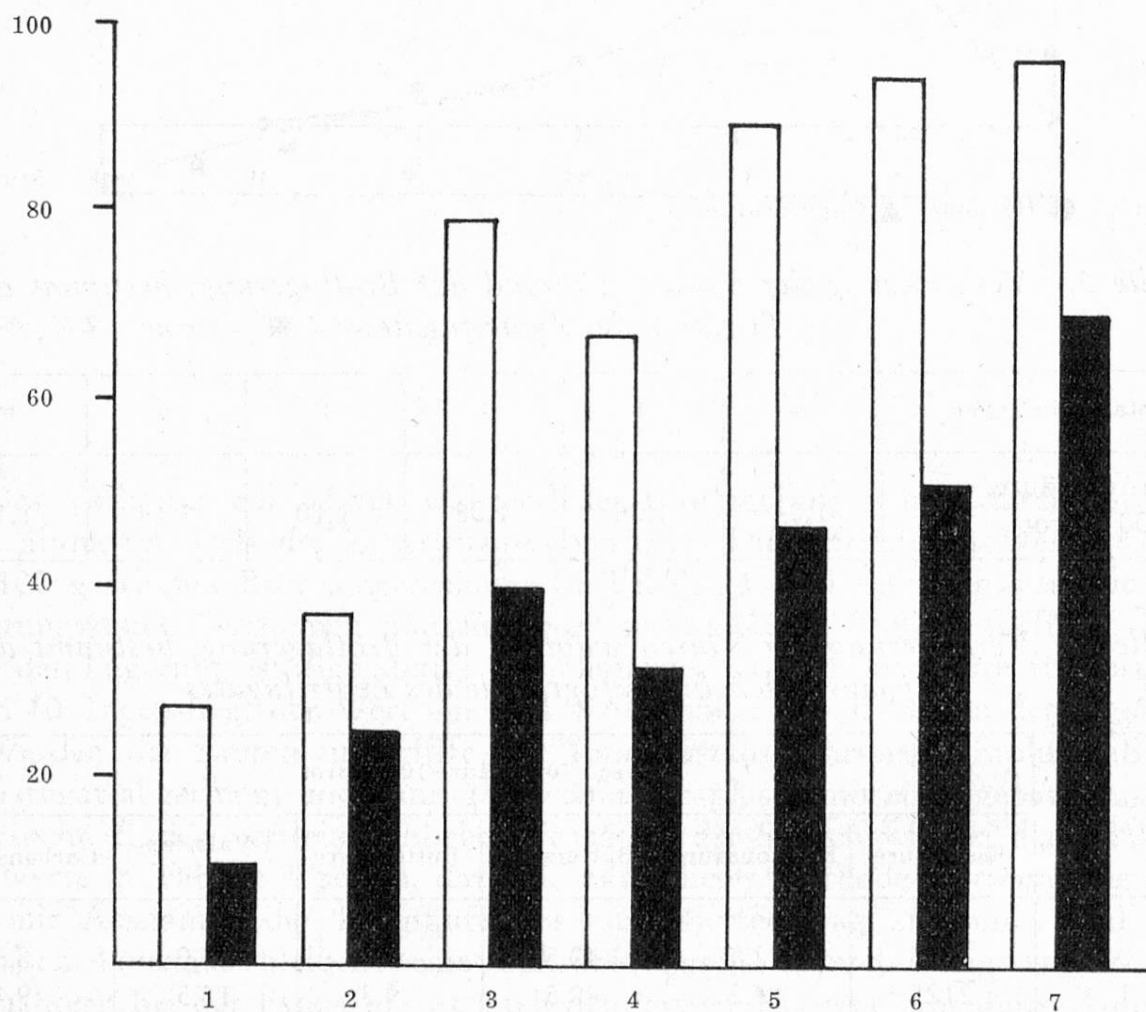
Brotalter in Tagen	mAeq · 10 ⁻⁴ Säure/100 g Brot					
	Essigsäure	Propionsäure	i-Buttersäure	Buttersäure	i-Valerian- säure	Carbonsäure
0	2375	12,5	40,5	8,7	17,0	8,3
1	2125	14,2	40,5	9,3	18,5	9,1
2	2313	14,6	41,8	10,6	19,5	10,8
4	2625	16,7	46,1	11,2	21,5	11,6
10	2875	18,3	46,1	10,6	20,0	11,6

Adsorption von Aromastoffen an Stärke und Eiweiß des Brotes

Das Problem der Adsorption von Aromastoffen an Stärke oder Eiweiß in Modellsystemen wurde kürzlich an unserem Institut in zwei Promotionsarbeiten untersucht (13, 14). Es wurde dabei gefunden, daß sowohl Stärke als auch Proteine eine große Zahl von Verbindungen adsorbieren. *Greml* (15) untersuchte das Verhalten einiger Aromastoffe in wäßrigen Proteinlösungen und das Verhalten dieser Verbindungen bei deren Zugabe zu einem Teig. Bei einer anschließenden Vakuumdestillation wurden im Destillat einzelne der Verbindungen zu 100% wiedergefunden, während von andern nur noch Spuren festgestellt wurden. Diese Stoffe sind vom Teig so stark adsorbiert worden, daß sie mit Hilfe der Vakuumdestillation nicht mehr freizusetzen waren.

Eigene Untersuchungen über das Verhalten der Säuren im Brot führten zu ähnlichen Ergebnissen. Es wurden Wasserdampfdestillationen mit bekannten Säurekonzentrationen durchgeführt, parallel Wasserdampfdestillationen der gleichen Modell-Lösungen nach Zugabe von Brot. Abbildung 5 zeigt das Verhalten der

Abb. 5. Wasserdampfdestillation von Fettsäuren (C_2 — C_8) mit und ohne Brot.
% Säuren



Legende: □ Modell-Lösung, ohne Brot
■ Modell-Lösung, mit Brot (abzüglich die vom Brot selbst gelieferte Säuremenge).
1 = Essigsäure 4 = Buttersäure 6 = Capronsäure
2 = Propionsäure 5 = i-Valeriansäure 7 = Caprylsäure
3 = i-Buttersäure

Säuren in wäßriger Lösung bei der Wasserdampfdestillation mit und ohne Zugabe von Brot. Die untersuchte Destillatmenge betrug zwei Liter. Die Fettsäurekonzentrationen in zwei Liter Destillat wurden berechnet in Prozent der vorgelegten Säuremengen. Wird die vom Brot selbst gelieferte Säuremenge in Abzug gebracht, so findet man nur noch zwischen 38% (Essigsäure) und 72% (Caprylsäure) der aus der Modellösung destillierbaren Säuremenge, der Rest wird vom Brot adsorbiert (im Mittel 50%).

Auch bei der titrimetrischen Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes im wäßrigen Brotbrei und im Zentrifugat des wäßrigen Brotbreies wurde im Brotbrei ungefähr die doppelte Säuremenge gefunden als im Zentrifugat (Tabelle 5).

Tabelle 5
Gesamtsäuremenge im Brotbrei und im Zentrifugat, bestimmt durch Titration
(mAeq Säure/100 g Brot)

Brotalter in Tagen	0	1	2	3	6	10
mAeq Säure Brotbrei	2,37	2,39	2,41	2,43	2,48	2,57
mAeq Säure Zentrifugat	1,04	1,06	1,08	1,10	1,14	1,18

Die erwähnten Reaktionen und Vorgänge bei der Brotlagerung dürften für das Auftreten des altbackenen Geschmacks und Geruchs von wesentlicher Bedeutung sein.

Dank

Wir danken der Givaudan-Esrolko AG, Dübendorf, für einen finanziellen Beitrag an die Durchführung dieser Arbeiten.

Zusammenfassung

Es werden Methoden beschrieben zur Aufkonzentrierung, Isolierung und Identifizierung eines Brotaromagemisches. Die Aromakomponenten können quantitativ bestimmt werden durch Zugabe eines internen Standards.

Wie die Resultate zeigen, sind grundsätzlich vier Faktoren für die Geruchs- und Geschmacksabwertung des Brotes während der Lagerung verantwortlich:

- Verflüchtigung von Aromastoffen,
- Diffusion einzelner Aromakomponenten von der Kruste in die Krume,
- oxidative Veränderungen einzelner Aromastoffe,
- Adsorption von Aromastoffen an Stärke und Eiweiß der Brotes.

Résumé

On décrit des méthodes destinées à concentrer, isoler et identifier des constituants de l'arôme du pain.

Les résultats démontrent que les quatre facteurs suivants interviennent dans la modification de l'arôme du pain rassis pendant le stockage:

Volatilisation de constituants de l'arôme du pain,
diffusion de divers constituants de l'arôme de la croûte du pain dans la mie,
oxydation de divers constituants de l'arôme du pain,
adsorption de constituants de l'arôme par l'amidon et les protéines du pain.

Summary

Methods are described to concentrate, isolate and to identify some bread flavour compounds.

The loss of flavour during bread staling is caused by:

Volatilization of some bread flavour compounds,
diffusion of some bread flavour compounds from the bread crust into the bread crumb,
oxidation of some bread flavour compounds,
adsorption of bread flavour compounds by starch and protein of bread.

Literatur

1. *Maga, J. A.*: Bread flavor. CRC Crit. Rev. Food Technol. **5**, 55—142 (1974).
2. *Rothe, M.*: Aroma von Brot. Akademie-Verlag, Berlin 1974.
3. *Markova, J., Honischova, E. und Hampl, J.*: Aromastoffe des Brotes und der Zwischenprodukte seiner Erzeugung. Brot u. Gebäck **24**, 166—175 (1970).
4. *Lorenz, K. and Maga, J. A.*: Staling of white bread: Changes in carbonyl composition and glc headspace profiles. J. Agr. Food Chem. **20**, 211—213 (1972).
5. *Hampl, J., Davidek, J. und Pelankova, I.*: Carbonylverbindungen des Brotes. II. Die Wanderung der Carbonylstoffe im Laufe des Altbackenwerdens. Brot u. Gebäck **19**, 41—43 (1965).
6. *Schoch, T. J.*: Starch in bakery products. Baker's Dig. **39**, 48—57 (1965).
7. *Baker, J., Parker, H. and Fortmann, K.*: Flavor of bread. Cereal chem. **30**, 22—30 (1953).
8. *Grob, K. and Grob, G.*: GLC-MS investigation of C₆—C₂₀ organic compounds in an urban atmosphere. An application of ultra trace analysis on capillary columns. J. Chromatogr. **62**, 1—13 (1971).
9. *Nieuwenhof, F. and Hup, G.*: GC determination of free fatty acids in cheese. Neth. Milk Dairy J. **25**, 175—182 (1971).
10. *Jandera, P. and Churacek, J.*: Ion exchange chromatography of aldehydes, ketones, ethers, alcohols, polyols and saccharides. J. Chromatogr. **98**, 55—104 (1974).
11. *Johnson, J. and Linko, Y.*: Analysis of bread flour constituents. Qual. Plant. Mater. veg. **11**, 256—268 (1964).
12. *Palamand, S. R. and Dieckmann, R. H.*: Autoxidation of n-hexanal. J. Agr. Food Chem. **22**, 503—506 (1974).

13. *Osman-Ismail, F.*: The formation of inclusion compounds of starches and starch fractions. Diss. No. 4829, ETH Zürich 1972.
14. *Beyeler, M.*: Aromatisierung von proteinreichen Lebensmitteln — Ligandstudien an Proteinen. Diss. No. 5275, ETH Zürich 1974.
15. *Greml, H. A.*: Interaction of flavor compounds with soy protein. J. Am. Oil Chem. Soc. **51**, 95A (1974).

A. Achermann
Prof. Dr. H. Neukom
Institut für Lebensmittelwissenschaft
Eidg. Techn. Hochschule
Universitätsstr. 2
CH-8006 Zürich