

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

**Band:** 57 (1966)

**Heft:** 6

**Rubrik:** Bericht über die 78. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie am 2. und 3. September 1966 in Basel = Compte-rendu de la 78e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée les 2 et 3 septembre 1966 à Bâle

### **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:** 15.10.2024

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

# MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

## LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

## TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

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

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

---

### ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 22.— per Jahrgang (Ausland Fr. 27.—)      Preis einzelner Hefte Fr. 4.— (Ausland Fr. 5.—)  
Suisse fr. 22.— par année (étranger fr. 27.—)      Prix des fascicules fr. 4.— (étranger fr. 5.—)

---

Band - Vol. 57

1966

Heft - Fasc. 6

---

### Bericht über die 78. Jahresversammlung der Schweiz. Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

am 2. und 3. September 1966 in Basel

### Compte-rendu de la 78e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

les 2 et 3 septembre 1966 à Bâle

#### Teilnehmer - Participants

##### *A. Gäste - Invités*

Minister Dr. *E. Feißt*, Brissago  
Herr Prof. Dr. *R. Casares*, Madrid  
Herr Dr. *W. Fresenius*, Wiesbaden

Herr und Frau Dr. *E. Gygax*, Basel  
 Herr Dr. *W. Hausheer*, F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel  
 Herr Prof. Dr. *O. Högl*  
 Präsident der Eidg. Weinhandelskommission und des Codex Alimentarius,  
 Bern  
 Monsieur et Madame *V. Jans*  
 Président de la Société des Experts-Chimistes de France, Paris  
 Herr Dr. *H. Kläwi*, F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel  
 Herr *Adolf Maltenberger*, Sandoz AG, Basel  
 Herr Dr. *R. Morf*  
 Generalsekretär der Internationalen Union für reine und angewandte  
 Chemie, Basel  
 Herr Dr. *R. Müller*, Kantonschemiker,  
 Vertreter des Regierungsrates von Basel-Stadt  
 Monsieur *Maurice Ney*, Metz  
 Herr und Frau Dr. *A. Probst*  
 Delegierter des Sanitätsdepartementes des Kantons Basel-Stadt  
 Monsieur et Madame *J. Ruffy*  
 délégué du département fédéral de l'Intérieur, Chef du contrôle des denrées  
 alimentaires, Service fédéral de l'hygiène publique, Berne  
 Herr *H. Schneider*  
 Präsident der Gesellschaft Schweiz. Lebensmittelinspektoren, Bern  
 Herr Prof. Dr. *Schwarz-Bergkampff*, Leoben  
 Herr Dr. *H. Senn*, Ciba Aktiengesellschaft, Basel  
 Herr Dipl. Ing. *E. Senti*, Durand et Huguenin AG, Basel  
 Herr Dipl. Ing. *K. Spinnler*, Direktor der Rheinsalinen, Schweizerhalle  
 Herr Prof. Dr. *H. Thaler*, Braunschweig  
 Herr Dr. *K. Woidich*, Lebensmittel-Versuchsanstalt, Wien  
 Herr Dr. *R. Zbinden*, J. R. Geigy AG, Basel

*B. Ehrenmitglieder - Membres d'honneur*

Herr *R. Jungkunz*, Basel  
 Herr Dr. *M. Staub*, Zürich

*C. 198 Einzel- und Kollektivmitglieder - 198 Membres individuels et collectifs*  
*58 Damen - 58 Dames*

Après le Valais, c'est Bâle qui nous a accueillis pour la 4e fois depuis 1901. L'hospitalité dont a bénéficié notre Société pour ses assises annuelles, en 1966, laissera aux nombreux participants le souvenir de journées enrichissantes, mais aussi d'un bienfaisant délassément. Nous en exprimons à notre vice-président, M. le Dr *Ruedi Müller*, chimiste cantonal, qui nous recevait dans sa chère ville toute notre reconnaissance.

Des dames nombreuses et souriantes nous ont fait l'honneur de se joindre à nous; elles eurent le plaisir de visiter à leur gré le musée des arts, sous la conduite de Madame *Rehberg*, ou de parcourir, en compagnie de Madame *Müller-Popp*, le jardin zoologique.

Nous sommes heureux de remercier ici les Autorités du canton et de la ville de Bâle, la Direction des Etablissements Hoffmann-La Roche à Bâle, ainsi que la Brasserie Anker à Frenkendorf, pour leur généreux et cordial accueil. Les Maisons énumérées ci-après ont également contribué à la parfaite réussite de notre assemblée annuelle par leurs dons et nous leur exprimons nos vifs remerciements.

Allg. Consumverein beider Basel  
Bell AG., Basel  
Chemische Fabrik Schweizerhalle, Basel  
CIBA Aktiengesellschaft, Basel  
Durand & Huguenin AG., Basel  
Eiche AG., Basel  
Geigy AG., Basel  
Verband Schweiz. Konsumvereine, Basel  
Genossenschaft Migros, Basel  
Jean Haecky Import AG., Basel  
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., Basel  
Lehner AG., Muttenz  
Lonza AG., Basel  
Mobil Oil (Switzerland), Basel  
Rum Company Ltd., Basel  
Sandoz AG., Basel  
Schwarzwälder & Cie., Basel  
Thomi & Franck AG., Basel  
Tschopp AG., Basel  
Van Baerle & Cie. AG., Münchenstein  
Vereinigte Schweiz. Rheinsalinen, Basel  
Vinica Compagnie S. A., Basel  
Vinosa Vereinigte Brennerei und Weinkellerei AG., Rheinfelden

### 1. Sitzung - 1ère Séance

Vendredi le 2 septembre à la salle du «Kaufmännischer Verein».

Faisant suite à l'instructive visite du département des vitamines «Roche», l'assemblée annuelle a été ouverte le vendredi après-midi à l'heure précise par notre président, M. le Prof. Dr. *A. Schürch*. Il s'est adressé aux invités et aux participants en ces termes:

*Sehr verehrte Damen und Herren,  
Sehr verehrte liebe Kollegen,*

Siebzehn Jahre sind es her, seit wir das letzte Mal in Basel getagt haben. Am 16./17. September 1949 haben wir unter dem Vorsitz unseres Ehrenmitgliedes, Prof. Dr. O. Högl, die Jahresversammlung in dieser schönen Stadt am Rhein abgehalten. Gleich wie damals unser lieber Otto Högl, stehe ich heute zum ersten Mal als Ihr Präsident vor Ihnen. Ich hoffe, daß es auch mir gelingen wird, die Bewährungsprobe zu bestehen.

Ich begrüße Sie alle recht herzlich zu unserer 78. Jahresversammlung. Durch Ihr zahlreiches Erscheinen haben Sie wieder einmal Ihr Interesse an unseren Tagungen dokumentiert und gezeigt, daß Ihnen der diesjährige Tagungsort Basel mit Dr. R. Müller, als Organisator, zusagt.

Ganz speziell danke ich unseren Referenten, vorab Herrn Prof. Dr. Ch. Tamm, für ihre Bereitschaft uns aus ihrer Arbeit vorzutragen. Diese Vorträge, die den Schwerpunkt unserer Tagung bilden, bieten uns Gelegenheit einerseits unser Wissen zu vermehren und andererseits unsere Arbeiten einem weiteren Kreise von Kollegen zur aufbauenden Kritik vorzulegen. Die große Zahl der gemeldeten Vorträge zwingt uns zu verlangen, daß die zugestandenen Zeiten genau eingehalten werden. Ich möchte deshalb schon an dieser Stelle alle Referenten um Einhaltung größter Sprechdisziplin bitten.

Mein Dank gilt auch dem Kantonschemiker von Basel, Dr. R. Müller und seinen Mitarbeitern für die große Organisationsarbeit, die sie für unsere Tagung geleistet haben. Schließlich sei die wertvolle Unterstützung durch die Behörden und durch die Industrie des Kantons Basel anerkennend vermerkt.

### **Jahresbericht - Rapport annuel**

Der Bericht über die 77. Jahresversammlung, die am 3. und 4. September 1965 in Zermatt, unter der kompetenten Leitung meines Vorgängers Dr. Marc Potterat, stattgefunden hat, findet sich in Band 56, Heft 4 der «Mitteilungen». Da keine Bemerkungen dazu eingegangen sind, ist dieser genehmigt. Dem Sekretär, Herrn Dr. A. Miserez, danke ich im Namen aller Mitglieder für seine große Arbeit.

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

Im Verlauf des vergangenen Jahres wurden folgende 11 Mitglieder neu aufgenommen:

a) Einzelmitglieder:

*Hans Gremlı, dipl. Ing. agr., Zürich*

*Prof. Dr. Fritz Hügli, Sulz-Attikon*

*Prof. Dr. Wilhelm Simon, Oberembrach*

*jean Widmer*, Gümligen  
Dr. *W. Schöniger*, Basel  
Dr. *Ivo Siegwart*, Brunnen  
Prof. Dr. *J. Solms*, Zürich  
Prof. Dr. *H. Thaler*, Braunschweig-Querum/Deutschland  
Dr. *H. Brügger*, Steffisburg

b) Kollektivmitglieder:

*Hanns Meister*, Aerograph AG., Basel  
Migros-Genossenschafts-Bund, Laboratorium, Zürich

Die neuen Mitglieder werden herzlich willkommen geheißen.

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

Im Alter von 62 Jahren ist am 13. Oktober 1965 unser Ehrenmitglied Prof. Dr. *Hans Pallmann* mitten aus seiner verantwortungsvollen Tätigkeit als Präsident des Schweizerischen Schulrates abberufen worden. Wir verlieren in ihm einen ehemaligen Präsidenten und großen Förderer unserer Gesellschaft, mit dem viele von uns durch freundschaftliche Bande verbunden waren.

Am 10. Mai 1966 verschied in seinem 83. Lebensjahr Dr. *Louis Bourgeois*, Lausanne, Mitglied seit 1915.

Schließlich ist am Sonntag, den 28. August 1966 unser Mitglied Dr. *Hans Burckhardt* in seinem 73. Lebensjahr verschieden.

Wir werden unsere verstorbenen Kollegen in guter Erinnerung behalten.

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

Im vergangenen Jahr sind 7 Mitglieder aus unserer Gesellschaft ausgetreten, meist wegen fortgeschrittenem Alter oder als Folge eines Wechsels im Arbeitsgebiet.

Es sind dies:

Dr. *F. Bion*, Niederglatt  
Dr. *H. Geret*, Rorschach  
Dr. *H. Joss*, Bern  
Dr. *A. L. Prabucki*, Steinhausen  
Dr. *M. Robbe*, Genève  
Prof. Dr. *R. Vivario*, Liège  
Dr. *E. Zolliker*, Vevey.

Der Vorstand hat diese Austritte genehmigt.

Der Mitgliederbestand stellt sich damit auf:

	1965	1966
Ehrenmitglieder	8	7
Einzelmitglieder	301	301
Kollektivmitglieder	121	123
	<hr/>	<hr/>
	430	431

Von den Einzelmitgliedern entfallen 27 auf Freimitglieder, 249 auf Mitglieder des Inlandes und 25 auf ausländische Mitglieder. Die Mitgliederzahl unserer Gesellschaft ist somit im letzten Jahr konstant geblieben.

Auch dieses Jahr können wir ein Freimitglied ernennen. Es freut mich Ihnen mitteilen zu können, daß Herr Dr. *M. Morgenthaler*, Jogny/Vevey seit 35 Jahren Mitglied unserer Gesellschaft ist. Damit hat er die Bedingungen zur Freimitgliedschaft erfüllt, wozu ich ihm herzlich gratuliere.

### Nekrologe - Nécrologies

#### Prof. Dr. Hans Pallmann

(1903—1965)

In der Morgenfrühe des 13. Oktobers 1965 ist in seinem Heim in Zollikon unser Ehrenmitglied Professor Dr. *Hans Pallmann*, Präsident des Schweizerischen Schulrates, von einem jähen Tod dahingerafft worden.

*Hans Pallmann* wurde am 21. Mai 1903 als Sohn des Hoteliers Ernst Pallmann in seiner Heimatstadt Frauenfeld geboren. Er war erst ein Jahr alt, als im der Tod den Vater raubte und acht Jahre, als die Mutter dem Vater nachfolgte. Eine Tante nahm den Waisenknaben zu sich nach Wädenswil und erzog ihn mit elterlicher Liebe. Nach der Volksschule besuchte *Hans Pallmann* die landwirtschaftliche Schule in Cernier, 1922 begann er an der Eidgenössischen Technischen Hochschule das Studium der Landwirtschaft. Bald aber wechselte er an die Abteilung für Naturwissenschaften, die ihm 1927 das Diplom eines Fachlehrers zuerkannte. 1930 verlieh ihm die ETH die Würde eines Dr. sc. nat., 1932 habilitierte sich Pallmann für spezielle Agrikulturchemie, 1935 wurde er zum außerordentlichen Professor gewählt, und ein Jahr später übernahm er als ordentlicher Professor die Nachfolge des früh verstorbenen Kolloidchemikers Prof. Dr. Georg Wiegner, als Vorstand des Agrikulturchemischen Institutes. Von 1942 bis 1946 war *Pallmann* Vorstand der Abteilung für Landwirtschaft und 1947 wurde er zum Rektor der ETH gewählt. Von 1949 bis zu seinem Tod leitete er die Geschicke der ETH als Präsident des Schweizerischen Schulrates.

*Pallmann* war ein begabter Forscher, begnadeter Lehrer und hervorragender Administrator, der sich allen seinen Aufgaben mit Begeisterung und restloser Hingabe gewidmet hat. Wir verlieren in ihm einen ehemaligen Präsidenten und großen Förderer unserer Gesellschaft, mit dem viele von uns durch freundschaftliche Bande verbunden waren.

#### Dr Louis Bourgeois

(1883—1966)

Le 10 mai 1966 s'est éteint, à l'âge de 83 ans, Monsieur *Louis Bourgeois*. Il était né à Yverdon le 20 août 1883. Elève du collège d'Yverdon, du Gymnase

scientifique de Lausanne, il avait fait à l'Université de Lausanne des études de chimie. Il avait porté la casquette de Zofingue, présidé les Vieux-Zofingiens de Lausanne.

Installé à Chailly, M. *Louis Bourgeois* a été maître de chimie à l'École nouvelle. Nommé conseiller communal à fin 1917, il fut nommé conseiller municipal en 1921; il a dirigé d'abord la police puis les finances, jusqu'à fin 1933. Il a siégé au Grand Conseil de mars 1921 à mars 1937.

A sa retraite, en 1933, M. *Louis Bourgeois* se remit courageusement à l'étude et pendant sept semestres suivit les cours de l'Institut de police scientifique, dont il obtint le diplôme, ce qui lui fut fort utile dans ses fonctions de juge au Tribunal du district de Lausanne, dont il a été le vice-président de 1942 à 1953. Il fut membre correspondant de l'Académie internationale de criminalistique dès le 23 juillet 1938. Monsieur *Bourgeois* était un homme modeste, consciencieux, d'un abord fort agréable, dont nous devons cultiver le meilleur souvenir.

### Dr. Hans Burckhardt

(1894—1966)

Am 28. August 1966 hat nach schmerzvollem Krankenlager das lange Leiden von Dr. *Hans Burckhardt-Guye* im 73. Lebensjahr sein Ende genommen. Als jüngstes Kind von Regierungsrat Professor Dr. Albert Burckhardt-Finsler wurde er am 9. Juni 1894 in Basel, im Haus an der Sevogelstraße geboren, in das er nach dem Tode des Vaters zusammen mit seiner Mutter zurückkehrte und das ihm mit seinem schönen Garten bis ans Ende der Tage geliebte Heimstätte geblieben ist. Nach der Maturität entschloß er sich 1914 zum Studium der Chemie und der Physik an der Universität Basel; 1921 schloß er es mit dem Doktor-examen ab. Viele frohe Stunden der Freundschaft erlebte er in den Studenten-jahren im Kreise der Zofingia. Sein erstes Wirkungsfeld fand *Hans Burckhardt* als Assistent von Professor Paul Ruggli im Färbereilaboratorium der Chemischen Anstalt. 1925 trat er dann in den Dienst des Schusterinsel-Färbereikonzerns, wo er nach anfänglicher Tätigkeit in Lyon als Analytiker der Färberei- und Appretur Schusterinsel GmbH in Weil am Rhein zugeteilt wurde. Den größten Teil seiner Lebensarbeit aber schenkte Dr. *Hans Burckhardt* dem Kantonalen Laboratorium, in das er im Laufe der dreißiger Jahre zurückkehrte; dort entfaltete er als exakter und zuverlässiger Assistent des Kantonschemikers während mehr als einem Vierteljahrhundert eine pflichtbewußte, fruchtbare Tätigkeit. Nur ungern ließen seine Mitarbeiter den allseits beliebten Kollegen ziehen, als ihn Ende Juli 1959 die Erreichung der Altersgrenze zum Rücktritt nötigte.

*Hans Burckhardt* pflegte einen weiten Kreis erstaunlich vielseitiger Interessen. Von seinem Vater, der vor seinem Eintritt in die Regierung (1920) seit 1880 als erster Dozent die Schweizer Geschichte an der Universität vertrat, hatte er einen ausgeprägten Sinn für die Historie geerbt, der in seiner eifrigen Teilnahme an den Bestrebungen des Burgenvereins zum Ausdruck kam. Vor allem



aber war er der Natur innig zugetan: Tiere, Blumen und Steine bildeten für ihn bis ins Alter unerschöpfliche Quellen der Freude.

Still und bescheiden ist *Hans Burckhardt* durchs Leben gegangen. Ein freundlicher Humor zeichnete sein Wesen, namentlich aber die einfühlsame Rücksicht auf andere und die liebevolle Güte, die er in seinem kleinen Lebenskreis so beglückend ausstrahlte. Darum wurde der Abschied von *Hans Burckhardt* besonders schwer für seine Nächsten; ihnen wendet sich unser aufrichtiges Mitgefühl zu.

### Vorstandssitzungen - Séances du Comité

Der Vorstand erledigte die laufenden Geschäfte des Jahres in 5 Sitzungen.

Anfangs des vergangenen Jahres hat unser neues Vorstandsmitglied *Max Salvisberg* die Funktion des Kassiers übernommen. Dem scheidenden Kassier Dr. *Leo Gisiger* und seiner stillen Mitarbeiterin Frau Dr. *Gisiger* danke ich im Namen des Vorstandes und der Gesellschaft für ihre treuen Dienste. Jahrelang hat Dr. *Gisiger* das Amt des Kassiers innegehabt und mit großer Zuverlässigkeit und Exaktheit verwaltet. Stets konnte er dem Vorstand mit genauen Angaben über den Kassenstand oder über den Mitgliederbestand dienen. Seine langjährigen Erfahrungen als Vorstandsmitglied bildeten für die jeweiligen Präsidenten eine wertvolle Unterstützung der Arbeit.

An der letzten Jahresversammlung hat auch das Präsidium unserer Gesellschaft gewechselt. Es liegt mir am Herzen, meinem Vorgänger Herrn Dr. *Marc Potterat*, für die so vorzügliche Leitung unserer Gesellschaft herzlich zu danken.

Vom 13.—16. April 1966 fand in Lindau eine gemeinsam mit der «Fachgruppe Analytische Chemie» der Gesellschaft deutscher Chemiker und mit der Oesterreichischen Gesellschaft für Mikrochemie und analytische Chemie im Verein Oesterreicher Chemiker organisierte Vortragsstagung statt, an der folgende Hauptthemen behandelt wurden:

- A) Automatisierte Analysenmethoden.  
Hauptreferent: Prof. *Malissa*, Wien.
- B) Spurenanalyse und ihre Anwendungsgrenzen.  
Hauptreferent: Prof. *Specker*, Dortmund.
- C) Kombination analytischer Verfahren zur Strukturaufklärung.  
Hauptreferent: Prof. *Simon*, Zürich.

Dem Anlaß war dank der vorzüglichen Organisation durch den Geschäftsführer der GDCh, Herrn Dr. *Fritzsche* und seinem Stab, ein voller Erfolg beschieden. Bei insgesamt über 600 Teilnehmern war die Tagung von etwa 70 Schweizern besucht. Damit dürfte der finanzielle Abschluß so günstig ausgefallen sein, daß das von unserer Gesellschaft zugesicherte Garantiekapital von Fr. 2000.— voraussichtlich nicht beansprucht werden muß.

Die Gesellschaft war im vergangenen Jahr wie folgt vertreten:

- im Schweizerischen Komitee für Chemie (*Achermann, Potterat, Schürch*);
- an der Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie (*Potterat*).

Auf Anfrage des Schweizerischen Chemiker-Verbandes hat sich der Vorstand damit einverstanden erklärt, daß unsere Gesellschaft als Patronatsvereinigung für die ILMAC 1966 figuriert. Dr. *Potterat* wird uns bei diesem Anlaß vertreten.

Einer Einladung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft zur Teilnahme an der *Alfred Werner*-Feier, die morgen stattfindet, konnte aus naheliegenden Gründen nicht Folge geleistet werden.

Trotz einer freundlichen Einladung von Herrn *Jans* kann sich unsere Gesellschaft auch nicht an der Sitzung der «Association Internationale des Experts-Chimistes» in Teheran vertreten lassen.

### **Kassabericht - Rapport du caissier**

Im Jahre 1964 betragen die Einnahmen über den Postcheck einschließlich Saldo vom Vorjahr	Fr. 11 186.68
die Ausgaben	Fr. 9 203.75
Die Rechnung schließt mit einem Rückschlag von	Fr. 702.46
Das Gesellschaftsvermögen betrug am 31. Dezember 1965	<u>Fr. 25 852.53</u>

Nach Verlesen des Berichtes der Revisoren Dr. *J. Wyttenbach* und Dr. *M. Refardt* wird die Rechnung von der Versammlung genehmigt und dem Kassier Dr. *L. Gisiger* unter besonderer Verdankung der pflichtgetreuen Arbeit, Decharge zum 21. und letzten Mal erteilt.

### **Jahresbeitrag - Cotisation annuelle**

Der Vorstand schlägt Ihnen vor, den Jahresbeitrag auf gleicher Höhe wie letztes Jahr zu belassen, d. h. auf

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

Der Vorschlag des Vorstandes wird einstimmig genehmigt.

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

Folgende Berichte wurden vor der Jahresversammlung zugestellt: Schweiz. Komitee für Chemie (Prof. *E. Cherbuliez*); Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) (Dr. *R. Morf*); Schweizerische Milchkommission

(O. Dönz); Kommission für Seifen und Waschmittel (Dr. H. Sturm); Schweizerische Tabak-Kommission (Dr. E. Romann). Der Bericht der Lebensmittelbuch-Kommission (Prof. O. Högl) wird verlesen.

## Comité suisse de la chimie - Schweizerisches Komitee für Chemie

pour la période d'octobre 1965 à août 1966

Rapporteur: Prof. E. Cherbuliez, président, Genève

*I. Composition.* Voici la composition actuelle du Comité, dans lequel sont représentées les 5 sociétés suivantes.

Société Suisse de Chimie: MM. Cherbuliez (Genève), Guyer (Zurich) et le président de cette société, M. Wettstein (Bâle).

Société Suisse des Industries chimiques: MM. Barrelet (Zofingue), Sieber (Attisholz) et le président de cette société, M. Junod (Bâle).

Société Suisse de Chimie analytique et appliquée: MM. Achermann (Neuchâtel), Potterat (Berne) et le président de cette société, M. Schürch (Zurich).

Société Suisse de Biochimie: M. Martius (Zurich), président.

Société Suisse de Chimie clinique: M. Frei (Lausanne), président.

Organisation du Comité (inchangée): M. E. Cherbuliez, président (Université de Genève); vice-président: Dr Ch. Barrelet (Siegfried SA., Zofingue); secrétaire: Dr. F. F. Achermann (Chimiste cantonal, Neuchâtel).

*II. Activités nationales.* En dehors des affaires courantes, liquidées par correspondance, le Comité s'est réuni en sa séance annuelle habituelle. Une décision importante mérite d'être relevée: le Comité a agréé la demande d'affiliation de l'Association Suisse des Chimistes (Schweizerischer Chemiker-Verband). Cela implique une révision des statuts du Comité Suisse de Chimie, que les sociétés intéressées sont en train d'examiner. Une fois que les questions administratives seront réglées — ce qui sera fait probablement jusqu'à la fin de l'année — toutes les sociétés nationales importantes intéressées à la chimie seront groupées au sein du Comité Suisse de la Chimie qui n'en sera que mieux placé pour représenter notre pays notamment dans les Unions Internationales resp. de Chimie pure et appliquée, et de Biochimie.

*III. Relations internationales.* Rien de particulier à signaler.

## Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC)

Berichterstatter: Dr. R. Morf, Generalsekretär, Basel

Der Zeitabschnitt seit ihrer letzten Jahresversammlung in Zermatt war für die Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) dadurch gekennzeichnet, daß 1966 ein Jahr ohne Konferenz ist. Die Tätigkeit der IUPAC wurde konzentriert auf das «Büro» und die Arbeit in den Kommissionen.

Im Juni arbeitete an der Technischen Hochschule Trondheim die gemischte IUB-IUPAC-Kommission Vorschläge für die Nomenklatur der Carotinoide aus.

In Stockholm begann die neu aufgestellte Kommission für chemische Taxonomie ihre Arbeit. Die gemischte Kommission IUB/IUPAC stellte Regeln auf für Nomenklaturen von biologisch wichtigen Substanzen.

Anlässlich des 7. Kongresses für Klinische Chemie in München versammelte sich die IUPAC-Kommission für klinische Chemie, um über den Zusammenschluß der Internationalen Vereinigung für Klinische Chemie mit der IUPAC Anträge aufzustellen.

Die Sektion Nahrungsmittel nahm am Internationalen Ernährungskongreß in Hamburg teil und beendete die Zusammenstellung über Nahrungsmittel-Zusatzstoffe.

Das «Executive Committee» hielt in Zürich Sitzungen ab. Einer der wichtigsten Punkte auf der Traktandenliste war der Vertrag mit der EWG-Behörde in Brüssel. Dieser Vertrag interessiert vor allem den Analytiker und Lebensmittelchemiker und stellt einen eigentlichen Höhepunkt in der Tätigkeit und der Wertschätzung der IUPAC dar: Bei der Ausarbeitung der für den EWG-Raum gültigen Gesetze betreffend landwirtschaftliche Produkte und in der Lebensmittelgesetzgebung wollen die Behörden der EWG von allem Anfang an die Türe für eine wirklich internationale Zusammenarbeit offen halten. Sie haben deshalb die IUPAC (als eine vollständig unabhängige internationale Organisation) angefragt, ob sie gewillt wäre, Definitionen, Terminologie, Reinheitskriterien und *analytische Methoden* für Nahrungsmittelzusatzstoffe zuhanden der EWG aufzustellen. Für diese wichtige Aufgabe sucht IUPAC u. a. einen Analytiker als Sekretär.

Ein anderer ebenfalls wichtiger Punkt in der Agenda betrifft eine neuartige Kategorie von Mitgliedern der IUPAC. Bisher waren ausschließlich nationale Komitees berechtigt, die Mitgliedschaft der IUPAC zu erlangen. Wie bisher werden die 44 Mitgliedstaaten alleiniges Stimmrecht ausüben. Dagegen bietet sich der neuen Mitglied-Kategorie «*Company Associates*» die Möglichkeit zur direkten Mitarbeit mit IUPAC. Forschungsinstitute, Nationale Kontroll-Laboratorien und Firmen der chemischen Industrie können als «*Company Associates*» der IUPAC beitreten.

Schließlich stellt das Executive Committee das Programm auf für die Konferenz in Prag, 28. August bis 3. September 1967.

Auf der Klewenalp tagte die Anorganische Nomenklatur-Kommission.

Endlich wurde auch die sehr wichtige Publikation «*Nomenclature of Organic Chemistry, Definitive Rules for Section C. Characteristic Groups Containing Carbon, Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, Halogen, Sulfur, Selenium, and/or Tellurium*» von der Organischen Nomenklatur-Kommission bei Butterworths, London, herausgegeben.

Das Programm für 1967 (s. o. Ex. Comm. Zürich) sieht vor allem wieder einmal einen Analytischen Kongreß, Prag, 4.—10. September 1967 vor, der hauptsächlich modernsten Methoden und der Automation gewidmet ist.

Ferner findet gleichzeitig in Wien der VI. Internationale Pflanzenschutz-Kongreß statt.

## Schweizerische Lebensmittelbuch-Kommission

Berichterstatter: Prof. Dr. O. Högl, Bern

An der letzten Jahresversammlung hatte ich Gelegenheit, Ihnen mitzuteilen, daß der I. Band des Lebensmittelbuches, 5. Auflage, in deutscher Sprache erschienen sei.

Die Ausgabe in französischer Sprache, mit deren Drucklegung erst begonnen werden konnte nachdem der Satz in deutscher Sprache abgebrochen wurde, ist zur Zeit weitgehend (ca. 80 %) gesetzt. So ist zu hoffen, daß auch dieses Buch im Laufe des kommenden Jahres erscheinen wird.

Der II. Band, spezieller Teil, wird in etwas größerem Format als Ringbuch erscheinen. Die zum Teil recht umfangreichen Kapitel:

Diätetische Lebensmittel  
Teigwaren  
Honig und Kunsthonig  
Wein

sind durch die Lebensmittelbuch-Kommission größtenteils bereinigt worden. Alle vier Kapitel lagen als provisorische Ringbücher schon längere Zeit vor, so daß eine Überprüfung der Methoden in zahlreichen Laboratorien erfolgen konnte.

Uns wurde durch die EDMZ eine neue Druckerei für die Drucklegung dieses Bandes zugewiesen, was beträchtliche Schwierigkeiten und Zeitverlust bereitet hat. Wir hoffen dennoch, daß diese 4 Kapitel als 1. Lieferung in einem praktischen Ringbuch-Einband im Laufe des 1. Halbjahres 1967 werde erscheinen können. Wie schon letztes Jahr ausgeführt, sind zahlreiche andere provisorische Ringbücher in Zirkulation, so daß die weiteren Lieferungen nicht lange auf sich warten lassen sollten.

## Schweizerische Milchkommission

Berichterstatter: O. Dönz, Chur

Eine Berichterstattung über die Tätigkeit der Schweiz. Milchkommission im jetzigen Moment kann nicht umfassend sein, da bei Erstellung dieses Berichtes der Jahresbericht der genannten Kommission pro 1965/66 noch nicht vorliegt.

Nach der sehr aktiven Tätigkeit der beiden Spezialkommissionen für Konsummilch (Präsident Dr. P. Ritter, Liebefeld-Bern) und für amtliche Kontrolle der Milch und Milchprodukte (Präsident Dr. J. Wicki, Luzern) in den beiden letzten Jahren, die die Bereinigung der Vorschläge für die Neufassung verschiedener Artikel der eidg. Lebensmittelverordnung (LMV) brachte, wie über pasteurisierte Milch (Art. 73), halbentrahmte Milch (Art. 74) und Yoghurt (Art. 75),

werden nächstens die beträchtlichen Vorarbeiten über Rahm- und Speiseeis weiterbehandelt werden müssen. Kommissionsmitglieder hatten die Möglichkeit, in der bakteriologisch-hygienischen Kommission des Verbandes der Kantons-Chemiker an Richtlinien einer einheitlichen bakteriologischen Beurteilung der Milch und Milchprodukte mitzuarbeiten. Ferner wird die Festlegung von Bestimmungen über sog. Doppelrahm in Angriff genommen werden müssen. Da Art. 51 LMV den direkten Verkauf von natürlicherweise unterfettiger Milch an Konsumenten verbietet, ist durch die Zulassung von halbentrahmter Milch eine gesetzliche Neuregelung erforderlich, um Unklarheiten zu beseitigen.

Die Spezialkommission für hygienische Milchgewinnung (Präsident PD Dr. *H. Baumgartner*, Liebefeld-Bern) ist an der Neufassung der Artikel der LMV über Vorzugsmilch und der Programmierung der Arbeiten zur Schaffung eines schweizerischen Eutergesundheitsdienstes beteiligt. Mit der umfangreichen Revision des schweizerischen Milchlieferungsregulatives befaßt sich die Spezialkommission für Milchverarbeitung (Präsident Prof. Dr. *E. Zollikofer*, Zürich).

Als Tätigkeit auf internationaler Ebene ist vor allem die intensive Mitarbeit von Kommissionsmitgliedern bei der Herausgabe des «Code de Principes sur la Détermination du Lait et des Produits laitiers» des «Comité mixte FAO/WHO» zu erwähnen.

## Kommission für Seifen und Waschmittel

Berichterstatter: Dr. *H. Sturm*, Zürich

Wie im Vorjahr ist auch im Berichtsjahr die Seifenkommission nie zu einer Sitzung zusammengetreten. Eine solche hat sich auch nicht aufgedrängt, nachdem sowohl vom Buche «Seifen und Waschmittel» als auch von den Nachträgen noch genügend Exemplare vorhanden sind.

Im Laufe der letzten Zeit sind sowohl bei der Seifen-Analyse als auch bei derjenigen der synthetischen Produkte insofern Erfolge zu verzeichnen, als eine Reihe der von der IUPAC und dem CID ausgearbeiteten Methoden von der ISO akzeptiert worden sind. Bei einer Neubearbeitung des Seifenbuches wird man sich daran erinnern müssen. Was die Bestimmung der Abbaubarkeit der synthetischen Waschmittel anbetrifft, so sind sich die großen Geister über die Vollkommenheit der von der EMPA ausgeübten Methodik noch nicht ganz einig. Dies gilt ganz besonders, wenn es sich um nichtionische Produkte handelt. Bis zum Zeitpunkt einer Neuauflage dürften aber dann die letzten Unklarheiten ihre Lösung gefunden haben.

Über den Verkauf des Buches geben folgende Zahlen Auskunft: Durch den Verlag Huber sind 34 deutsche Bücher verkauft worden, sodaß noch ein Restbestand von 191 Exemplaren vorliegt. Die französische Ausgabe geht nicht; es sind nur 14 Exemplare weggegangen und es ist noch ein Bestand von 792 Büchern zu verzeichnen. Auch die Nachträge gehen sehr schleppend weg. Von der deutschen Ausgabe sind 5 Exemplare an Nichtmitglieder verkauft worden, an

Mitglieder unserer Gesellschaft keine; von der französischen Ausgabe je ein Exemplar an Mitglieder und Nichtmitglieder, total 7 Nachträge. Es sind noch 286 deutsche und 84 französische Nachträge am Lager. Es ist gut zu wissen, daß der Erlös aus diesen Nachträgen bereits im vorigen Jahr die Aufwendungen für deren Herausgabe überstiegen hat.

## Schweizerische Tabak-Kommission

Berichterstatter: Dr. *E. Romann*, Zürich

Im Verlaufe des Sommers 1966 ist die Tabak-Kommission auf vier Mitglieder ergänzt worden, während zusätzlich als Experte ein Vertreter des Kantonalen Laboratoriums von Lausanne hinzugekommen ist. Dem Berichterstatter war die Leitung der Kommission übertragen worden.

Über die kurze Zeitspanne seit der vollständigen Konstituierung kann selbstverständlich noch nichts Wesentliches berichtet werden. Im Moment der Berichterstattung ist eine gemeinsame Sitzung mit wissenschaftlichen Vertretern der Schweizerischen Zigarettenfabrikanten vereinbart, um die provisorischen Untersuchungsmethoden über Tabak und Tabakerzeugnisse zu diskutieren.

## Wahlen - Elections

Dr. *H. Sturm* wünscht als Vorsitzender der Kommission für Seifen- und Waschmittel zurückzutreten, da er demnächst in den Ruhestand tritt. Für seine langjährige fruchtbare Tätigkeit in dieser Kommission, die sich u. a. auf die Herausgabe des Seifenbüchleins bezog, sind wir ihm zu Dank verpflichtet.

Als neuen Vorsitzenden der Seifenkommission schlagen wir Ihnen Herrn Dr. *J. Jutz*, Seifenfabrik Gebr. Schnyder & Co., Biel, vor. Es wird kein weiterer Vorschlag gemacht und Herr *Dr. Jutz* wird einstimmig gewählt.

Da der Vorstand letztes Jahr neu gewählt wurde und da keine Demissionen vorliegen, haben wir dieses Jahr zudem nur die Rechnungsrevisoren neu zu wählen.

Herr Dr. *J. Wytttenbach* hat nun leider seinen definitiven Rücktritt eingereicht, sodaß wir an seine Stelle einen neuen Revisor wählen müssen. Ich möchte jedoch zuerst die Gelegenheit wahrnehmen um Herrn Dr. *Wytttenbach* herzlich dafür zu danken, daß er sich während vieler Jahre bereit erklärt hat, unsere Rechnung zu revidieren.

Herr Dr. *M. Refardt* stellt sich als Revisor wiederum zur Verfügung, wofür ihm unser Dank gebührt.

Der Vorstand schlägt Ihnen als neuen Rechnungsrevisor vor: Herrn *Th. Stäheli*, Ing.-chem., Schorenweg 150, Basel. Dieser Vorschlag wird einstimmig genehmigt.

## Revision der Statuten - Revision des statuts

Da unsere Statuten demnächst neu gedruckt werden müssen, wurden sie vom Vorstand überarbeitet. Die Abänderungsvorschläge für die deutsche und französische Fassung sind Ihnen rechtzeitig zugestellt worden, d. h. 14 Tage vor der Jahresversammlung. Es handelt sich um Anpassungen der Artikel 1, 3, 6, 9, 11, 12 und 13. Sie werden nacheinander einstimmig genehmigt.

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

Monsieur *Ch. Berner*, chimiste cantonal, nous convie à tenir notre prochaine assemblée annuelle à Genève. Son aimable invitation est approuvée par des applaudissements chaleureux. Genève étant le siège de nombreuses Institutions internationales, l'assemblée annuelle aura exceptionnellement lieu plus tard que d'habitude, c'est-à-dire les 29 et 30 septembre 1967.

## Verschiedenes - Divers

A une demande de M. Dr *Ch. Fäßler* de Bottmingen, concernant le 2e volume du Manuel des denrées alimentaires, M. le Prof. *O. Högl* donne les explications voulues.

## Wissenschaftlicher Teil - Partie scientifique

La partie scientifique a été ouverte par la conférence de M. le Professeur *Ch. Tamm* de l'Université de Bâle, sur le sujet «Isolierung und Strukturaufklärung von Naturstoffen». Elle fut suivie le vendredi de 5 communications brèves et le samedi matin de 6 autres, sur des sujets scientifiques divers. Notre caissier *M. Max Salvisberg* présida la séance du samedi matin. La conférence principale et les communications brèves, ainsi que les discussions, se trouvent publiées ci-après.

Le vendredi soir invités et participants se trouvèrent réunis au banquet officiel dans la salle décorée du restaurant de la Foire d'échantillons. Aux souhaits de bienvenue succéda la partie récréative, fête de la cordialité. L'humour de la cité rhénane, autant que le rythme des fifres et des tambours, enchantèrent tous et chacun et permirent aux sympathies mutuelles de s'exprimer dans la plus joyeuse ambiance.

Le samedi matin, la 2e séance terminée, ce fut le départ pour la visite du port de Bâle et une bienfaisante promenade en bateau sur le Rhin. Le dîner



d'adieux, servi au restaurant du jardin zoologique, couronna ces deux journées où le travail et la détente alternèrent avec bonheur. Merci encore une fois très cordialement à notre vice-président M. le Dr *Ruedi Müller* de nous avoir si bien reçus. Nos hôtes et tous les participants garderont un vivant souvenir de l'accueil dont ils furent honorés à Bâle.

Le secrétaire: *A. Miserez*

Hauptvortrag: Prof. Dr. *Ch Tamm*, Institut für Organische Chemie der Universität Basel.

### **Isolierung und Strukturaufklärung von Naturstoffen**

Unter Naturstoffen verstehen wir in geringen Mengen vorkommende, sog. sekundäre Stoffwechselprodukte des tierischen und pflanzlichen Organismus. Gerüstsubstanzen wie die Cellulose, die Lignine, die faserigen Proteine etc. wollen wir nicht dazu rechnen. Häufig sind die sekundären Metabolite für den Organismus, der sie bildet, lebenswichtig, wie z. B. die Hormone. Oft rufen sie auch nur in artfremden Organismen eine für uns erkennbare biologische Wirkung hervor. Dies trifft bei vielen Alkaloiden, den Antibiotica und zahlreichen tierischen und pflanzlichen Giften zu.

Die Erforschung der Naturstoffe hat nicht nur unser chemisches Wissen an sich bereichert, indem sie zur Entdeckung neuer Ringsysteme oder unerwarteter Umlagerungsreaktionen führte, sondern auch zu interessanten Anwendungen, z. B. zu neuen Heilmitteln geführt, welche die therapeutischen Möglichkeiten des Arztes wesentlich bereichert haben. So wurde einerseits Indol erstmals aus dem Indigo-farbstoff resp. Indikan erhalten; die Riechstoffe Muscon und Civeton erschlossen die Chemie der großgliedrigen Kohlenstoffringe; makrocyclische Lactone (Makrolide) wurden in den Antibiotica Magnamycin, Erythromycin oder Oleandomycin, Polyene in den Carotinoiden und Polyine in höheren Pflanzen und in Pilzmetaboliten angetroffen. Schließlich liegen interessante Metallkomplexe im Naturfarbstoff Chlorophyll, in den Haemoglobinen sowie in Vitamin B<sub>12</sub> und den Siderochromen vor. Andererseits sind die Herzglykoside, die Mutterkornalkaloide und viele andere Alkaloide sowie die Antibiotica unentbehrliche Pharmaka geworden. — Die Naturstoffchemie hat ferner die Entwicklung zahlreicher physikalisch-chemischer Hilfsmittel zu allgemein anwendbaren Methoden stimuliert. So trugen die Steroide dank des Umstandes, daß sehr viele polyfunktionelle Isomeren mit definierter Stereochemie zur Verfügung stehen und daß durch die Anellierung mehrerer Ringe fixierte Conformationen vorliegen, wesentlich zur Entwicklung der IR-Spektroskopie, optischen Rotationsdispersion (ORD) und des Circular-Dichroismus (CD) als Hilfsmittel zur Lösung strukturchemischer Probleme

bei (1). Umgekehrt wurden mit Hilfe der erwähnten Methoden wesentliche Erkenntnisse über die Conformation von polycyclischen Hydroaromaten gewonnen.

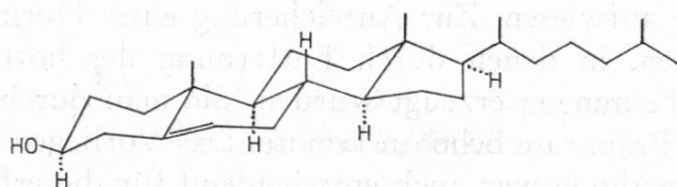
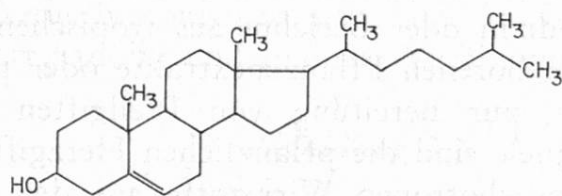
Weitere in den letzten Jahrzehnten entwickelte chemische und physikalische Methoden sind die Adsorptions- und Verteilungschromatographie an Säulen, multiplikative Verteilung, Papier-, Dünnschicht- und Gas-Chromatographie, Elektrophorese, UV-Spektroskopie, Magnetische Kernresonanz- und Elektronenspinresonanz-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Röntgenanalyse und schließlich die Ultramikroanalytik. Diese Hilfsmittel haben dazu beigetragen, daß die klassischen Phasen der Naturstoffchemie — Isolierung, Ermittlung der Summenformel und Ableitung der Strukturformel — heute viel rascher durchlaufen werden als früher.

Das Beispiel des *Cholesterins* zeigt, wie früher die Fortschritte nur langsam erzielt werden konnten, weil alle diese Methoden noch fehlten (1) (vgl. Tabelle 1 und Abbildung 1).

Tabelle 1 *Cholesterin*

1775:	Isolierung aus menschlichen Gallensteinen (Poullietier de la Salle)
1815:	Weitere chemische Untersuchung von Chevreul (Cholesterin ist unverseifbar, kein Fett)
1888:	Bruttoformel $C_{27}H_{46}O$ (Reinitzer)
1932:	Strukturformel (Windaus, Wieland)
1932—42:	Relative Konfiguration (8 Chiralitätszentren)
1950—53:	Conformationsanalyse (Barton)
1952:	Totalsynthese (Woodward)
1955—57:	Absolute Konfiguration (Jeger, Reichstein, Viscontini)
1952—	Biosynthese (Bloch, Lynen, Cornforth, Popjak etc.)

Abbildung 1



Ein zweites Beispiel ist das Opiumalkaloid *Morphin*, das *Séguin* in Frankreich und 1805 *Sertürner* in Deutschland unabhängig voneinander entdeckten und 1817 erstmals beschrieben. Die Strukturformel konnte erst 1925 bis

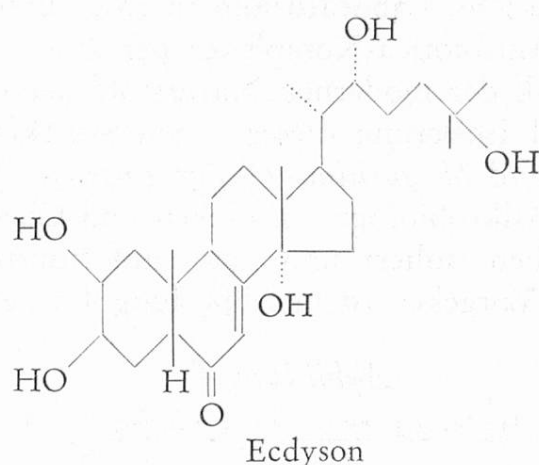
1927 festgelegt werden (Sir *Robert Robinson*, *Wieland* und *Schöpf*). Die erste Totalsynthese erfolgte 1952. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration gelang 1955 (2). Demgegenüber konnte man die komplizierten Strukturformeln der erst während und nach dem letzten Weltkrieg entdeckten Antibiotica innert weniger Jahre abklären. Es sei an die Penicilline, Cephalosporine, Tetracycline, Makrolide, Actinomycine, Griseofulvin, Fusidinsäure etc. erinnert (3). Das gleiche gilt für viele neuentdeckte Alkaloide (4), für die vielen Peptidhormone wie Insulin, das 48 Aminosäuren enthält (*F. Sanger*, 1955 [5]) (Synthese von menschlichem Insulin: *Zahn-Katsoyannis*, 1965—1911 [6]) oder ACTH  $\beta$ -Corticotropin, das aus 39 Aminosäuren besteht (Synthese von *Schwyzler*, 1963 [7]). Vom Enzym Ribonuclease ist kürzlich die Sequenz der 124 Aminosäuren aufgeklärt worden (8) und von menschlichen Wachstumshormonen diejenige der 188 Aminosäuren (*Li*, 1966 [9]). Haemoglobin enthält 574 Aminosäuren, deren Sequenz ebenfalls bekannt ist (10). Aufsehenerregend war die kürzliche Strukturklärung der Alanin-Transfer-Ribonucleinsäure durch *Holley et al.* (11). Es gelang den amerikanischen Forschern, die Nucleotidsequenz dieser aus Hefe isolierten Nucleinsäure vollständig zu bestimmen. — In vielen Fällen erwies sich das bereits erwähnte kristallographische Verfahren der Röntgenstrahlen-Diffraktion (Fourier-Analyse) als außerordentlich hilfreich, wenn nicht entscheidend, für die Konstitutionsermittlung. Klassische Beispiele sind die Bestätigung des von den Chemikern zunächst als unmöglich angesehenen  $\beta$ -Lactamrings in Penicillin (12) und die Aufklärung der komplexen Struktur von Vitamin B<sub>12</sub> (*D. Crowfoot-Hodgkin* [13]). Voraussetzung für eine erfolgreiche Anwendung dieser Methode sind reine Kristalle mit definierten kristallographischen Eigenschaften. Es ist günstig, wenn die Molekel ein Schweratom enthält, das die Orientierung erleichtert.

Für die Anreicherung und Isolierung eines neuen Wirkstoffes ist das Vorliegen eines einfachen biologischen Tests ausschlaggebend. Doch war oft Ausgangspunkt für die Gewinnung vieler pflanzlicher und tierischer Wirkstoffe die Überlieferung aus der Volksmedizin oder Berichte aus tropischen und subtropischen Ländern, in denen die Eingeborenen Pflanzenextrakte oder tierische Sekrete zur Heilung von Krankheiten, zur Bereitung von Pfeilgiften oder für kultische Zwecke verwendeten. Beispiele sind die pflanzlichen Herzgifte, Krötengifte, Curare Alkaloide oder die psychotropen Wirkstoffe aus den sog. mexikanischen Zauberpilzen (*Psilocybe mexicana* und *P. semperviva*).

Zur Erkennung und Isolierung von Vitaminen dienten Tiere, die eine entsprechende Avitaminose aufwiesen. Zur Anreicherung einer Hormonwirkung mußten Tiere benützt werden, in denen durch Entfernung der hormon-produzierenden Drüsen Ausfallserscheinungen erzeugt wurden, die man durch Verabreichung aktiver Extrakte oder Präparate beheben konnte. Das Vorliegen einer raschen biologischen Testierungsmethode war auch entscheidend für die erfolgreiche Isolierung des *Ecdyson*s (14). Es handelt sich um das erste Hormon aus dem Insektenreich, das *Butenandt* und *Karlson* 1954 aus den Puppen des Seidenspinners *Bombyx mori* isoliert hatten. Aus 500 kg Puppen erhielten sie schließlich 25 mg reines Ecdyson. Ecdyson ist das Verpuppungs- oder Häutungshormon (Juvenilhormon).

Seine Struktur wurde 1965 durch die Röntgen-Analyse ermittelt (15) (Vgl. Abbildung 2). 1966 wurden die ersten Synthesen beschrieben (16).

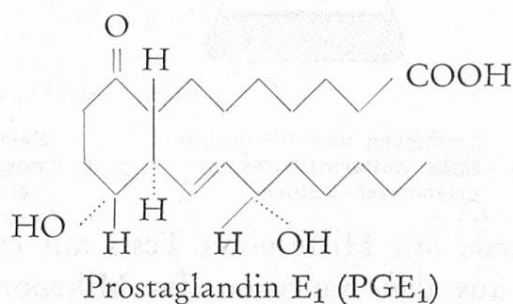
Abbildung 2



Die Testierung war an *Calliphora*-Maden, die kurz vor der Verpuppung stehen, erfolgt. Ecdyson löst die Verpuppung aus. Großem Interesse begegnen gegenwärtig auch die Sexuallockstoffe (Pheromone) von Insekten.

Eine andere Gruppe neuartiger Hormone, die *Prostaglandine*, wurde 1957 erstmals in Schweden aus der *glandula vesicularis* des Widders, dann auch aus der Samenflüssigkeit von Widder und Mensch, isoliert und später auch in vielen anderen Geweben nachgewiesen (17). Im normalen Samenplasma sind 5 Prostaglandine in Konzentrationen von je 3—25 µg/ml enthalten. Der Gehalt vom Rindergehirn beträgt 0,6 µg/g Frischgewebe. Die Prostaglandine sind lipidlösliche C-20-Carbonsäuren (vgl. Abbildung 3), die aus den essentiellen Fettsäuren entstehen und die glatte Muskulatur stimulieren sowie auf den Fettstoffwechsel einwirken. Gegenwärtig beschäftigen sich viele Laboratorien mit der Synthese der natürlichen Prostaglandine und analoger Verbindungen.

Abbildung 3



Kürzlich gelang die Totalsynthese des rac. Dihydro-Prostaglandin-E<sub>1</sub>-äthylesters (18).

Bei den Antibiotica ist die Isolierung durch Prüfung der antibakteriellen oder antifungischen Wirkung *in vitro* leicht zu verfolgen. Sucht man nach Verbindungen

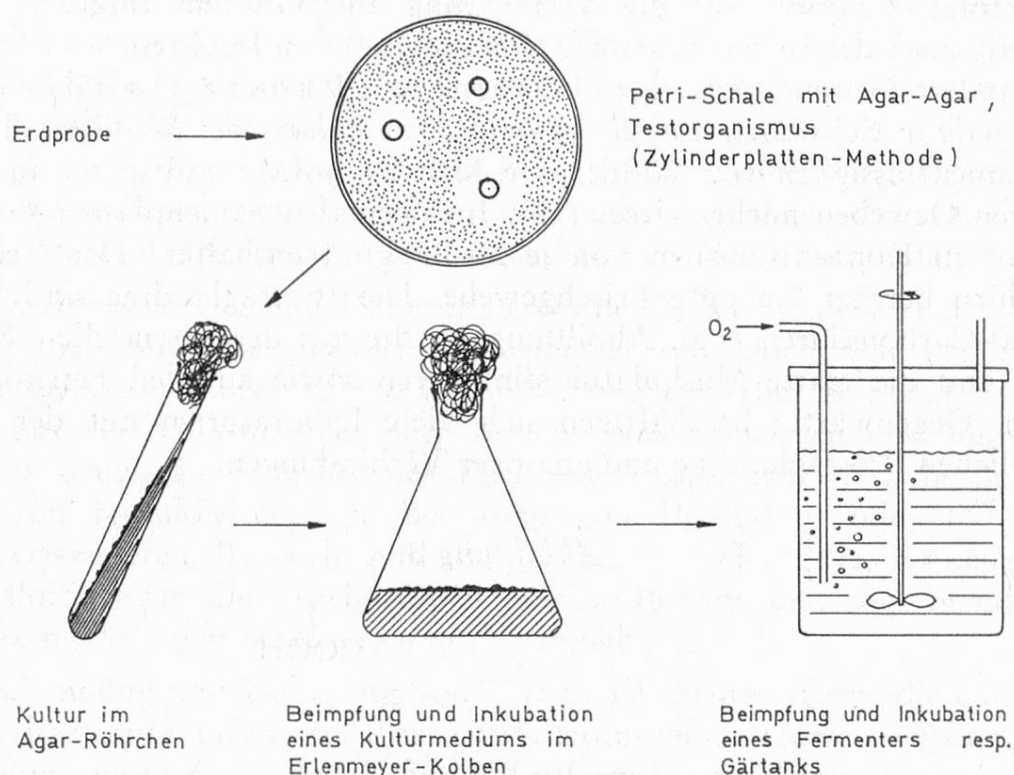
mit Antitumorwirkung, so stehen auch heute *in vitro* Tests in Form von normalen und malignen Zellen der Maus, von Hühnerembryo-Fibroblasten oder von HeLa-Zellen (Mensch) zur Verfügung. In ähnlicher Weise kann man auch auf Antivirusswirksamkeit prüfen.

Am Beispiel des in unserem Laboratorium intensiv untersuchten neuen, cyto-statisch hochwirksamen Antibiotica-Komplexes der *Verrucarine* und *Roridine* soll die Methodik der modernen Naturstoffchemie näher erläutert werden. Die Entdeckung und Isolierung dieser neuen Stoffklasse aus Kulturen von *Myrothecium verrucaria* und *M. roridum* (*Fungi imperfecti*) ist ein Beispiel einer Gemeinschaftsarbeit von Mikrobiologen, Biologen und Chemikern. Mikroorganismen wurden aus Erdproben isoliert und dann auf künstlichen Nährböden ge-züchtet (19). Das weitere Vorgehen ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

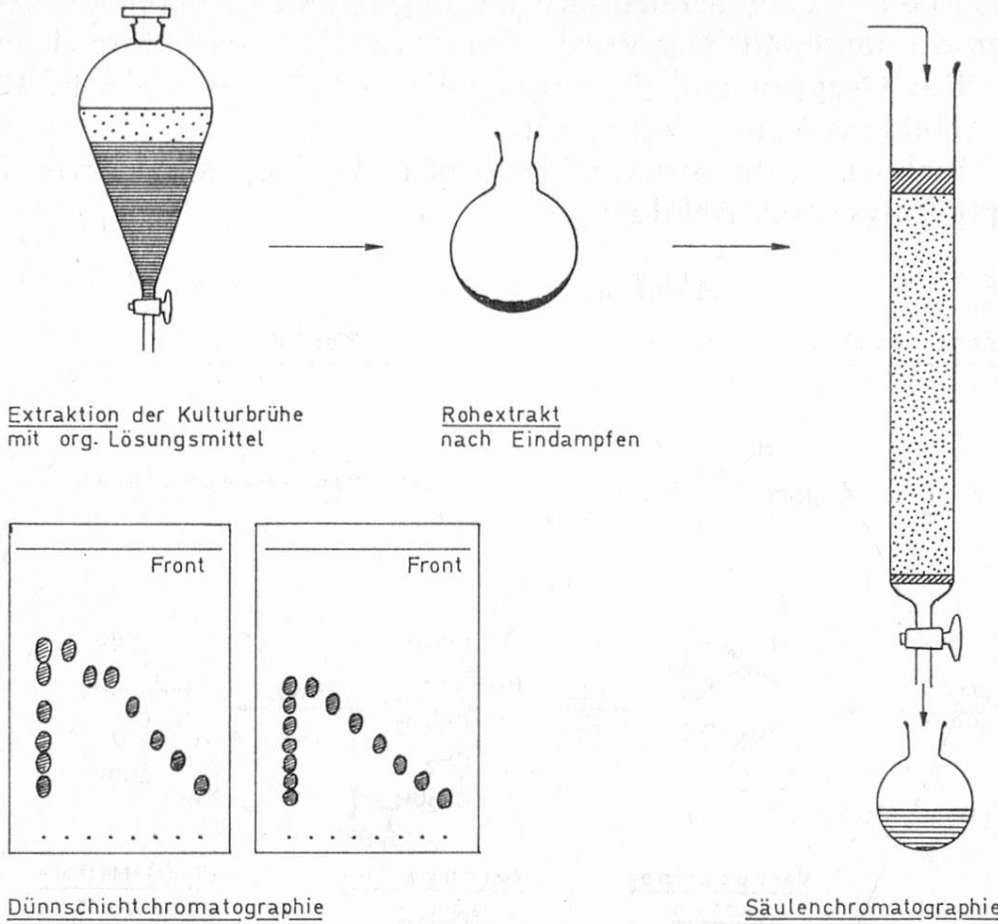
### Abbildung 4

#### Isolierung eines Antibiotiums

Beispiel : *Verrucarine* und *Roridine* aus *Myrothecium verrucaria* und *Myrothecium roridum* (*Fungi imperfecti*)

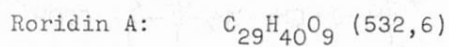
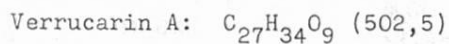


Die Anreicherung wurde mit Hilfe eines Tests auf cyto-statische Wirksamkeit verfolgt. Die Isolierung aus den Kulturen des Mikroorganismus erfolgte durch Extraktion der Kulturbrühen mit Essigester oder Dichlormethan. Die so gewonnenen hochaktiven Extrakte mußten wiederholt an Kieselsäulen chromatographiert werden, um die reinen krist. Substanzen zu gewinnen. Für die Überprüfung der Reinheit erwies sich die Dünnschichtchromatographie als unentbehrliches Hilfsmittel (vgl. Abbildung 5).

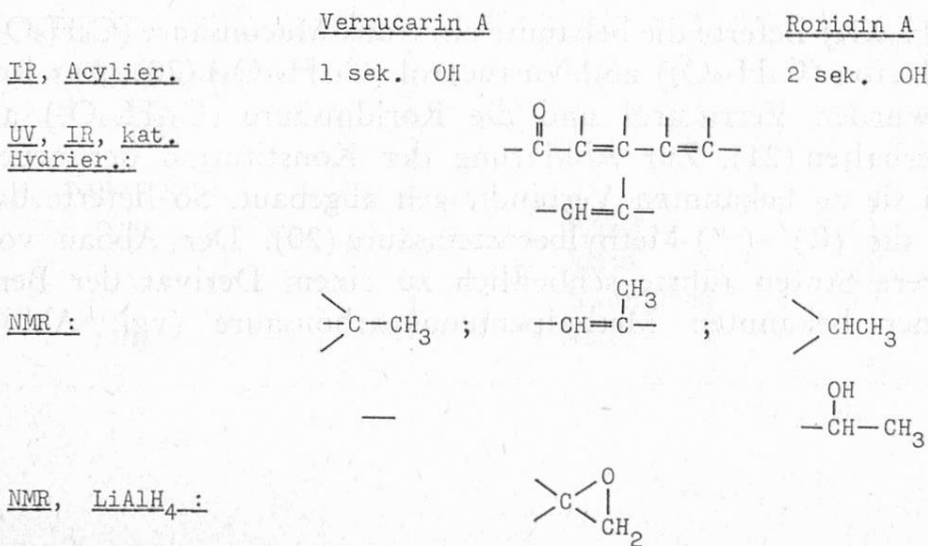


Konstitution von Verrucarin A und Roridin A

- 1) Summenformel: Mikroanalysen  
 vaporometrische Mol.-Gew. Best.  
 Massenspektren



- 2) Funktionelle Gruppen; Chromophoren

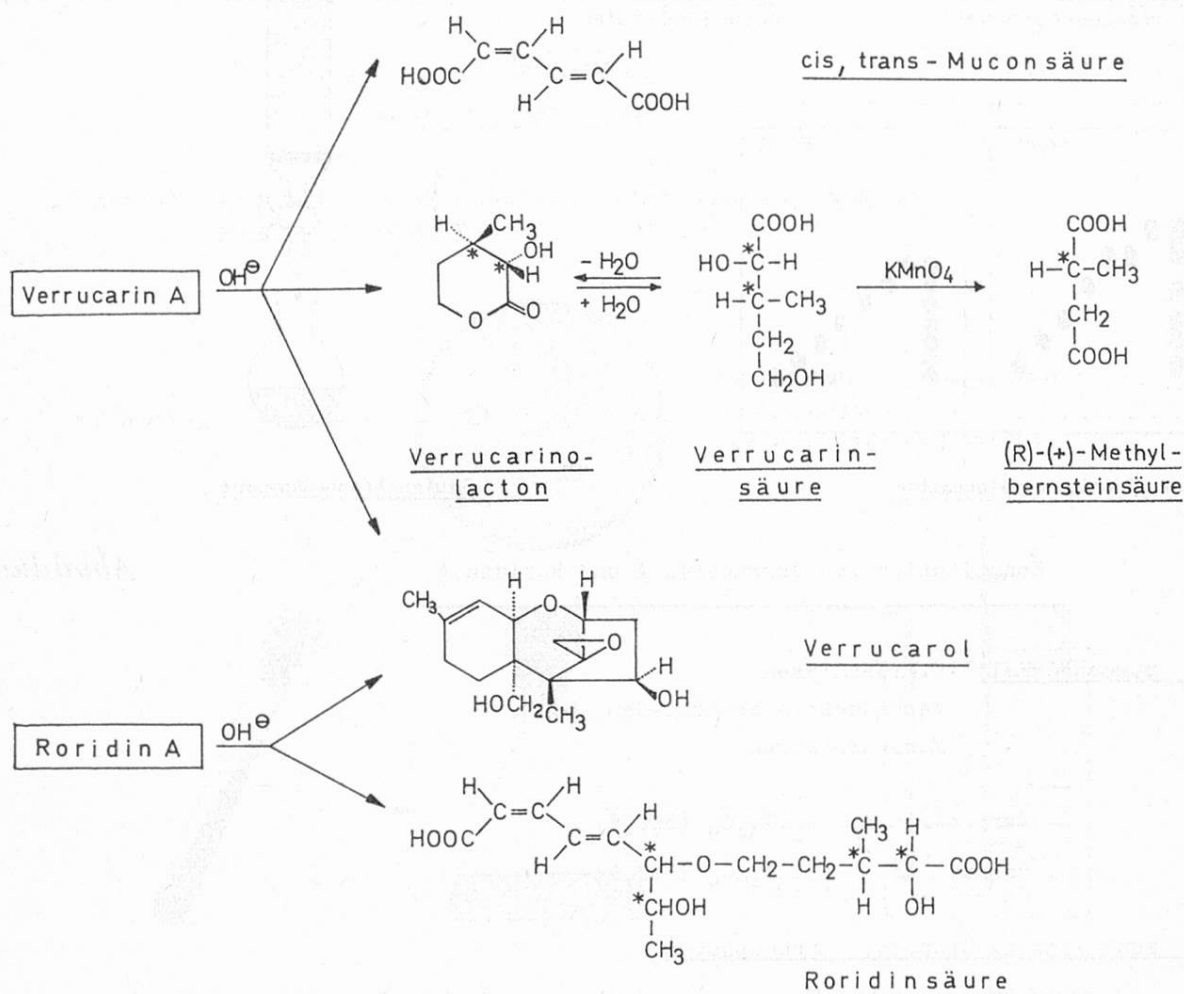


Die biologisch (cytostatisch) aktiven Hauptkomponenten sind Verrucarin A und Roridin A. Es handelt sich um optisch aktive lipophile Neutralstoffe. Zur Konstitutionsermittlung wurden zunächst die Summenformel und dann die funktionellen Gruppen und die chromophoren Systeme ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 zusammengefasst.

Einen weiteren Einblick in die Struktur der beiden Antibiotica gewährte die basenkatalysierte Hydrolyse (vgl. Abbildung 7).

Abbildung 7

Hydrolytische Spaltung von Verrucarin A und Roridin A



Verrucarin A (C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>9</sub>) lieferte die bekannte cis, trans-Muconsäure (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) sowie Verrucarinsäurelacton (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>) und Verrucarol (C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>) (20). Aus Roridin A (C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>O<sub>9</sub>) wurden Verrucarol und die Roridinsäure (C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>) als Hydrolysenprodukte erhalten (21). Zur Abklärung der Konstitution der neuen Spaltprodukte wurden sie zu bekannten Verbindungen abgebaut. So lieferte das Verrucarinsäurelacton die (R)—(+)-Methylbernsteinsäure (20). Der Abbau von Verrucarol über mehrere Stufen führte schließlich zu einem Derivat der Benzoesäure und zu einer bekannten Methylpentenoncarbonsäure (vgl. Abbildung 8) (22).

# Abbildung 8

## Abbau von Verrucarol

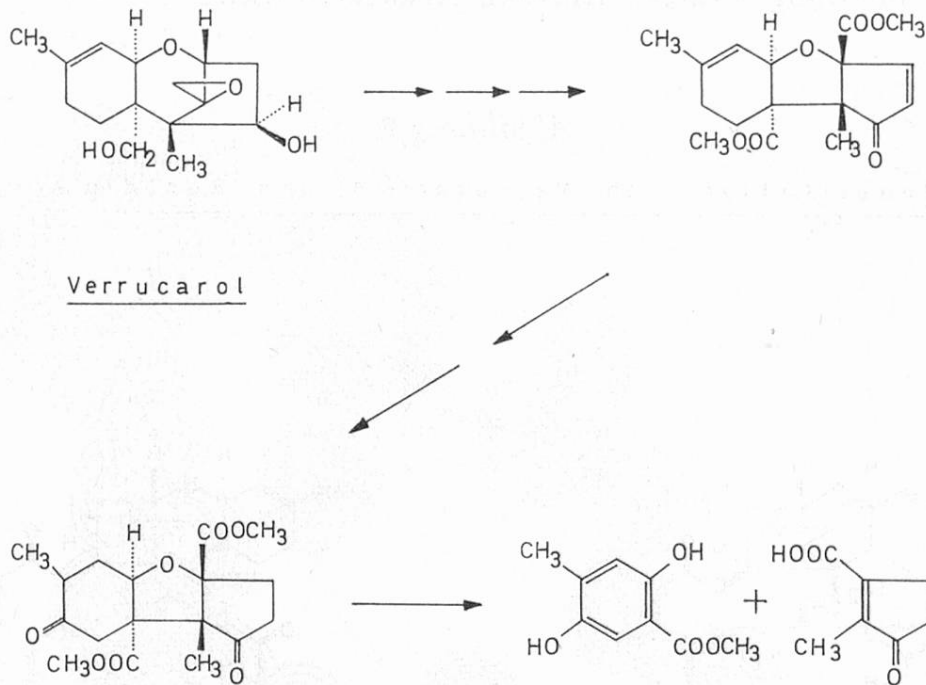


Tabelle 2 Toxizitäten

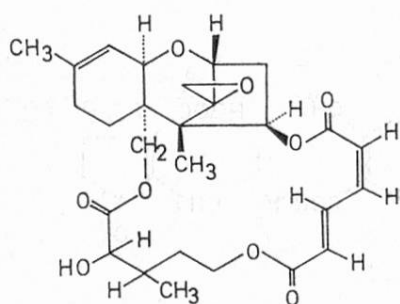
Substanz	Tier	DL <sub>50</sub> (i. v.) mg/kg	
Verrucarin A	Maus	1,5	
	Ratte	0,87	
	Kaninchen	0,54	
Rodirin A	Maus	1,0	
Curare Alkaloid E	Maus	0,05—0,4	
Tetrodotoxin	Maus	0,01	
Kokoi-Gift	roh	Kröte	200,0
		Maus	10—15
	rein	Kaninchen	0,1
		Maus	0,0027



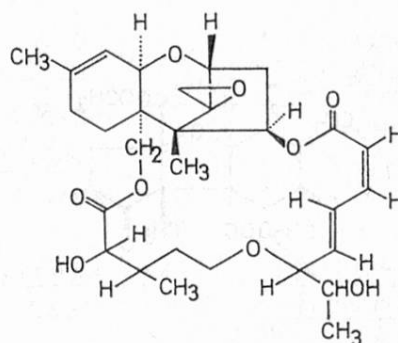
Durch einen gezielten oxydativen Abbau mit Ozon etc. wurde die Struktur der Roridinsäure ermittelt (21). Nachdem die Struktur der Hydrolysenprodukte abgeklärt war, galt es, ihre Verknüpfung mit den ursprünglichen Antibiotica zu ermitteln. Dies gelang mit Hilfe von weiteren komplizierten Abbaureaktionen (23). So ergaben sich schließlich für die genuinen Antibiotica Verrucarin A und Roridin A die in Abbildung 9 aufgezeichneten Strukturformeln.

### Abbildung 9

Konstitution von Verrucarin A und Roridin A



Verrucarin A

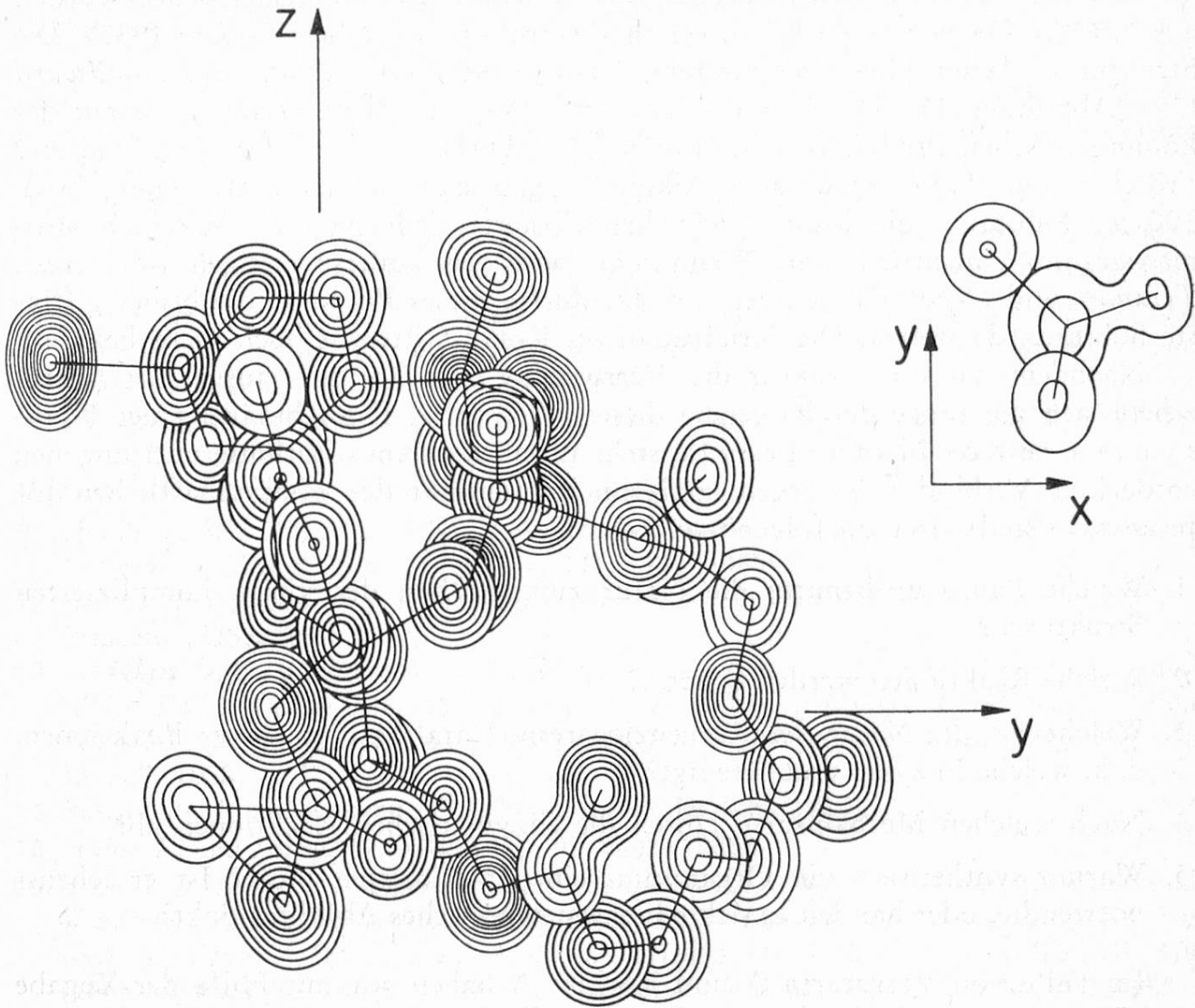


Roridin A

Für Verrucarin A wurde sie durch die Röntgen-Analyse des p-Jodbenzolsulfonats bestätigt (vgl. Abbildung 10) (24).

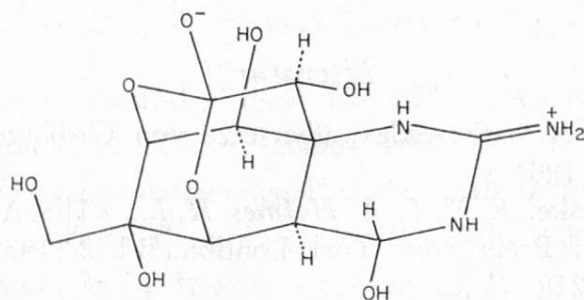
In Verrucarin A und Roridin A liegen makrocyclische Di- und Triester vor, ein bisher unbekannter Strukturtyp. Beide Antibiotica erwiesen sich als außerordentlich toxisch. Die mittlere tödliche Dosis ( $DL_{50}$ ; i. v. Applikation) beträgt etwa 1 mg pro kg Maus. Für die cytostatische Aktivität *in vitro* ( $DE_{50}$ ) des Verrucarins A wurde bei P-815 Mastocytomzellen ein Wert von 0,0005  $\mu\text{g}/\text{mg}$  ermittelt. Eine ebenso hohe Aktivität wurde auch *in vivo* gegenüber experimentellen Tiertumoren z. B. Ehrlich-Ascites-Tumor, festgestellt. Bei gesunden Hunden, Schweinen und Affen war eine deutliche Wirkung auf das lymphatische System zu beobachten. (Zur biologischen Aktivität von Verrucarin A vgl. [25]). Die Verrucarine und Roridine dürften zu den giftigsten Verbindungen gehören, die keinen Stickstoff enthalten.

Abbildung 10



Höhere Toxizitäten sind bisher nur bei N-haltigen Stoffen angetroffen worden, nämlich bei gewissen Curare Alkaloiden (z. B. Curare Alkaloid E) (26) und Tetrodotoxin und dem aus dem kolumbianischen Pfeilgiftfrosch (*Phyllobates bicolor*) isolierten Kokoi-Gift. Die Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Tetrodotoxin wurde aus den Ovarien und der Leber des japanischen Kugelfisches

Abbildung 11



(Boulfisch, fugu) (27) und das Tarichatoxin aus den Eiern eines kalifornischen Wassermolches (*Taricha torosa*) (28) isoliert. Im Falle des Kugelfisches wurden aus 1000 kg Ovarien etwa 8—10 g reines Tetrodotoxin isoliert (*Tsuda* 1952). Die Strukturaufklärung dieser Verbindung gelang 1964 (*Goto, Tsuda* und *Woodward* (29) (Abbildung 11). Das Kokoi-Gift wurde 1963 von *Witkop* aus der Haut des kolumbianischen Pfeilgiftfrosches isoliert (30). Die Extraktion der Haut von 330 Fröschen mit 70 % wässrigem Alkohol ergab nach weiterer Reinigung etwa 100 µg Substanz, die bisher nicht kristallisierte, jedoch im Dünnschichtchromatogramm einheitlich war. Wenn man von den äußerst giftigen *Botulinus*-, *Tetanus*- und *Diphtheria*-Toxinen absieht, dürfte dieses Präparat die bisher giftigste Substanz darstellen. Die Struktur dieses Kokoi-Giftes ist noch nicht bekannt.

Nachdem wir die Struktur der Verrucarine und Roridine aufgeklärt haben, erhebt sich die Frage der Biogenese dieser Wirkstoffe. Die Abklärung der Biosynthese der Naturstoffe steht neben der Konstitutionsermittlung neu entdeckter Verbindungen gegenwärtig im Brennpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Es stellen sich die folgenden Fragen:

1. Welche Bausteine benützt die Natur zum Aufbau der vielen komplizierten Strukturen?
2. Welche Reaktionen werden benützt?
3. Welches ist die Natur der Reagenzien resp. Katalysatoren dieser Reaktionen, d. h. welche Enzyme sind beteiligt?
4. Nach welchen Mechanismen laufen die enzymatischen Reaktionen ab?
5. Warum synthetisiert ein Organismus einen bestimmten Stoff? Ist er lebensnotwendig, oder handelt es sich um ein metabolisches Abfallprodukt?

Im Falle von Verrucarin A und Roridin A haben wir mit Hilfe der Zugabe von Bausteinen zur Kulturlösung, die mit radioaktiven Isotopen markiert waren, festgestellt, daß die Essigsäure und vor allem die Mevalonsäure Vorläufer («precursors») der Antibiotica sind. Gegenwärtig sind wir damit beschäftigt, festzustellen, wo und wie diese Bausteine in den Antibiotica eingebaut sind. Dazu sind erneute sorgfältige Abbaureaktionen notwendig.

Die Frage der Biosynthese führt somit tief in das Gebiet der Enzymologie, d. h. mitten in die Biochemie hinein. Es ist klar, daß ein tieferes Verständnis der Naturstoffbiogenese nur durch die Untersuchung der beteiligten Enzyme gelöst werden kann. So führt die Naturstoffchemie letzten Endes in die Bereiche der Molekularbiologie.

#### *Literatur\**

1. *Fieser L. F. & Fieser M.*: «Steroide», übersetzt von *Grünewald H.*, Verlag Chemie, Weinheim-Bergstraße, 1961.
2. *Holmes H. L.* in *Manske, R. H. F. & Holmes H. L.*: «The Alkaloids, Chemistry and Physiology», Academic Press, New York-London, Bd. 2 (1952) pg. 1 und *Storck G.*: *ibid.* Bd. 6 (1960) pg. 219.

3. *Evans R. M.*: «The Chemistry of the Antibiotics used in Medicine», Pergamon Press, Oxford-London-Edinburgh-New York-Paris-Frankfurt 1965.
4. *Manske R. H. F.*: «The Alkaloids, Chemistry and Physiology», Bd. 8 (1965), Academic Press New York-London.
5. *Ryle A. P., Sanger F., Smith L. F. und Kitai R.*: *Biochem. J.* **60**, 541 (1955); *Brown H., Sanger F. und Kitai R.*: *ibid.* **60** 550 (1955); *Nicol S. H. W. und Smith L. F.*: *Nature* **187**, 483 (1960).
6. *Zahn H.*: *Naturwissenschaften* **52**, 99 (1965); *Zahn H., Brinkhoff O., Meienhofer J., Pfeiffer E. F., Ditschuneit H. und Gloxhuber C.*: *Z. Naturforsch.* **20b**, 666 (1965).
7. *Schwyzler R. und Sieber P.*: *Nature* **199**, 172 (1963); *Helv. Chim. Acta* **49**, 134 (1966).
8. *Hirs C. H. W.*: *J. Biol. Chemistry* **235**, 625 (1960); *Hirs C. H. W., Moore S. und Stein W. H.*: *J. Biol. Chemistry* **235**, 633 (1960); *Spackman D. H., Stein W. H. und Moore S.*: *J. Biol. Chemistry* **235**, 648 (1960).
9. *Schroeder W. A. und Jones R. T.*: *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **23**, 113 (1965); *Li, C. H., Liu, W.-K. und Dixon J. S.*: *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2050 (1966).
10. *Perutz M. F.*: *Chemistry in Britain*, **1**, 9 (1965).
11. *Holley R. W., Apgar J., Everett G. A., Madison J. T., Marquisee M., Merrill S. H., Penswick J. R. und Zamir A.*: *Science* **147**, 1462 (1965).
12. *Clarke H. T., Johnson J. R. und Sir Robinson Robert*: «The Chemistry of Penicillin», Princeton, USA, 1949.
13. *Hodgkin D. C., Pickworth J., Robertson J. H., Trueblood K. N., Prosen R. J. und White J. G.*: *Nature* **176**, 325 (1955); *Hodgkin D. C., Kamper J., Mackay M. und Pickworth J.*: *Nature* **178**, 64 (1956); *Hodgkin D. C.*: *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **15**, 167 (1958).
14. *Butenandt A. und Karlson P.*: *Z. Naturforsch.* **9b**, 389 (1954).
15. *Huber R. und Hoppe W.*: *Chem. Ber.* **98**, 2403 (1965).
16. *Kerb U., Hocks P., Wiechert R., Furlenmeyer A., Fürst A., Langemann A. und Waldvogel G.*: *Tetrahedron Letters* **1966**, 1387; *Siddall J. B., Marshall J. P., Bowers A., Cross A. D., Edwards J. A. und Fried J. H.*: *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 379 (1966); *Siddall J. B., Cross A. D. und Fried J. H.*: *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 862 (1966); *Furlenmeyer A., Fürst A., Langemann A., Waldvogel G., Hocks P., Krebs U. und Wiechert R.*: *Experientia* **22**, 573 (1966).
17. *Samuelsson*: *Angew. Chem.* **77**, 437 (1965); *Bergström S., Hamberg M. und Samuelsson B.*: *Nature* **212**, 38 (1966).
18. *Beal III P. F., Babcock J. C. und Lincoln F. H.*: *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3131 (1966).
19. *Härri E., Loeffler W., Sigg H. P., Stähelin H., Stoll Ch., Tamm Ch. und Wiesinger D.*: *Helv. Chim. Acta* **45**, 839 (1962); *Böhner B., Fetz E., Härri E., Sigg H. P., Stoll Ch. und Tamm Ch.*: *Helv. Chim. Acta* **48**, 1079 (1965).
20. *Gutzwiller J. und Tamm Ch.*: *Helv. Chim. Acta* **48**, 157 (1965).
21. *Böhner B. und Tamm Ch.*: *Helv. Chim. Acta* **49**, 0000 (1966)..
22. *Gutzwiller J., Mauli R., Sigg H. P. und Tamm Ch.*: *Helv. Chim. Acta* **47**, 2234 (1964).
23. *Zürcher W., Gutzwiller J. und Tamm Ch.*: *Helv. Chim. Acta* **48**, 840 (1965).
24. *McPhail A. T. und Sim G. A.*: *Chem. Comm.* **1965**, 350; *J. Chem. Soc.* **1966**, 1394.
25. *Rüsch M. E. und Stähelin H.*: *Arzneimittelforschung* **15**, 893 (1965).
26. *Kebrle J., Schmid H., Waser P. und Karrer P.*: *Helv. Chim. Acta* **36**, 116 (1953).
27. *Tsuda K. und Kawamura M.*: *J. Pharm. Soc. (Japan)*, **72**, 771 (1952).

28. Mosher H. S., Fuhrmann F. A., Buchwald H. D. und Fischer H. G.: *Science* **114**, 1100 (1964).
29. Goto T., Kishi Y., Takahashi S. and Hirata Y.: *Tetrahedron Letters*, **1964**, 779, 1831; Tsuda K., Tamura C., Tachikawa R., Sakai K., Amakasu O., Kawamura M. und Ikuma S.: *Chem. Pharm. Bull (Tokyo)* **12**, 634 (1964); Woodward R. B. und Gougoutas J. Z.: *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 5030 (1964).
30. Märki F. und Witkop B.: *Experientia* **19**, 329 (1963).

\* Das Literaturverzeichnis erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es werden vorwiegend Monographien und Übersichtsartikel zitiert, in denen die Originalarbeiten leicht zu finden sind.

### *Diskussion*

Dr. Zäch stellt die Frage, ob das Kokoi-Gift nur intravenös oder auch per os giftig ist.

Prof. Tamm: Das Kokoi-Gift ist, wie die Herzglykoside, per os viel weniger giftig als intravenös; im Verdauungstrakt verliert es von seiner Giftigkeit. Dieses Gift reizt die Haut sehr stark; die Wirkung wird von Dermatologen untersucht.

Auf die Frage, welche Mikroorganismen zur Antibiotika-Resistenzprüfung verwendet wurden, antwortet Prof. Tamm, daß es sich um Bakterien der Art *Bacillus subtilis*, *Escherichia* und Hefen der Art *Candida* handelt.

V. Jans, Président de la Société des Experts Chimistes de France

### **L'association internationale d'expertise chimique telle qu'elle fonctionne notamment en France**

Depuis sa fondation en 1912 des relations amicales suivies avec de nombreux pays ont existé dans le cadre de la Société des Experts-Chimistes et un certain nombre d'entre eux nous ont fait l'honneur d'y adhérer.

A l'occasion de la préparation des travaux du Cinquantenaire de la Société une demande de reconnaissance d'Utilité Publique a été décidée.

Au cours des nombreuses démarches indispensables, notre Secrétaire général, M. G. Janssens, qui a assisté à un certain nombre de vos Assemblées, est tombé sérieusement malade. Comme il s'était avéré indispensable de modifier les statuts, Me R. Kiefe, Avocat à la Cour, Jurisconsulte du Ministère de l'Agriculture, a été désigné pour m'aider à obtenir la reconnaissance d'Utilité Publique.

Entre autres questions qu'il a fallu résoudre, il s'en est posé une concernant nos amis ne possédant pas la nationalité française et c'est pour leur permettre d'avoir le maximum de possibilités juridiques que l'Association Internationale d'Expertise Chimique (AIDEC) a été créée.

L'AIDEC a connu un rapide succès et a tenu 3 congrès annuels en France, dont celui de Strasbourg fut présidé par notre ami M. Ney, bien connu de vous.

L'aspect international de l'AIDEC a ensuite pris une forme plus complète. Nos collègues ayant formulé le vœu de faire des réunions hors de France, un de nos amis grecs obtint qu'on se réunisse à Athènes, où le Ministre des Finances d'alors, un collègue, nous réservait un accueil franchement amical. Ce congrès a publié un important recueil de ses travaux.

L'année suivante le Congrès s'est tenu en Italie avec des réunions préalables à Turin et à Milan, l'ouverture à Rome et les séances de travail à Naples.

Il y fut décidé de tenir, en 1966, le Congrès en Iran, à Téhéran au mois d'octobre.

Les animateurs furent *M. Kotakis* pour la Grèce, *de Palma* et *Dini* pour l'Italie, *Dr. Atefi* pour l'Iran.

Le Congrès en Grèce a été présidé par le Professeur *Parissakis*, celui d'Italie par le *Dr. Rovesti*.

Dès son origine l'AIDEC a établi un programme d'action.

L'article 1 des statuts de l'Association prévoit que son objet est d'établir une doctrine internationale de l'expertise chimique, sur les plans scientifique, technique et juridique, dans l'intérêt commun des producteurs, consommateurs et usagers.

Les membres fondateurs proposent que, pour réaliser ce dessein, l'Association consacre son activité aux travaux suivants:

#### I

- Inventaire comparé des règles de l'expertise judiciaire, en matière de fraude et de toxicologie;
- Inventaire comparé de l'utilisation des méthodes d'analyse dans toutes formes d'expertise chimique.

#### II

Recherche des possibilités d'harmonisation des règles de l'expertise judiciaire en matière de fraude et de toxicologie.

#### III

- Inventaire de la législation et de la réglementation en matière de fraude et de toxicologie.
- Recherche des possibilités d'unification de la législation et de la réglementation.

Au V<sup>o</sup> Congrès l'AIDEC a adopté la modification suivante de ce programme d'action:

- Inventaire de la législation, de la réglementation et de la jurisprudence en matière de fraude et de toxicologie.

La connaissance approfondie de la jurisprudence est en effet nécessaire aux points de vue suivants:

a) l'étude de la jurisprudence permet de déceler comment les textes législatifs et réglementaires sont interprétés par les tribunaux et apporte ainsi de précieux renseignements pour la rédaction et éventuellement l'amendement de ces textes.

b) Dans le cas où une convention a été conclue entre deux ou plusieurs Etats, au sujet de la composition de produits admis sur le territoire des Etats contractants, il importe que ceux-ci puissent constater, par l'étude de la jurisprudence de leurs co-contractants, la loyauté de l'application par ceux-ci des conventions signées.

Il a en outre adopté deux résolutions:

Le Congrès rappelle que l'AIDEC est la réunion de chimistes et autres spécialistes indépendants, membres d'une association internationale qui s'est donné un but essentiel; la défense de la santé publique. Il croit donc de son devoir, de recommander instamment que, en ce qui concerne l'autorisation ou l'interdiction d'un additif, les textes législatifs et réglementaires dans tous les pays ne soient rédigés et promulgués qu'en tenant compte de considérations d'ordre toxicologique et technologique, à l'exclusion de toutes considérations d'ordre économique.

Il précise que les textes précités ne doivent être adoptés qu'à bon escient, c'est-à-dire après les épreuves donnant une incontestable garantie.

Il ajoute que l'AIDEC se tient à la disposition de toutes les autorités responsables pour donner son avis, après consultation de ses membres, sur les méthodes à adopter pour la mise en œuvre de ces épreuves.

Le Congrès croit enfin de son devoir de rappeler une fois de plus ce principe absolument général qui doit présider à toute législation et réglementation touchant à la santé publique, qu'aucun risque inconsidéré ne doit être pris, et qu'en cas de doute, l'interdiction du produit suspect s'impose impérieusement.

Au cours des réunions de l'AIDEC un certain nombre de vœux ont été adoptés.

En Septembre 1964 à Athènes, notamment, le Congrès a émis le vœu que l'AIDEC collabore d'une façon permanente avec les grandes organisations scientifiques internationales et avec les grandes associations juridiques internationales, pour essayer d'élaborer une méthode de répression internationale des fraudes et des falsifications et, d'une façon plus générale, pour rechercher les moyens juridiques de défendre avec le plus d'efficacité possible la santé publique.

A la suite de ce vœu le caractère doublement international, si je puis me permettre cette expression, de l'AIDEC résulte non seulement du fait que dans chaque pays elle groupe des personnes que les problèmes d'expertise chimique intéressent et qui sont estimées compétentes par leurs collègues mais également parce que les pays membres de l'AIDEC ont des rapports entre eux par l'intermédiaire de leurs Bureaux et à l'occasion de manifestations ou de travaux en commun.

Les aspects techniques de l'expertise chimique prennent une très large place dans l'activité de l'AIDEC et en France elle a largement participé à la création de l'Association Scientifique Internationale du Café (ASIC) par exemple.

D'excellentes relations sont entretenues avec les Fédérations d'Industries comme par exemple la Fédération de l'Industrie Laitière et les Organismes tels que l'Association Française de Normalisation.

L'AIDEC a le souci de faire porter ses études sur des problèmes en rapport avec la définition de l'expertise chimique établie par la Société des Experts Chimistes de France.

A titre d'exemple je donne les vœux adoptés par le V<sup>o</sup> Congrès de l'AIDEC:

Le Congrès considérant que certains aromes végétaux présentant un intérêt pour l'alimentation humaine renferment des principes physiologiquement actifs, émet le vœu que:

- l'emploi des aromes végétaux renfermant des substances physiologiquement actives dans l'alimentation humaine, et notamment dans les boissons, soit autorisé à condition de limiter leur teneur dans les produits alimentaires de telle façon que ceux-ci ne puissent avoir aucune action nocive sur l'organisme humain.
- les teneurs maximales suivantes pourraient être fixées:

Plante	Partie	Principe actif	Teneur maximale en g/l
Boldo, <i>Peumus boldus</i>	feuille	boldine	0,005
Café, <i>Coffea arabica</i>	graine	caféine	0,3
Cola ou kola, <i>Cola nitida</i>	graine	caféine	0,3
Genêt, <i>Sarothamus scoparium</i>	fleur	spartéine	0,04
Grande Absinthe, <i>Artemisia absinthium</i>		thuyone	0,005
Quinquina, <i>Cinchona officinalis</i> et autres	écorce	quinine	0,07
Thea, <i>Thea sinensis</i>	feuille	caféine	0,3
Petite absinthe, <i>Artemisia pontica</i>		thuyone	0,005

Le Congrès, après avoir entendu divers rapports suivis de discussions entre experts qualifiés, émet le vœu que:

- l'usage de la lécithine soit étendu à tous les produits alimentaires pouvant en tirer avantage.
- l'emploi des additifs dans le pain soit reconsidéré, en tenant compte de leur utilité pour éviter des pertes regrettables dans un monde sous-alimenté et de leur innocuité pour la santé de l'homme. Parmi ces additifs, la lécithine et les sucroglycérides paraissent particulièrement devoir être retenus.
- les réglementations nationales concernant l'emploi du sel nitrité soit unifiées,
- la coloration de ce sel par le rocou, prescrite en France, soit reconsidérée, ainsi que sa présentation sous forme de comprimés.
- l'on puisse incorporer à ce sel les autres additifs autorisés en charcuterie.



Le Congrès, après avoir entendu une communication sur les hydrocarbures fluorés et la discussion qui s'ensuivit, émet le vœu que:

- une différence de régime soit établie entre les hydrocarbures fluorés toxiques et les non toxiques, ces derniers ne devant pas figurer dans les tableaux de substances vénéneuses, mais il est indispensable de préciser leur degré de pureté.
- l'incorporation, dans les revêtements antiadhésifs, de substances toxiques, cancérigènes ou allergènes, telles que les chromates, ne soit pas tolérée, même si ces corps sont isolés entre une couche de métal et la couche de polytétrafluoréthylène ou autre matière analogue, ce qui n'exclut pas le risque de passage dans l'aliment, particulièrement important lorsqu'il s'agit d'ustensiles devant être chauffés.
- les fabricants de tous produits et ouvrages soient obligés par des textes législatifs ou réglementaires, d'inscrire sur leurs emballages toutes les précautions que doivent prendre leurs utilisateurs, que ce soit les détaillants-revendeurs ou les consommateurs eux-mêmes.

Le Congrès après avoir pris connaissance d'une communication sur les carraghénanes et des arguments présentés au cours de la discussion sur cette question considère que ces produits sont sans danger pour la santé publique et émet le vœu:

- qu'il y a lieu de les admettre comme additifs d'origine végétale au même titre que l'agar-agar, les alginates de sodium et de potassium et les pectines par exemple.

En ce qui concerne les méthodes d'analyse et leurs applications à l'expertise chimique, un travail suivi a été accompli en liaison constante avec la Société des Experts Chimistes de France. Des études de jurisprudence en classant les cas d'après la nature du produit ayant donné lieu à contestation, ont été diffusées par le Secrétaire général de l'AIDEC, Me *Kiefe*. Cette jurisprudence n'est d'ailleurs pas uniquement française grâce au concours de nos amis d'autres Pays. En les remerciant qu'il me soit permis de rendre hommage à l'aide que nous a fournie le Professeur *Bergner* ainsi qu'à tous nos amis Suisses qui n'ont jamais manqué de nous apporter leur concours.

La méthodologie expérimentale et expertale pour la mise en évidence de la capacité cancérigène des produits chimiques notamment à l'occasion de l'étude des additifs «alimentaires» a donné lieu à des exposés et à des discussions qui ont permis de mieux comprendre les mesures prises pour la protection de la santé publique.

L'étude des problèmes posés par l'expertise du café a été entreprise en liaison étroite avec l'Institut du café et des dispositions réglementaires ont largement tenu compte des travaux de l'AIDEC en adoptant une teneur en caféine identique pour le café décaféiné et pour le thé déthéiné, en exigeant la déclaration quantitative de l'enrobage, etc.

Les quantités de solvant résiduel et celles des produits passant dans les denrées alimentaires et les boissons ainsi que le taux des impuretés tolérables ont été l'objet de nombreuses études. Les notions d'impureté, d'additif, de substance étrangère se chevauchent comme celles de substances naturelle, d'origine naturelle, artificielle et synthétique. Il est souvent important pour l'expert d'établir une distinction objective entre ces notions et de la faire comprendre au juge notamment.

Il est peut être maintenant temps de vous dire ce que l'AIDEC entend par Expertise Chimique.

L'article 1er du règlement intérieur de la Société des Experts Chimistes de France la définit comme l'ensemble des opérations qui, par application des techniques de laboratoire les plus diverses, permettent à un expérimentateur qualifié, soit de déterminer — suivant le cas — la composition partielle ou totale, le caractère loyal et marchand, la salubrité, la toxicité, etc... d'une substance quelconque (alimentaire ou non) soumise à son examen, soit de juger un processus de fabrication.

Toutes les techniques de laboratoire concernant les matières premières et les produits industriels, les produits agricoles et les denrées alimentaires, la droguerie et la pharmacie, l'hygiène et la toxicologie, entrent dans le cadre des études de l'Expert Chimiste.

Il en est de même des questions de législation, de réglementation, de jurisprudence et l'AIDEC a considéré qu'il est souhaitable de s'assurer le concours permanent de juristes, d'économistes, d'administrateurs, de commerçants et d'industriels présentant toutes garanties de compétence, de moralité et animés du désir de bien faire dans une ambiance de saine camaraderie.

A mon avis, le résultat a été une réussite tant sur le plan humain, que par les résultats objectifs qui ont été obtenus.

Les membres du Bureau à l'exception du Secrétaire Général qui est, nous l'avons vu, un juriste, sont des experts-chimistes, les membres du Conseil d'administration sont comme l'exige la loi française tous Français.

Il n'existe dans aucun pays d'Association véritablement internationale dans laquelle la nationalité des membres n'intervient pas au moins juridiquement et nous n'avons guère l'espoir de pouvoir remédier à cela de si tôt.

Evidemment la structure d'une telle association devrait recevoir l'accord de tous et ne pas se heurter aux dispositions légales et réglementaires des différents pays.

Pour le moment tout au moins et en France en particulier cela n'est pas réalisé.

Cependant en pratique la situation n'est pas si mauvaise et le travail scientifique et juridique se poursuit sans rencontrer de difficultés particulières.

C'est ainsi que l'AIDEC a pu étudier sans rencontrer d'obstacles les problèmes concernant les additifs tels que le ferrocyanure de potassium aussi bien lorsqu'il était interdit de procéder au «collage bleu» des vins blancs, en France, que depuis que cette pratique est autorisée sous le contrôle des œnologues.

Cette question à elle seule mériterait une communication.

L'AIDEC a eu connaissance d'infractions à la législation en cette matière et a pu constater que des infractions continuent à être relevées.

A ce propos je signale que le traitement des vins rouges par ce procédé, même en s'entourant des garanties prévues pour le traitement des vins blancs, est interdit. Le Conseil d'Etat a en effet estimé que le nombre des œnologues est insuffisant pour assurer correctement le contrôle du traitement des vins rouges exigé par la réglementation française.

Je cite pour mémoire le cas de l'anhydride sulfureux qui pose des problèmes qui ont reçu des solutions très différentes suivant les Pays.

Les questions relatives aux produits naturels et leurs renforçateurs avec le cas des imitations réalisées au moyen de produits naturels, rejoignent celles relatives aux substances artificielles et synthétiques.

Cela joue très souvent pour les aromes: vanille, vanilline, l'anéthol, la glycérine et intervient à la fois en ce qui concerne la sauvegarde de la Santé publique mais aussi pour permettre d'assurer la loyauté des transactions.

Les matières colorantes qui interviennent dans les aliments et leurs emballages occupent une place importante dans l'expertise. On exige d'elles des normes de pureté sévères, et en France il ne suffit pas qu'une matière colorante soit licite, il faut encore que son emploi pour colorer un aliment donné soit expressément prévu.

Les matériaux d'emballage font l'objet de nombreuses études car on y rencontre non seulement des colorants, dont certains comme les colorants basiques ne devraient, à mon avis, ne bénéficier d'aucune tolérance mais aussi des substances mal connues dont le nombre va en augmentant considérablement.

La protection des aliments a donné lieu à des études des aplats et à cette occasion à celle des caractères physiques des enduits et des revêtements et aussi des feuilles.

En effet ces dernières peuvent présenter des «micro-trous» ou d'autres défauts qui rendent la protection des aliments illusoire ou insuffisante avec le grave inconvénient de donner une fausse sécurité.

Le problème se complique quand il s'agit d'ustensiles de cuisine où l'on utilise de plus en plus une couche de polytétrafluoréthylène qui est un produit de frittage présentant de ce fait une inévitable porosité qui a d'ailleurs limité son emploi contre la corrosion.

En France les ustensiles enduits de polytétrafluoréthylène (PTFE) ne sont autorisés que si l'enduit consiste uniquement en PTFE pur. Jusqu'à présent le seul support adéquat paraît être l'aluminium.

L'interdiction d'incorporer diverses substances, au PTFE, vise notamment les substances vénéneuses comme l'acide chromique et les chromates.

Les produits nocifs et non seulement ceux figurant aux tableaux A, B et C de la réglementation causent de nombreuses intoxications, aussi l'AIDEC a-t-elle le souci d'étudier les utilisateurs de produits qui en renferment.

Cette question est d'actualité et on peut penser que la réglementation en la matière n'est plus adaptée aux conditions actuelles lorsqu'on constate le nombre croissant d'intoxications par des produits dont l'utilisateur ne connaît pas suffisamment les dangers.

Pour porter remède aux intoxiqués les médecins doivent être informés de la nature du ou des produits nocifs dont il faut combattre les effets et cela sans perte de temps.

Il ne m'est pas possible de traiter dans ce bref exposé tous les cas soulevés par les expertises, les différentes interprétations des textes légaux, les inévitables lacunes de ceux-ci, des situations anachroniques à notre époque de progrès accélérés de la science, les formes abusives de publicité, les fraudes bien caractérisées et celles qui résultent de l'interprétation parfois un peu rigoureuse de textes dont la clarté laisse à désirer. Cela n'épuiserait d'ailleurs pas le sujet, car par exemple la mécanisation de fabrications en série pose le problème de la responsabilité du fait d'une négligence, d'une imprévoyance, des aléas d'une fabrication nouvelle etc.

Je crois qu'il est devenu indispensable de savoir ce qui se passe dans les autres Pays et que pour se tenir au courant il faut se grouper en Associations.

L'AIDEC permet de rassembler autour d'une Société comme la Société suisse de chimie analytique et appliquée, des collègues de toutes nationalités remplissant les conditions que vous choisiriez vous-mêmes et des spécialistes juristes et autres; cela me paraît parfaitement applicable en Suisse comme en France.

Les rapports entre AIDEC des différents pays permettraient de compléter la documentation et aideraient à se mieux connaître.

Les difficultés découlant notamment du commerce international seraient dans bien des cas évitées et l'expérience française le montre, la connaissance de ce qui se passe à l'étranger est toujours fort utile pour son propre pays.

C'est donc en formant le vœu que vous formiez un bureau de l'AIDEC dans votre pays, si ouvert à toutes les formes de la connaissance, que je vous remercie de votre charmant et amical accueil ainsi que de votre attention.

G. Kiss und H. Neukom, Agrikulturchemisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

### **Über die Bildung und Eigenschaften des Ascorbigens**

Bereits in den Jahren, als man noch um die endgültige Strukturaufklärung der Ascorbinsäure bemüht war, wurden zahlreiche pflanzliche Nahrungsmittel auf ihren Vitamin-C-Gehalt geprüft. Bei der oxydimetrischen Titration von Pflanzenextrakten mit 2,6-Dichlorphenolindophenol machten *Tillmans* (1), sowie *Bezsonoff* (2) erstmals die Beobachtung, daß wässrige Kochauszüge gewisser Gemüsearten, besonders in Gegenwart von Säuren, einen höheren Reduktionswert aufwiesen, als kalte Extrakte. Die gleiche Erhöhung des Ascorbinsäuregehaltes nach Säurebehandlung oder Kochen wurde von zahlreichen Autoren bei der Unter-

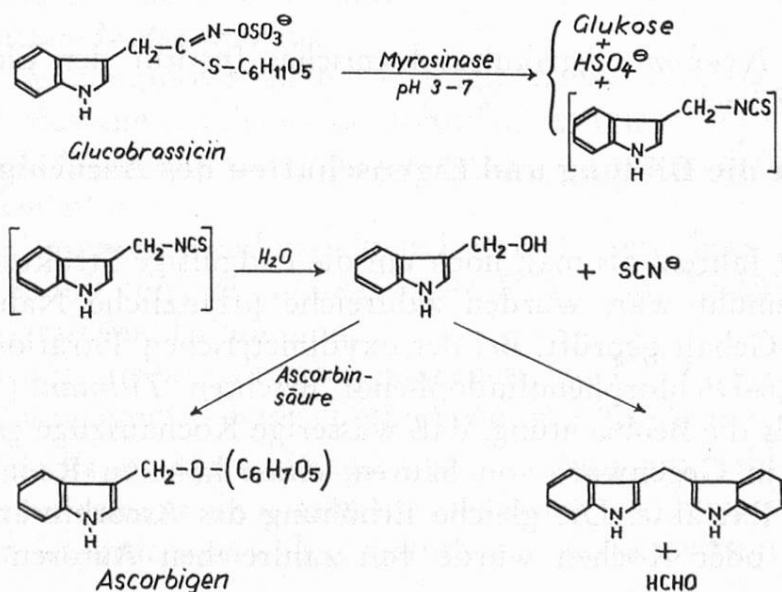
suchung von Blumenkohl, Weißkohl, Kartoffeln usw. festgestellt. Damit war die Existenz chemisch gebundener Ascorbinsäure, die hydrolytisch freies Vitamin-C abspaltet, experimentell nachgewiesen. Die gebundene Ascorbinsäure erhielt von *Guba* und *Pal* die Bezeichnung Ascorbigen (3).

Die Isolierung von reinem Ascorbigen aus Kohlarten gelang trotz intensiven Bemühungen jahrelang nicht, es wurden lediglich Konzentrate der Substanz hergestellt. Erst die Entwicklung der chromatographischen Methoden gestattete die Reindarstellung des Ascorbigens. 1953 erhielt *Procházka* (4) aus Wirsingkohlsaft mit Hilfe der Chromatographie an Cellulose-Kolonnen ein bereits weitgehend reines Präparat. Das einige Jahre später erhaltene, reine Ascorbigen erwies sich als ein weißes, amorphes Pulver vom Schmelzpunkt 86—89 °. Die Substanz war gut löslich in Wasser, Alkohol und Aethylacetat.

Vom chemischen Aufbau des Ascorbigens war lange Zeit außer der Tatsache, daß die saure Hydrolyse freie Ascorbinsäure liefert, fast nichts bekannt. Einige Autoren vermuteten im Ascorbigen einen Protein-Komplex. *Procházka*, der zum ersten Male zeigen konnte, daß die Verbindung einen Indolkern enthält, stellte zusammen mit *Šanda* und *Šorm* im Jahre 1957 die erste Strukturformel auf (5). Diese Formel erwies sich später als nur teilweise richtig.

Entscheidende Fortschritte erfuhr die Strukturaufklärung durch die Arbeiten von *Virtanen* und Mitarbeiter. Im Rahmen ihrer Untersuchungen über Glucobrassicin, einem Senfölglycosid der Kohlpflanzen, gelang es, die Entstehung des Ascorbigens aufzuklären und die Substanz zu synthetisieren (6). Es konnte gezeigt werden, daß Ascorbigen kein genuiner Pflanzenstoff ist, sondern sich erst nachträglich bei der Aufarbeitung des Pflanzenmaterials bildet. Das Enzym Myrosinase spaltet dabei das Glucobrassicin vorerst in Glucose, Sulfat und in das instabile Skatylisothiocyanat. Letzteres hydrolysiert spontan zu 3-Hydroxymethylindol, das sich mit Ascorbinsäure zum Ascorbigen verbindet (Figur 1).

Figur 1 Bildung des Ascorbigens aus Glucobrassicin



Die Richtigkeit dieses Bildungsweges wurde durch die Synthese von Ascorbigen aus 3-Hydroxymethylindol und Ascorbinsäure bewiesen (7). *Virtanen* und Mitarbeiter machten keine genauen Angaben über die Konstitution des Ascorbigens. Es wurde lediglich eine ätherartige Verknüpfung zwischen dem Indolteil und der Ascorbinsäure vorgeschlagen.

Nach *Procházka* (8) bildet sich Ascorbigen auch aus Gramin und Ascorbinsäure. Dabei wurde auf die Möglichkeit einer C-Alkylierung durch den Skatylrest am C-2 der Ascorbinsäure hingewiesen.

Neuere Untersuchungen von *Jones et al.* haben gezeigt, daß mit den zwei mesomeren Formen des Ascorbat-Ions leicht C- und O-Alkylierungen eintreten können (9). Die entsprechenden Alkylierungsprodukte mit Benzylchlorid sind dargestellt und charakterisiert worden. Diese Untersuchungen lassen auf einen ähnlichen Mechanismus bei der Bildung von Ascorbigen schließen.

Bei der Reaktion von Ascorbinsäure mit 3-Hydroxymethylindol in wässriger Lösung nach *Virtanen* konnte die Bildung von zwei Ascorbigenen festgestellt werden (10). Als Hauptprodukt entsteht das mit der natürlichen Substanz in jeder Hinsicht identische Ascorbigen A. Daneben wurde in äußerst kleiner Ausbeute ein zweites Produkt, das Ascorbigen B isoliert, das sich als ein Stereoisomeres des Hauptproduktes herausstellte. Die Ascorbigene sind weiße, amorphe Pulver, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen.

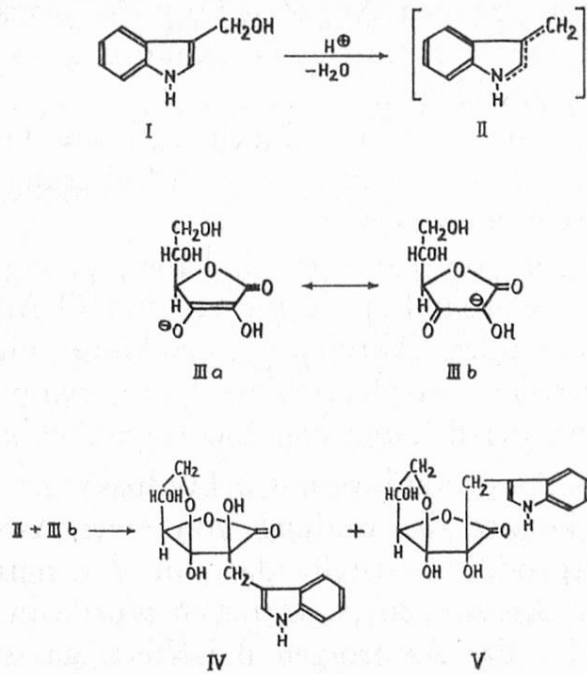
Die Elementaranalyse beider Ascorbigene ergab die Summenformel  $C_{15}H_{15}O_6N$ . Somit sind sie Addukte aus je 1 Mol Ascorbinsäure und 3-Hydroxymethylindol, die sich unter Austritt von 1 Mol Wasser vereinigen. Wässrige Lösungen der Ascorbigene sind schwach sauer und zeigen keine Enolreaktion mit Eisenchlorid. Die charakteristischen Banden bzw. Maxima der Ascorbinsäure-Struktur sind in den IR- und UV-Spektren nicht mehr vorhanden. Ein scharfer Peak im IR-Spektrum bei  $1782\text{ cm}^{-1}$  weist auf das Vorliegen eines gesättigten  $\gamma$ -Lactons hin. Mit methanolischem Ammoniak wurde das kristalline Ascorbigenamid erhalten. Die schwach reduzierenden Eigenschaften der Ascorbigene ließen eine Halbketalgruppe vermuten. Tatsächlich gab Ascorbigen A mit methanolischer Salzsäure ein kristallines Methylglykosid.

5,6-Isopropyliden-ascorbinsäure reagiert ebenfalls mit 3-Hydroxymethylindol. Das amorphe Reaktionsprodukt enthält keine Halbketalgruppe, dafür aber eine freie Ketogruppe am C-3. — Auf Grund ihrer Reaktionen und spektroskopischen Daten kann in Analogie zu den erwähnten Befunden von *Jones* folgender Reaktionsmechanismus für die Bildung der Ascorbigene vorgeschlagen werden (10) (Figur 2).

Demnach wird das Ascorbat-Ion (IIIb) durch das aus 3-Hydroxymethylindol gebildete, resonanzstabilisierte Carbonium-immonium-Ion (II) am C-2 skatyliert, wobei die zwei diastereomeren Ascorbigene A und B gebildet werden (IV und V). Es ist bemerkenswert, daß bei dieser Reaktion keine O-Alkylierung beobachtet werden konnte.

Die räumliche Lage des Skatylrestes am C-2 konnte nicht mit Sicherheit abgeklärt werden. Die sterische Hinderung durch C-5 und C-6 der Ascorbinsäure

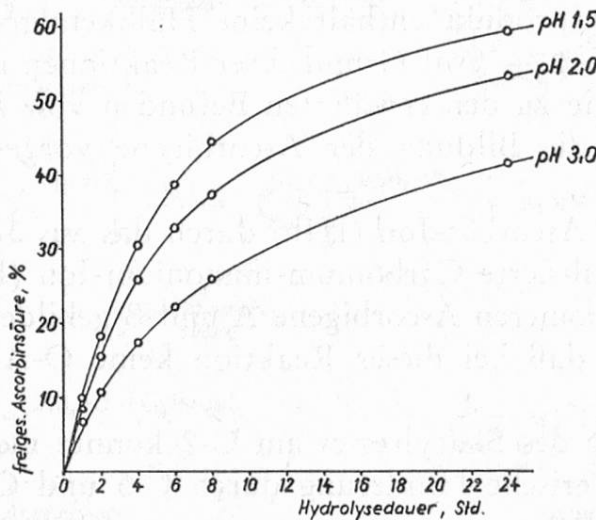
Figur 2 Bildungsmechanismus und Struktur der Ascorbigene



scheint den Angriff von unten zu begünstigen, so daß für das Hauptprodukt, das Ascorbigen A, Formel IV vorgeschlagen wird. Dem in sehr geringer Menge gebildeten Ascorbigen B wäre demnach Formel V zuzuordnen.

Die Ascorbigene sind sowohl gegen Säuren, als auch gegen Basen empfindlich. In alkalischer Lösung erfolgt rascher Zerfall, wobei u. a.  $\beta$ -Indolylessigsäure als Spaltprodukt auftritt. Von besonderem Interesse ist die saure Hydrolyse des Ascorbigens, die unter Freisetzung von Vitamin C erfolgt. Durch oxydimetrische Titration mit Jodlösung wurde der Verlauf der Hydrolyse im pH-Bereich 1,5 bis 3,0 verfolgt und die in Figur 3 wiedergegebenen Hydrolysekurven erhalten.

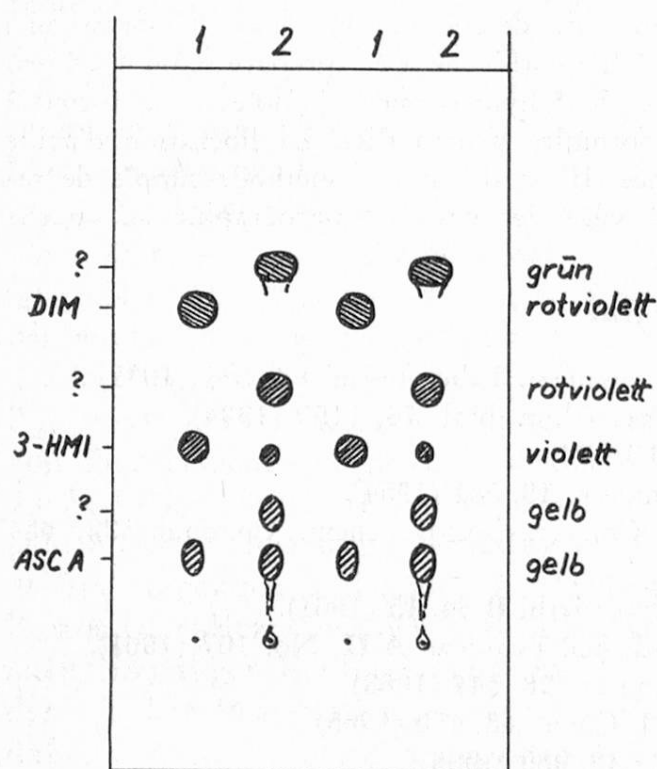
Figur 3 Saure Hydrolyse von Ascorbigen A bei  $37^\circ\text{C}$



Die Ascorbinsäure wird demnach unter physiologischen Bedingungen nur langsam freigesetzt, es ist daher mit einer nur geringen Vitamin-C-Wirksamkeit zu rechnen.

Für den qualitativen Nachweis von Ascorbigen wurde eine einfache dünn-schicht-chromatographische Methode entwickelt. Das zu untersuchende Pflanzenmaterial wird bei Zimmertemperatur unter Zusatz von Wasser in einem Mixer (z. B. Turmix) fein zerkleinert, wobei nach dem Schema von *Virtanen* (Figur 1) Ascorbigen gebildet wird. Anschließend wird filtriert und das Ascorbigen aus dem Filtrat mit viel Aethylacetat extrahiert. Die stark eingeeengte Aethylacetat-Phase kann direkt auf die Dünnschichtplatte aufgetragen werden. Figur 4 zeigt den Nachweis von Ascorbigen A (ASC A) in einem Kohlrabi-Extrakt neben 3-Hydroxymethylindol (3-HMI) und weiteren nicht identifizierten Substanzen (Neo-Ascorbigen?); Diindolylmethan (DIM) tritt in diesem Extrakt nicht auf.

Figur 4 Dünnschichtchromatographischer Nachweis von Ascorbigen in Kohlrabi



Merck DC-Fertigplatten Kieselgel F<sub>254</sub>  
 Laufmittel: Benzol/Aethanol 4:1  
 Sprühmittel: van Urk-Rgs. + Königswasser  
 1 : Vergleichslösung ASCA, 3-HMI, DIM  
 2 : Kohlrabi-Extrakt

Mit dieser Methode konnte Ascorbigen in folgenden Nahrungsmitteln nachgewiesen werden: Weißkohl, Blumenkohl, Kohlrabi, Rettich und Radiesli. Alle diese Pflanzen gehören zu den Gattungen *Brassica* und *Raphanus* der Familie der Kreuzblütler. Gebundene Ascorbinsäure ist auch in vielen anderen Pflanzen nachgewiesen worden; es dürfte sich aber in diesen Fällen um Reaktionsprodukte der Ascorbinsäure mit anderen pflanzlichen Inhaltsstoffen handeln (11).

#### Zusammenfassung

Die Bildung von Ascorbigen aus den Spaltprodukten des Senfölglycosides Gluco-brassicin wird diskutiert. Ascorbigen wurde nach *Virtanen* et al. durch Reaktion von



Ascorbinsäure mit 3-Hydroxymethylindol hergestellt, es bilden sich 2 stereoisomere Ascorbigene, für die zwei Strukturformeln vorgeschlagen wurden. Die Freisetzung von Ascorbinsäure durch saure Hydrolyse wurde verfolgt.

Ein einfacher dünnschichtchromatographischer Nachweis von Ascorbigen in Pflanzenmaterial wird beschrieben.

### Summary

The formation of ascorbigen from the decomposition products of the mustard oil glucoside glucobrassicin is discussed. Ascorbigen was prepared by the method of *Virtanen* et al. from ascorbic acid and 3-hydroxymethyl indol. Two stereoisomeric ascorbigens are formed and its proposed structural formulas are presented. The liberation of ascorbic acid in an acidic media has been measured.

A simple test for the detection of ascorbigen in plant material by thin layer chromatography has been described.

### Résumé

La formation de l'ascorbigène à partir de produits de dégradation de la glucobrassicine, glycoside de l'huile de moutarde, est examinée. L'ascorbigène a été préparé selon *Virtanen* et al., par réaction de l'acide ascorbique avec le 3-hydroxyméthylindole; il se forme 2 stéréoisomères pour lesquels on propose les formules structurales. La libération d'acide ascorbique par hydrolyse acide a été examinée. Il est décrit une méthode simple de recherche de l'ascorbigène dans les substances végétales par chromatographie en couche mince.

### Literatur

1. *Tillmann J., Hirsch P. und Jackisch J.*: Z. Unters. Lebensmittel **63**, 241 (1932).
2. *Bezssonoff N. und Van Wien H.*: Bull. Soc. Chim. biol. **16**, 1160 (1934).
3. *Guha B. C. und Pal J. C.*: Nature **137**, 946 (1936).
4. *Procházka Z.*: Coll. czechoslov. chem. Commun. **19**, 581 (1954).
5. *Procházka Z., Šanda V. und Šorm F.*: Col. czechoslov. chem. Commun. **22**, 654 (1957).
6. *Gmelin R. und Virtanen A. I.*: Suomen Kemistilehti **B 34**, 15 (1961).
7. *Gmelin R. und Virtanen A. I.*: Ann. Acad. Sci. Fennicae **A II**, No. 107 (1961).
8. *Procházka Z.*: Coll. czechoslov. chem. Commun. **28**, 544 (1963).
9. *Jackson K. G. A. und Jones J. K. N.*: Can. J. Chem. **43**, 450 (1965).
10. *Kiss G. und Neukom H.*: Helv. Chim. Acta **49**, 989 (1966).
11. *Fuertig W. und Pohloudek-Fabini R.*: Die Pharmazie **20**, 185 (1965).

*M. Padmoyo und A. Miserez*, Eidg. Gesundheitsamt, Bern

## Über Identifizierung der in der Schweiz zugelassenen Verdickungsmittel durch Elektrophorese und Anfärbung auf Celluloseacetat-Folien

Erscheint in erweiterter Form in Heft Nummer 1 / 1967.

## Untersuchung über die Dynamik des Schwefelstoffwechsels und die Schwefelverwertung im tierischen Organismus

Die Bedeutung des Schwefels im tierischen Stoffwechsel ist sehr vielgestaltig. Manche biologische Vorgänge beruhen in besonderem Maße auf der spezifischen Reaktionsfähigkeit dieses Elementes in speziellen organischen Molekülen (Coenzym A, Glutathion u. a.). Die schwefelhaltigen Aminosäuren Methionin und Cystin bzw. Cystein machen als Proteinbestandteile den größten Teil des organisch gebundenen Schwefels aus und sind zudem Ausgangsprodukte für die Synthese der wichtigsten S-haltigen Biokatalysatoren.

Methionin ist ein unentbehrlicher Bestandteil der Nahrung der höheren Tiere. Cystein kann im tierischen Stoffwechsel gebildet werden, vorausgesetzt, daß Schwefel in geeigneter, reduzierter Form zur Verfügung steht; praktisch bedeutet dies, daß bei Abwesenheit von Cyst(e)in in der Nahrung ein zusätzlicher Bedarf an Methionin besteht, da andere geeignete Schwefelquellen zur Cystein-synthese in den üblichen Nahrungs- und Futtermitteln kaum in nennenswerter Menge vorhanden sind.

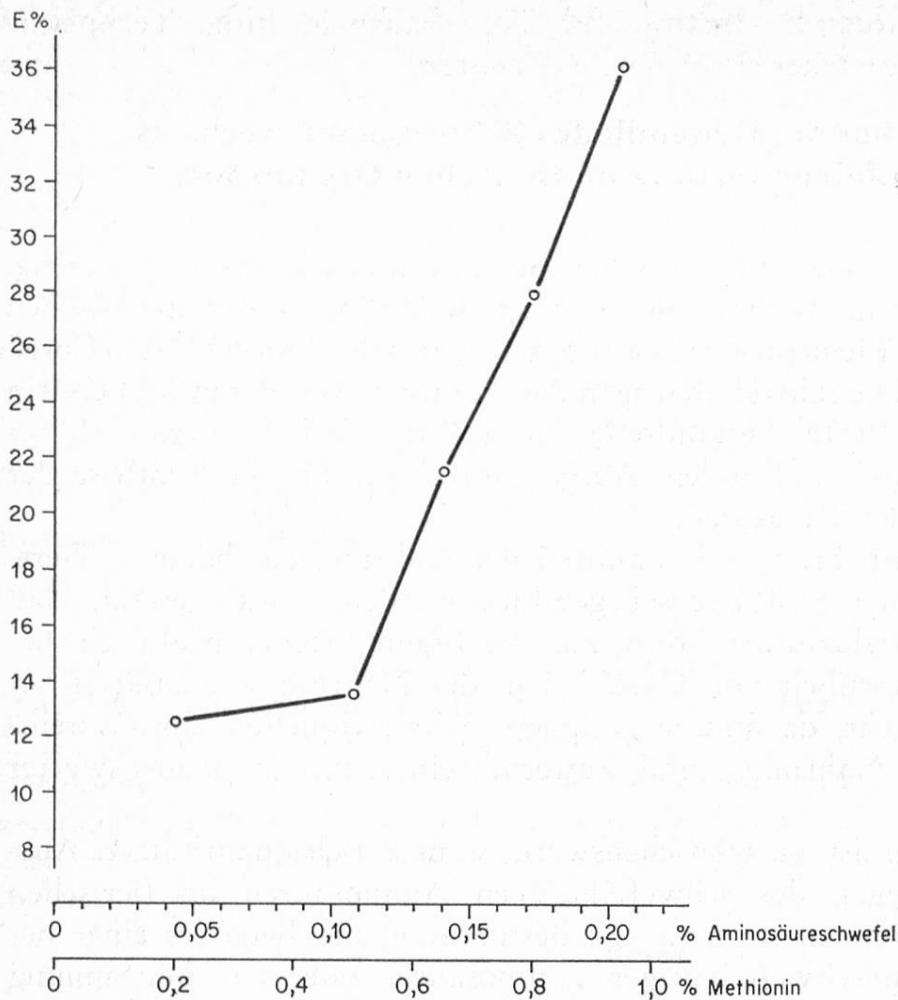
In mancher Beziehung ist es wünschenswert, summarisch-quantitative Aussagen über die Umsetzungen der schwefelhaltigen Aminosäuren im tierischen Organismus machen zu können, so etwa zur Bestimmung des Bedarfes einer bestimmten Tierkategorie an schwefelhaltigen Aminosäuren oder zur Bestimmung der Verfügbarkeit der Schwefelaminosäuren in den Proteinen der Nahrungs- und Futtermittel. Für diese Zwecke hat man sich bis anhin meist auf die Ergebnisse von Tierversuchen gestützt, in denen die Gewichtsentwicklung und oftmals auch die N-Bilanz der Tiere ermittelt wurde. Die Ergebnisse derartiger Versuche sind jedoch notwendigerweise verhältnismäßig unspezifisch.

Im folgenden soll anhand der Ergebnisse von Versuchen an wachsenden Ratten dargelegt werden, daß die Ausscheidung von radioaktivem Schwefel nach einmaliger Verabreichung von  $S^{35}$ -markiertem Methionin durch die Menge der mit dem Futter aufgenommenen S-haltigen Aminosäuren beeinflusst wird und daß diese Ausscheidung als spezifisches Kriterium für die Bestimmung der Versorgungslage des Tieres herangezogen werden kann.

### *Die initiale $S^{35}$ -Ausscheidung nach einmaliger oraler Applikation von $S^{35}$ -L-Methionin in Abhängigkeit von der Methioninaufnahme im Futter*

Darstellung 1 zeigt die durchschnittliche  $S^{35}$ -Ausscheidung in den Exkrementen von je 8 Ratten während der ersten 3 Tage nach einer oralen Applikation von

\* Gegenwärtige Adresse: c/o Dr. Wander AG., 3176 Neuenegg



○ Gruppen mit 0,2 bzw. 0,5 bzw. 0,65 bzw. 0,8 bzw. 0,95 % Methionin in der Diät.

#### Darstellung 1

Die  $S^{35}$ -Ausscheidung von Ratten während der ersten 3 Tage nach einer oralen Gabe von  $S^{35}$ -L-Methionin (in % der verabreichten Menge = E %) bei unterschiedlichem Methioningehalt der Diäten.

$S^{35}$ -L-Methionin bei Diäten, die einen unterschiedlichen Gehalt an Methionin (kein Cystin und kein Cystein in der Ration) aufwiesen.\*

Die  $S^{35}$ -Ausscheidung war bei den beiden Gruppen mit den geringsten Methioningehalten in der Diät (0,2 % Methionin = 0,043 % Aminosäure-S bzw. 0,5 % Methionin = 0,107 % Aminosäure-S) annähernd gleich. Die Werte für die Gruppen mit höherem Methioningehalt in der Ration lassen dagegen eine starke Zunahme der  $S^{35}$ -Ausscheidung bei steigender Methioninaufnahme mit dem Futter erkennen.

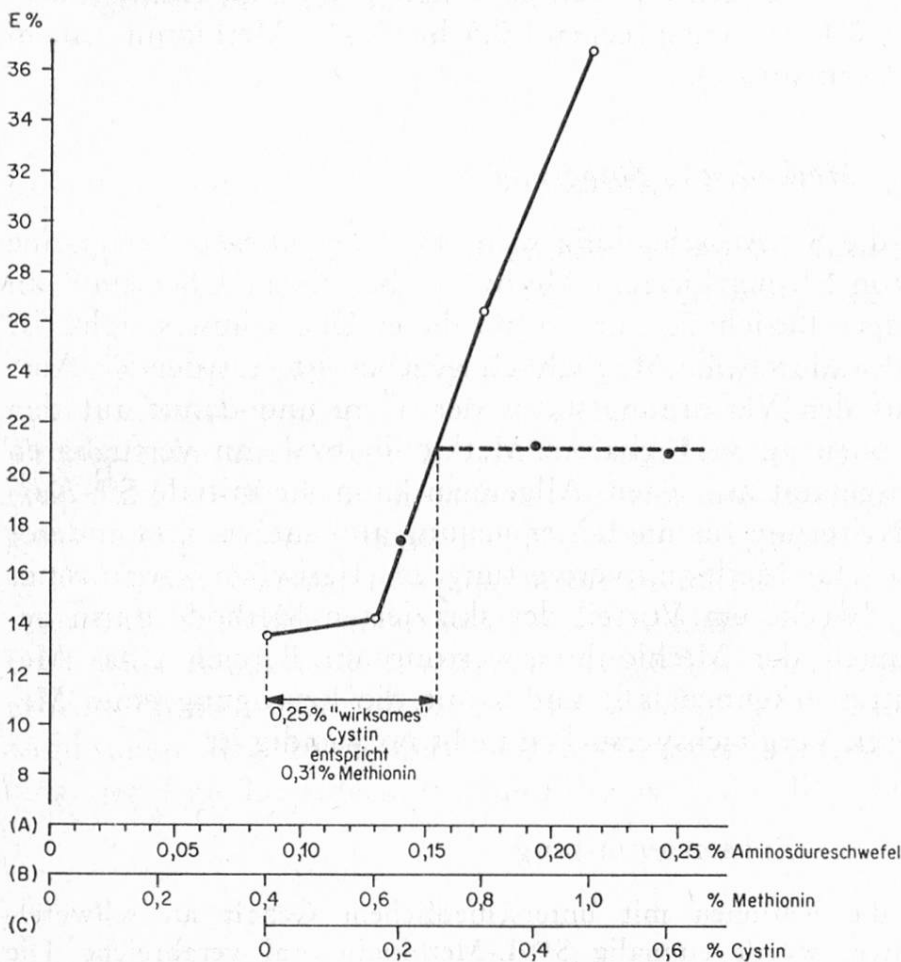
Die in Darstellung 1 zum Ausdruck kommende Abhängigkeit zwischen der  $S^{35}$ -Ausscheidung und der Methioninaufnahme mit dem Futter kann wie folgt interpretiert werden: Wenn das Tier zu wenig Methionin erhält, so wird das aufgenommene Methionin so gut wie möglich für die Proteinsynthese verwertet, der Methioninabbau im Körper ist minimal und das Ausmaß der Proteinsynthese wird durch die Menge an verfügbarem Methionin limitiert. Wird im Bereich der Methioninunterversorgung die Methioninaufnahme erhöht, so steigt die Geschwindigkeit des Methionineinbaues in die Körperproteine an, während der Methioninabbau

\* Diese Versuche sind von *Montavon* (1965) im Detail beschrieben worden.

und die Ausscheidung des als Methionin aufgenommenen Schwefels nur geringfügig zunehmen. Übersteigt jedoch die Methioninaufnahme den Bedarf bzw. die Kapazität des Tieres zur Proteinsynthese, so wird ein umso größerer Teil des aufgenommenen Methioninschwefels innert kurzer Zeit wieder ausgeschieden, je größer der Überschuß an Methionin ist. Auf Grund der in Darstellung 1 wiedergegebenen Daten müßte demnach der Bedarf der Tiere auf etwa 0,5 % Methionin im Futter veranschlagt werden.

*Der Einfluß von mitverfüttertem Cystin auf die Ausscheidung des in Form von Methionin verabreichten radioaktiven Schwefels*

Darstellung 2 enthält die Ergebnisse eines weiteren Versuches, in welchem nicht nur steigende Mengen an Methionin, sondern auch steigende Mengen an Cystin (neben einem Methioningehalt von 0,4 %) bezüglich ihres Einflusses auf die initiale Ausscheidung des stets in Form von Methionin verabreichten radioaktiven Schwefels untersucht wurden.



*Darstellung 2*

Die  $S^{35}$ -Ausscheidung von Ratten während der ersten 3 Tage nach einer oralen Gabe von  $S^{35}$ -L-Methionin (in % der verabreichten Menge = E %) bei unterschiedlichem Gehalt der Diäten an Methionin und Cystin.

- Gruppen mit 0,4 bzw. 0,6 bzw. 0,8 bzw. 1,0 % Methionin in der Diät (Abszissen A und B)
- Gruppen mit 0,4 % Methionin und 0,2 bzw. 0,4 bzw. 0,6 % Cystin in der Diät (Abszissen A und C).

Die  $S^{35}$ -Ausscheidung derjenigen Tiere, die Methionin in unterschiedlicher Menge aber kein Cystin erhielten (die entsprechenden Punkte sind in Darstellung 2 durch eine ausgezogene Linie verbunden), zeigte eine ähnliche Abhängigkeit vom Gehalt der Diäten an Aminosäureschwefel wie sie in den oben besprochenen, früheren Versuchen beobachtet worden war. Immerhin sei darauf hingewiesen, daß der ansteigende Teil der ausgezogenen Kurve in Darstellung 2 im Vergleich zur entsprechenden Kurve in Darstellung 1 etwas nach rechts verschoben liegt, so daß sich aus den späteren Versuchen ein höherer Methioninbedarf (gegen 0,6 % im Vergleich zu knapp 0,5 %) ableiten läßt als aus den ersten Versuchsreihen. Die Gruppe, deren Diät neben 0,4 % Methionin 0,2 % Cystin enthielt, zeigte praktisch die gleiche  $S^{35}$ -Ausscheidung wie sie für solche Tiere zu erwarten wäre, die eine gleiche Menge Aminosäureschwefel ausschließlich in Form von Methionin aufnehmen würden. Die weitere Erhöhung des Cystingehaltes auf 0,4 % bzw. 0,6 % (neben 0,4 % Methionin) ließ die  $S^{35}$ -Ausscheidung nochmals ansteigen auf einen Wert, der einem Methioningehalt von 0,71 % (0,15 % Aminosäureschwefel) entsprechen würde. Wie in Darstellung 2 angedeutet ist, läßt sich dieser Befund dahingehend interpretieren, daß Cystin bis zu einem Gehalt von etwa 0,25 % eine bezüglich des Gehaltes an Schwefel äquivalente Menge Methionin (rund 0,31 %) ersetzt hat, was bezogen auf den gesamten Bedarf an Aminosäureschwefel von rund 0,11 bis 0,13 % (entsprechend 0,5 bis 0,6 % Methionin) einem Anteil von etwa 50 bis 60 % entspricht.

### *Methodische Folgerungen*

Die Beobachtung, daß die  $S^{35}$ -Ausscheidung während einer kurzen Zeitspanne nach der Verabreichung von  $S^{35}$ -markiertem Methionin bei einem Überschuß an Methionin im Futter in enger Beziehung zur Größe dieses Überschusses steht, ist deshalb von Interesse, weil dadurch die Möglichkeit gegeben ist, aus der  $S^{35}$ -Ausscheidung Rückschlüsse auf den Versorgungsstatus der Tiere und damit auf den Gehalt verschiedener Rationen an verfügbarem Methionin bzw. an verfügbaren S-haltigen Aminosäuren insgesamt zu ziehen. Allgemein kann die initiale  $S^{35}$ -Ausscheidung als spezifisches Kriterium für die Untersuchung alimentärer und anderer Einflüsse auf die summarische Methioninverwertung im tierischen Organismus gelten, wobei für manche Zwecke ein Vorteil der skizzierten Methode darin besteht, daß sie Veränderungen der Methioninverwertung im Bereich eines Methioninüberschusses im Futter erkennen läßt und somit die Erzeugung eines Methioninmangels in besonderen Vergleichsversuchen nicht notwendig ist.

### *Zusammenfassung*

An wachsende Ratten, die Rationen mit unterschiedlichem Gehalt an schwefelhaltigen Aminosäuren erhielten, wurde einmalig  $S^{35}$ -L-Methionin oral verabreicht. Die  $S^{35}$ -Ausscheidung in den Exkrementen während der ersten drei Tage nach Verabreichung des markierten Methionins war im Bereich der Methioninunterversorgung ziemlich konstant, d. h. von der Größe des Methionindefizites unabhängig. Im Bereich eines Me-

thioninüberschusses bestand eine enge Beziehung zwischen der  $S^{35}$ -Ausscheidung und der Größe des Überschusses (starke Zunahme der  $S^{35}$ -Ausscheidung mit zunehmendem Methioninüberschuß in der Ration). Diese Beziehung ermöglicht es, Veränderungen in der Verwertung des Methioninschwefels auch dann festzustellen, wenn kein Methioninmangel besteht und keine Veränderungen des Wachstums oder der Stickstoffbilanz der Tiere zu beobachten sind.

Der Einbezug von Cystin in die Rationen bis zu einem Cystingehalt von rund 0,3 % beeinflusste die Ausscheidung des in Form von  $S^{35}$ -L-Methionin verabreichten radioaktiven Schwefels in gleicher Weise wie eine bezüglich des Gehaltes an Aminosäureschwefel äquivalente Erhöhung des Methioningehaltes. Eine weitere Erhöhung des Cystingehaltes der Rationen blieb dagegen ohne Einfluß auf die Ausscheidung des markierten Schwefels. Dieser Befund wird dahingehend interpretiert, daß unter den Bedingungen der durchgeführten Versuche vom gesamten Bedarf der Tiere an Aminosäureschwefel, der auf Grund der  $S^{35}$ -Ausscheidung in Abwesenheit von Cystin auf 0,11 bis 0,13 % in der Ration (entsprechend einem Gehalt von 0,5 bis 0,6 % Methionin) geschätzt wurde, etwa 50 bis 60 % in Form von Cystin gedeckt werden konnten.

### Literatur

J. P. Montavon: (1965). Etude du métabolisme de la métionine chez le rat effet de l'auro-mycine. Diss. ETH, Zürich.

L. Capol, Verband Schweiz. Teigwarenfabrikanten, Bern

### Neue Methoden zur Spezifikation und Beurteilung von Teigwarenrohstoffen

Teigwaren gelten im allgemeinen als weitgehend problemlose Nahrungsmittel, und es kommt denn auch nicht von ungefähr, daß in der gesamten schweizerischen Teigwarenindustrie kein hauptamtlicher Lebensmittelchemiker oder -technologe tätig ist. Deshalb auch hat sich der Sprechende aus beruflichen Gründen mit Dingen zu befassen, für welche er seiner Vorbildung nach nicht kompetent ist.

Was sind Teigwaren? Gehören die in Büchsen auf den Markt gebrachten Ravioli und Tortellini auch dazu, oder handelt es sich bei diesen um Konserven? Und wie verhält es sich mit den «Knöpfli», welche seit einiger Zeit von einer großen Firma industriell hergestellt werden? Die Meinungen darüber gehen sowohl unter den Herstellern wie auch unter verschiedenen Bundesämtern auseinander. Eine Legaldefinition und Präzisierung täten not.

#### I.

Für die Herstellung von Teigwaren werden normalerweise nicht Mahlprodukte aus Weichweizen (*triticum vulgare*), sondern Grieße aus Hartweizen (*triticum durum*) verwendet. Es gibt dafür verschiedene Gründe: Der wichtigste dürfte

darin bestehen, daß Hartweizengrieß für die Teigbereitung weniger Wasser benötigt als Weichweizenmehl. Dadurch wird das nachträgliche Trocknen vereinfacht und verbilligt. Darüber hinaus verleiht Hartweizengrieß den Teigwaren das vom Konsumenten bevorzugte bernsteinfarbene Aussehen und die gewünschte Transparenz. Die aus Hartgrieß hergestellten Teige sind plastischer als Mehlteige und eignen sich daher besser für die Formgebung; sie machen das Endprodukt hart und glasig. Die Industrie aller Länder gibt deshalb bei der Wahl der Rohmaterialien dem *triticum durum* und den daraus hergestellten Mahlprodukten den Vorzug gegenüber den Erzeugnissen (Grieße, Dunste) aus *triticum vulgare*. In einzelnen Ländern, z. B. in Frankreich, ist die Verwendung von Vulgare-Weizen für die Fabrikation von Teigwaren sogar verboten (1).

Anhand der unterschiedlichen Chromosomenzahl vermag der Botaniker den Unterschied zwischen Vulgarekörnern und Durumkörnern einwandfrei festzustellen. Auch der Getreidehändler erkennt bei den handelsüblichen, d. h. meistens standardisierten und gradierten Weizensorten von Auge den Unterschied. Bei Mahlprodukten (Mehl und Grieß) und vor allem bei daraus hergestellten Teigwaren war es allerdings bis vor kurzem nicht möglich, die genetische Herkunft des Rohmaterials zu bestimmen.

Die örtlich und mengenmäßig beschränkte Erzeugung von *triticum durum* führt auf dem Weltmarkt zu starken Preisschwankungen, wobei in bestimmten Zyklen der Durum und die daraus hergestellten Grieße erheblich teurer werden als der Weichweizen und das Backmehl. In einzelnen Ländern, z. B. in Italien, führt die Landwirtschaftspolitik der dortigen Regierungen zu beträchtlichen Preisdisparitäten. Sobald aber der Hartweizen bzw. dessen Mahlprodukte erheblich teurer werden als der Weichweizen und seine Mahlerzeugnisse, steigt der Anreiz, die teuren Durumprodukte durch billigere Vulgareerzeugnisse zu substituieren.

Die schweizerische Lebensmittelverordnung verbietet das nicht (2); doch verlangt sie, daß die Warendeklaration mit den verwendeten Rohstoffen übereinstimmt (3). Es ergibt sich daraus die Notwendigkeit, auf analytischem Wege nachzuweisen, ob die Bezeichnung «hergestellt aus reinem Hartweizengrieß» bzw. «*di pura semola di grani duri*» zutrifft.

Erste Arbeiten in dieser Richtung stammen von *Matweef* (4), welcher den Zusatz von Mahlprodukten aus Vulgareweizen und dessen Ausmaß mit dem Vorhandensein einer bestimmten Menge Sitosterolpalmitat in Verbindung brachte. Seine Methode, welche in Frankreich seit Jahren zur Anwendung gebracht wird und dort offiziell anerkannt ist, vermochte jedoch nicht zu befriedigen, weil sie auf Anteile von weniger als 20 % nicht sicher anspricht. Schon bald wurde daher versucht, die Methode *Matweef* zu verbessern (5).

Im März 1963 publizierten *M. Brogioni* und *U. Franconi* (6) eine neue Methode; sie beruht auf der Unterscheidung der Lipide auf Grund einer spektrophotometrischen Untersuchung in Infrarot. Die Analyse stellt erhebliche Ansprüche an die apparative Ausrüstung und das Können der Mitarbeiter eines Laboratoriums. Die hohen Anschaffungs- und Ausbildungskosten erscheinen zu-

dem nur für große Untersuchungslaboratorien tragbar. Die Auswertung der Infrarot-Kurven darf überdies nicht schematisch erfolgen; sie erfordert Erfahrung. Da die beiden Hauptpeaks auf die Lipide bzw. die Phosphatide des Weizens zurückgehen, deren Menge aber mit dem Ausmahlungsgrad zunimmt, können sich bei der Analyse von Mischungen unbekannter Zusammensetzung Schwierigkeiten ergeben. Fett- und/oder lezithinhaltige Zusätze stören. Aus diesem Grunde eignet sich die Methode nur für reine Wasserware ohne Zusätze, nicht aber für die Untersuchung von Eierteigwaren. In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. *Ramuz*, Chimiste cantonal adjoint, Lausanne, und mit Herrn Prof. *Brogioni* hat der Verband Schweizerischer Teigwarenfabrikanten (VST) zahlreiche Untersuchungen durchführen lassen, welche zur Annahme berechtigen, daß es mit der Methode *Brogioni* möglich sein sollte, innerhalb einer Toleranz von bis zu 15 % Zusätze von Weichweizen bzw. Weichweizengriß auch quantitativ nachzuweisen.

Als neueste wissenschaftliche Arbeit ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen der Aufsatz von *K. A. Gilles* und *V. L. Youngs* in «Cereal Chemistry» (7). Sie entwickelten ein Verfahren, in dessen Verlauf die Lipide im Durumweizen mittels Kolonnen-Dünnschicht-Gaschromatographie untersucht werden. Es gelang, eine Methode der quantitativen chemischen Analyse zu entwickeln, bei welcher Dünnschichtchromatographie in Verbindung mit photo-densitometrischen Messungen zur Anwendung gelangt. Diese Methode wurde weiterentwickelt, so daß eine Analyse der Sterin-Ester Fraktionen im Weizen nur kurze Zeit in Anspruch nimmt. Vor der Anwendung der Dünnschichtchromatographie, bei der man mit Silikagel überzogene Platten verwendet, brauchen nur 10 g des Mahlproduktes mittels Petroläther extrahiert zu werden. Die Chromatogramme werden in Tetrachlorkohlenstoff entwickelt und durch Besprühen mit 50%iger verdünnter Schwefelsäure sichtbar gemacht. Die Dichtebestimmung und die Lokalisierung der sichtbar gemachten Punkte erfolgen mit Hilfe eines Photovolt-Densitometers, das mit einem Varicord-Registriergerät ausgestattet ist. Die Ergebnisse für die untersuchten Lipoidkonzentrationen sind linear.

Sowohl die Lebensmittelkontrolle wie auch die schweizerische Teigwarenindustrie haben — das läßt sich zusammengefaßt sagen — ein eminentes Interesse daran, daß die beste der erwähnten Methoden in der Schweiz möglichst bald umfassend zur Anwendung gelangt und wenn möglich noch in dem Sinne weiterentwickelt wird, daß sie mit einem minimalen Zeitbedarf, mit nicht zu großem apparativem Aufwand und innerhalb möglichst geringer Toleranzen schlüssige Ergebnisse ergibt. Gleichzeitig sollte der Begriff «Hartweizen» entweder in der eidgenössischen Getreidegesetzgebung oder in der Lebensmittelverordnung einwandfrei definiert werden.

## II.

Bei der Vermahlung von Hartweizen fallen verschiedene Mahlprodukte an, welche sich bezüglich Farbe, Granulation, Asche und Proteinmenge erheblich voneinander unterscheiden. Es sind dies nach der hierzulande verwendeten Nomen-



klatur Kochgrieß, Spezialgrieß, Normalgrieß, Dunst, Futtermehle und Kleie. Ähnlich wie beim Backmehl bzw. Brot richtet sich die Wertschätzung des Konsumenten auf jene Erzeugnisse, welche sich farblich am besten präsentieren, und nicht auf jene mit dem höchsten ernährungsphysiologischen Wert. Entsprechend der Wertschätzung bzw. der Nachfrage des Konsumenten bestimmen auch Müller und Teigwarenfabrikanten die Preise ihrer Erzeugnisse, wobei von den für die Teigwarenfabrikation in Frage kommenden Mahlerzeugnissen (Spezialgrieß, Normalgrieß und Dunst), der Spezialgrieß zur Zeit rund Fr. 13.— je 100 kg teurer ist als der Dunst. Dieses Preisgefälle könnte den Fabrikanten in Versuchung bringen, Teigwaren, welche gemäß Deklaration aus Spezialgrieß fabriziert sein sollten, aus Normalgrieß oder sogar aus dem noch billigeren Dunst herzustellen. Eine gesundheitliche Schädigung des Konsumenten resultiert daraus natürlich nicht; doch wird er hinsichtlich der rohstoffmäßigen Zusammensetzung des Produktes irreführt.

Der VST hat deshalb in teilweiser Zusammenarbeit mit Vertretern der Getreideverwaltung, der Hartweizenmüllerei und der Müllereifachschule St. Gallen seinerzeit für die verschiedenen Grießtypen folgende Spezifikationen aufgestellt, welche anscheinend auch Eingang ins neue Lebensmittelbuch, Band 2, finden sollen:

- Spezialgrieß und Spezialgrießteigwaren:  
Aschegehalt 0,6—0,7 % i. Tr. S.
- Normalgrieß und Normalgrießteigwaren:  
Aschegehalt 0,7—0,8 % i. Tr. S.
- Dunst bzw. Aktionsware:  
Aschegehalt 0,8—1 % i. Tr. S.\*

Für den Fachmann stellt sich die Frage, ob diese Kriterien richtig und zweckmäßig sind, und wenn ja, ob sie nicht zum Gegenstand konkreter Vorschriften der Lebensmittelverordnung gemacht werden sollten, um zu verhindern, daß der Konsument Teigwaren erhält, welche der Deklaration und seinen Wünschen widersprechen.

### III.

Wenn heute bei einer organoleptischen Prüfung von Teigwaren schwarze Punkte festgestellt werden, so wird allgemein angenommen, es handle sich dabei um Kleiepartikel (sog. Stippen), um mineralische Bestandteile (z. B. Sand) oder um Fremdbesatz (Unkrautsamen), welche zufolge ungenügender Reinigung in das Endprodukt gelangen. Nun ist aber bekannt, daß Mahlgetreide und Mahlprodukte vielfach von tierischen Schädlingen (Mäusen, andern Nagetieren, Kä-

\* Rund 5 g Grieß ohne chemische Zusätze werden in Quarzschalen während 10—12 Stunden in einem Muffelofen einer Temperatur von 600 ° C ausgesetzt. Wenn keine verbrennbaren Substanzen mehr vorhanden sind, wird die Asche zurückgewogen (Doppelversuch mit zulässigen Abweichungen von höchstens 0,02 %).

fern bzw. Würmern wie z. B. *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Tribolium* und *Tyroglyphus farina*) heimgesucht werden. Herrschen beim Transport, in der Mühle oder Teigwarenfabrik unhygienische Verhältnisse, so gelangen Partikel von Nagetierhaaren, Insektenfragmente, Eier oder Larven in Teigwaren und bilden dort eine Verunreinigung im Sinne von Art. 8 der Lebensmittelverordnung. Wiederholt durchgeführte Analysen, vor allem bei importierten Teigwaren, ergaben im Einzelfall pro 100 g Ware über hundert, ja sogar in einzelnen Fällen über 200 solcher Partikel. Dabei wird in der Schweiz für die Durchführung dieses sogenannten «Filthtests» eine Methode angewendet, welche von der offiziellen amerikanischen Methode etwas abweicht (8).

Die Teigwarenindustrie begrüßt die Bestrebungen, welche darauf abzielen, den Filthtest in der Schweiz vermehrt zur Anwendung zu bringen. Die Schweizerische Müllereifachschule unter der Leitung von Herrn Dr. Ziegler darf für sich in Anspruch nehmen, hier Pionierarbeit geleistet zu haben. Vom 14. bis 18. März 1966 hat Dr. Ziegler in St. Gallen einen Kurs über Filth und Filthtest veranstaltet, der in Fachkreisen so großes Interesse fand, daß er gleich doppelt geführt werden mußte (9). Was uns jetzt noch fehlt, sind allgemein verbindliche Normen, welche besagen, welcher Anteil von Filth in der Schweiz toleriert wird bzw. von welchem Grad der Verschmutzung an ein Verstoß gegen Artikel 8 der Lebensmittelverordnung vorliegt. In Belgien wurde diese Toleranz durch königliches Dekret vom 3. Mai 1960 im Sinne einer vorläufigen Regelung auf 50 Insektenfragmente pro 100 g Ware festgelegt.

\*

Noch wären einige Worte über die Begriffe «Grieff», «Dunst» und «Mehl» sowie über die Grenzziehung zwischen diesen Begriffen, ferner über die Verwendung von tiefgefrorenem Vollei für die Herstellung von Frischeier-Teigwaren zu sagen; doch reicht die mir zugemessene Frist dazu nicht aus. Immerhin habe ich Ihnen einige Probleme aufzeigen dürfen, welche sowohl den Praktiker in der Teigwarenindustrie wie auch den Wissenschaftler und Lebensmittelchemiker zur Zeit erheblich beschäftigen und welche zeigen, daß auch Teigwaren nicht ganz so problemlos sind, wie vielfach angenommen wird.

#### Literatur

1. G. N. Irvine: in *Wheat, Chemistry and Technology*, Minnesota (1964) S. 530. — Ch. Renaudin, *la Fabrication Industrielle des Pâtes Alimentaires*, Paris (1951) S. 90. — Giuseppe Portesi, *L'industria della Pasta Alimentare*, Rom (1957) S. 71. — Jean Buré et Jean Causeret, «Pâtes Alimentaires, semoules, blé durs», dans «Industries Alimentaires et Agricoles», Paris. Nr. 5+6 (1962) S. 389 und S. 509.
2. Artikel 164 der Schweiz. *Verordnung über den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen* vom 26. Mai 1936 mit den bis 1. Juni 1964 erfolgten Änderungen und Ergänzungen, Bundeskanzlei (1964).

3. Artikel 13 und 18 der vorstehend zitierten Verordnung.
4. *M. Matweef*: Détection des farines de blé tendre dans les semoules et pâtes alimentaires, Compt. Rend. Acad. Agr. de France **39**, 658 (1952).
5. *G. Fabriani* und Mitarbeiter, Rom: Chromatographische Studien der Fette und Sterole in Weich- und Durumweizen, Zeitschrift «Getreide und Mehl», Detmold, Jahrgang 12, Heft 10, Oktober 1962, S. 109.
6. *Brogioni M.* und *Franconi U.*: «Indagini spettro-fotometriche dell'infrarosso sugli sfarinati di frumento e sulle paste alimentari», Molini d'Italia, Rom, März 1963, S. 91 (deutsche Übersetzung beim Sekretariat des Verbandes Schweiz. Teigwarenfabrikanten Bern erhältlich).
7. *Gilles K. A.* and *Youngs V. L.*: «Evaluation of Durum wheat and durum products, Separation and Identification of the Sitosterol Esters of Semolina», Cereal Chemistry, Band 41 (1964) S. 502.
8. *Schweizerisches Lebensmittelbuch*, Band I, Bern, 1964, S. 103; ferner *Method of Analysis AOAC* (1960), Kapitel 36.
9. Mühlenanzeiger, Weinfelden, Mai 1966, Nr. 19.

### *Diskussion*

Ein Mitglied gibt dazu bekannt, daß Herr Dr. *Ziegler*, Leiter der Müllereifachschule, St. Gallen, der den Kurs über den «Filth-Test» durchgeführt hat, Interessenten, die auf diesem Gebiet schon gemachten Erfahrungen mitteilt.

*D. Monnier, A. Daïna* et *G. Delpin*, Laboratoire de chimie analytique, Université de Genève

### **Dosage ampérométrique en une seule opération et sans séparation du calcium et du magnésium en présence l'un de l'autre dans le whisky, la salive et le lait**

Le principe de la méthode et le mode opératoire ont été décrits dans *Anal. Chim. Acta* **35** (1966) 231—39. Nous l'avons appliquée aux dosages du calcium et du magnésium dans le whisky, la salive et le lait.

### *Whisky*

Pour le whisky du commerce, la prise est de 5 ml. On y additionne 5 ml de tampon éthanolamine 0,1 M de pH 10,5 et 5 ml d'eau. La titration a lieu en une seule opération par l'EGTA pour le Ca et de l'EDTA pour le Mg.

Pour le whisky d'origine, il s'agit d'un micro-dosage sur des échantillons de 0,5 ml de whisky. Le milieu est tamponné par 0,5 ml d'éthanolamine et 0,5 ml d'eau; les volumes d'EGTA et d'EDTA sont mesurés sur des micro-burettes.

### Résultats

		Ampérométrie	**S.A.A.	
Highlands-Light (moyenne de 5 mesures)	Ca ( $\mu\text{g/ml}$ )	$16,00 \pm 0,2$		
	Mg ( $\mu\text{g/ml}$ )	$1,68 \pm 0,1$		
Gilbey's (moyenne de 6 mesures)	Ca ( $\mu\text{g/ml}$ )	$17,28 \pm 0,2$		
	Mg ( $\mu\text{g/ml}$ )	$2,64 \pm 0,1$		
Black and White (moyenne de 6 mesures)	Ca ( $\mu\text{g/ml}$ )	$16,40 \pm 0,2$		
	Mg ( $\mu\text{g/ml}$ )	$2,78 \pm 0,1$		
Haigs (moyenne de 4 mesures)	Ca ( $\mu\text{g/ml}$ )	$11,42 \pm 0,2$	$*9,91 \pm 0,2$	non dosé
	Mg ( $\mu\text{g/ml}$ )	$1,92 \pm 0,1$	$*1,46 \pm 0,2$	$1,32 \pm 0,06$
White Label (moyenne de 4 mesures)	Ca ( $\mu\text{g/ml}$ )		$*1,92 \pm 0,2$	$1,30 \pm 0,2$
	Mg ( $\mu\text{g/ml}$ )		$*0,67 \pm 0,1$	$0,58 \pm 0,1$

\* Titrations faites sur du whisky d'origine. A remarquer la différence des teneurs en Ca et Mg d'avec le whisky du commerce.

\*\* Contrôle des résultats par spectrophotométrie d'absorption atomique.

### Salive

2 ml de salive sont introduits dans le milieu tampon composé de 10 ml d'éthanolamine et de 5 ml d'eau. La titration a lieu directement selon le mode opératoire déjà indiqué.

### Résultats

	Ampérométrie	S.A.A.
Ca (mg/100 ml)	$4,58 \pm 0,08$	$5,08 \pm 0,41$
Mg (mg/100 ml)	$0,296 \pm 0,008$	$0,290 \pm 0,012$

Les valeurs citées sont des moyennes de 10 mesures sur la même salive, cette dernière servant également aux dosages par S.A.A.

## Lait

### Lait de vache non traité

0,1 ml de lait suffit au dosage du Ca et du Mg dans le lait. Comme déjà indiqué le milieu est tamponné à pH 10,5 par 10 ml d'éthanolamine 0,1 M. On ajoute 5—10 ml d'eau de manière à recouvrir les électrodes.

### Résultats

	Ampérométrie	S.A.A.
Ca (mg/100 ml)	124,0 ± 2,5	125,8 ± 9,6
Mg (mg/100 ml)	12,0 ± 0,4	12,44 ± 0,6

### Lait en poudre

Il est recommandé de travailler sur des échantillons voisins de 10 mg que l'on dissout dans 10 ml d'éthanolamine et 5 ml d'eau. La titration est menée comme à l'ordinaire,

### Résultats

	Ampérométrie	S.A.A.
Ca (‰)	1,27 ± 0,01	1,31 ± 0,4
Mg (‰)	0,111 ± 0,003	0,114 ± 0,003

Les valeurs sont des moyennes de 10 mesures fait sur des échantillons identiques.

La méthode est donc précise et rapide, comme on le constate, elle ne demande aucun traitement préalable des échantillons à doser. La mesure est directe et ne nécessite guère plus 3—4 minutes pour la double détermination du Ca et du Mg.

### Discussion

A une question, *M. Delpin* répond que les résistances mises en circuit sont généralement de 100 000 ohms pour le magnésium et de 150 000 ohms pour le calcium. Elles varient cependant pour chaque application particulière des dosages. L'influence des ions étrangers n'a pas été étudiée dans tous les cas. L'ion rencontré couramment qui gêne le plus est l'ion  $\text{Cl}^-$ .

Dr. *Gisiger*: Stören Diffusionsvorgänge in der Burette im Laufe der Titration nicht?

*M. Delpin*: Généralement pas, car la titration s'effectue très rapidement.

## Différenciation des arômes naturels et artificiels par chromatographie gaz-liquide, sans identification des composants

(Cette communication est publiée sous une forme développée)

### Introduction

Les caractères organoleptiques des denrées alimentaires jouent un rôle prédominant dans le choix qu'en fait le consommateur. La tendance d'améliorer par diverses adjonctions l'aspect, le goût et l'arôme des produits fabriqués se comprend donc aisément bien qu'elle ne soit pas toujours heureuse. Il va de soi que les procédés et les composés chimiques utilisés dans ce but doivent être absolument inoffensifs et qu'en aucun cas il ne doit en résulter une tromperie du consommateur. Les prescriptions légales à ce sujet, comme d'autres, varient passablement d'une nation à l'autre.

Dans notre pays, d'après les dispositions de l'art. 9 de l'ordonnance de denrées alimentaires (ODA), l'emploi de *substances étrangères* (additifs) pour la fabrication des denrées alimentaires est interdite en dehors des cas expressément prévus dans l'ordonnance précitée. Constituent des substances étrangères, les substances naturelles ou synthétiques sans valeur nutritive, qu'on ajoute aux denrées alimentaires aux fins d'en améliorer l'arôme, la saveur, l'aspect, la conservation ou d'autres propriétés semblables.

Le nombre des composés chimiques entrant dans la catégorie des additifs alimentaires que sont les arômes naturels et artificiels est de loin plus élevé que celui de tous les autres additifs — agents conservateurs, antioxydants, colorants, émulsificateurs, stabilisateurs, matières épaississantes et gélifiantes — pris ensemble. Aux USA, par exemple, le Comité national pour la protection des denrées alimentaires (1) a dénombré environ 750 composés chimiquement bien définis (186 sont des composants naturels qu'on rencontre aussi normalement dans les denrées alimentaires, les 560 autres étant d'origine purement synthétique), reconnus comme étant d'un emploi courant dans ce pays, sans qu'ils soient expressément autorisés, pour aromatiser diverses denrées alimentaires. Les épices, les herbes aromatiques, les huiles essentielles et les extraits de plantes ne sont pas compris dans ce nombre.

Les directives émises sur le plan international au sujet de l'emploi des additifs alimentaires ont pris un grand développement au cours de ces dernières années. Pour la plupart des catégories d'additifs alimentaires des normes d'identité et de pureté ont été établies et le problème de leur innocuité est examiné de manière approfondie (2, 3). Malheureusement, il n'est que guère question des substances aromatisantes, et le même progrès n'a pas toujours été réalisé au point de vue analytique. Lorsqu'il s'agit de retrouver et de doser les additifs dans les denrées alimentaires, des méthodes précises et facilement applicables font encore souvent

défaut, c'est tout particulièrement le cas pour les composés destinés à améliorer l'arome.

La recherche de composés étrangers aux denrées alimentaires, mais possédant un arôme caractéristique peut dans bien des cas permettre de déceler l'addition illicite d'un arôme artificiel. Comme exemple on peut citer l'éthylvanilline dans les produits vanillés (4), l'undécalactone, composé à l'arôme de pêche, dans les boissons et liqueurs (5). Le rapport entre les quantités de deux composants, par exemple des isomères du citral, peut aussi être utile (7).

Lorsqu'on peut supposer la présence de composés aromatiques plus ou moins nocifs tels que la coumarine dans certaines boissons et articles de pâtisserie, la thuyone dans les apéritifs à l'anis (absinthe), le safrol dans les limonades gazeuses, leur recherche et leur dosage sont naturellement obligatoires, les produits qui les contiendraient devant être exclus du commerce. A ce sujet, ils faut relever qu'il n'existe pas dans notre pays de liste limitant les composés aromatiques pouvant être utilisés comme aromes. Cependant d'après les prescriptions de l'ODA seul l'emploi d'*aromes naturels* est en général autorisé, et pour un nombre restreint de denrées alimentaires d'importance plutôt secondaire dans notre alimentation, telles que les crèmes glacées (ice-cream), les sirops, les boissons de table aux jus de fruits, les limonades, les produits à tartiner, les yoghourts et les boissons mélangées au lait. En cas d'addition d'un arôme naturel, ces produits doivent être désignés «à l'arôme». Les *aromes artificiels* ne sont admis que dans quelques produits, tels les articles de confiserie, divers articles au chocolat et certaines liqueurs. Il n'est pas permis de remplacer ou de renforcer par des extraits d'aromes naturels ou artificiels, les aromes de cacao, de chocolat et de café; les articles de confiserie (bonbons) déclarés à l'arôme font exception. L'emploi d'aromes de beurre et de miel est exclu dans tous les cas.

Dans l'ODA les aromes artificiels sont plus souvent dénommés «essences artificielles» (künstliche Essenzen) et les aromes naturels, obtenus par extraction ou distillation des produits naturels, s'y trouvent appelés, selon les articles, «essences naturelles», «substances aromatiques naturelles», «huiles essentielles» (natürliche Aromastoffe, ätherische Öle).

Il ressort des considérations ci-dessus, et des dispositions de l'ODA dont nous venons de donner un aperçu que la différenciation entre aromes naturels et aromes artificiels, ainsi qu'entre produits aromatisés artificiellement et produits n'ayant subi l'adjonction d'aucune substance aromatisante, a son importance au point de vue du contrôle des denrées alimentaires.

### Problème posé

Les concentrés d'arôme obtenus par extraction des denrées alimentaires à l'aide d'un solvant approprié ou par distillation constituent, comme aussi les essences artificielles, presque toujours des mélanges très complexes de composés plus ou moins volatils. Séparer les composants d'un tel mélange est un problème relative-

ment facile à résoudre depuis l'apparition de la chromatographie gaz-liquide ou fractométrie. L'identification de chacun des constituants, en vue de distinguer les essences naturelles des essences artificielles et d'une manière générale de différencier les arômes, demeure cependant un travail beaucoup moins simple que celui de leur séparation.

Devant ces difficultés, nous nous sommes proposés d'étudier dans quelle mesure un examen comparatif — sans identification aucune des composants — des fractogrammes obtenus pour un arôme déterminé, permet de tirer des conclusions sur son identité et de différencier un arôme artificiel d'un arôme naturel. L'intérêt pour le contrôle des denrées alimentaires d'une telle méthode facilement applicable est évident.

L'examen comparatif proposé présuppose la connaissance:

a) de la reproductibilité du fractogramme d'un extrait d'arôme déterminé, pour autant qu'elle dépend de l'appareillage.

b) de la similitude de la composition des extraits d'un même arôme, obtenus à partir de matières différentes d'origine; en d'autres termes de la fidélité avec laquelle la nature reproduit un arôme.

c) de l'influence sur l'ensemble de ses constituants, du mode d'obtention, de préparation, de fabrication et de conservation du produit fournissant l'arôme.

L'étude préliminaire de ces divers facteurs, et un essai d'examen comparatif de l'arôme de framboise sur la base des fractogrammes obtenus pour divers produits, sont l'objet du présent travail. La comparaison des fractogrammes est faite, considérant le nombre élevé des composants des arômes, à l'aide des seuls temps de rétention et de la hauteur des pics.

### **Méthodes usuelles pour obtenir un fractogramme d'arôme**

La méthode la plus directe pour obtenir un fractogramme-type d'un arôme est certainement celle qui consiste à «mettre le produit à examiner sous le nez du fractomètre», c'est-à-dire à injecter dans ce dernier un volume suffisant, de l'ordre de 10 ml, de la phase gazeuse saturée des vapeurs qui émanent du produit en question. Cette méthode est devenue possible depuis l'arrivée, sur le marché, des détecteurs à ionisation suffisamment sensibles aux substances organiques, et en particulier insensibles à l'air et à la vapeur d'eau.

Plusieurs publications concernant cette technique ont paru presque simultanément (9, 10, 11, 12), la première présentant, entre autres, la comparaison d'un arôme naturel avec un arôme artificiel (de banane). Quelques auteurs l'ont employé, par la suite, à cause de ses avantages, par exemple pour la comparaison d'échantillons de miel (13) ou pour suivre l'évolution des principes aromatiques de la bière (14). Toutefois, les composants moins volatils, souvent très caractéristiques pour l'arôme, sont mal «sentis» par le fractomètre, dont la sensibilité est loin d'atteindre celle du nez pour certaines substances. Par l'emploi d'une colonne de compensation la technique a été considérablement améliorée et les



fractogrammes-types obtenus ainsi, qui peuvent même être faits en programme linéaire de températures, ont été baptisés «aromagrammes» (15)\*, mais pour obtenir un fractogramme suffisamment riche en pics, un procédé de concentration de l'arome par distillation et extraction est indispensable (16).

En réalité, il n'existe pas une nette différence entre la technique qui consiste à injecter les vapeurs d'un produit à examiner et celle qui concentre ces vapeurs d'une manière ou d'une autre. Le passage est progressif: on peut augmenter la concentration des composants moins volatils, dans la phase gazeuse, en chauffant le produit à des températures plus ou moins élevées. En allant un peu plus loin, on peut concentrer l'arome dans le haut d'une colonne à distiller et le séparer dans une trappe spéciale (17). L'emploi d'un solvant pour faciliter la séparation du principe aromatique enrichi n'introduit en fait aucun élément distinctif particulier. C'est pourquoi il nous semble adéquat d'étendre le nom d'aromagramme à tout fractogramme-type obtenu à partir d'un arome enrichi par un procédé approprié, le but étant de caractériser l'arome en question, sans nécessairement se soucier de l'identité des composants.

## Choix de la méthode

### 1. Procédé de concentration de l'arome

Pour des analyses de routine, il faut que le procédé de concentration choisi soit aussi simple que possible. C'est pour cette raison que nous avons essayé d'éviter la distillation à la vapeur d'eau qui devrait être conduite sous le vide si l'on ne veut pas courir le risque d'une modification de l'arome (18). Il est à noter que la récupération de certains composants, après un simple entraînement à la vapeur d'eau, est loin d'être quantitative (19).

Nous avons donc procédé à *l'extraction directe*, par un solvant organique approprié, des denrées alimentaires étudiées. Evidemment, cette extraction directe ne peut être opérée sans autre sur n'importe quelle denrée alimentaire. Mais dans le cas de matières qui se présentent sous forme d'une solution aqueuse, cette méthode est certainement simple à appliquer et rapide. Dans la présente étude, nous nous sommes limités à l'examen de jus de fruits, de sirops, de boissons de table à base de jus de fruits et de limonades.

Comme la concentration de l'arome dans les fruits est extrêmement faible — elle est inférieure à 0,01 ppm par exemple pour certains composants de l'arome de framboise (20) — il faut disposer d'un fractomètre avec détecteur à ionisation de flamme, sensible à des fractions du microgramme, afin de pouvoir analyser l'arome à partir d'un échantillon de quelques centaines de grammes.

\* Le nom initialement proposé «aroma profile» fut abandonné parce que se rapportant à une technique de dégustation.

Le solvant, utilisé en quantité environ égale à celle de l'échantillon à extraire, doit être extrêmement pur. Dans un essai à blanc (voir figure 3), son fractogramme ne doit présenter aucun pic de grandeur comparable à ceux des composants mineurs de l'arome, c'est-à-dire qu'il ne doit contenir aucune impureté à une concentration supérieure à 0,001 ppm (1 µg par litre). Ceci exclut l'emploi de solvants oxygénés, tels que l'éther, qui sont beaucoup trop auto-oxydables. Nous avons obtenu des résultats satisfaisants avec le «pentane pour chromatographie», soumis encore à deux distillations dans un appareil avec colonne et tête de colonne, à reflux presque total. Même le pentane n'est pas absolument stable, et le produit redistillé doit, de préférence, être utilisé dans la semaine qui suit sa préparation.

L'extrait au pentane contient les composants qui présentent une certaine solubilité dans l'eau et dans le pentane. Par un programme de température approprié, il est possible de mettre en valeur les pics correspondant aux substances ayant une volatilité modérée, plutôt que ceux des substances très volatiles qui apparaissent dans les aromagrammes obtenus par la technique de l'injection de la phase gazeuse. On sait que les substances ayant des propriétés olfactives intéressantes et susceptibles d'entrer dans la composition des aromes ont souvent un caractère aussi bien hydrophile que lipophile et un poids moléculaire moyen.

## 2. Importance de la reproductibilité des fractogrammes

### a) Limitations dues à l'appareillage

Il faut maintenant considérer de plus près de problème de la comparaison de fractogrammes. D'emblée, on peut dire qu'il est impossible de tirer des conclusions de la comparaison d'un fractogramme paru dans un périodique, par exemple, avec un fractogramme obtenu dans des conditions d'expérience qui ne seraient pas identiques en tous points. Les temps de rétention, même sur une phase stationnaire bien déterminée, ne sont jamais exactement les mêmes, et il en résulte une distortion qui peut rendre les images méconnaissables. Nous avons constaté que deux colonnes garnies d'une même phase stationnaire et fournies par une même maison, peuvent présenter pour le même extrait deux fractogrammes nettement différents. Une comparaison valable n'est donc possible qu'en opérant sur une seule et même colonne. En outre, il faut encore tenir compte de l'altération que subit la colonne au cours de son usage, de sorte que le nombre d'aromagrammes reproductibles est limité.

Souvent la fractométrie isotherme est utilisée pour l'obtention des fractogrammes d'aromes (22, 23). Outre l'inconvénient de la présentation des fractogrammes isothermes, avec leurs pics suraigus au début, fortement aplatis vers la fin, et la limitation sérieuse qui en résulte dans le nombre de pics qui peuvent encore être décelés, c'est également la *reproductibilité* qui laisse beaucoup à désirer. En effet, des petites variations de la température et du débit du gaz vecteur, telles qu'elles ont lieu couramment entre deux fractogrammes, ont pour effet un changement de l'échelle du temps.

En programme linéaire de températures, par contre, ces inconvénients disparaissent. Tous les pics ont une largeur assez semblable, pour autant que la capacité de la colonne n'est pas dépassée, de sorte qu'on peut mieux distinguer si un pic est simple ou s'il est composé de deux substances à rétentions très voisines. Par ailleurs, en négligeant le fait que la réponse du détecteur est quelque peu spécifique, la hauteur des pics est une mesure directe des quantités présentes. Mais le résultat le plus intéressant, c'est qu'en programme linéaire de températures une variation du débit du gaz vecteur ne provoque pas un changement de l'échelle du temps, mais un simple décalage, que l'on peut compenser, à la lecture du fractogramme, par un décalage en sens contraire du zéro du temps. Deux fractogrammes ainsi obtenus peuvent donc être facilement comparés en les superposant.

Dans de tels fractogrammes l'identité chimique perd de son importance, un pic étant caractérisé par la place qu'il occupe. Deux pics ayant le même temps de rétention sont alors considérés comme appartenant à des produits identiques. On pourrait appeler ceci une «identité chromatographique.»

En programmant à  $1^\circ \text{C}/\text{min.}$ , de  $40^\circ$  à  $160^\circ \text{C}$ , soit pendant 2 heures, et avec une vitesse de déroulement du papier enregistreur de 150 mm/h, on obtient des fractogrammes d'une longueur de 300 mm. Nous avons établi que dans ce cas, et pour les autres conditions expérimentales adoptées, l'emplacement d'un pic peut être reproduit à 1 mm près, c'est-à-dire qu'un pic déterminé peut arriver au maximum 1 mm plus tôt ou plus tard d'un fractogramme à l'autre. Le pouvoir de résolution de la colonne utilisée permet de distinguer deux pics distants de 2 mm. Sur l'aromagramme il y a ainsi de la place pour 150 pics différents.

Au début du programme, de petites irrégularités du chauffage et l'influence du débit se font sentir, et les temps de rétention ne se reproduisent pas toujours à 1 mm près. La même remarque s'applique à la période isotherme finale du programme, où les pics s'écartent les uns des autres, et où les écarts des rétentions d'un même pic peuvent facilement atteindre 5 mm.

#### b) Limitations dues aux arômes eux-mêmes

Il en est différent de la hauteur des pics. L'appareillage est capable de reproduire les hauteurs des pics avec une précision considérable. Ici, ce sont les variations naturelles de la composition du mélange que constitue chaque arôme qui limitent la reproductibilité, ou plus exactement la ressemblance, et non l'appareillage: une framboise, par exemple, contient généralement les mêmes composants principaux, mais pas toujours dans la même proportion. Le tableau I (voir page 470) donne les variations naturelles de composition de l'arôme de divers jus de framboise (pour la fraise les résultats sont semblables.)

On voit que la grandeur des pics d'un même composant varie le plus souvent d'un facteur 2 ou 3, rarement d'un facteur 10. Nous avons adopté ce facteur 10 comme critère de la comparaison de la grandeur des pics d'un arôme naturel. Ainsi le nombre de *pics différents* n'est pas limité à 150 seulement, par les temps de rétention, mais chaque pic peut encore, ou bien correspondre en grandeur avec le

pic de même rétention d'un autre fractogramme, ou bien lui être supérieur ou inférieur d'un facteur 10 au moins.

### 3. L'information contenue dans un fractogramme

Sans tenir compte de ce dernier fait, on peut évaluer le nombre des possibilités dans un cas hypothétique particulier, comparable aux résultats expérimentaux.

Supposons que l'on veuille reproduire un arôme naturel, présentant par exemple 30 pics dans l'intervalle de températures précité, en choisissant 30 composants uniquement d'après leurs qualités olfactives, sans tenir compte des connaissances qu'on peut avoir des composants constituant l'arôme naturel. Comme il n'y a aucun rapport entre les qualités olfactives et les temps de rétention, les pics des composants choisis seront répartis au hasard parmi les 150 places offertes par le fractogramme. Le nombre de possibilités de répartition de 30 pics parmi

150 places, donné par l'expression  $\frac{150!}{120! 30!}$ , égale environ  $10^{32}$ . La probabilité

que l'arôme reproduit de manière artificielle présente exactement le même aromagramme que l'arôme naturel est donc de  $10^{-32}$ , et ceci sans encore tenir compte de la grandeur des pics. On peut donc conclure qu'un *arôme reproduit à l'aveugle présentera toujours un fractogramme différent de celui de l'arôme naturel correspondant*. Les mêmes considérations s'appliquent évidemment aux arômes artificiels entre eux.

Il est intéressant de chercher aussi la probabilité d'une ressemblance partielle, par exemple d'une coïncidence de la moitié de ces 30 pics, les 15 autres étant différents. L'analyse combinatoire donne dans ce cas une probabilité de  $3 \times 10^{-5}$ , soit une valeur beaucoup plus grande, mais qui, pour la pratique, peut quand-même être considérée comme négligeable, surtout si l'on tient compte en plus de la correspondance en grandeur des pics. Comme le cas d'une ressemblance partielle se présente en pratique assez fréquemment il faut l'expliquer autrement. Deux possibilités sont à envisager:

1. il s'agit d'un arôme artificiel préparé sur la base d'une connaissance partielle des composants de l'arôme naturel;
2. il s'agit d'un arôme naturel, dont le fractogramme est modifié par le traitement qu'a subi la denrée alimentaire.

On verra dans la suite qu'on peut distinguer expérimentalement ces deux cas en multipliant les aromagrammes sur une certaine denrée aromatisée, de différentes fabrications.

### 4. Comparaison des aromagrammes (fractogrammes)

La comparaison des aromagrammes est faite en choisissant l'un d'eux comme *base de comparaison*. Pour l'étude de l'arôme de framboise, la base de comparai-

son la plus importante est l'aromagramme-type du jus de framboise, appelé dans la suite «étalon framboise», moyenne d'un certain nombre d'aromagrammes représentatifs du jus de framboise. Mais selon le cas tout aromagramme approprié peut être adopté comme base de comparaison. Chaque pic est caractérisé par son temps de rétention et par sa hauteur, exprimée en % de la somme des hauteurs des pics dans l'intervalle choisi. Pour fixer les temps de rétention, un zéro plus ou moins arbitraire peut être adopté pour l'étalon, coïncidant par exemple avec l'instant de l'injection. Ensuite, pour compenser un décalage éventuel de l'échelle (voir paragraphe 2a) le zéro de chaque aromagramme est déterminé par l'ensemble des rétentions des pics. Si les aromagrammes sont très semblables, il n'y aura aucune difficulté à reconnaître les pics et à leur attribuer les rétentions correctes. Par contre, si l'aspect des aromagrammes est différent, il faut faire une injection mixte avec l'étalon pour obtenir des pics repères qui détermineront le zéro.

Les règles suivantes ont été adoptées pour la *comparaison des hauteurs des pics*:

1. Les hauteurs des pics sont exprimées en % de la somme des hauteurs des pics, dans un intervalle de températures préalablement choisi.

2. Les pics d'une hauteur inférieure à 0,1 % de la somme des hauteurs des pics sont considérés comme non significatifs.

3. Si le rapport des hauteurs de deux pics de même rétention, l'un de l'étalon, l'autre de l'aromagramme à interpréter, est inférieur à 10, ce pic est marqué du signe + sur l'aromagramme à interpréter (*pic juste*).

4. Si ce rapport est supérieur ou égal à 10, on le désigne par < ou > (*pic trop petit ou trop grand*).

5. Si un pic de l'étalon, ayant une hauteur inférieure à 1 % de la somme des hauteurs des pics, manque dans l'aromagramme à interpréter, ce résultat est marqué O (*sans signification*). En effet, d'après la règle 2 un pic 10 fois plus petit doit être considéré comme non significatif.

6. Enfin, on désigne comme *pics étrangers* ceux dont le temps de rétention ne correspond à aucun des temps de rétention de l'étalon. Pour autant que la hauteur d'un de ces pics étrangers dépasse 1 % du total des hauteurs des pics, ce pic est considéré comme significatif et il contribue alors à la grandeur E % définie plus loin.

La comparaison des aromagrammes d'après ces règles serait une opération facile si l'on disposait d'un fractomètre parfait donnant toujours des fractogrammes exactement reproductibles.

En réalité, la comparaison des aromagrammes et l'évaluation des résultats ne peuvent être confiées qu'à une personne familiarisée avec le problème.

Parfois un aromagramme est tellement riche en pics qu'il est désirable de limiter l'intervalle pris en considération, pour éviter que l'évaluation ne devienne un

travail trop fastidieux. D'autre part, lors d'une trop grande richesse en pics, l'information contenue dans l'aromagramme diminue de nouveau: en effet, lorsque les pics sont distants de 2 mm seulement, le résultat de la comparaison sera presque toujours +. Dans ce cas, on peut par exemple doubler la vitesse de déroulement du papier enregistreur, de sorte que les pics s'écartent, et chercher si, dans un intervalle optimum plus restreint, la reproductibilité se fait à 1 mm près, malgré cette vitesse augmentée.

Après un certain nombre d'injections une altération de la colonne commence généralement à se manifester et ceci de trois manières différentes:

Premièrement, à cause des pertes en phase stationnaire aux températures élevées, le pouvoir de rétention de la colonne diminue, et il en résulte un décalage des pics du début du fractogramme par rapport à ceux de la fin. Cet effet n'est pas très gênant parce qu'on peut le compenser par une diminution du débit du gaz vecteur.

Deuxièmement, les parties non volatiles introduites à chaque injection déterminent une modification du caractère polaire de la colonne. Une décomposition éventuelle de la phase stationnaire peut également avoir une influence dans ce sens. Ici encore, il en résulte un décalage de certains pics par rapport aux autres, mais ce décalage dépend de la nature chimique des composants en question, et dans le cadre de cette étude il est donc impossible de le compenser. Par suite de ce décalage l'écart dépasse parfois la limite adoptée de  $\pm 1$  mm, et il faut décider dans quels cas une correction peut encore être apportée pour ceci. Des pics apparemment simples peuvent se dédoubler, et des pics voisins se confondre; il faut décider de quelle manière la comparaison des hauteurs doit être faite dans ces cas. Lorsque le décalage est devenu trop important, il faut terminer la série d'aromagrammes à comparer entre eux, pour en commencer une nouvelle, indépendante de la précédente.

Un troisième phénomène d'altération consiste en la diminution du pouvoir de séparation de la colonne: les pics s'élargissent, les petits pics deviennent des épaules des grands, ou disparaissent complètement. Ici encore il faut décider jusqu'à quel point ces effets peuvent encore être corrigés, et de quelle manière, ou s'il faut terminer la série. La colonne n'est pas devenue inutilisable pour autant; elle peut encore être employée pour une nouvelle série, peut-être même plusieurs, bien que les fractogrammes qu'elle fournit n'apportent plus la même richesse d'information qu'au début.

A titre d'exemple, une telle comparaison est reproduite dans le tableau I. Comme étalon on a choisi un jus de framboise du Valais (Valais I). Dans la colonne tout à gauche figurent les temps de rétention, exprimés en mm, des pics dans l'intervalle choisi. La seconde colonne présente les hauteurs des pics de l'étalon, exprimés également en mm (caractères normaux) et en ‰ de la somme des hauteurs des pics (caractères italiques). Les 7 colonnes suivantes contiennent ces valeurs pour les pics de 7 aromagrammes de jus de framboises de provenances différentes. Chaque hauteur est suivie du symbole exprimant le résultat de la comparaison avec l'étalon. Les pics étrangers à l'étalon sont rassemblés au bas du tableau.

Tableau I Comparaison des aromagrammes d'extraits de jus de framboise

Rétention mm	Valais I (étalon)		Valais I chauffé à 85°			Valais II		Valais III		Savoie I		Savoie II		Tessin		Berne							
	mm	‰	mm	‰		mm	‰	mm	‰	mm	‰	mm	‰	mm	‰	mm	‰						
309,5	113	50	80	28	+	82	34	+	43	22	+	38	37	+	96	30	+	23	15	+	27	8	+
304	3	1	5	2	+	5	2	+	4	2	+	2	2	+	4	1	+	3	2	+	2	1	+
295,5	2	1	3	1	+	1	—	○	1	—	○	2	2	+	3	1	+	—	—	○	—	—	○
290,5	7	3	6	2	+	4	2	+	4	2	+	7	7	+	5	2	+	1	—	○	—	—	○
285	145	63	110	38	+	120	50	+	51	26	+	35	34	+	102	32	+	69	45	+	60	19	+
279	16	7	15	5	+	21	9	+	11	6	+	2	2	+	17	5	+	—	—	○	7	2	+
275	7	3	6	2	+	2	1	+	2	1	+	5	5	+	2	—	○	—	—	○	—	—	○
249,5	14	6	14	5	+	10	4	+	8	4	+	10	10	+	10	3	+	4	3	+	3	1	+
244	27	12	50	17	+	62	26	+	42	22	+	22	22	+	65	20	+	11	7	+	13	4	+
240	38	17	680	235	>	44	18	+	20	10	+	34	33	+	55	17	+	7	5	+	5	2	+
234,5	5	2	11	4	+	7	3	+	5	3	+	1	1	+	7	2	+	7	5	+	5	2	+
226,5	4	2	3	1	+	3	1	+	2	1	+	—	—	○	5	2	+	20	13	+	7	2	+
223,5	5	2	—	—	○	2	1	+	—	—	○	5	5	+	4	1	+	1	—	○	4	1	+
220	2	1	—	—	○	12	5	+	10	5	+	—	—	○	11	3	+	9	6	+	—	—	○
215,5	6	3	5	2	+	4	2	+	2	1	+	7	7	+	5	2	+	—	—	○	—	—	○
211,5	44	19	37	13	+	58	24	+	34	18	+	9	9	+	34	11	+	30	20	+	4	1	<
204	5	2	3	1	+	—	—	○	—	—	○	—	—	○	—	—	○	—	—	○	2	1	+
200	2	1	—	—	○	12	5	+	9	5	+	—	—	○	11	3	+	10	7	+	—	—	○
196	260	114	300	109	+	155	64	+	68	35	+	85	82	+	260	81	+	20	13	+	9	3	<
191	4	2	—	—	○	4	2	+	2	1	+	—	—	○	—	—	○	—	—	○	—	—	○
187	3	1	10	3	+	5	2	+	4	2	+	—	—	○	8	3	+	10	7	+	—	—	○
178,5	7	3	2	—	○	4	2	+	2	1	+	2	2	+	4	1	+	1	—	○	1	—	○
169,5	54	24	41	14	+	44	18	+	40	21	+	11	11	+	41	13	+	23	15	+	17	5	+
158	5	2	4	1	+	6	2	+	5	2	+	8	8	+	12	4	+	2	1	+	5	2	+
151	15	7	56	19	+	55	23	+	26	14	+	—	—	○	24	8	+	8	5	+	14	4	+
144,5	380	166	330	120	+	530	219	+	700	358	+	24	24	+	1080	343	+	600	396	+	2100	663	+
137,5	21	9	10	3	+	76	31	+	48	25	+	11	11	+	25	8	+	30	20	+	38	12	+
134	147	64	130	45	+	190	78	+	175	92	+	5	5	<	320	100	+	155	101	+	250	78	+
129,5	2	1	2	—	○	15	6	+	6	3	+	73	70	>	8	2	+	1	—	○	—	—	○
123	97	43	35	12	+	117	48	+	82	43	+	9	9	+	30	9	+	70	46	+	70	22	+
107,5	31	14	20	7	+	16	7	+	15	8	+	60	58	+	18	6	+	8	5	+	10	3	+
104,5	7	3	6	2	+	9	4	+	6	3	+	25	25	+	5	2	+	—	—	○	—	—	○
98,5	10	4	17	6	+	12	5	+	6	3	+	40	39	+	28	8	+	12	8	+	13	4	+
95	4	2	—	—	○	4	2	+	3	1	+	—	—	○	2	—	○	6	4	+	4	1	+
90	330	144	510	179	+	270	111	+	90	47	+	140	135	+	27	8	<	75	49	+	90	28	+
85	33	14	35	12	+	10	4	+	4	2	+	8	8	+	5	2	+	10	7	+	—	—	<

81	2	1	9	3	+	—	—	○	—	—	○	44	43	>	5	2	+	—	—	○	—	—	○
79	85	37	62	22	+	120	50	+	55	29	+	16	16	+	130	41	+	45	29	+	36	11	+
75,5	12	5	23	8	+	6	2	+	8	4	+	40	39	+	16	5	+	—	—	○	—	—	○
71	150	66	32	11	+	100	41	+	48	25	+	48	47	+	100	31	+	65	42	+	40	12	+
52,5	120	53	70	24	+	50	21	+	36	19	+	56	54	+	90	28	+	70	46	+	20	6	+
47,5	10	4	4	1	+	30	12	+	48	25	+	—	—	○	55	17	+	12	8	+	10	3	+
39	12	5	5	2	+	30	12	+	44	23	+	12	12	+	48	15	+	12	8	+	12	4	+
36	12	5	2	—	○	5	2	+	6	3	+	—	—	○	20	6	+	—	—	○	4	1	+
33,5	12	5	12	4	+	30	12	+	32	17	+	10	10	+	110	34	+	12	8	+	16	5	+
27	15	7	60	21	+	30	12	+	44	23	+	15	15	+	140	44	+	36	23	+	50	16	+

Pics étrangers à l'étalon

262	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	2	—	—	—	
251,5	—	—	—	—	—	10	4	—	30	16	E	10	10	E	20	6	—	3	2	—	—	4	1
222	—	—	9	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
205,5	—	—	—	—	—	5	2	—	3	2	—	4	4	—	4	1	—	2	1	—	—	—	—
198	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1
189	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	6	—	—	—	—	2	1	—	—	11	3
185	—	—	—	—	—	6	2	—	2	1	—	—	—	—	—	—	—	2	1	—	—	—	—
172	—	—	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
164,5	—	—	—	—	—	2	1	—	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
162,5	—	—	12	4	—	—	—	—	—	—	—	5	5	—	3	1	—	—	—	—	—	—	—
153	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
147,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
119	—	—	—	—	—	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1
115,5	—	—	—	—	—	2	1	—	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1
114	—	—	4	1	—	8	3	—	2	1	—	3	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	—	—	—	—	6	3	—	—	—	—	28	8	—	—	—	—	—	—	—
96,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
93	—	—	5	2	—	2	1	—	—	—	—	12	12	E	12	4	—	—	—	—	—	—	—
86,5	—	—	—	—	—	10	4	—	20	10	E	—	—	—	70	22	E	30	20	E	200	62	E
64	—	—	—	—	—	—	—	—	6	3	—	36	36	E	4	1	—	5	3	—	—	—	—
62,5	—	—	6	2	—	6	2	—	8	4	—	8	8	—	—	—	—	—	—	—	8	3	—
60	—	—	3	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	1	—	2	1	—	4	1	—
57	—	—	5	2	—	—	—	—	2	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Chaque colonne correspond à un aromagramme. Les hauteurs des pics sont indiquées en mm (caractères normaux) et en % du total des hauteurs des pics, y compris les pics étrangers à l'étalon (caractères italiques). Chaque hauteur d'un pic correspondant à un pic de l'étalon est suivie du signe indiquant le rapport c'est à dire + pour un pic de même hauteur que celui de l'étalon, à un facteur 10 près; < et > pour un pic trop petit respectivement trop grand; ○ pour un pic non significatif (voir texte paragraphe 4). Les hauteurs des pics étrangers significatifs dans la seconde partie du tableau sont suivies du signe E.



### 5. Calcul des grandeurs R % et E %

Sur les divers aromes étudiés (framboise, fraise, citron et autres) le nombre d'aromagrammes obtenus s'élève à quelques centaines; pour la framboise seule, arôme plus particulièrement étudié, ce nombre atteint plus de cent. Il est donc indispensable de trouver une manière plus condensée de présenter les résultats. A cet effet, nous avons déduit de la comparaison deux grandeurs, R % et E %, définies de la manière suivante:

$$R \% = 100 \cdot \left( \frac{a - b}{a} \right) \cdot \left( \frac{c}{c + d} \right)$$

où

- a = nombre de pics dans l'aromagramme étalon (ou aromagramme de base)
  - b = nombre de pics trop grands (>) dans l'aromagramme à interpréter (sans les pics étrangers)
  - c = nombre de pics justes (+) dans l'aromagramme à interpréter
  - d = nombre de pics trop petits (<) dans l'aromagramme à interpréter
- E % = somme des hauteurs des pics étrangers significatifs, exprimée en pour-cent, par rapport au total des hauteurs des pics.

Les comparaisons du tableau I peuvent alors être condensées en quelques lignes (tableau II).

Tableau II Comparaison de jus de framboise naturels entre eux (étalon: Valais I)

Provenance et désignation des échantillons	+	O	<	>	R %	E %
Valais I, chauffé à 85 ° **	37	8	—	1	98	0
Valais II	43	3	—	—	100	0
Valais III	42	4	—	—	100	3
Savoie I	33	10	1	2	92	6
Savoie II	41	4	1	—	98	2
Tessin	32	14	—	—	100	2
Berne	30	13	3	—	91	6

+	Pics de même grandeur, à un facteur 10 près
<	Pics trop petits, d'un facteur supérieur à 10
>	Pics trop grands, d'un facteur supérieur à 10
O	Pics manquants, rapport des hauteurs insuffisamment défini
R %	Pourcentage des pics de même grandeur
E %	Somme des hauteurs des pics significatifs, étrangers à l'étalon, en % du total des hauteurs

\*  $\left( \frac{a - b}{a} \right)$  est le pourcentage des pics qui ne sont pas trop grands; le facteur  $\left( \frac{c}{c + d} \right)$  élimine les pics trop petits, en considérant les pics non significatifs comme inexistantes; en effet, on ne peut déduire s'ils sont justes ou trop petits.

\*\* voir figure 2.

## Discussion des résultats

Les faits suivants ressortent du tableau II:

Par chauffage progressif des framboises à 85 ° C dans un bain-marie, au cours d'une heure, avant la centrifugation, on obtient un jus qui s'est légèrement modifié: 8 petits pics ont disparu, tandis qu'un seul s'est très considérablement développé. L'apparition de quelques nouveaux pics, de grandeur non significative, n'est pas visible dans ce tableau.

L'échantillon de framboises Valais II ressemble étroitement à Valais I; Valais III contient deux pics significatifs étrangers. Comme on pouvait s'y attendre, les jus de framboises provenant d'autres régions s'écartent légèrement plus de l'étalon choisi. En moyenne, les valeurs de R % correspondent avec un niveau de confiance de 95 %, tel qu'il est utilisé en statistique, et d'après ceci, le facteur 10 déterminant l'identité ou la non identité des pics convient bien pour l'arome de framboise.

Les échantillons Valais I, II, III, Savoie II, Tessin et Berne ont été utilisés pour faire un mélange représentatif qui a servi d'étalon (étalon framboise) dans les comparaisons figurant au tableau III.

*Tableau III Comparaison de divers produits avec l'étalon framboise*

Désignation des échantillons		R %	E %
Distillat de framboise	a	77	12
Sirop de framboise du commerce	b	64	4
Sirop de framboise du commerce	c	68	0
Sirop de framboise du commerce	d	69	3
Sirop de framboise du commerce	e	70	12
Sirop de framboise du commerce	f	74	0
Sirop de framboise du commerce	g	75	4
Sirop de framboise du commerce	h	76	3
Sirop de framboise du commerce	i	82	5
Sirop de framboise du commerce	k	93	5
Sirop de framboise «maison»	l	69	10
Sirop «à l'arome de framboise»	m	49	47
Limonade framboise	n	65	31
Limonade framboise	o	65	32
Limonade framboise	p	47	46

D'après ce tableau il y a une séparation assez nette entre les échantillons a — l d'une part, m — p d'autre part. Dans le premier groupe, comprenant un distillat de framboise du commerce, une série de sirops du commerce et un sirop «maison», les valeurs de R % varient entre 64 et 93 %, et les valeurs de E % sont au maximum de 12 %. Dans le second groupe, R % est plus petit et E % est généralement beau-

coup plus grand. Ce contraste suggère immédiatement une différenciation entre les produits contenant l'arome naturel, et ceux aromatisés artificiellement.

Toutefois, une conclusion dans ce sens demande une explication de la ressemblance seulement partielle, des aromagrammes de produits présumés tous naturels avec celui de l'étalon. Comme nous avons constaté qu'un chauffage à 85 ° C manifeste déjà son influence sur l'aromagramme d'un jus de framboise, on peut attribuer ce manque de ressemblance aux modifications qu'a subi l'arome au cours de la fabrication ou de la préparation des produits. Un produit d'origine naturelle, soumis à des traitements plus sévères, qui détruiraient certains composants majeurs en produisant en quantité significative un ou deux composants nouveaux, risque de ce fait d'être classé comme artificiel. Sur cette base, une différenciation des aromes naturels et artificiels demeure donc incertaine.

D'après ceci, même pour un produit aussi simple qu'un sirop de framboise, il faut disposer d'un étalon qui n'est pas seulement «étalon framboise» mais «étalon sirop de framboise». Faute d'un tel étalon, il nous a paru intéressant de choisir, plus ou moins arbitrairement, un des sirops comme base de comparaison, soit le sirop (d). Les résultats de la comparaison figurent dans le tableau IV, qui montre que les divers sirops ne s'écartent pas plus de cette base que les divers jus différents de l'étalon framboise. Les valeurs de R % sont un peu plus faibles, mais celles de E % également. Le sirop (k), qui diffère le plus de l'étalon (d) choisi, donne le meilleur résultat dans la comparaison avec l'étalon framboise naturel (R % = 93, E % = 5). En conséquence, il n'y a aucun signe qui permet de douter que ces sirops soient naturels, l'addition éventuelle d'un arôme naturel n'étant pas prise en considération.

*Tableau IV*

*Comparaison de sirops de framboise entre eux (base de comparaison: sirop d)*

Désignation des échantillons		R %	E %
Sirop de framboise	k	81	0
Sirop de framboise	e	86	0
Sirop de framboise	h	86	0
Sirop de framboise	f	89	0
Sirop de framboise	i	92	0
Sirop de framboise	c	92	3
Sirop de framboise	g	96	0
Sirop de framboise	b	100	1
Sirop de framboise	d	100	0

Cet exemple montre d'une manière frappante l'importance de l'étalon choisi. Dans le cas d'un choix correct, les R % et les E % doivent se tenir à peu près dans les limites de ceux trouvés pour les produits naturels. Mais en même

temps ceci nous indique la possibilité de reconnaître les produits préparés avec un arôme artificiel; en effet, pour ces derniers, il doit être impossible de trouver *une base de comparaison* par rapport à laquelle les R % sont aussi élevés et les E % aussi faibles que pour les produits naturels comparés entre eux. Ceci en raison des considérations exposées au paragraphe 3 «Information contenue dans un aromagramme» selon lesquelles chaque produit artificiel est différent et présente un autre aromagramme.

Nous avons cherché une autre base de comparaison pour les produits tels que le sirop «à l'arôme» et les limonades, en admettant que les aromagrammes de ces produits devraient ressembler plutôt à l'aromagramme d'un distillat de framboise qu'à celui d'un jus de framboise. Le tableau V montre que les valeurs de R % et de E % sont tout à fait insuffisantes, également dans cette comparaison, pour attribuer aux produits «à l'arôme» un caractère naturel.

Tableau V

Comparaison de produits à l'arôme de framboise (base de comparaison: distillat de framboise a)

Désignation des échantillons		R %	E %
Limonade	n	76	27
Limonade	o	61	32
Limonade	p	46	44
Sirop	m	48	3

Tableau VI

Comparaison de produits à l'arôme de framboise entre eux (bases de comparaison: limonades n respectivement o)

Désignation des échantillons		R %	E %
Limonade	o	70	21
Limonade	p	43	53
Sirop	m	33	46
Limonade	n	73	2
Limonade	p	68	44
Sirop	m	41	56

Finalement, le tableau VI relève la diversité des aromagrammes des produits «à l'arôme». En effet, comparés entre eux, en choisissant successivement deux des limonades comme base de comparaison, ces aromagrammes ne se ressemblent pas du

tout. Comme les différences ne peuvent pas être attribuées au procédé de fabrication, ni aux différentes eaux minérales pures utilisées pour la préparation des limonades\*, il est clair que les arômes utilisés dans ces cas sont artificiels.

### Conclusions

En résumé, les expériences effectuées permettent de tirer les conclusions suivantes:

Dans des conditions apparatives et d'exécution *strictement identiques*, il est possible de caractériser un arôme par son fractogramme, «aromagramme», et de procéder ainsi à une comparaison des arômes. Par un choix judicieux des règles qui sont à la base de cette comparaison, on peut définir la ressemblance entre deux arômes. Le critère de la différenciation entre arômes naturels et artificiels semble pouvoir être résumé en ceci: les aromagrammes de produits fabriqués de la même manière et uniquement avec des matières premières naturelles se ressemblent étroitement, comme ceux des matières premières elles-mêmes. En revanche, les produits dont l'aromagramme ne ressemble à celui d'aucun autre produit de même arôme, se révèlent de cette façon comme artificiels.

Cette tentative de différencier les arômes naturels des arômes artificiels par comparaison des aromagrammes nous a donné jusqu'ici des résultats encourageants. L'évaluation des comparaisons étant assez longue, et comportant un certain élément subjectif, il serait souhaitable de pouvoir la confier à un appareil approprié. Cette possibilité est à l'étude.

## Partie expérimentale

### Réactifs

*Pentane* pour chromatographie Merck, redistillé deux fois dans un appareil avec colonne garnie de garnitures Multiknit\*\* et tête de colonne. Rapport du distillat au reflux environ 1 : 10.

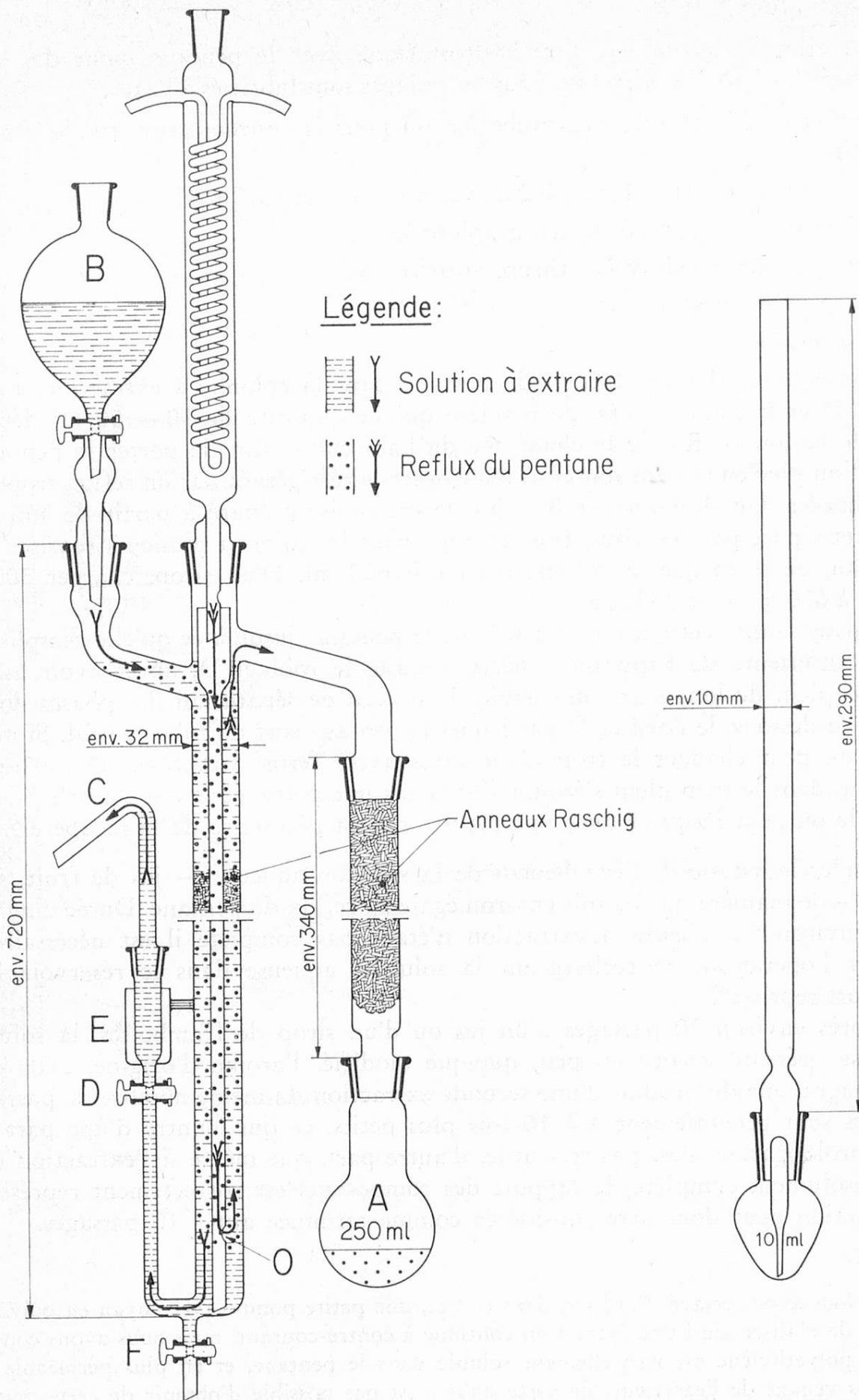
*Isooctane* (triméthylpentane) Fluka, qualité pour spectroscopie dans l'ultra-violet.

### Appareils

*Extracteur spécial* (voir figure 1a). Les vapeurs du pentane en ébullition, condensées par le réfrigérant, descendent par le tube central et remontent dans l'enveloppe garnie d'anneaux Raschig, pour s'écouler de nouveau dans le ballon A, chauffé sur bain-marie. La solution à extraire passe, depuis le réservoir B, dans le sens descendant sur les anneaux Raschig, et déborde par le trop plein C dans un récipient quelconque. Des trop pleins échangeables, de longueur différente, sont

\* L'aromagramme d'une eau minérale pure se distingue à peine de l'essai à blanc (concentration de pentane pur) que nous avons effectué de temps en temps à titre de contrôle. (Voir figure 3).

\*\* Livrées par le Centre de documentation pédagogique, Ch. des Plaines 20, Lausanne.



Légende:





-   Solution à extraire
-   Reflux du pentane

Figure 1a

Figure 1b

prévus afin d'assurer l'équilibre hydrostatique avec le pentane, pour des jus et des sirops de densité différente. Tous les rodages sont lubrifiés à l'eau.

*Ballon* de 10 ml avec microtube 0,3 ml pour la concentration finale (voir figure 1b).

*Fractomètre*, Perkin-Elmer F 20, avec programmateur linéaire.

*Générateur d'hydrogène*, Aerograph 650.

*Enregistreur*, Leeds & Northrup, Speedomax.

### *Mode opératoire*

*Extraction.* Charger 250 ml de pentane dans la colonne à extraction, les robinets D et F étant fermés, de manière qu'une quantité de 50—100 ml déborde dans le ballon A. Régler le chauffage du bain-marie afin de porter le pentane à ébullition vive en évitant toutefois d'engorger le réfrigérant par un reflux trop fort.

Charger dans le réservoir B le jus de framboise préparé à partir de 450 g de fruits et séparé par centrifugation, en reprenant les culots à plusieurs reprises avec de l'eau, de sorte que le volume final soit 600 ml. D'un sirop, charger 300 ml dilués à 600 ml avec de l'eau.

Laisser couler cette solution à travers le pentane, jusqu'à ce qu'elle remplisse la partie inférieure de l'appareil. Ouvrir ensuite le robinet D, après avoir adapté le trop plein de longueur convenable: le niveau de séparation des phases doit se situer en dessous de l'orifice O par lequel le pentane sort du tube central. Si nécessaire, on peut changer le trop plein après avoir fermé le robinet D; le liquide contenu dans le trop plein s'écoule alors dans une petite cuve annulaire E (depuis laquelle on peut l'aspirer avec une pipette s'il est nécessaire de le récupérer).

Régler la vitesse de l'écoulement de la solution aqueuse — jus de fruit, sirop dilué — de manière qu'elle soit environ égale au reflux du pentane. Durée d'un passage environ  $\frac{3}{4}$  d'heure. L'extraction n'étant pas complète il est nécessaire de répéter l'opération, en rechargeant la solution aqueuse dans le réservoir B, à plusieurs reprises\*.

Après environ 10 passages d'un jus ou d'un sirop de framboises, la solution aqueuse présente encore un peu, quoique modifié, l'arôme d'origine, mais dans l'aromagramme du produit d'une seconde extraction du même nombre de passages, les pics sont généralement 4 à 10 fois plus petits, ce qui montre d'une part que cette prolongation n'est pas très utile, d'autre part, que même si l'extraction n'est pas absolument complète, le rapport des composants est correctement représenté; l'extraction peut donc être considérée comme terminée après 10 passages.

\* Nous avons essayé d'utiliser, dans ce but, une petite pompe avec tuyau en polyéthylène et de réaliser ainsi une extraction continue à contre-courant, mais nous avons constaté que le polyéthylène est partiellement soluble dans le pentane, et en plus perméable aux vapeurs venant de l'extérieur, de sorte qu'il n'est pas possible d'obtenir de cette manière des «fractogrammes à blanc» satisfaisants.

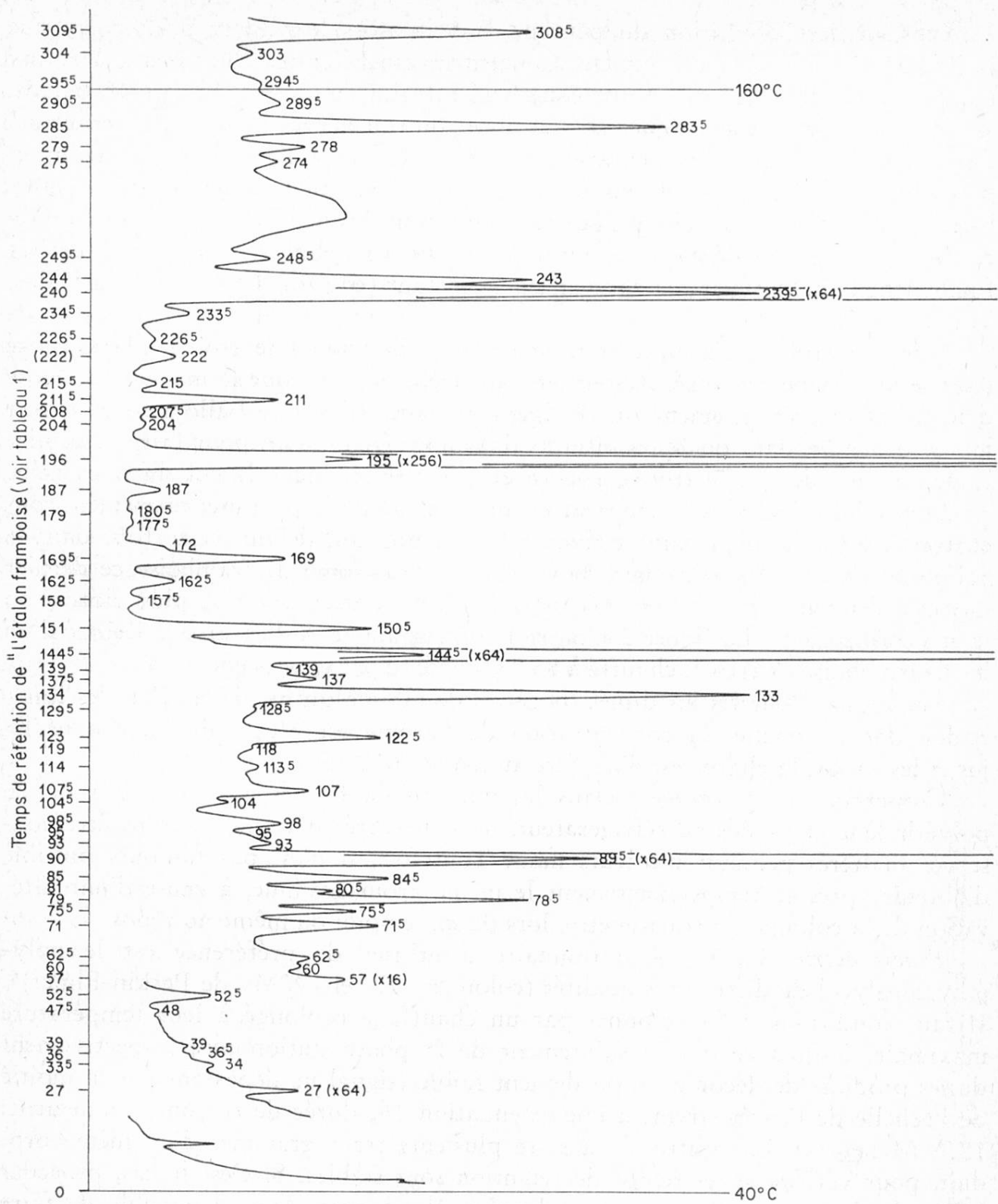


Figure 2 Aromagramme d'un extrait au pentane de jus de framboises du Valais (conditions opératoires voir texte)



Sans arrêter l'ébullition du pentane, ouvrir alors le robinet F de sorte que le liquide s'écoule goutte à goutte. Concentrer ainsi l'extrait lentement, à reflux presque total. Transférer l'extrait concentré refroidi au moyen d'une pipette dans le ballonnet à microtube (figure 1b) surmonté du réfrigérant à air, y ajouter 0,1 ml d'isooctane et évaporer le pentane lentement, au cours d'une heure environ, en plongeant le ballonnet dans un béccher rempli d'eau tiède fonctionnant comme bain-marie. Les vapeurs de pentane doivent tout juste déborder de l'orifice du réfrigérant. Sauf au début, l'évaporation se fait sans ébullition visible. Chauffer finalement le bain-marie pendant un court instant (environ 10 secondes) à l'ébullition.

Laisser refroidir; l'arome, concentré dans l'isooctane, se trouve alors aspiré dans le microtube renversé. Retourner l'appareil, de sorte que le microtube repose debout sur le rétrécissement du réfrigérant à air, enlever le ballonnet, et placer le microtube pendant quelques instants dans un réfrigérateur, pour faire descendre le peu le liquide qui se trouve encore éventuellement dans le col du microtube.

Le produit ainsi obtenu contient encore des traces de pentane; on peut le concentrer à 0,1 ml, en plaçant le microtube, en position debout cette fois, dans le ballonnet chauffé au bain-marie bouillant. Pour l'arome de framboise ce dernier procédé de concentration est nécessaire, pour d'autres aromes, plus riches, on peut s'en dispenser. La figure 2 montre l'aromagramme de l'extrait concentré d'un jus de framboise (Valais I, chauffé à 85 ° C) obtenu par ce procédé.

Remarque: Pour les jus dilués (boissons de table à un jus de fruit) et les limonades, dans lesquelles la concentration de l'arome est plus faible que dans les jus et les sirops, la charge est d'un litre au lieu de 600 ml.

*Conservation des aromes.* Dans les microtubes, fermés avec un bouchon en polyéthylène et gardés au réfrigérateur, les concentrés d'arome peuvent être conservés inaltérés pendant plusieurs mois. Toutefois, il n'est pas toujours possible d'obtenir après ce temps exactement le même aromagramme, à cause d'une altération de la colonne du fractomètre, lors de son emploi ou même au repos.

*Fractométrie.* La phase stationnaire à utiliser de préférence est le polyéthylèneglycol de différentes qualités (colonnes «K» et «20M» de Perkin-Elmer)\*. Il faut conditionner les colonnes par un chauffage prolongé à leur température maximale, jusqu'à ce que le suintement de la phase stationnaire respectivement de ses produits de décomposition devient faible (signal ne dépassant pas la moitié de l'échelle de l'enregistreur, à une atténuation 16; durée de ce conditionnement: 12 à 24 heures). Enregistrer à la suite plusieurs fractogrammes d'un même produit, pour vérifier si les temps de rétention sont stables. Si c'est le cas, procéder à l'étude de l'arome dans diverses denrées. Il est normalement possible de faire une trentaine d'aromagrammes sans que l'on puisse observer une altération gênante de la colonne.

\* Les phases stationnaires apolaires sont généralement plus stables, mais conviennent moins bien pour l'étude des aromes qui peuvent contenir de nombreux composants polaires.

Le débit du gaz vecteur ( $N_2$ ) est réglé à 25 ml/min. environ pour la colonne K; pour la colonne 20M de préférence moins. La température du four est programmée de 40 à 160 °C, à 1 °C par minute. On injecte généralement 10  $\mu$ l de l'extrait de l'arome; le programme débute immédiatement après l'injection. L'atténuation est mise à 25 600 jusqu'à élimination des solvants, ensuite en général à 16. La vitesse de déroulement du papier de l'appareil enregistreur est de 15 mm/h.

Au début du programme, le four doit rester partiellement ouvert, pour éviter que sa température monte trop rapidement par la chaleur dégagée par l'électronique de l'appareil. A la fin du programme, continuer le chauffage à 160 °C pendant une heure environ, afin d'éliminer quelques produits moins volatils qui pourraient gêner dans le fractogramme suivant.

*Nettoyage de l'appareil à extraction.* Deux produits présumés très semblables peuvent être extraits à la suite sans nettoyage intermédiaire de l'appareil, et sans changer le pentane. D'une manière générale toutefois, il est prudent de faire un rinçage à l'eau chaude, et de renouveler le solvant. Après l'extraction d'un arôme artificiel, très tenace, et également quand la colonne est obstruée par des jus qui ont tendance à gélifier, un nettoyage à l'acide sulfurique-chromique est nécessaire. L'emploi de solvants organiques pour rincer l'appareil est à déconseiller.

*Essai à blanc.* Afin de contrôler la pureté du pentane, ainsi que la propreté de l'appareil, il faut effectuer de temps en temps un essai à blanc (extraction d'eau pure) dans les mêmes conditions de concentration que lors de l'extraction des aromes. L'aromagramme à blanc ainsi obtenu ne doit présenter que des pics négligeables (figure 3).

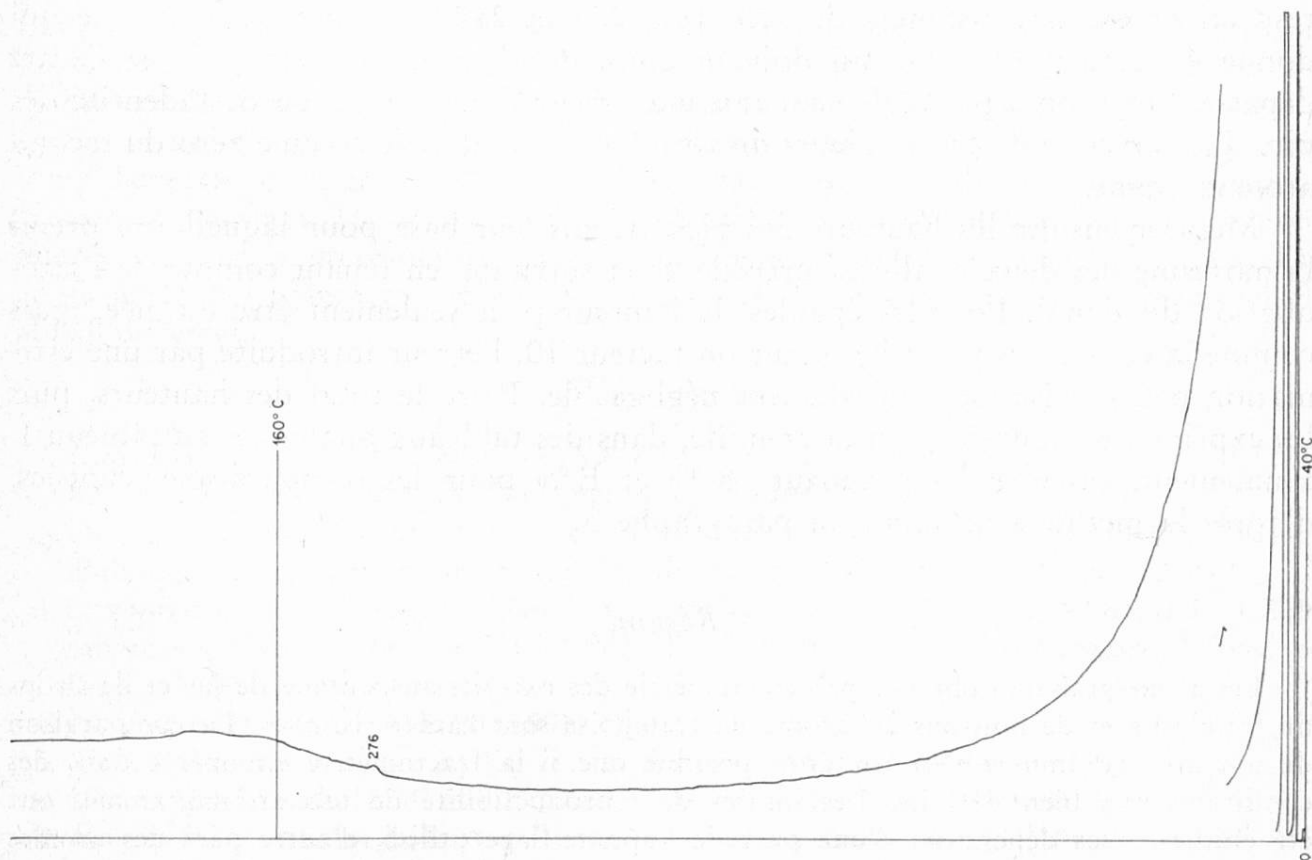


Figure 3 Fractogramme d'un essai à blanc (extrait d'eau au pentane)

*Evaluation des résultats.* Il s'agit d'abord de choisir l'intervalle contenant les pics que l'on veut prendre en considération. Cet intervalle doit contenir un nombre suffisant de pics pour être assez riche en information, mais il faut éviter d'y inclure des pics dont les rétentions seraient mal définies.

Un autre choix à opérer est celui du nombre d'aromagrammes à comparer. Pour tirer des conclusions valables, il faut examiner un relativement grand nombre de produits de même arôme.

Il est nécessaire en outre d'injecter de temps en temps l'étalon pour constater les éventuelles modifications des propriétés de la colonne, et pouvoir tirer des conclusions sûres. On peut aussi faire dans le même but une injection d'un mélange du produit examiné avec l'étalon.

La technique de mesure des temps de rétention et des hauteurs des pics est simple: On détermine, sur un certain nombre d'aromagrammes, pris consécutivement avec une même colonne, les temps de rétention par la méthode du «zéro flottant», c'est-à-dire en fixant arbitrairement un zéro pour un des aromagrammes, ceux des autres étant alors déterminés par les temps de rétention de tous les pics que l'on reconnaît. Supposons, à titre d'exemple, que dans un aromagramme les temps de rétention à partir du zéro fixé soient de 100, 140, 205 et 247 mm respectivement, et que l'on reconnaît ces 4 pics sur un second aromagramme, soit parce qu'il s'agit de 4 pics très caractéristiques d'un produit naturel, soit parce qu'on a obtenu le second aromagramme par injection d'un mélange contenant le produit du premier. Le zéro du second aromagramme est alors obtenu de la manière suivante: Porter, au moyen d'une règle, à partir de ces 4 pics respectivement des distances de 100, 140, 205 et 247 mm en contre-sens, ce qui donne 4 valeurs du zéro, qui doivent coïncider à quelques mm près; si l'écart dépasse 2 mm, on a probablement fait une erreur d'interprétation de l'identité des pics. La moyenne de ces 4 valeurs du zéro est alors adoptée comme zéro du second aromagramme.

Mesurer ensuite les hauteurs des pics, depuis leur base pour laquelle on prend la moyenne des deux «vallées» précédente et suivante, en tenant compte de l'atténuation du signal. Pour les épaules, la hauteur peut seulement être estimée, mais comme la comparaison est basée sur un facteur 10, l'erreur introduite par une estimation peu précise est généralement négligeable. Faire le total des hauteurs, puis les exprimer en pour-cent ou pour-mille, dans des tableaux analogues au tableau I. Finalement, calculer les grandeurs  $R\%$  et  $E\%$  pour les comparaisons choisies, d'après la méthode indiquée au paragraphe 5.

### *Résumé*

Les aromagrammes obtenus par fractométrie des extraits au pentane de jus et de sirops de framboise et de boissons à l'arôme de framboise sont caractéristiques. La comparaison de tels aromagrammes n'est toutefois possible que si la fractométrie est opérée dans des conditions très bien définies. Les limites de reproductibilité de tels aromagrammes ont été étudiées, elles dépendent d'une part de l'appareillage utilisé, d'autre part des arômes eux-mêmes. En ce qui concerne l'arôme de framboise, il a été possible de tirer les con-

clusions suivantes; l'arome naturel de jus de framboises de différentes provenances donne des aromagrammes semblables; les aromagrammes d'aromes artificiels, par contre, ne ressemblent pas à ceux de l'arome naturel correspondant et sont en outre différents entre eux.

Un procédé d'évaluation quantitative de ces ressemblances et différences entre aromagrammes a été élaboré.

### *Zusammenfassung*

Die durch Extraktion mit Pentan aus einigen Getränken — Himbeersäfte, Sirupe, Tafelgetränke und Limonaden — erhaltenen Aromakonzentrate wurden gaschromatographisch untersucht. Nur wenn die Fraktometrie unter streng gleichbleibenden Bedingungen ausgeführt wird, sodaß die Retentionszeiten in bestimmten engen Grenzen reproduzierbar sind, werden vergleichbare Fraktogramme, Aromagramme genannt, erhalten. Die Reproduzierbarkeit hängt aber andererseits davon ab, in wie weit ein bestimmtes natürliches Aroma auch bei verschiedener Provenienz eine gleichbleibende Zusammensetzung aufweist. Es konnte nun festgestellt werden, daß beim Himbeeraroma die Fraktogramme der künstlichen Aromen aus diesem Rahmen der Reproduzierbarkeit herausfallen. Um diese Tatsache zahlenmäßig erfassen zu können, wurde eine Methode zur Auswertung der Ähnlichkeiten und Differenzen zwischen den Aromagrammen gearbeitet.

### *Summary*

A number of fractograms, «aromagrams», have been made from flavour concentrates, obtained by pentane extraction of raspberry juices and related beverages. A comparison of the fractograms with the aim of finding a distinctive feature of artificial flavour is possible only if the gaschromatograph is operated under strictly identical conditions, so that the retention times may be duplicated within definite narrow limits. On the other hand, a natural flavour has a composition depending to a certain extent on its origin, but it is possible, by comparing heights of peaks, to define a similarity between aromagrams in such a way that these naturally occurring variations become unimportant. The aromagrams of a naturally flavoured product belong thus, even after processing, if processing differences are irrelevant, to a certain definite class. The artificial flavours, however, being in fact individual creations, display aromagrams which are all different.

### *Bibliographie*

1. *National Academy of Sciences — National Research Council*, Chemicals used in Food Processing, publication 1274, Washington, D. C. (1965).
2. *Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO)*, Normes d'identité et de pureté pour les additifs alimentaires, Vol. I et II, Rome (1963).
3. *Organisation Mondiale de la Santé*, Série de rapports techniques No 281, 309 et 339, rapports du Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires, Rome et Genève (1964, 1965, 1966).
4. *Joppien P. H.*: ZLUF **115**, 20 (1961).
5. *Wolf H. O. et Kovacs A. S.*: Ernährungswirtschaft **11**, 174 (1964).
6. *Genest Chr., Smith D. M. et Chapman, D. G.*: J. AOAC **44**, 631 (1961).
7. *Montes A. L.*: Anales de la Asociación Química Argentina **50**, 111 (1962).
8. *Koch J., Sajk E. et Schiller H.*: Mitt. Lebensmittelchem. gerichtl. Chem. **18**, 269 (1964).

9. Mackay D. A. M., Lang D. A. et Berdick M.: *Anal. Chemistry* **33**, 1369 (1961).
10. Buttery R. G. et Teranishi R.: *Anal. Chemistry* **33**, 1439 (1961).
11. Bailey S. D., Bazinet M. L., Driscoll J. L. et Mc Carthy A. I.: *J. Food Science* **26** 2 (1961).
12. Weurman C.: *J. Food Tech.* **15**, 531 (1961).
13. Dörrscheidt W. et Friedrich K.: *J. Chromatogr.* **7**, 13 (1962).
14. Kepner R. E., Strating J. et Weurman C.: *J. Inst. Brewing* **69**, 399 (1963).
15. Teranishi R., Buttery R. G. et Lundin R. E.: *Anal. Chemistry* **34**, 1033 (1962).
16. Reymond D., Mueggler-Chavan F., Viani R., Vuataz L. et Egli R. H.: *J. Gas chromatogr.* janvier, **28**, (1966).
17. Potterat M. et Gygi R.: *Z. anal. Chem.* **221**, 312 (1966).
18. Winter M., Palluy E., Hinder M. et Willhalm B.: *Helv. Chimica Acta* **45**, 2186 (1962).
19. Honkanen E. et Karvonen P.: *Act. Chem. Scand.* **17**, 1357 (1963).
20. Winter M. et Sundt E.: *Helv. Chimica Acta* **45**, 2195 (1962).
21. Schwenker G. et Klöhn W.: *Archiv der Pharmazie* **296**, 844 (1963).
22. Mehlitz A. et Gierschner K.: *Riechstoffe und Aromen* **12**, 134 (1962).
23. Spanyol P., Kevei E. et Blazowich M.: *Industr. alim agr.* **81**, 1063 (1964).

D. Reymond, F. Müggler-Chavan, R. Viani et R. H. Egli, Laboratoire de Recherche des produits Nestlé, Vevey

### Caractères analytiques de l'arome du thé noir

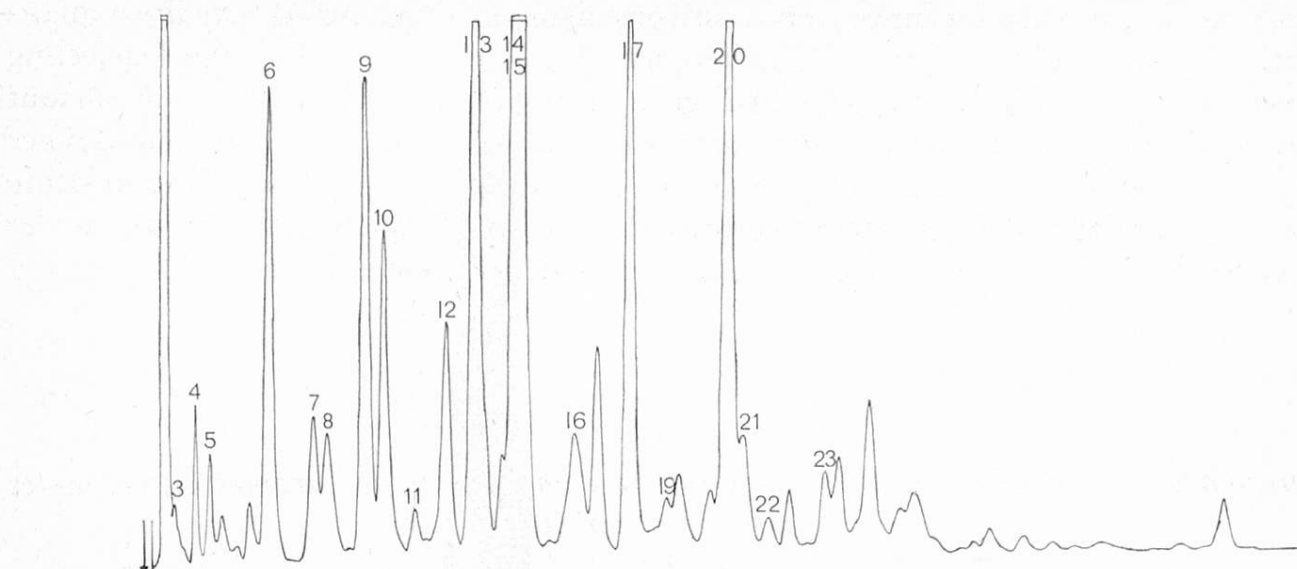
Nous avons décrit dans une publication antérieure (1) une méthode chromatographique en phase gazeuse qui permet d'analyser l'arome d'une boisson stimulante. Nous utilisons deux modes de préparation des échantillons car nous avons trouvé que la méthode dite des «espaces de tête» (head-space method) ne nous donnait pas de bons rendements en substances présentant une faible constante de volatilité à la vapeur d'eau.

Pour analyser les aromes de «tête», nous condensons à  $-60^{\circ}$  les constituants entraînés dans un courant de gaz inerte; le chauffage du piège permet l'introduction à travers un «bypass» dans une colonne microcapillaire UCON-LB-550-X polaire (prise d'échantillon de 10 g de thé).

Pour analyser la partie dite «entraînable à la vapeur d'eau» (steam-volatiles), nous distillons une certaine quantité d'eau sous vide; les opérations d'extraction au dichlorométhane et de concentration donnent un extrait organique qui peut être injecté sur une colonne conventionnelle de 1,5 m de longueur. Une programmation de température de  $50$  à  $200^{\circ}$  donne un chromatogramme dans lequel la plupart des constituants majeurs de l'arome sont séparés si l'on utilise une phase stationnaire très polaire comme le succinate de diéthylèneglycol (prise d'échantillon 50 g).

Les constituants que nous avons identifiés dans l'arome du thé ont été publiés (2); leurs noms figurent dans les légendes des Figure 1 et 2 qui représentent des chromatogrammes typiques d'aromes de thés noirs.

Figure 1 Thé noir d'Assam, arôme entraînable à la vapeur d'eau



- |                       |                         |                           |
|-----------------------|-------------------------|---------------------------|
| 3. Pentanal           | 10. trans-Hexène-3-ol-1 | 17. Phénylétanal          |
| 4. Hexanal            | 11. trans-Hexène-2-ol-1 | 18. Acide valérianique    |
| 5. Pentène-1-ol-3     | 12. Oxyde de linalol I  | 19. Oxyde de linalol III  |
| 6. trans-Hexène-2-al  | 13. Oxyde de linalol II | 20. Salicylate de méthyle |
| 7. Hexanol-1          | 14. Linalol             | 21. Géraniol              |
| 8. cis-Pentène-2-ol-1 | 15. Benzaldéhyde        | 22. Alcool benzylique     |
| 9. cis-Hexène-3-ol-1  | 16. $\alpha$ -Terpinéol | 23. $\beta$ -Ionone       |

Pour comparer deux chromatogrammes entre eux, nous avons superposé les enregistrements en faisant ressortir les différences.

On trouve sur le marché trois grandes catégories de thé (3) qui sont les thé noirs, les thé verts et les thé parfumés. Pour montrer l'influence du *degré de fermentation* sur la qualité de l'arôme, nous avons comparé entre eux un thé vert «Gunpowder» et un thé de Ceylan; les chromatogrammes des arômes de «tête» font clairement ressortir des quantités beaucoup plus importantes d'aldéhydes dans le thé noir. Cette observation est en accord avec les publications récentes sur la production d'acides aminés au cours du flétrissage (4) et leur dégradation en aldéhydes aliphatiques au cours de la fermentation (5) (voir Figure 2). Les chromatogrammes des arômes entraînés à la vapeur d'eau font eux aussi ressortir certaines différences; le thé noir est plus riche que le thé vert en hexanal hexénols, oxydes de linalol, linalol et benzaldéhyde.

Figure 2

Influence du degré de fermentation sur la composition de l'arôme de tête



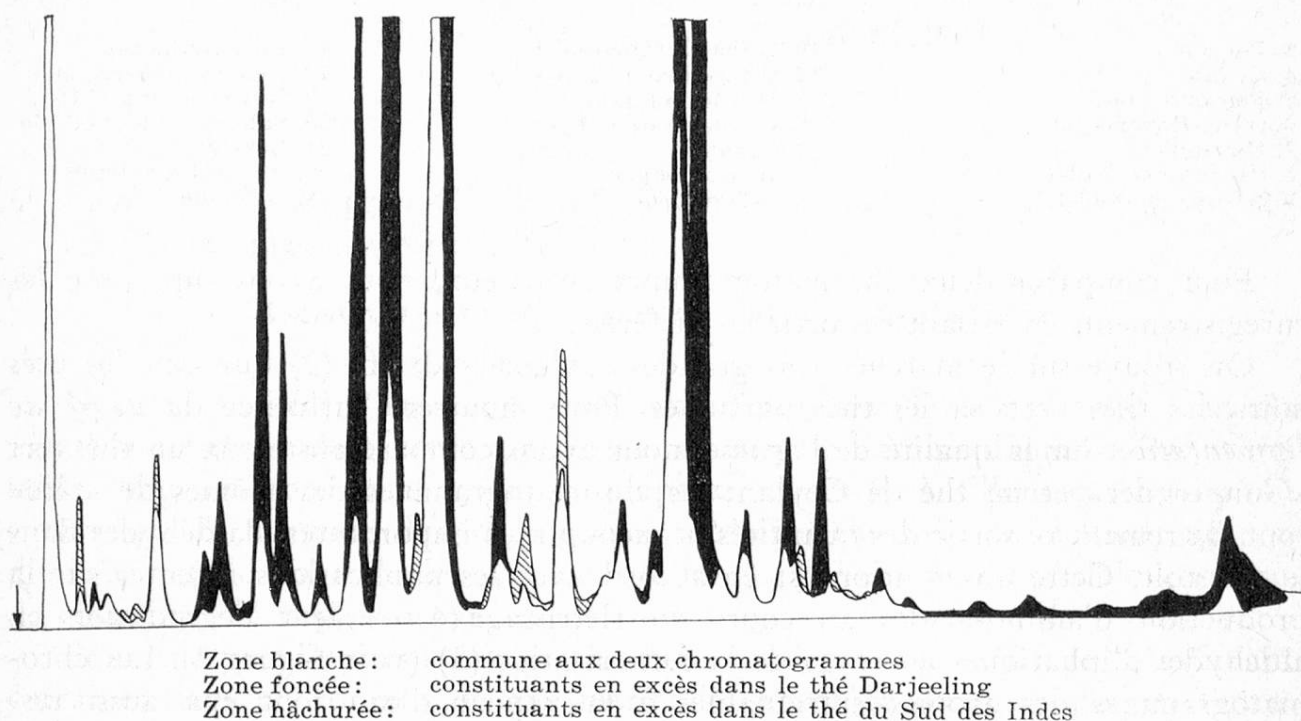
Zone blanche: commune aux deux chromatogrammes  
 Zone foncée: constituants en excès dans le thé fermenté

Pic 1: Méthyl-2-butanol  
 Pic 2: Méthyl-3-butanol

Si nous cherchons maintenant à caractériser l'influence de l'origine d'un thé noir sur l'arôme de l'infusion, nous entrons dans un domaine où l'analyse qualitative ne suffit plus à définir les différences. La comparaison d'un thé Darjeeling avec un thé du Sud des Indes (voir Figure 3) montre en effet que ce sont surtout les équilibres entre les divers constituants qui doivent jouer un rôle pour donner une note caractéristique à un thé noir; on constate que le thé Darjeeling présente un excès relatif de nombreux constituants parmi lesquels nous trouvons les oxydes de linalol I et II, le linalol, le salicylate de méthyle et le géraniol.

Figure 3

Influence de l'origine des thé noirs sur la composition des arômes entraînés à la vapeur d'eau

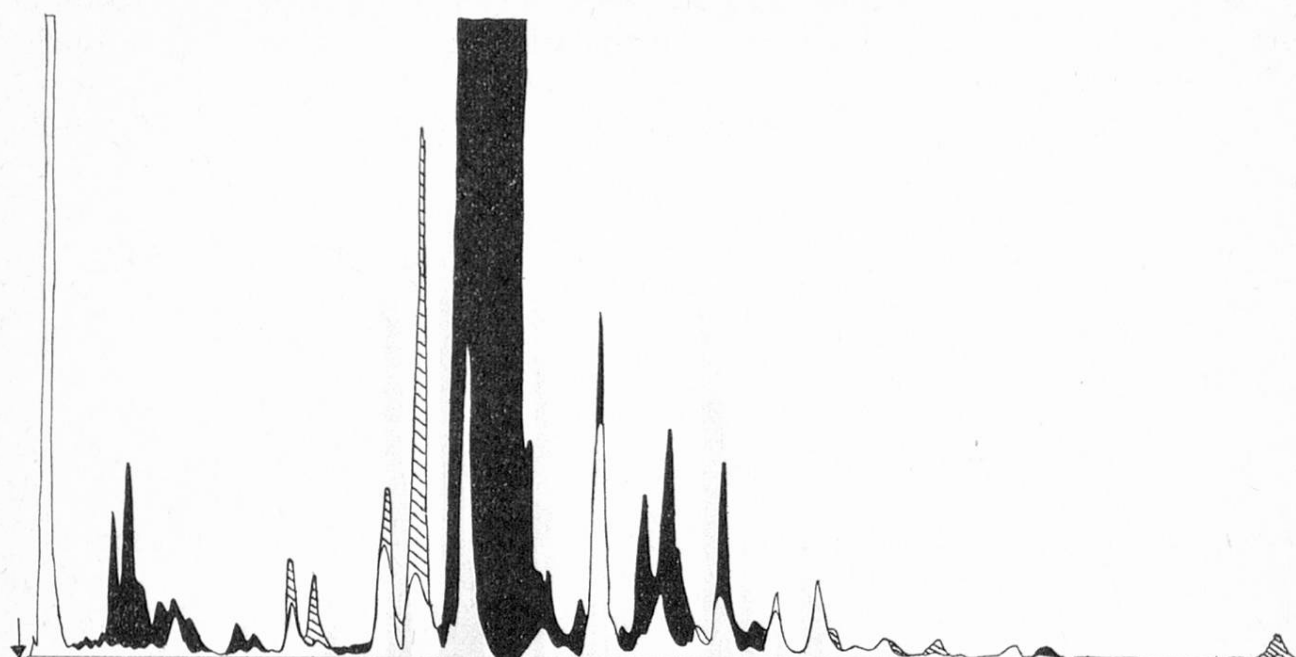


Les thé *parfumés* montrent évidemment des chromatogrammes caractéristiques. C'est ainsi que la comparaison d'un thé aromatisé à la bergamote avec un thé de Ceylan noir (voir Figure 4) montre un excès considérable de constituants dans la zone du linalol et de l'oxyde de linalol III; ceux-ci sont certainement en majeure partie dus au linalol et à l'acétate de linalyle contenue dans l'huile essentielle de bergamote qui a été utilisée pour l'aromatisation.

Le thé parfumé au jasmin a été comparé à un thé noir de Ceylan (voir Figure 5); l'aromatisation est surtout marquée par la présence de quatre grands pics qui se trouvent dans les zones de l'oxyde de linalol III, de l'alcool benzylique et en fin de chromatogramme.

Figure 4

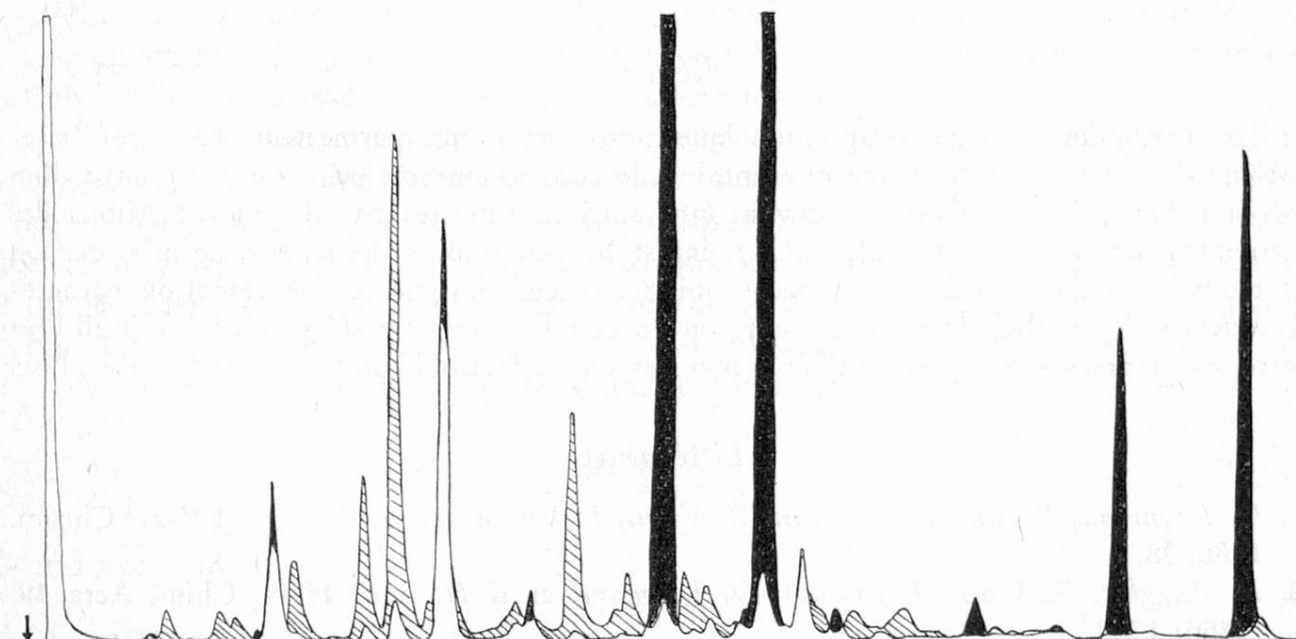
*Influence du parfumage à la bergamote sur l'arome entraînable à la vapeur d'eau*



Zone blanche: commune aux deux chromatogrammes  
Zone foncée: constituants en excès dans le thé parfumé  
Zone hâchurée: constituants en excès dans le thé noir de Ceylan

Figure 5

*Influence du parfumage au jasmin sur l'arome entraînable à la vapeur d'eau*



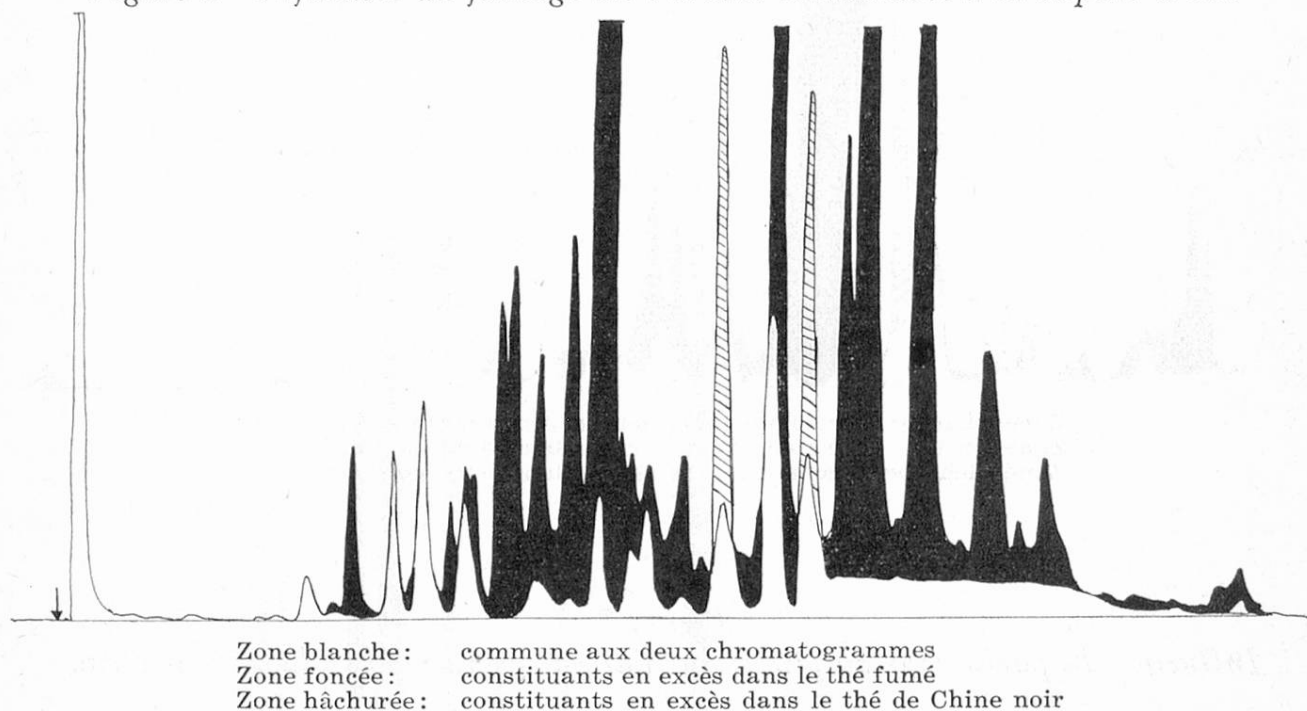
Zone blanche: commune aux deux chromatogrammes  
Zone foncée: constituants en excès dans le thé parfumé  
Zone hâchurée: constituants en excès dans le thé de Ceylan noir choisi comme référence.



L'effet du fumage sur le thé de Chine «Lapsang Souchong» peut être mis en évidence si on compare son chromatogramme à celui d'un thé de Chine «Keemon Congou Oulong». Les zones (voir Figure 6) qui sont renforcées par l'opération de fumage recouvrent celles qui, dans un thé normal, marquent la présence du linalol et de l'oxyde de linalol III.

Nous tenons à remercier ici Monsieur *M. Gollut* pour sa collaboration technique.

Figure 6 Influence du fumage sur l'arome entraînable à la vapeur d'eau



### Résumé

Les méthodes chromatographiques que nous décrivons permettent de caractériser l'arome de thé en détectant une quarantaine de constituants majeurs. Le parfumage d'un thé, son degré de fermentation peuvent être ainsi caractérisés par des modifications des chromatogrammes. L'origine d'un thé noir est beaucoup plus difficile à définir, car on ne trouve pas de constituants majeurs qui présentent des indices de rétention caractéristiques pour un thé d'origine donnée; on en conclut que ce sont surtout les équilibres entre les diverses substances qu'il faut mesurer en perfectionnant les méthodes d'analyse.

### Littérature

1. *D. Reymond, F. Müggler-Chavan, R. Viani, L. Vuataz et R. H. Egli*: J. Gas. Chrom. **1966**, 28.
2. *F. Müggler, R. Viani, J. Bricout, D. Reymond et R. H. Egli*: Helv. Chim. Acta **49**, (1966) 1763.
3. *C. R. Harler*: Tea Manufacture, Oxford University Press, London 1963.
4. *I. S. Bhatia et S. B. Deb*: J. Sci. Food Agr. **16** (1965) 759.
5. *R. L. Wickremasinghe et T. Swain*: Chem. Ind. **1964**, 1574.

## Heutiger Stand der Bestrahlung von Lebensmitteln

Die Bestrahlung von Lebensmitteln ist heute für die Ernährungsindustrie in zweierlei Hinsicht von Interesse, und zwar wegen

- der Konservierung und
- der Weichmachung.

Bei der Konservierung handelt es sich um die Verzögerung oder Verhinderung mikrobieller und enzymatischer Vorgänge, während der Weichmachungseffekt sich auf die Gerüstsubstanzen bezieht und die Kochzeit reduziert.

### Lebensmittelkonservierung

Jede Lebensmittelkonservierung hat zwei wesentliche Parameter zu berücksichtigen:

- die Erhaltung des Nährwertes und der organoleptischen Eigenschaften sowie
- die Garantierung der Haltbarkeit und der gesundheitlichen Unschädlichkeit des Produktes.

Im Rahmen dieses Referates diskutieren wir nur den zweiten Parameter (es sei auf eine frühere Publikation verwiesen [1]). Tierische und pflanzliche Stoffe unterliegen bekanntlich dem Verderb, dessen Ursache biotischer und abiotischer Natur sein kann (*Streuli* [2]). Durch die Bestrahlung wird nur der biotische Verderb beeinflusst, d. h. Veränderungen durch Mikroorganismen und Enzyme (allenfalls durch Insekten und Nagetiere). Ursprünglich stand der mikrobielle Verderb allein in Diskussion, und alle Gesetzmäßigkeiten wurden auf Grund der Erfahrungen mit der vor rund 150 Jahren von *N. Appert* eingeführten Sterilisation durch Hitze in verschlossenen Behältern entwickelt.

Heute ist man allgemein der Ansicht, daß das Absterben einzelliger Mikroorganismen unter der Einwirkung letaler Temperaturen nach den Gesetzmäßigkeiten einer Reaktion erster Ordnung erfolge (3), die auch für den radioaktiven Zerfall gelten. Sie sind dadurch charakterisiert, daß die Umsetzungs-, Abtötungs- oder Zerfallsgeschwindigkeit proportional ist der in einem gegebenen Zeitpunkt  $t$  vorhandenen Atome, Moleküle, Enzyme oder Mikroorganismen  $N$ .

Wenn wir uns auf Mikroorganismen beschränken, so gilt

$$- \frac{dN}{dt} = kN$$

und nach Integration

$$N_t = N_0 e^{-kt}$$

bzw.

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -kt,$$

wobei  $N_0$  und  $N_t$  die Zahl der Mikroorganismen zu Beginn der Behandlung bei letaler Temperatur und nach der Zeit  $t$  bedeuten;  $k$  ist ein temperaturabhängiger Proportionalitätsfaktor.

In einem Diagramm mit  $\ln N_t/N_0$  als Ordinate und  $t$  als Abszisse ergibt sich eine Gerade mit negativer Neigung, die umso flacher verläuft, je langsamer die Mikroorganismen abgetötet werden. Man erhält so die Abtötungskurve bei konstanter Temperatur. Sie ist in Abbildung 1 für *Saccharomyces cerevisiae* dargestellt (3). Auf der Ordinate ist der Briggsche und nicht der natürliche Logarithmus aufgetragen. Die nichtlogarithmische Darstellung ergibt einen asymptotischen Kurvenverlauf, der erkennen läßt, daß eine völlige Sterilisation theoretisch nicht möglich ist. Für die Belange der Ernährungsindustrie hat man den Begriff «Sterilisationsgrad» eingeführt.

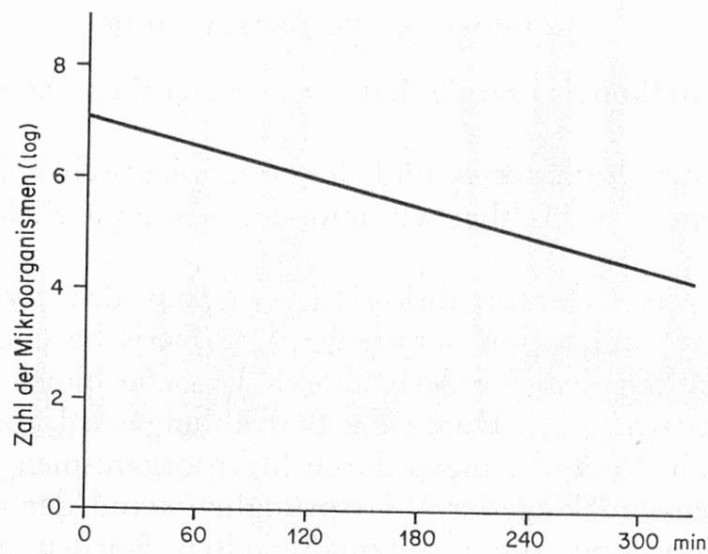


Abbildung 1: Abtötungskurve bei konstanter Temperatur für *Saccharomyces cerevisiae* in Malzlösung pH 3 bei 50 °C.  $D = 114$  Min. (Lubieniecka von Schelhorn, 3).

Der Absterbeverlauf bei konstanter Temperatur wird meist durch die Dezimalreduktionszeit  $D$  charakterisiert, welche die erforderliche Zeit angibt, um 90 % der vorhandenen Mikroorganismen abzutöten. Verwendet man in obigen Gleichungen statt  $t$  die Größe  $D$ , so ist für  $N_t$  definitionsgemäß  $0,1 N_0$  einzusetzen. Zur Charakterisierung des Temperatureinflusses auf den Absterbeverlauf von Mikroorganismen, z. B. zur Abtötung von 90 % der vorhandenen Organismen, dient die Größe  $z$ . Sie bedeutet die notwendige Temperaturerhöhung, um die Dezimalreduktionszeit auf  $1/10$  zu reduzieren. Ein weiterer Begriff ist der  $F$ -Wert, der die bei einer bestimmten Temperatur erforderliche Zeit angibt, um die ursprünglich vorhandenen Mikroorganismen soweit zu reduzieren, daß keine mehr nachgewiesen werden können. Die amerikanischen Konservenbakteriologen verwenden einen genormten «Basis- $F$ -Wert» für alle Fälle der Sterilisierung nicht saurer Lebensmittel. Dieser Wert soll ausreichend sein, um die Abtötung aller vorhandenen Sporen von *Cl. botulinum* auf den  $6 \cdot 10^{11}$ ten Teil sicherzustellen.

In der Bestrahlungstechnik hat die Größe D eine andere Bedeutung; mit ihr wird die Bestrahlungsdosis charakterisiert (4).

Bezeichnen wir mit  $N_D$  die Zahl der Bakterien, die die Bestrahlungsdosis D überleben, und mit a und K Konstante, so gilt die Gleichung

$$\frac{N_D}{N_0} = e^{-aD} = 10^{-0,4343 \cdot aD} = 10^{-KD}$$

oder

$$\lg \frac{N_D}{N_0} = -KD.$$

Die Größe  $\lg N_D/N_0$  in einem Diagramm gegen die Dosis aufgetragen, ergibt wiederum eine Gerade mit negativer Neigung. Eine analoge Gleichung erhalten wir bei der Bestrahlung von Enzymen, wenn wir mit  $N_0$  die ursprüngliche Enzymaktivität (oder Konzentration) und mit  $N_D$  die Aktivität oder Konzentration nach der Absorption der Dosis D bezeichnen (5).

### Bestrahlungseinheiten

Unseren Betrachtungen legen wir das rad (radiation absorbed dose) bzw. das Tausendfache, krad, oder das Millionenfache, das Megarad, Mrad, zugrunde und setzen

$$\begin{aligned} 1 \text{ Mrad} &= 10^8 \text{ erg/g und} \\ 1 \text{ erg} &= 2,389 \cdot 10^{-8} \text{ cal} = 2,78 \cdot 10^{-14} \text{ kWh,} \end{aligned}$$

folglich ist 1 Mrad rund 2,4 kcal/kg oder rund 2,8 Wh/kg, d. h. Wasser von Zimmertemperatur wird durch 1 Mrad nur um 2,4 oder durch 5 Mrad um 12 ° C erwärmt. Verglichen mit der üblichen Pasteurisierung- bzw. Sterilisierungstemperatur von ca. 75 bzw. 121 ° C kann man daher das Bestrahlungsverfahren mit gutem Grund als «Kaltpasteurisation» bzw. «Kaltsterilisation» bezeichnen.

Eine weitere Größe ist das Elektronenvolt (eV); sie liegt vor, wenn 1 Elektron durch 1 Volt beschleunigt wurde. Entsprechend der Bindungsenergie der Teilchen im Atomkern verwendet man bei Bestrahlungen das Millionenfache dieser Einheit, 1 MeV. Definitionsgemäß ist das die Energie, die 1 Elektron beim Durchlaufen einer Spannung von 1 Million Volt gewinnt. Man findet auch die Größe 1 Tausend eV = 1 keV. Verglichen mit 1 erg, ist selbst 1 MeV immer noch ein sehr kleiner Betrag, denn es steht nicht die in der Chemie übliche Energie eines Grammatoms, sondern eines einzelnen Elementarteilchens in Frage. Es gilt die Beziehung

$$1 \text{ MeV} = 4,45 \cdot 10^{-20} \text{ kWh.}$$

Eine dritte Größe ist das Curie (c, C, Ci) als Anzahl der in der Zeiteinheit zerfallenden radioaktiven Kerne, d. h. ihre Aktivität. Ein Curie einer beliebigen radioaktiven Substanz ist die Menge, von der pro Sekunde  $3,7 \cdot 10^{10}$  Atome radio-

aktiv zerfallen. Wir rechnen mit den größeren Einheiten Kilocurie =  $10^3$  Curie und Megacurie =  $10^6$  Curie.

Das Curie steht in Parallele zur elektrischen Stromstärke oder der Wasserführung im Stollen eines hydroelektrischen Kraftwerkes. Zur Festlegung der Leistung benötigen wir noch die Spannung, hier ausgedrückt als MeV, entsprechend der Fallhöhe des gestauten Wassers. Die Verhältnisse sind in Abbildung 2 dargestellt.

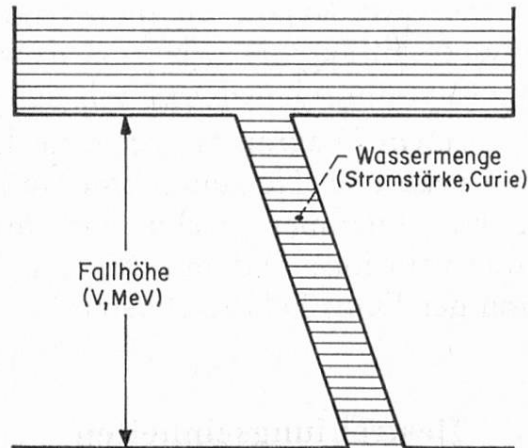


Abbildung 2: Beziehung zwischen Fallhöhe und Wassermenge zu Volt und Stromstärke bzw. MeV und Curie.

Das Produkt aus Curie und MeV, das MeV-Curie, ist somit ein Maß für die Leistung einer Strahlenquelle, analog der elektrischen Leistung, die durch das Produkt aus Spannung und Stromstärke, das Watt (W), charakterisiert ist.

### Strahlenquellen

In der Ernährungsindustrie interessieren heute nur Elektronenstrahler und die Gammastrahler Co-60 und Cs-137, deren Wirkung nicht verschieden ist, sofern von der Materie die gleiche Dosis absorbiert wird, was beim Bestrahlen von biologischem Material innerhalb weiter Grenzen für beide Strahlenarten unabhängig von ihrer Energie zu gelten scheint.

Gamma- und Elektronenstrahlen zeigen unterschiedliches Eindringungsvermögen (Tabelle 1), das für erstere um einen Faktor von rund 20 günstiger ist. Zu beachten ist, daß die durch Elektronenstrahlen hervorgerufene maximale Ionisation eines Materials nicht an der Oberfläche, sondern erst bei einer bestimmten Tiefe erfolgt. Wegen der schwierigen Dosimetrie wird vorerst auf die Verwendung von Reaktorabbränden (spent fuel elements) verzichtet.

Die verschiedenartigen Strahlenquellen lassen sich vergleichen, wenn ihre Leistung  $P$  in Watt und ihre Kapazität  $L$  in Mrad · kg/h angegeben wird und der Nutzeffekt  $\eta$  bekannt ist (Grünefeld [6]). Die Kapazität ist dann

$$L [\text{Mrad} \cdot \text{kg/h}] = 0,36 \cdot \eta \cdot P [\text{Watt}].$$

Für radioaktive Strahler gelten die Beziehungen  $1000 \text{ C Co-60} = 14,8 \text{ W}$  bzw.  $1000 \text{ C Cs-137} = 3,6 \text{ W}$ . Bei elektrischen Maschinen können die Watt direkt bestimmt werden.

Tabelle 1 Eindringungsvermögen von  $\gamma$ - und Elektronenstrahlen in Wasser

Strahlen	Energie in MeV	Eindringungstiefe cm etwa
Co-60	1,1 und 1,3 $\gamma$	10
Cs-137	0,66 $\gamma$	7,5
Elektronen	1	0,5*
Elektronen	2	1,0
Elektronen	3	1,5

\* Für eine gleichmäßige Dosis von 60 % beträgt die Eindringtiefe nur etwa 0,33 cm.

Radioaktive Strahler sind dort bevorzugt, wo große Eindringtiefen benötigt werden und Automation angestrebt wird. Stehen aber Oberflächeneffekte oder hohe Intensitäten in Frage, sind Elektronenstrahler angezeigt (*Jefferson* [6]).

### Lebensmittelbestrahlung

Eine Zusammenstellung über die bis Ende des Jahres 1965 in den USA, wo auf dem Bestrahlungsgebiet am intensivsten gearbeitet wird, bewilligten oder zur Genehmigung angemeldeten Produkte findet sich in Tabelle 2 (7).

Sie ist ergänzt durch eine am 29. August 1966 erschienene Mitteilung (26). Danach stellte die Atomic Energy Commission (AEC) am 18. Mai 1966 bei der FDA das Gesuch zur Bestrahlung von Erdbeeren mit 0,10—0,25 Mrad, um die Verderbnis zu vermindern und die Lagerzeit zu verlängern. Am 15. September 1966 ersuchten USArmy und AEC gemeinsam um die Bewilligung der Bestrahlung von Fisch-Fillets mit 0,10—0,25 Mrad zur Verlängerung der Haltbarkeit, während die Armee am 11. Juli 1966 ein Gesuch zur Sterilisierung von Schinken mit 3,5—5,6 Mrad gestellt hatte. Für die Jahre 1967—1970 sind folgende Gesuche geplant (proposed submission):

- 15 Gesuche der Armee für verschiedene Fleischarten und Fleigerichte (Sterilisationsdosen) und
- 19 Gesuche der AEC, teils in Verbindung mit der Armee, für verschiedene Produkte zur Verlängerung der Lagerfähigkeit, Schädlingsbekämpfung und Sprossungsverhinderung (Zwiebeln).

Tabelle 2  
Bestrahlung von Lebensmitteln in USA. Bewilligungen und Gesuche

Produkt	Gesuchsteller	Bestrahlungsquelle	Dosis
Speck	USArmy	Co-60	4,5—5,6 Mrad
Speck	Gen. Electric	5 MeV Elektronenstrahl	4,5—5,6 Mrad
Speck	USArmy	10 MeV Elektronenstrahl	4,5—5,6 Mrad
Speck	AEC	Cs-137	4,5—5,6 Mrad
Speck	Radiation Dynamics, Inc.	Röntgenstrahl von 5 MeV Elektronenstrahl	4,5—5,6 Mrad
Weizen, Weizenprodukte	Brownwell et al.	Co-60	20 000—50 000 rad
Weizen, Weizenprodukte	High Voltage Engr. Corp.	5 MeV Elektronenstrahl	20 000—50 000 rad*
Weizen, Weizenprodukte	AEC	Cs-137	20 000—50 000 rad
Kartoffeln, weiße	AEC	Cs-137	5 000—10 000 rad*
Kartoffeln, weiße	USArmy	Co-60, Cs-137	5 000—10 000 rad*
Kartoffeln, weiße	USArmy	Co-60	5 000—10 000 rad*
Citrus-Früchte (Orangen Zitronen, Grapefruit)	AEC/USArmy	Co-60, Cs-137	75 000—200 000 rad*
Orangen	AEC/USArmy	Co-60, Cs-137	75 000—300 000 rad**
Meeresfische	AEC/USArmy	Co-60, Cs-137, 10 MeV Elektronenstrahl, 5 MeV Röntgenstrahl	100 000—200 000 rad*
Verpackungsmaterial	AEC	2,2 MeV Gammastrahl	1 Mrad oder weniger
Verbesserung des Verpackungsmaterials	AEC/USArmy	2,2 MEV Gammastrahl	1—6 Mrad*

\* pendent

\*\* Ergänzungsantrag zu Citrusfrüchten

Rußland hat folgende Produkte für die industrielle Bestrahlung freigegeben (27):

- |                      |                   |
|----------------------|-------------------|
| — Kartoffeln         | 7 000—10 000 rad  |
| — Gemüse und Früchte | max. 300 000 rad  |
| — Fleisch            | max. 500 000 rad. |

Bewilligungen zur Sterilisation von Lebensmitteln durch Bestrahlung wurden russischerseits bis jetzt nicht erteilt.

Die Verfahren lassen sich in drei Gruppen unterteilen, nämlich in solche mit

- |                    |                       |
|--------------------|-----------------------|
| — hohen Dosen:     | 2 bis 5 und mehr Mrad |
| — mittleren Dosen: | 0,05 bis 1 Mrad       |
| — niedrigen Dosen: | 0,05 Mrad.            |

Im folgenden treten wir auf diese Gruppen etwas näher ein.

### Verfahren mit hohen Dosen

Hier handelt es sich um die Standardisierung der besonders vom US Quartermaster Corps angestrebten Sterilisierung von Fleisch und Fleischwaren. Ähnlich wie die Schwierigkeiten in der Lebensmittelversorgung der Heere Napoleons die Entdeckung von *Appert*, Lebensmittel in hermetisch verschlossenen Behältern durch Hitze zu konservieren, veranlaßten, so führten die Schwierigkeiten der USA in Korea zur Intensivierung der Lebensmittelbestrahlung. Beide Epochen bezeichnet man, wie wir noch sehen werden, als Marksteine der Lebensmitteltechnologie.

Als Testorganismus wurde *Cl. botulinum* gewählt und festgelegt, daß zu seiner Abtötung in nichtsaurem Medium 4,5 Mrad erforderlich sind. Dabei ging man von der Annahme aus, daß zur Reduktion des D-Wertes um eine Einheit eine Dosis von  $3,5 \cdot 10^5$  rad und zur Reduktion um 12 Einheiten, d. h. von  $10^{12}$  auf  $10^0$ ,  $4,2 \cdot 10^6$  rad erforderlich sind. Da eine D-Einheit den Bakteriengehalt um 90 % reduziert, sind 13 Dezimaldosen erforderlich, damit kein Mikroorganismus überlebt. Eine Bestrahlungsdosis von 4,5 Mrad gilt nun in den USA allgemein als Sicherheitsdosis (8).

**Rindfleisch.** In einem mit 4,5 Mrad bestrahlten Rindfleisch werden nur 50 % des Kathepsins zerstört. Die verbleibenden 50 % des proteolytisch wirksamen Enzyms greifen Eiweiß an, setzen Aminosäuren frei und verursachen unerwünschte Textur-, Geruchs- und Geschmacksveränderungen, auch die Farbe wird ungünstig beeinflusst. *Meritt* (6) zeigte aber, daß bei starken Bestrahlungsdosen (6 Mrad), unabhängig von der Fleischart, immer die gleichen off-flavorbildenden flüchtigen Komponenten, mehr als 80 an der Zahl, auftreten, die mehrheitlich nicht, wie man allgemein annahm, dem Eiweiß, sondern vorwiegend den Fettstoffen entstammen und gesättigte sowie ungesättigte Kohlenwasserstoffe darstellen.



Ein mit der Sterilisationsdosis von 4,5 Mrad bestrahltes Rindfleisch ist somit zwar steril, jedoch infolge ungenügender Enzymaktivierung nicht haltbar. Da der amerikanischen Armee aber immer noch ein steriles Steak vorschwebt, das irgendwo rasch zubereitet werden kann, werden folgende Verfahren zur Vermeidung der unerwünschten Nebenreaktionen bei Rindfleisch (dieses Fleisch zeigt auch bei anderen Konservierungsverfahren große Schwierigkeiten) studiert (*Goldblith 9*):

- Bestrahlung des gefrorenen Gutes,
- Bestrahlung im Vakuum oder in inertem Gas,
- Zusatz von Radikalfängern,
- Destillation bei niedriger Temperatur während der Bestrahlung.

An dem vom 6.—10. Juni 1966 in Karlsruhe von der International Atomic Energy Agency und der FAO durchgeführten «International Symposium on Food Irradiation» erklärte *Mehrlich* (6) vom USArmy Bestrahlungsinstitut in Natick, Mass., daß dieses Jahr noch große Mengen an Fleisch, besonders Rindfleisch, Geflügel und Fische, bestrahlt würden, um innerhalb der Armee Großversuche durchzuführen. Durch Bestrahlung bei  $-80^{\circ}\text{C}$  sollen sich nachteilige organoleptische Veränderungen vermeiden lassen. Auf die Behandlung mit Mikrowellen zur Umgehung der Nachteile des Blanchierens und Versuche durch Zusatz von Aktivkohle in die Verpackung unerwünschte Komponenten abzufangen, wurde in einer früheren Arbeit hingewiesen (1).

**Speck.** Günstig liegen die Verhältnisse bei Speck. Die US Food and Drug Administration bewilligte im Februar 1963 ein Gesuch des USArmy Radiation Laboratory in Natick um Zulassung zum menschlichen Konsum von in Scheiben geschnittenem, in Büchsen abgefülltem Speck, der mit 4,5 Mrad (Co-60) bestrahlt worden war. Bestrahlter Speck ist bei Zimmertemperatur 24 Monate und bei etwa  $35^{\circ}\text{C}$  16 Monate lagerfähig. Dieses Ereignis wurde wie folgt kommentiert (10): «Except for canning, developed approximately 150 years ago, radiation processing is the only completely new method of processing foods developed since the dawn of history».

Bestrahlter Speck (Frühstücksspeck) wird in der USArmy regelmäßig verarbeitet. Bei der Degustation in Karlsruhe scheint er nicht allen Teilnehmern gemundet zu haben.

### **Verfahren mit mittleren Dosen**

Hier handelt es sich um die Strahlenpasteurisierung, die bei Fleisch, Fischen, Früchten und Gemüse sich als zusätzliches Verfahren zur Verlängerung der Haltbarkeit kühl (nicht gefroren) gelagerter Lebensmittel erwies. Mittlere Dosen kommen auch beim Getreide zur Anwendung.

Die Versuche in Dänemark, gesalzene Schinken in Büchsen durch Erhitzung auf  $65$  bis  $75^{\circ}\text{C}$  mit 0,5 Mrad kommerziell zu sterilisieren, wurden bereits früher erwähnt (1).

**Fische.** In den USA macht die Radiopasteurisierung von Meerestischen große Fortschritte. Eine für Fischereiprodukte bestimmte Versuchsanlage in halb-

industriellem Maßstab (Bestrahlung von 1 t Fisch/h mit 250 krad wurde 1964 in Clouster, Mass., in Betrieb genommen (Diehl [6])).

Da der Bestrahlungserfolg umso größer ist, je früher nach dem Fang bestrahlt wird, sind drei Fangschiffe mit Co-60-Anlagen ausgerüstet worden. Statt bisher höchstens 2 Wochen können diese Schiffe 4 Wochen auf der See bleiben und entsprechend ferne Fanggebiete erreichen. Durch die Bestrahlung gleich nach dem Fang wird die Haltbarkeit der Fische mehr als verdoppelt (Slavin et al., Diehl [6]).

Das Einfrieren von Fischen allein, auch bei tiefen Temperaturen, führt zu keinem guten Endergebnis, da solche Fische bereits nach 7 Tagen deutliche Anzeichen von Geschmacksverschlechterung erkennen lassen. Die Kombination von Kühlung mit Bestrahlung führt zu einer deutlichen Qualitätsverbesserung. Die Bestrahlung sollte jedoch direkt auf den Fischdampfern erfolgen, weil nur dann, wenn sofort nach dem Fang gekühlt und bestrahlt wird, optimale Resultate erzielt werden. Am Symposium in Karlsruhe wurden bei Dauerbetrieb Bestrahlungskosten von ca. 2 Cents pro Pfund genannt (Slavin et al. [6]).

Nachdem in Deutschland Hexamethylentetramin als Konservierungsmittel in Marinaden verboten wurde, hat sich das Interesse an der Strahlenkonservierung derartiger Produkte verstärkt. Nach Schönborn et al. (6) ist es gelungen, durch Bestrahlung mit 180 krad die Haltbarkeit von Heringsmarinaden bei einer Lagertemperatur von 15 ° C, ohne Geschmacksbeeinträchtigung, von 33 auf 99 Tage zu verlängern, sie also zu verdreifachen.

Nun ist aber der Strahlensterilisierung von Meeresprodukten insofern eine Schwierigkeit erwachsen, als das in Meerestieren auftretende *Cl. botulinum E* schon bei 3,3 ° C Toxin bildet (Segner et al. [6]), was nicht nur bei der Bestrahlung, sondern auch bei der Tiefkühlkette (Lagerung im aufgetauten Zustand) zu beachten ist. Zur Inaktivierung der Sporen von *Cl. botulinum E* ist zwar weniger Strahlungsenergie erforderlich als für die übrigen *Cl. botulinum* Stämme (Abbildung 3; Rhodes et al. [24]), aber die üblichen Pasteurisierungsdosen reichen nicht aus, es werden mehr als 2 Mrad empfohlen (11). Sinnhuber et al. (6) schlugen zur Sterilisierung solcher Produkte Dosen von 4,5 Mrad vor.

**Früchte und Gemüse.** Auch hierüber wurde früher berichtet (1) und gezeigt, daß nicht alle derartigen Produkte sich für die Bestrahlung eignen, da Konsistenzänderungen und erhöhte Transportempfindlichkeit auftreten können. Nach Shea (zit. nach Diehl [6]) werden in den USA bestrahlte Erdbeeren wahrscheinlich auf dem Markt erscheinen, sobald die FDA ihre Genehmigung erteilt hat. In Kalifornien werden Erdbeeren in einem räumlich eng begrenzten Gebiet in großen Mengen produziert. Die Erntezeit dauert 6 bis 8 Monate, die Absatzmärkte liegen bis 5000 km entfernt. Bei dem hohen Preis, der für Erdbeeren bezahlt wird, würden die Mehrkosten der Bestrahlung nicht stark ins Gewicht fallen. Organoleptisch ist die bestrahlte Frucht von der unbestrahlten nicht zu unterscheiden. Die Verlängerung der Kühllagerfähigkeit von bisher 5 auf 8 bis 9 Tage durch Bestrahlung mit 200 krad würde die Verluste beim Transport vermindern und neue Absatzmärkte erschließen; vgl. auch (12).

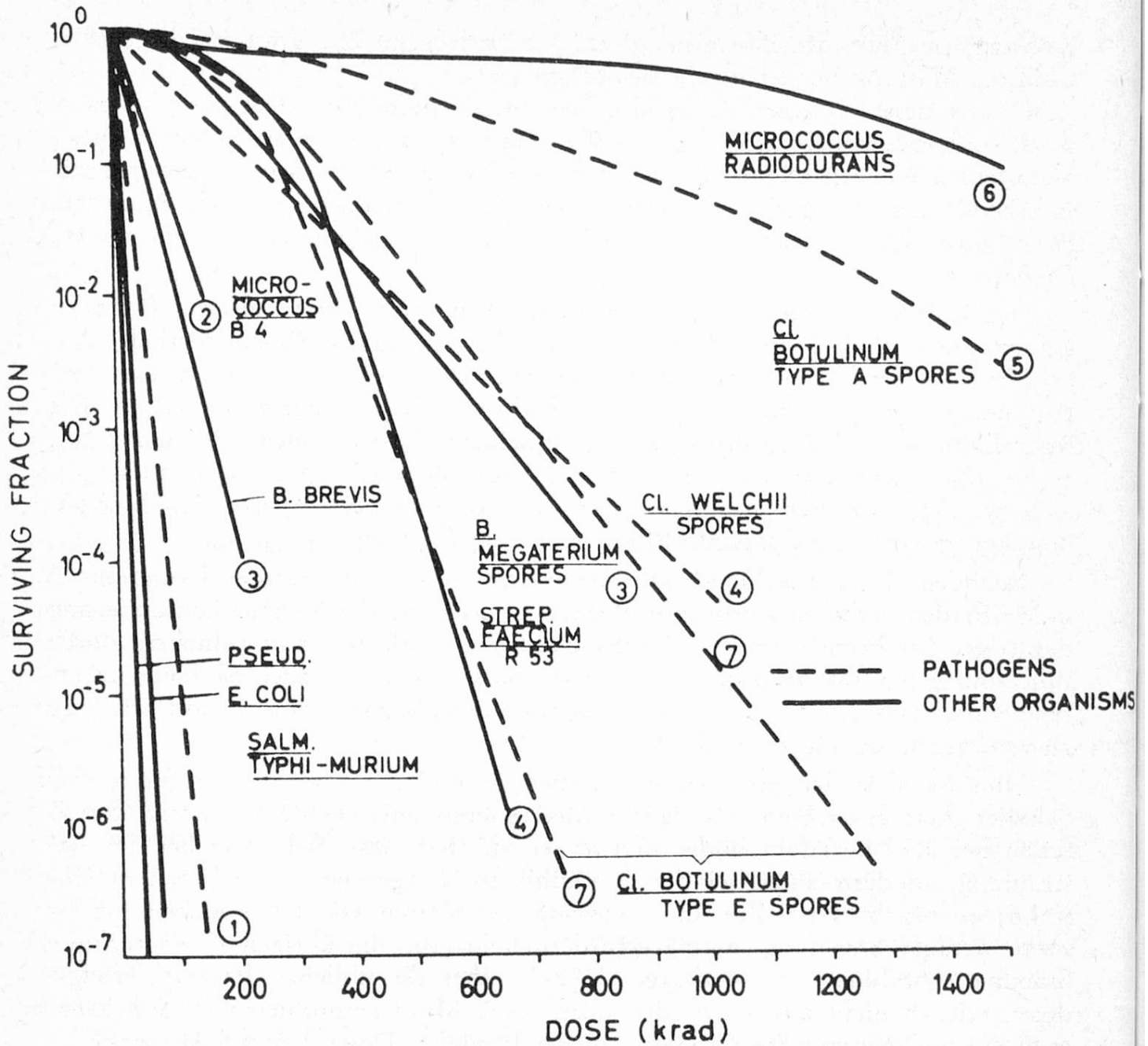


Abbildung 3. Strahlenempfindlichkeit verschiedener Mikroorganismen. Die Zahlen sind Literaturangaben; es sei auf das Original verwiesen (Rhodes et al. [24]).

Auch in der Schweiz interessiert man sich für die Bestrahlung von Erdbeeren (7), ebenso von Tomaten. Die Schweiz ist zudem am österreichischen Seibersdorf-Projekt zur Bestrahlung von Trauben- und Obstsäften beteiligt.

In Calciumchlorid eingetauchte Kirschen sind bei der Bestrahlung weniger empfindlich als unbehandelte (Fowler, Shea und Dietz [6]).

Fowler (zit. nach Münzel [6]) beurteilt die Möglichkeit, Obst und Gemüse durch Bestrahlung lagerfähiger zu machen, recht optimistisch. Hinsichtlich Bananen, Erdbeeren, Birnen, Tomaten, Papaya- und Mango-Früchten, sei das Verfahren bereits so weit ausgearbeitet, daß noch dieses Jahr in den USA große Mengen für Marktteste bestrahlt würden; vgl. auch Staden (6).

Bei der Papaya-Frucht kann durch Bestrahlung die Fruchtefliege und bei der Mango-Frucht der Mangowurm abgetötet werden. In Hawaii will man mit der halbindustriellen Strahlenkonservierung von tropischen Früchten anfangs 1967 beginnen (12).

**Getreide.** Die Bestrahlung von Weizen und Weizenprodukten zum Schutz vor Verderb mit 0,5 Mrad ist in den USA bereits bewilligt. Wenn man bedenkt, daß 10% der Weltproduktion an Getreide durch Insekten, Nagetiere und Pilze vernichtet werden, ist dieses Vorgehen sehr verständlich (13). In mehreren anderen Ländern wird die Getreidebestrahlung ebenfalls studiert, so in Argentinien (zit. nach Münzel [6]) und in der Türkei (14).

Interessant ist die Feststellung, daß Methylbromid und DDT Getreide vor einem neuen Befall nicht schützen. *Cornwell* (6) sieht in bestehenden Silos die Möglichkeit, am Fuß der Elevatoren einen Gammastrahler einzubauen oder bei waagrechtlicher Verteilung auf den Transportbändern (hier auch mit Elektronen) zu bestrahlen.

Nach *Columbic et al.* (6) werden schon mit 20 000 rad Insekten und Pilze mit Erfolg bekämpft. Die Backfähigkeit von Mehl aus bestrahltem Getreide soll sogar etwas besser sein als mit normalem Mehl. Mit der erwähnten Dosis werden Käfer zwar getötet, Larven und Eier jedoch nur sterilisiert.

Auch Reis, Kakaobohnen und Ölsamen werden mit Erfolg bestrahlt, ebenso Mais (*Tellegrin*, zit. nach Münzel [6]). Man ist der Auffassung, daß transportable Bestrahlungsanlagen die Lösung der Probleme bringen würden.

**Salmonellen.** Immer wieder werden neue Salmonellenarten entdeckt, man zählt heute gegen 1000. Auch hier scheint die Bestrahlung aussichtsreich zu sein, besonders bei hitzeempfindlichen Produkten. Sie ist ohne wesentliche Nährwertverluste durchführbar (*Urbain* [6]). In vermehrtem Maße vertritt man heute die Ansicht, daß mindestens 0,7 Mrad nötig sind, um sämtliche Salmonellen zu zerstören. Bei Gefriereiern ist die Bestrahlung gegenwärtig das einzige Pasteurisierungsverfahren, das ohne Auftauen des gefrorenen Produktes erfolgreich ist.

In Großbritannien dürfte wohl als erstes die Bestrahlung von gefrorenem Pferdefleisch gestattet werden, das hauptsächlich zu Katzen- und Hundefutter verarbeitet wird und als häufiger Salmonellenträger bekannt ist (*Ley* [6]). Bestrahltes Pferdefleisch ist als Tierfutter offenbar gesucht. In England dürfte wohl bald kein Corned Beef mehr eingeführt werden können, das nicht zuvor einer Bestrahlung unterworfen worden war. Diese Tendenz ist eine Folge der seinerzeitigen Typhusepidemie in Aberdeen, die durch aus den USA importiertem Corned Beef ausgelöst worden war (zit. nach Münzel [6]).

Über erfolgreiche Versuche zur Salmonellenvernichtung in Fischmehl und anderen Tierfutterkomponenten berichteten in Karlsruhe auch *Mossel* sowie *Kampelmacher et al.* (6).

**Maul- und Klauenseuche.** In Italien laufen Versuche zur Bestrahlung von Viren, auch solche von Maul- und Klauenseuche (*Massa* [6]).

Bestrahlung von Gepäck. In den USA studiert man auch die Möglichkeit, alles Gepäck von Reisenden, die in die USA einreisen, zur Abtötung von Pflanzenschädlingen zu bestrahlen (Cornwell [6]).

### Verfahren mit niedrigen Dosen

In diesen Abschnitt gehört vor allem die Bestrahlung von Kartoffeln zur Verhütung oder Verzögerung der Keimung, worüber ebenfalls früher berichtet wurde (1). Die erforderlichen Dosen liegen bei 10 000 rad. Dieses Verfahren hat inzwischen in Kanada das Stadium der industriellen Anwendung erreicht (in Rußland werden Kartoffeln schon seit längerer Zeit bestrahlt).

In Abbildung 4 ist die Pilot-Bestrahlungsanlage für Kartoffeln der Atomic Energy of Canada Limited, Commercial Products Division dargestellt, die 1 t Kartoffeln in der Stunde 4 Minuten bestrahlt. Sie ist 10,4 m lang.

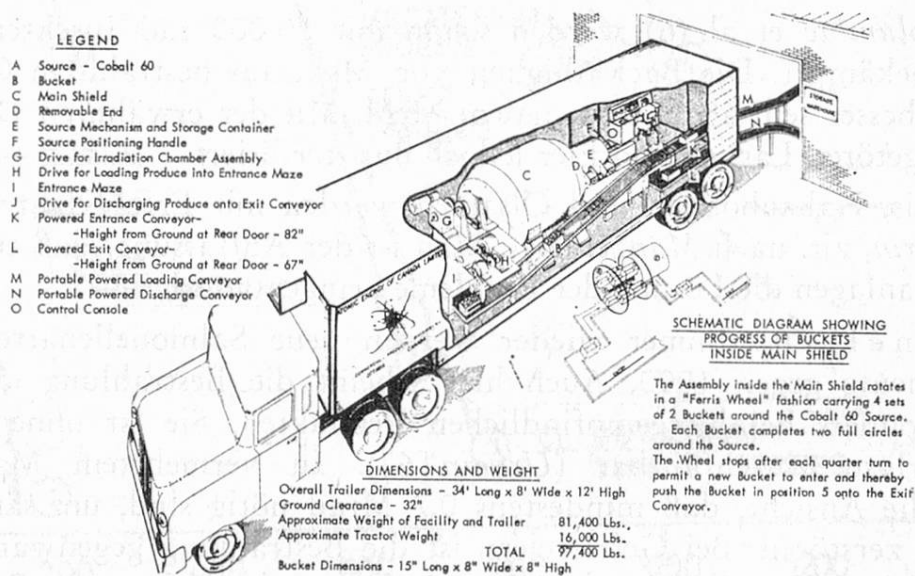


Abbildung 4

In Kanada kann die Hausfrau nun Kartoffeln einkaufen, die, ohne auszu-keimen, über ein Jahr lang gelagert werden können. Die Kartoffelsäcke sind mit «sprout inhibited by gamma energy» deklariert. Der Absatz soll gut sein. Die Bestrahlungskosten werden mit 10 Cents/100 kg angegeben (Diehl [6]), gegen-über 50 Rp./100 kg für die chemische Behandlung (1). Danach wäre die Bestrahlung heute bereits billiger als die chemische Behandlung, die ohnehin den Nachteil zeigt, chemische Rückstände zu hinterlassen. Zuverlässige industrielle Bestrahlungskosten dürften erst nach der diesjährigen kanadischen Kampagne zu erwarten sein. Andererseits kann man die natürliche Keimruhe-Periode der Kartoffeln durch eine Dosis zwischen 250 und 2000 rad von normal 60—90 Tagen auf etwa 20 Tage verkürzen. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, bei entsprechenden klimatischen Bedingungen in einem Jahr zweimal Kartoffeln anzubauen (25).

In Rußland bestrahlt man neben Kartoffeln auch Zwiebeln, Obst, Gemüse, Fische, Fleisch, Getreide. Einzelne dieser Produkte werden versuchsweise in Speisewagen eingesetzt und es werden auch Großversuche in Hotels durchgeführt. Eine Deklarationspflicht bestrahlter Lebensmittel scheint in Rußland nicht zu bestehen (*Rogachev*, zit. nach *Münzel* [6]). In Kanada wurden bestrahlte Zwiebeln für den Konsum freigegeben (15).

### **Weichmachungseffekt**

Durch Einwirkung ionisierender Strahlung kann bei Vegetabilien eine Erweichung hervorgerufen werden, ein Effekt, der nach Versuchen mit reiner Cellulose durch ein Anfärbeverfahren erfaßt werden kann (*Sulser, Mohler, Lüthi* [16]).

Die amerikanische Firma Lipton stellte bei der FDA das Gesuch um Konsumfreigabe von bestrahltem Trockengemüse zu Suppenmischungen, wobei sich das Gesuch auf Gamma- und Elektronenstrahlen bezieht. Dadurch soll die Kochzeit von 10 bis 15 Minuten auf eine Minute reduziert werden (17). Ein ähnliches Gesuch wurde in Kanada von der Firma Salada Foods, Ltd. gestellt, jedoch auch auf Kartoffelprodukte ausgedehnt (18). Zähes Fleisch läßt sich durch Bestrahlung tenderisieren, Whisky läßt sich künstlich altern und grüne Kaffeebohnen (Patent der General Foods) ergeben nach der Bestrahlung ein Produkt mit kürzerer Röstzeit und besserem Aroma (19).

### **Forschungen in den verschiedenen Ländern**

Die USA zeigen auf dem Gebiet der Bestrahlung von Lebensmitteln zweifellos die größten Anstrengungen. Hier ist es vor allem die Armee, die der Forschung immer wieder neue Impulse erteilt, nachdem sie eine Zeitlang eher hemmend gewirkt hatte, als das große Forschungszentrum in Stockton auf Grund nicht richtig interpretierter Fütterungsversuche nicht zur Ausführung kam. Inzwischen wurde das Forschungszentrum der US Army in Natick eingerichtet (1). Die führende Rolle der USA kam auch im Karlsruher Symposium wieder deutlich zum Ausdruck. Über die Fortschritte in den OECD-Ländern orientiert das Bull. Food Irradiation (7). Auffallend ist nach wie vor die bescheidene Rolle, die die Schweiz im weltweiten Konzept der Lebensmittelbestrahlung spielt.

### **Wholesomeness**

Nicht ganz zutreffend wird der aus Amerika stammende Begriff «wholesomeness» mit «comestibilité» und «Bekömmlichkeit» übersetzt, aber selbst an dem von der FAO, WHO und IAEA vom 23. bis 26. Oktober 1961 in Brüssel durchgeführten «Meeting on the Wholesomeness of Irradiated Foods» konnte man sich nicht darüber einigen, was der amerikanische Begriff alles in sich vereinigte. Unzweifelhaft steht nicht die kulinarische, sondern die biologische

Bekömmlichkeit in Diskussion. In diesem Sinne ist ein bestrahltes Lebensmittel, das während längerer Zeit an Tiere verfüttert wurde, bekömmlich, wenn es nicht

- unbekannte Krankheiten hervorruft und bekannte Krankheiten fördert,
- die Lebensdauer verkürzt,
- die Wachstumsrate verringert,
- die Fruchtbarkeit und die Laktation beeinträchtigt.

Nachdem die biologische Bekömmlichkeit bestrahlter Lebensmittel weitgehend abgeklärt war, hat die Publikation von *Steward* et al. (20) über angeblich durch bestrahlte Zuckerlösungen ausgelöste Mutationen eine gewisse Aufregung verursacht. Die Richtigkeit dieser Versuche werden z. B. von *Goldblith* (21) und *Whitehair* (6) angezweifelt.

Die Frage der induzierten Radioaktivität wurde ebenfalls früher erörtert (1), auch in Karlsruhe erneut diskutiert und bestätigt, daß bei den von der Ernährungsindustrie angewandten Bestrahlungseinrichtungen und Dosen keine Gefahr besteht (*Tuchscheerer*, zit. nach *Münzel* [6]).

### Gesetzliche Bestimmungen

Die Anwendung ionisierender Strahlen zur Haltbarmachung von Lebensmitteln ist, wie auch die Sterilisierung von medizinischen und pharmazeutischen Produkten durch solche Strahlen, bewilligungspflichtig. Auch hier sei auf eine frühere Publikation verwiesen (1).

Da die Bestrahlung hauptsächlich für Massengüter in Frage kommt, die längere Zeit gelagert und über weite Strecken transportiert werden müssen, kann ein verstärktes Interesse der Lebensmittelindustrie an dem neuen Verfahren erst dann erwartet werden, wenn der Export möglich ist. So rentiert sich der Bau einer Bestrahlungsanlage für Orangen in Israel nicht, solange nicht die Einfuhr bestrahlter Orangen in europäische Länder genehmigt ist. Das gleiche gilt auch für den geplanten Export von bestrahltem Rindfleisch von Argentinien nach Europa (*Diehl* [6]).

Um eine einheitliche Gesetzgebung in verschiedenen Staaten zu ermöglichen, wurde von FAO, IAEA und WHO im August 1964 ein Experten-Komitee einberufen (22). Das Komitee kam zum Schluß, daß bisher kein Anzeichen für eine Gefährdung durch den Verzehr bestrahlter Lebensmittel vorliegen würden. Eine generelle Genehmigung der Lebensmittelbestrahlung wurde jedoch nicht empfohlen, vielmehr sei von Fall zu Fall zu entscheiden, nachdem die gesundheitliche Unbedenklichkeit des Verfahrens ausreichend nachgewiesen sei. Zu einem gleichen Schluß kam das vom britischen Gesundheitsministerium eingesetzte Komitee (23).

Ein Problem, das noch eines weiteren Studiums bedarf, ist der sichere Nachweis einer erfolgten Bestrahlung von Lebensmitteln (*Lafontaine* [6], *Tuchscheerer* und *Kuprianoff* [28]).

## Ausblick

Dem Ausblick, der an der von der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie am 23. September 1964 an der ETH in Zürich durchgeführten Informationstagung über «Grundlagen und Anwendungen der Strahlungs-Chemie» gezeigt wurde (1), ist sowohl auf Grund des inzwischen erschienenen Berichtes der Konferenz über «Radiation Preservation of Foods» in Boston vom 27.—30. September 1964 als auch auf Grund des wiederholt zitierten Symposiums in Karlsruhe nichts Wesentliches beizufügen.

Es zeichnet sich langsam, aber stetig ein Durchbruch zur baldigen industriellen Lebensmittelbestrahlung ab. Die gestellten Forderungen für das Inverkehrbringen solcher Lebensmittel, die nur bestrahlt oder in Kombination mit konventionellen Methoden bestrahlt wurden, sind erfüllbar. Dabei dürfte die Pasteurierungsbestrahlung im Vordergrund stehen. Acceleratoren werden immer leistungsfähiger und die Preise von Co-60 und Cs-137 immer günstiger.

Große Möglichkeiten eröffnen sich der Lebensmittelbestrahlung in den Entwicklungsländern. Der Verderb an Nahrungsmitteln ist in diesen Hungergebieten besonders groß, weil die klimatischen Bedingungen für die Lagerung vieler landwirtschaftlichen Erzeugnisse ungünstig sind und die dortigen Menschen kaum die Methoden der verlustfreien Vorratshaltung kennen. FAO und IAEA haben hierüber ein Symposium durchgeführt, dessen Rapport kürzlich erschienen ist (24).

Die Schweiz wird sich bald mit Importgesuchen für bestrahlte Lebensmittel zu befassen haben. Es sollte daher unser Bestreben sein, alles zu tun, um den Anschluß an die internationale Forschung auf diesem Gebiet nicht allzu sehr zu verpassen. Auch dies ist kriegswirtschaftliche Vorsorge.

## Zusammenfassung

Auf dem Gebiet der Behandlung von Lebensmitteln mit Elektronen- und Gammastrahlen zeichnet sich langsam, aber stetig ein Durchbruch zur baldigen industriellen Anwendung ab (in Kanada werden bereits Kartoffeln zur Keimungsverhinderung bestrahlt). Zwei Effekte sind von Interesse: die Konservierung zur Verzögerung oder Verhinderung mikrobieller und enzymatischer Vorgänge und der Weichmachungseffekt zur Verkürzung der Kochzeit.

Die gestellten Forderungen für das Inverkehrbringen solcher Lebensmittel, die nur bestrahlt oder in Kombination mit konventionellen Methoden bestrahlt wurden, sind erfüllbar. Dabei dürfte die Pasteurierungsbestrahlung im Vordergrund stehen.

Große Möglichkeiten eröffnen sich der Lebensmittelbestrahlung in den Entwicklungsländern.

Da die Schweiz sich bald mit Importgesuchen für bestrahlte Lebensmittel zu befassen haben wird, sollte es unser Bestreben sein, alles zu tun, um den Anschluß an die internationale Forschung auf diesem Gebiet nicht allzu sehr zu verpassen. Auch dies ist kriegswirtschaftliche Vorsorge.



### Literaturverzeichnis

1. *Mobler H.*: *Chimia* 19, 21 (1965) mit ausführlicher Literaturübersicht; *Mitt.* 47, 387 (1956).
2. *Streuli H.*: *Mitt.* 51, 166 (1960).
3. *Lubieniecka-von Schelhorn M.*: *Z. Lebensm. Forschg.* 112, 382 (1960); vgl. auch *Bigelow W. D.*: The Logarithmic Nature of the Thermal Death Time Curves, in *Goldblith S. A.* et al.: *Introduction to Thermal Processing of Foods*, Westport 1961.
4. Proceedings of the First International Symposium on the Use of Ionising Radiation for the Sterilisation of Medical Products, Risiö 6.—9. Dezember 1964.
5. *Myers L. S.* et al.: *Rad. Research* 22, 334 (1964).
6. International Symposium on Food Irradiation, Karlsruhe 6.—10. Juni 1966; vgl. auch interne Berichte von Prof. Dr. *J. F. Diehl* und Dr. *F. Münzel*.
7. *Bull. Food Irradiation* 6, Nr. 3, A 24 (1966).
8. *Dickson E. C.*: Botulism, in *Goldblith S. A.* et al.: *Introduction to Thermal Processing of Foods*, Westport 1961; *Schmidt C. F.*: Report of the European Meeting on the Microbiology of Irradiated Foods (FAO, International Association of Microbiological Societies, Paris 20—23 April 1960), Rome 1961; *Dean E. E.* und *Howie D. L.*: Activities Report of the US Armed Forces Food and Container Institute 15, 174 (1963).
9. *Goldblith S. A.*: *The Technology Review* Febr. 1962.
10. *Josephson E. S.*: Activities Report of the Armed Forces Food and Container Institute 15, 67 (1963); vgl. auch S. 8; ferner *Wierbicki E.*: gleichen Orts S. 160.
11. *Kempe L. L.*: in *Radiation Preservation of Foods*, Proceedings of an International Conference, Boston 27.—30. September 1964.
12. SVA-Bull. Nr. 21, 1965.
13. *Mobler H.*: *Mitt.* 52, 526 (1961).
14. SVA-Bull. Nr. 4, 1966.
15. SVA-Bull. Nr. 16, 1965.
16. *Sulser H., Mobler H., Lüthy H.*: *Mitt.* 55, 264 (1964).
17. SVA-Bull. Nr. 20, 1965.
18. SVA-Bull. Nr. 1, 1966.
19. *Diehl J. F.*: Vortrag, gehalten am 19. April 1966 in München; SVA-Bull. Nr. 6, 1966.
20. *Holsten R. D., Sugii M., Steward F. C.*: *Nature* 208, 850 (1965); SVA-Bull. Nr. 8, 1966.
21. *Goldblith S. A.*: *Nature* 210, 433 (1966).
22. *The Technical Basis for Legislation on Irradiated Food*, FAO, Rome 1965.
23. *Report of the Working Party on Irradiation of Food*, London 1964.
24. *Application of Food Irradiation in Developing Countries*, Wien 1966.
25. SVA-Bull. Nr. 15, 1966.
26. Anonym: *Chem. Eng. News* 44, Nr. 35, p. 74 (1966).
27. *Bull. Food Irradiation* 6, Nr. 4, A 53 (1966).
28. *Fuchscheerer Th., Kuprianoff J.*: *Fette, Seifen, Anstrichmittel. Die Ernährungsindustrie* 67, 120 (1965).

### Diskussion

Auf die Frage, ob Methoden existieren, die gestatten, bestrahlte von unbestrahlten Lebensmitteln zu unterscheiden, antwortet Prof. *Mobler*, daß einfache sichere Methoden noch nicht bekannt sind. Bei Anwesenheit von Zuckern können deren Abbauprodukte nachgewiesen werden. Durch Bestrahlung

wird auch die Backfähigkeit von Getreideprodukten verbessert, insoweit die richtige Bestrahlungsdosis angewendet wird.

Dr. *Gisiger*: Besteht die Möglichkeit Klärschlamm durch Bestrahlung von Salmonellen zu befreien?

Prof. *Mohler*: Ja, diese Möglichkeit besteht.

Dr. *Padmoyo*: Kann die Wirkung der Bestrahlung auf den Proteinen benützt werden, um bestrahlte Produkte von unbestrahlten zu unterscheiden?

Prof. *Mohler*: Dafür kommt in erster Linie die Untersuchung der Abbauprodukte von Zucker in Frage.

*E. Benk* und *H. Seibold*, Chemische Landesuntersuchungsanstalt Sigmaringen

### **Sojaextrakte als mögliche Fälschungsmittel für Orangensaftkonzentrate**

Nach Mitteilung eines Handelslaboratoriums sollten im Frühjahr 1965 auffallend billige japanische Orangensaftkonzentrate auf dem deutschen Markt angeboten werden, die angeblich mit Sojaextrakten verfälscht waren. Die eingeleiteten Bemühungen, Muster solcher Konzentrate zu erhalten, blieben jedoch ohne Erfolg. Eine Essenzenfabrik verwies in diesem Zusammenhang auf Veröffentlichungen (1,2) von Patenten zur Geschmacksneutralisierung von entölte Sojaflocken durch Behandlung mit Säure und Wasserstoffperoxyd (Anm. *T. Paulsen*, Acher-Daniels-Midl. Comp. USA-Patent 3 100 709, angemeldet 15. Dezember 1960, ausgegeben 13. August 1963) bzw. für Verfahren zur Herstellung von Erfrischungsgetränken aus ölfreien Sojabohnenflocken (Japan. Patent Nr. 29 287 für Ajinomoto Kabushiki Kaisha, Tokio, vom 12. September 1959; Deutsches Patent 1 160 717, angemeldet 12. September 1960, ausgegeben 23. Juli 1964). In diesen Patenten werden folgende Ausführungen gemacht:

1. Entölte Sojaflocken können vom Sojageruch und -geschmack völlig befreit werden, wenn man 100 Gew. T. mit 15 T. Wasser behandelt, das Säure oder saure Salze und Wasserstoffperoxyd enthält. Hierbei werden 1 Gew. T. Wasserstoffperoxyd zugesetzt und gleichzeitig 3 T. Calciumchlorid (mit 2 Molekülen Kristallwasser) oder 3 T. Zitronensäure. Werden 2 T. Wasserstoffperoxyd zugesetzt, so fügt man 3 T. Eisessig oder 2,5 T. Phosphorsäure, gleichzeitig mit 3 T. Calciumchlorid (mit 2 Molekülen Kristallwasser) zu. Auch zahlreiche andere Kombinationen sind möglich.
2. Ölfreie Sojaflocken, die in reichlicher Menge bei der Gewinnung von Sojabohnenöl als Nebenprodukt anfallen, sind sehr billig und leicht erhältlich. Ihr Gehalt an organischen Säuren, wie beispielsweise Zitronensäure, Apfelsäure, Weinsäure und Bernsteinsäure, machen sie zur Herstellung von Erfrischungsgetränken geeignet. Die ölfreien Sojaflocken werden mit Wasser extrahiert und dieser Extrakt gleichzeitig oder anschließend nach der Entfernung der Feststoffe mit einem Kationenaustauschharz bis zur Erreichung eines pH-

Wertes zwischen 3 und 4 behandelt. Gleichzeitig oder nach Entfernung der Feststoffe wird die gewonnene Flüssigkeit in an sich bekannter Weise mit Farb- oder Geschmacksstoffen versetzt. Nach Zusatz von Zucker hat der Extrakt eine ähnliche Zusammensetzung wie Mandarinsaft oder eine marktübliche Orangensaft-Konserve. Die auf ein Viertel ihres Rauminhaltes konzentrierte Extraktflüssigkeit besitzt etwa die gleiche Zusammensetzung wie die der chinesischen Zitrone. Zwei Beispiele für die Herstellung des Erfrischungsgetränkes werden angegeben.

Besonders die unter 2. gemachten Ausführungen lassen deutlich erkennen, daß die Verwendung von Sojaextrakten zur Fälschung von Orangensaftkonzentraten durchaus im Bereich des Möglichen liegt. Um einen Einblick in die Zusammensetzung wässriger Sojaextrakte zu bekommen, wurden verschiedene solcher Extrakte selbst hergestellt. Im einzelnen wurde wie folgt gearbeitet:

*Extrakte Nr. 1—3:* Entfettetes Sojaschrot wurde wiederholt mit heißem Wasser (im Mittel  $70^{\circ}\text{C}$ ) ausgezogen, die erhaltenen Extrakte wurden auf dem Wasserbad auf ungefähr  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens eingengt und von dem ausgeschiedenen Trub durch Zentrifugieren befreit.

*Extrakt Nr. 4:* wurde anschließend noch mit soviel Kationenaustauscher III Merck (H-Form) versetzt, daß sich ein pH-Wert von 3–4 einstellte. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde der Austauscher durch Zentrifugieren entfernt.

*Extrakt Nr. 5:* 50 g entfettetes Sojaschrot wurden mit einer Lösung von 1,5 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 g Wasserstoffperoxyd 30%ig und 7,5 ml Wasser vermischt und anschließend wie bei den Extrakten Nr. 1—3 angegeben weiterbehandelt.

*Extrakt Nr. 6:* 50 g entfettetes Sojaschrot wurden mit einer Lösung von 1,5 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1 g Wasserstoffperoxyd 30%ig, 1,25 g Phosphorsäure und 7,5 ml Wasser durchtränkt und in gleicher Weise wie die Extrakte Nr. 1—3 gewonnen.

*Extrakt Nr. 7:* Unter Verzicht auf das Einengen wurde wie bei den Extrakten Nr. 1—3 verfahren.

*Extrakt Nr. 8:* Ein Teil von Extrakt Nr. 7 wurde mit dem obgenannten Kationenaustauscher behandelt und anschließend von diesem durch Zentrifugieren befreit. Die Austauschermenge war gegenüber Extrakt Nr. 4 erhöht.

*Extrakt Nr. 9:* wurde in ähnlicher Weise wie Extrakt Nr. 8, aber unter Verwendung einer größeren Menge Kationenaustauscher und anschließender Klärung und Entfärbung mit Clarocarbon F hergestellt.

Die in Anlehnung an die Patentvorschriften hergestellten Sojaextrakte waren praktisch geruchlos und wiesen einen säuerlich-süßlichen, teilweise schwach aminosäureartigen Geschmack auf. Ihre Untersuchung (3—7) erstreckte sich auf die Bestimmung des Formolwertes (als Maßstab für den Gehalt an Aminosäuren), der Stickstoffverbindungen ( $\text{N} \times 6,25$ ), der Asche (im Muffelofen bei  $550^{\circ}\text{C}$ ), der Gesamtsäure (als wasserfreie Zitronensäure berechnet), des Kaliums, Natriums, Calciums (flammenphotometrisch), des Magnesiums (komplexometrisch), des Phosphatgehaltes (photometrisch), auf den Nachweis der einzelnen Aminosäuren (dünnschichtchromatographisch nach Reinigung über eine Kationenaustauschersäule) und Genußsäuren (papierchromatographisch) sowie der Spaltstücke der

Polysaccharide (dünnschichtchromatographisch nach Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure). Zum besseren Vergleich wurden alle Ergebnisse auf genau 11 ° Brix berechnet. Die erhaltenen Werte sind der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen:

*Tabelle 1*

*Gehalte selbst hergestellter, wässriger Sojaextrakte an Stickstoffverbindungen, Asche, Gesamtsäure und Aminosäuren, bezogen auf 11 ° Brix*

Sojaextrakt	Stickstoffverbindungen ‰	Asche ‰	Gesamtsäure mg‰	Formolwert für 10 g
Nr. 1	2,79	1,43	209	2,6
Nr. 2	2,39	1,38	201	2,3
Nr. 3	2,55	1,17	219	2,3
Nr. 4	1,57	0,22	1409	1,5
Nr. 5	1,19	1,83	149	2,1
Nr. 6	1,01	2,25	1013	2,3
Nr. 7	2,35	1,32	238	1,8
Nr. 8	0,73	0,28	1442	0,6
Nr. 9	0,29	0,29	1363	0,5

*Tabelle 2*

*Gehalte selbst hergestellter, wässriger Sojaextrakte an Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Phosphat bezogen auf 11 ° Brix*

Sojaextrakt	K mg‰	Na mg‰	Ca mg‰	Mg mg‰	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg‰
Nr. 1	494	1,1	14,5	52,6	188
Nr. 2	661	0,6	15,6	37,0	183
Nr. 3	463	0,6	10,8	40,5	177
Nr. 4	747	0,4	3,6	21,9	90,2
Nr. 5	563	0,7	92	32,9	52,1
Nr. 6	6,1	0,8	108	30,1	717
Nr. 7	3,7	0,4	16,1	60,5	156
Nr. 8	2,4	0,3	5,5	50,1	110
Nr. 9	736	3,4	22,9	37,8	87,2

Die erhaltenen Ergebnisse lassen, je nach Art der Herstellung, starke Schwankungen erkennen. Bei den lediglich durch Ausziehen mit heißem Wasser hergestellten Extrakten Nr. 1, 2, 3, 7 sind, bei Berechnung auf 11 ° Brix, die Gehalte an Stickstoffverbindungen, Asche, Kalium, Magnesium und Phosphat gegenüber denjenigen natürlicher Orangensäfte mehr oder weniger stark überhöht. Keine nennenswerten Unterschiede bestehen bei Natrium und Calcium, die Gehalte an

Gesamtsäure sind stark erniedrigt. Bei den mit Kationenaustauscher behandelten Sojaextrakten Nr. 4, 8, 9 liegen die Werte für Gesamtsäure im mittleren Bereich natürlicher Orangensäfte, der Phosphatgehalt ist erhöht, die Gehalte an Stickstoffverbindungen sind, abhängig von der Menge des angewandten Austauschers, entweder noch erhöht oder bereits erniedrigt, diejenigen an Asche, Kalium, Natrium und Calcium zum Teil stark erniedrigt. In ähnlicher Weise wird der Formolwert beeinflusst. Gegen Ende unserer eigenen Untersuchungen wurde uns noch eine Veröffentlichung bekannt (8), welche zu dem japanischen Patent einige Ergänzungen bringt. Nach derselben wird die Extraktion in der Nähe des isoelektrischen Punktes von Protein (pH äußerst geringer Löslichkeit) durchgeführt, so daß nur wenig Protein (0,61 g/100 ml auf 11 ° Brix bezogen) gelöst wird. Neben vorwiegend Zitronensäure enthält die Lösung Saccharose und Raffinose. Die erhaltene saure Flüssigkeit wird mit einem Entfärbungsmittel (Aktivkohle, neutrales Entfärbungsharz) behandelt. Bei gleichzeitiger Klärung mit Clarocarbon F (Extrakt Nr. 9) wird ein gewisser Anstieg im Gehalt an Natrium und Calcium beobachtet. Derselbe erklärt sich daraus, daß diese Aktivkohle Natrium und Calcium abgibt. Die in den Sojaextrakten Nr. 5 und 6 laut Patentschrift zur Geschmackfreimachung verwendeten Zusätze Calciumchlorid und Phosphorsäure bedingen einen Anstieg im Gehalt an Calcium bzw. Phosphat, der, wie die nachfolgende Zusammenstellung erkennen läßt, ein Vielfaches desjenigen natürlicher Orangensäfte beträgt.

*Tabelle 3 Inhaltsstoffe und Kennzahlen natürlicher Orangensäfte (9, 10)*

Extrakt	9,3 — 16,4 g/100 ml
Gesamtsäure (als Zitronensäure berechnet)	0,6 — 2,2 g/100 ml
Stickstoffverbindungen (N × 6,25)	0,28— 0,8 g/100 ml
Asche	0,29— 0,63 g/100 ml
Phosphat (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	25 — 45 mg/100 ml
Kalium (K)	114 — 193 mg/100 ml
Natrium (Na)	0,4 — 2,0 mg/100 ml
Calcium (Ca)	5,4 — 15,6 mg/100 ml
Magnesium (Mg)	7,3 — 15,3 mg/100 ml
Formolwert (10 ml)	1,2 — 2,9 mg/100 ml

An freien Aminosäuren wurden in wässrigen Sojaextrakten folgende festgestellt: Alanin, Arginin, Asparaginsäure, Glutamin, Glutaminsäure, Histidin, Leucin, Lysin, Phenylalanin, Serin, Threonin, Tyrosin und Valin. Für Sojaflocken werden noch Cystin, Isoleucin, Methionin und Tryptophan genannt, wobei allerdings aus den Angaben nicht ersichtlich ist, ob diese Aminosäuren in freiem Zustande oder gebunden vorliegen (11). Im Orangensaft können zusätzlich noch  $\gamma$ -Aminobuttersäure, Asparagin und Prolin sowie Spuren von Ornithin und Glykokoll vorkommen (12), wobei Art und Zahl der im Einzelfall anwesenden Aminosäuren stark wechseln. Bei diesen Gegebenheiten erscheint es bislang nicht

möglich, aus dem Aminosäuren-Chromatogramm eines mit Sojaextrakten versetzten Orangensaftes auf diesen Zusatz zu schließen.

Entgegen den eingangs erwähnten Angaben (2) konnte an Genußsäuren nur Zitronensäure und Apfelsäure nachgewiesen werden. Offensichtlich ist Zitronensäure mit einem Anteil von 70 % der Gesamtsäure (8) die in Sojaextrakten überwiegend vorkommende Säure. Diese Feststellung bedingt keinen Unterschied gegenüber Zitrusäften.

Bei der chromatographischen Prüfung der Spaltstücke von Polysacchariden nach *Sulser* (6) bzw. *Grau* und *Schweiger* (7) wurde Galactose, Arabinose, Xylose und wenig Glucose ermittelt. Galaktose, Arabinose und wenig Glucose werden neben Galacturonssäure und wenig Rhamnose auch bei reinen Orangensäften gefunden. Das zusätzliche Auftreten von Xylose bedeutet daher eine Abweichung von dem normalen Befund, die indessen nicht zwingend auf Sojaextrakt schließen läßt.

Nach den gewonnenen Ergebnissen bestehen zwar, abhängig von der Art ihrer Herstellung, gewisse Unterschiede in der Zusammensetzung von wässrigen Sojaextrakten und Orangensäften. Bei einem Zusatz von Sojaextrakten zu Orangensäften treten diese Unterschiede je nach der Menge des Zusatzes jedoch weniger in Erscheinung. Werden mit Kationenaustauschern behandelte Sojaextrakte Orangensäften zugesetzt, so kann diese Maßnahme einen erniedrigten Kalium- und einen erhöhten Phosphatgehalt bedingen. Bei solchen Sojaextrakten, die ohne Kationenaustauscher unter Mitverwendung von Calciumchlorid, Phosphorsäure und Essigsäure bereitet wurden, zeigt sich ein erhöhter Gehalt an Calcium und/oder Phosphorsäure und flüchtiger Säure. Auch die Gehalte an Stickstoffverbindungen, Asche und Kalium können erhöht sein.

Bei der Untersuchung von 12 zur Weiterverarbeitung zu Erfrischungsgetränken bestimmten Orangen- und Zitronensäften bzw. entsprechenden Grundstoffen ergaben sich keine der auf einen Zusatz von Sojaextrakten hinweisenden Abweichungen in der Zusammensetzung.

Zur lebensmittelrechtlichen Beurteilung ist zu sagen, daß nach der Verordnung über Obsterzeugnisse und den Qualitätsnormen für Süßmoste und nach Art von Süßmosten hergestellten Fruchtsäften der Zusatz von Sojaextrakten jeder Art zu Orangensaft in Deutschland eine Verfälschung darstellt. Die Verwendung mit Sojaextrakten versetzter Orangensäfte zur Bereitung von Erfrischungsgetränken ist nach den Richtlinien für die Herstellung, Kennzeichnung und Beurteilung süßer alkoholfreier Erfrischungsgetränke unzulässig, da Sojaextrakte keine handelsüblichen Bestandteile von Erfrischungsgetränken sind. Aus dem gleichen Grunde sind auch Getränke, die ohne Fruchtsaft, lediglich aus gemäß der eingangs erwähnten Patentbeschreibung gewonnenen Sojaextrakten und zugelassenen Rohstoffen hergestellt wurden, in Deutschland nicht verkehrsfähig.

### *Zusammenfassung*

Anhand von Untersuchungsergebnissen selbsthergestellter wässriger Sojaextrakte werden Möglichkeiten und Grenzen ihrer Unterscheidung von Orangensäften und ihrer

Erkennung in diesen aufgezeigt. Nach den bisherigen Untersuchungen hat sich noch kein spezifischer Nachweis des Zusatzes von Sojaextrakten zu Orangensaft ergeben. Hinweise auf einen solchen können, je nach der Art der verwendeten Sojaextrakte, ein erniedrigter oder erhöhter Kaliumgehalt sowie ein erhöhter Gehalt an Phosphat, Calcium, flüchtiger Säure, Stickstoffverbindungen und Asche sein. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit der Verwendung von wässrigen Sojaextrakten zur Fälschung von Zitrus Säften und entsprechenden Erfrischungsgetränken ist sowohl in sachlicher als auch in wirtschaftlicher Hinsicht durchaus gegeben.

### Literatur

1. Referaten-Praktikum der Ernährungsindustrie, Februar 1965, Ref. 31/65—60/65.
2. Ebenda, September 1964, Ref. 241/64—270/64.
3. *Becker E. und Krull L.*: Kolorimetrische Halbmikromethode zur Phosphorbestimmung in Speiseölen; *Fette und Seifen* **60**, 44 (1958).
4. *Wucherpfennig K. und Franke I.*: Beitrag zum Nachweis von verfälschten Produkten aus Orangensäften; *Dtsch. Lebensmittel-Rdsch.* **61**, 229 (1965).
5. *Becker E.*: Der papierchromatographische Nachweis wasserlöslicher organischer Säuren in Lebensmitteln; *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* **98**, 249 (1954).
6. *Sulser H.*: Nachweis der Bestandteile von hydrophilen Gelier- und Verdickungsmitteln; *diese Mitt.* **48**, 19 (1957).
7. *Grau R. und Schweiger A.*: Über den Nachweis von Quellstoffen in Fleischwaren und mögliche Störungen durch andere Polysaccharide; *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* **119**, 210 (1963).
8. *Kuhnke A.*: Verfahren zur Herstellung von Erfrischungsgetränken aus ölfreien Sojabohnenflocken; *Brauwelt* **106**, 318 (1966).
9. *Benk E.*: Über Orangensaft und konzentrierte Orangensäfte; *Flüss. Obst* **29**, VI/13 (1962).
10. *Benk E.*: Über den Minimalstoffgehalt natürlicher Orangensäfte mit besonderer Berücksichtigung des Natriumgehaltes; *diese Mitt.* **56**, 273 (1965).
11. *Souci-Fachmann-Kraut*: Die Zusammensetzung der Lebensmittel, Nährwert-Tabellen; Wissenschaftlicher Verlag Stuttgart (1962).
12. *Herrmann K.*: Obst, Obstdauerwaren und Obsterzeugnisse, Grundlagen und Fortschritte der Lebensmitteluntersuchung Bd. 9; Verlag Paul Parey, Berlin, Hamburg (1966).

*K. G. Gröniger*, Sina AG., Zürich

### **Kontinuierliche Feuchtigkeits- und Temperaturmessung und -Aromatik in der Lebensmittelfabrikation**

Der Vortrag kann vorläufig nicht publiziert werden. Interessenten finden für diese Technik in der Zeitschrift «Automatik und industrielle Elektronik» 1966 (16—900) Methode und Apparate beschrieben.