

*E. coli* erwies sich als nicht enteropathogen. Auch die gewünschte Vergärung des Zuckers im Eisklar ging mit dieser Rasse einwandfrei. In Nährlösung wurden bei gleichzeitiger Kultur die Salmonellen durch *E. coli* 6-204-55 vernichtet. Es wird eine Labormethode mitgeteilt, mit der nach 48 Std Bebrütung und anschließender  $H_2O_2$ -Zugabe Salmonella-freies Eiweiß gewonnen werden kann.

H. Frank (Weihenstephan)

**W. Schmidt-Lorenz: Modellversuche zur Pasteurisierung von salmonellen-infiziertem Trocken-vollei durch dielektrische Hochfrequenzerhitzung.** (Karlsruhe, Bundesforschungsanst. f. Lebensmittel-frischhaltung.) Z. Ernährungswiss. 1, 205—220 (1960).

Da im Gegensatz zu Flüssig- und Gefriereiprodukten für Trockeneipulver bislang keine geeignete Pasteurisierungsmöglichkeit zur Abtötung von Erregern, speziell der Salmonellagruppe, besteht, wurden künstlich mit *Salmonella senftenberg* und *thompson* beimpfte Trockenvolleiprüben verschiedenen Pasteurisierungsverfahren unterworfen.

Wie die Modellversuche ergaben, ist die normale Hitzepasteurisierung nicht anwendbar, da die zur nötigen,  $10^6$ -fachen Keimzahlreduktion erforderlichen Erhitzungszeiten das Material genußuntauglich machen. Wird dagegen das Gut einer dielektrischen Hochfrequenzerhitzung unterworfen, so ist bei geringer Schichtdicke eine schnelle und gleichmäßige Erhitzung des Trocken-volleis gewährleistet, die, verbunden mit einer raschen Wiederabkühlung des Reaktionsgutes, eine ausreichende Pasteurisierung bewirkt. Die Qualität der Probe wird hierbei kaum vermindert, wie u. a. an Hand von Backversuchen und organoleptischen Prüfungen festgestellt wurde. Neben der Bestimmung der optimalen Bedingungen dieser Hoch-Kurz-Erhitzung im Temperaturbereich von 85—115° C wird auch die Anwendbarkeit des Verfahrens im technischen Maßstab diskutiert und günstig beurteilt.

H. und W. Gründer (München)

### Lebensmittelzusatz- und -begleitstoffe

**W. J. Darby: Die Nahrung, Zusätze und natürliche Bestandteile.** (Food; additives and natural components.) (Nashville, Tenn., Dept. of Biochem., Vanderbilt Univ., School of Med.) Federat. Proc. 19, 10—12 (1960).

Schädlich bzw. giftig für den Organismus wirken können drei Gruppen von Substanzen:

1. Physiologische Substanzen wie NaCl oder Vitamin D in zu hoher Dosierung oder auch Stoffe wie F und Se, deren physiologische Bedeutung man erst seit kurzem kennt, nachdem sie lange Zeit als *nur* toxisch galten.

2. Nahrungsmittel mit bei zu hoher Zufuhr toxischen Inhaltsstoffen wie Kaffee, Tee, Kakao u. a.

3. Zusatzstoffe. Zusätze dürfen nicht kritiklos vorgenommen werden, sondern nur dann, wenn sie wirklich notwendig sind und in der gerade eben zur Erzielung des gewünschten Zwecks kleinsten Konzentration. Vorsicht ist notwendig, man soll jedoch in seinen Bedenken auch nicht über die praktischen Gegebenheiten hinausgehen. Hier wird auf den auch aus der deutschen Presse bekannten Vorgang der Vernichtung ungeheurer Mengen an Preiselbeeren hingewiesen, an denen eine die Vorschriften übersteigende Menge des Unkrautvertilgungsmittels Aminotriazol nachgewiesen wurde. Die — nach dem Gesetz zu hohe! — Konzentration dieser durch seine antithyroidale Aktivität für bedenklich gehaltenen Substanz lag jedoch in der Größenordnung von 1% der Konzentration an antithyroidalen Substanzen, die normalerweise in den eßbaren Teilen von sog. „Schwedischen Rüben“ vorkommen, die einen normalen Bestandteil menschlicher Kost bilden. Man sollte bei der Feststellung der Bedenklichkeit eines Lebensmittelzusatzes versuchen, das wirklich bestehende Risiko festzustellen, doch mit naturwissenschaftlichen Methoden und nicht aus einer Voreingenommenheit gegenüber dem einzelnen Zusatz oder gegenüber Zusätzen allgemein. DARBY schließt mit der Feststellung, daß sich mit der Lebensmitteltoxikologie ein breites und interessantes Feld der Ernährungsforschung eröffnet habe.

H. D. Cremer (Gießen)

**R. L. Hall: Neuere Fortschritte in der Beurteilung von geschmacksverbessernden Zusätzen gemäß dem Gesetz über Lebensmittel-Zusatzstoffe.** (Recent progress in the consideration of flavoring ingredients under the food additives amendment.) (Baltimore, Md., McCormick & Co., Inc.) Food Technol. 14, 488—495 (1960).

Nach einer Würdigung der Leistungen der Food and Drug Administration (FDA) in Zusammenhang mit dem seit März 1960 in Kraft befindlichen „Food Additives Amendment“ wird in diesem Vortrag im Institute of Food Technologists, San Francisco, eine Liste von Substanzen gegeben, die vom FEMA Committee (wohl gleich: Food Additives Committee of the Flavoring Extract Manufacturer's Association) überprüft sind. Diese sind in 4 Gruppen bewertet: 1. NFA = „no further action“, was Substanzen mit geringem oder gar keinem Wert in Nahrungsmitteln umfaßt. — 2. „Food“ = Substanzen, die eher als Nahrungsmittel denn als modifizierende Substanzen zu gelten haben. — 3. GRAS = „generally recognized as safe“ = Substanzen also, die

allgemein als ungefährlich angesehen werden. — 4. FA = "food additive", (Lebensmittelzusatz), das sind Substanzen, die unzweifelhaft als ungefährlich anzusehen sind, welche aber die FDA nicht zur allgemeinen Verwendung vorschlagen will. — Verf. macht dabei Einwände gegen die von der Meinung der FEMA abweichende Stellung der FDA einerseits zur Klassifizierung gewisser Substanzen als "GRAS" sowie andererseits zur sog. Delaney-Klausel. Diese (nicht näher erläuterte) Klausel, für welche die FDA geltend macht, daß „wir nicht wissen, wie man Toleranzen für carcinogene Substanzen aufstellen soll“, schließt nach Meinung des Verfassers nicht nur die Tür, sondern „wirft auch den Schlüssel fort“, und ist demnach abzulehnen.

A. Hesse (München)

**W. H. Sebrell jr.: Einige Probleme auf dem Gebiet der Lebensmitteltoxikologie.** (Some problems in food toxicology.) (*New York City, N. Y., Inst. of Nutr. Sci., Columbia Univ., School of Publ. Health and Administrative Med.*) *Federat. Proc.* **19**, 31—32 (1960).

Wenn die Toleranzen für den Gehalt der Nahrung an „toxischen“ Substanzen nicht auf einer gesunden und vernünftigen Basis festgelegt werden, wird schnell der Tag kommen, an dem zu wenig Nahrung für die Menschheit da ist und die Nahrung für uns alle immer teurer werden wird. Im Jahre 1955 wurde von nur 13% der Bevölkerung in den USA die Nahrung für die übrigen 87% mit-erzeugt und noch ein Überfluß produziert. Die gegenwärtige hohe Leistungsfähigkeit der amerikanischen Landwirtschaft hat ihre Gründe im wesentlichen in einer zweckmäßigen Behandlung des Saatgutes und in einer vernünftigen Verwendung von Düngemitteln sowie von Schädlingsbekämpfungsmitteln. SEBRELL (er war jahrelang Direktor der National Institutes of Health und ist zweifellos einer der auf dem Gebiet Ernährung und Gesundheit erfahrensten Wissenschaftler der USA. Der Ref.) sagt dann wörtlich: „Laßt uns mit allen Mitteln einen Schutz suchen gegen wirklich toxische Mengen von entweder natürlichen oder zugesetzten Bestandteilen unserer Nahrung, aber laßt uns sicher sein, daß wir wirklich nur Schutz suchen und keine sinnlose Beschränkung verlangen, die nur für Fortschritt, Wohlstand und Gesundheit Schaden bringen kann.“ — Ebenso bemerkenswert wie die Stellungnahme gegenüber Nahrungszusätzen allgemein ist die zur Frage der Carcinogene. Hier heißt es wörtlich: „Die Frage der Carcinogene wird ganz besonders mit emotionalen Argumenten behandelt. Es ist sehr viel geschrieben worden über die krebs-erregenden Wirkungen von unzähligen Substanzen bei vielen Tierarten. Aber die fundamentale Tatsache ist die, daß die Ursache des Krebses beim Menschen unbekannt ist, und der Mensch hat das Unbekannte immer besonders gefürchtet!“ Dafür, wie schwierig es ist, carcinogene Substanzen aus Tierversuchen wirklich zu ermitteln, führt SEBRELL einige Beispiele an: Es ist möglich, durch Grundnahrungsmittel Krebs beim Tier zu erzeugen, z. B. durch Injektion einer 20—25%igen Lösung von Glucose oder einer 5—25%igen Lösung von Kochsalz. Daß man ohne beide Substanzen nicht leben kann, ist selbstverständlich. Man kann aber in Tierversuchen auch Tumoren erzeugen durch Anoxie und ebenso durch einen Mangel an Cholin, mit anderen Worten das Fehlen einer Substanz kann ebenso carcinogen wirken wie die Zufuhr bestimmter Substanzen. Solange keine wirklichen Anhaltspunkte dafür da sind, daß irgendwelche Substanzen in unserer Nahrung für die Entstehung von Tumoren verantwortlich sind, soll man sich hüten, unnötigerweise eine Panikstimmung zu erzeugen, die für sich sicherlich gesundheitsschädlich wirken kann. Man soll vielmehr versuchen, in ruhiger, zielbewußter Forschung ohne Hast die ernährungswissenschaftliche Forschung voranzutreiben und Zusammenhänge zwischen Ernährung und Krankheit zu ergründen.

H. D. Cremer (Gießen)

**A. J. Lehman: Toxizitätskontrolle in Lebensmitteln, Arzneimitteln und Cosmetics.** (Control of toxicity in foods, drugs and cosmetics.) (*Washington, D. C., Div. of Pharmacol., Food and Drug Admin.*) *Federat. Proc.* **19**, 13—16 (1960).

Das in den USA im September 1958 vom Kongreß verabschiedete und am 6. III. 1960 in Kraft getretene neue Lebensmittelgesetz verlangt — wie ja auch in Deutschland! — bei jedem Fremdstoff die vorherige Prüfung. Von den bisher benutzten Fremdstoffen wird ein großer Teil als GRAS (generally recognized as safe) angesehen, wenn in der wissenschaftlichen Literatur genügend Anhaltspunkte dafür zu finden sind, daß der betreffende Stoff als unbedenklich gelten kann. Im Gegensatz zu Nahrungszusätzen, wo eine vorherige Testung erst jetzt verlangt wird, ist eine solche z. B. bei Arzneimitteln schon seit mehr als 20 Jahren vorgeschrieben. Die meisten Prüfungen werden nur an den „Standard“-Tierarten, Hund und Ratte, vorgenommen. Aber — je nach Art des Arzneimittels bzw. des vorzunehmenden Tests — müssen noch andere „spezielle“ Tierarten für spezielle Tests hinzugezogen werden. Ein schweres Problem ist allgemein das, die Kosten für die Tests aufzubringen. Dies ist nur dann möglich, wenn der zu erwartende Erfolg bzw. der Absatz die Kosten für umfangreiche Untersuchungen zu rechtfertigen scheint. Bei Cosmetics ist die Prüfung im allgemeinen einfacher, sie dürfen insbesondere nicht zu örtlichen Reizerscheinungen führen. Haarfärbemittel und Dauerwellenpräparate sind oft augenreizend. Haarfärbemittel sind zu 25% die Ursache von allen durch Cosmetics erzeugten Allergien. Die Ursache

sind meistens Paradiaminobenzole und Aminophenole, gegen die viele Menschen allergisch sind. Als Mittel zur Verhütung des Schwitzens werden vielfach Sulfate und Chloride von Aluminium, Zink und Zirkonium verwandt, diese führen häufig zu Hautschäden. *H. D. Cremer (Gießen)*

**E. M. K. Geiling und W. D'Aguianno: Die von Menschenhand verursachte schädliche Umgebung.** (Our man-made noxious environment.) (*Washington, D. C., Div. of Pharmacol., Food and Drug Admin.*) *Federat. Proc.* **19**, 3—9 (1960).

Das Referat bildet die Einleitung zu einem wichtigen toxikologischen Problemen gewidmeten Symposium. Es wird ausgeführt, daß im letzten Jahrzehnt die Produktion neuer Chemikalien in den USA um 7% jährlich angestiegen ist, während sich die gesamte industrielle Produktion nur um 3% erhöhte. Die Gesamtzahl der z. Z. verwandten chem. Verbindungen wird auf 10000, der unter ihrer Verwendung hergestellten Produkte auf 500000 geschätzt. Die Größe der allein mit dem Vorhandensein einer solchen Fülle von Chemikalien vorhandenen Gefahr läßt sich z. B. daraus ableiten, daß 1958 in den USA  $1\frac{1}{2}$  tausend Todesfälle durch unbeabsichtigte Aufnahme von chem. Produkten einschließlich Pharmazeutika vorgekommen sind, davon fast  $\frac{1}{3}$  Kinder unter 5 Jahren. Von den hierfür verantwortlichen Produkten liegt Aspirin, vor allem in der Form als Bonbon, an der Spitze. Der US Public Health Service hat geschätzt, daß jährlich etwa 600000 Kinder unbeabsichtigt irgendwelche Giftstoffe aufnehmen. Dies ist mit darauf zurückzuführen, daß es praktisch keinen Haushalt gibt, in dem nicht die verschiedensten giftigen Substanzen verwendet und aufbewahrt werden. Dies betrifft insbesondere Landhaushalte wegen der vielfachen Verwendung von Substanzen, die in irgendeiner Art mit der Sicherung unserer Ernte zu tun haben. — Als weiteres Problem bezeichnen Verf. das der "medicated feeds", das der Vermischung von Futter- und Arzneimitteln. So werden z. B. wesentliche Teile der in den USA produzierten Antibiotica dort für die Tierfütterung verwandt. — Auch in den USA gibt es bekanntlich eine Änderung des Lebensmittelgesetzes, die 1958 erlassen und im März 1960 in Kraft getreten ist. Hier wird der Industrie die Beweislast dafür auferlegt, nachzuweisen, daß eine chem. Substanz unbedenklich ist, bevor ihr Zusatz zur Nahrung erlaubt werden kann. — Ein weiteres ernstes Problem ist die Verunreinigung der Luft. In den letzten 50 Jahren ist in den USA die industrielle Produktion um über 900% gestiegen, im gleichen Zeitraum die Zahl der Autos von etwa 1000 auf 70 Millionen. Mehr als die Hälfte der Bevölkerung lebt in Städten, die zusammen weniger als 5% der Gesamtfläche des Landes ausmachen. Die durch die Verunreinigung der Luft verursachten Gefahren sind schwer zu übersehen. Doch erscheinen in diesem Zusammenhang folgende Zahlen interessant: Für junge Leute, die aus dem industrialisierten England nach Neuseeland kommen, ist die Wahrscheinlichkeit, an Lungenkrebs zu erkranken, um 30% größer als für Neuseeländer; wenn sie bis zu ihrem 30. Lebensjahr in England gelebt haben, ist das Risiko sogar um 75% größer. Einzelheiten über die Luftverunreinigung sind aus einer Tab. zu ersehen, die für die Städte New York und Chicago die Mengen der wichtigsten in der Atmosphäre gefundenen Fremd- und Giftgase anführt. — Zum Schluß wird noch kurz auf die Verunreinigung des Wassers eingegangen. *H. D. Cremer (Gießen)*

**M. Ives und E. M. Nagler: Biologische Prüfungsmethoden für Lebensmittelzusätze.** (Biological screening techniques for food additives.) (*Barrington, Ill., Amer. Can Co., Res. Center*). *Food Technol.* **14**, 499—502 (1960).

Mit der hier beschriebenen Methode der Verfütterung an Ratten kann innerhalb von 90 Tagen entschieden werden, ob eine Substanz in höherer Dosierung toxisch wirkt. Im allgemeinen wird sie dann auch bei einem auf 2 Jahre auszudehnenden Test mit niedrigeren Mengen sich als toxisch erweisen. Jedenfalls können auf diese Weise schon zahlreiche Substanzen von weiterer, hohe Kosten verursachender Prüfung ausgeschlossen werden. Erweist sich eine Substanz beim 90-Tage-Test als nichttoxisch, so ist für den nach dem Food Law Amendment zu stellenden Antrag der 2-Jahre-Test unerlässlich. — Vor Beginn jedes Testes wird ein eingehendes Studium der Literatur dringend empfohlen. *A. Hesse (München)*

### Konservierungsmittel, Antioxydantien

**E. Trifirò: Über den Nachweis der sublimierbaren Konservierungsmittel.** (Sulla ricerca degli antifermentativi sublimabili.) *Ind. conserve (Parma)* **35**, 279—286 (1960).

Die einfachste Methode, um in einer Konserve Konservierungsmittel nachzuweisen, ist immer noch die Gärmethode, die von A. G. KLUYVER 1914 beschrieben wurde. Unterbleibt die alkoholische Gärung, so ist ein Konservierungsmittel vorhanden.

Aber diese Methode genügt nicht, um das „speziell“ vorhandene Konservierungsmittel zu finden. Dafür gibt es verschiedene chemische wie chromatographische Analysenmethoden. Eine

besonders elegante, schnelle und einfache ist die Sublimationsmethode von R. FISCHER und F. STAUDER, verbessert durch R. CULTRERA und neuerdings von G. SERIS wieder erprobt zur Identifizierung ätherlöslicher Konservierungsmittel. Um diese Methode noch genauer und empfindlicher zu gestalten, schlägt Verf. vor, sich der UV-Spektrophotometrie bei der Identifizierung der aus dem ätherlöslichen Rückstand sublimierten Kristalle zu bedienen.

Im experimentellen Teil werden ausführlich die Herstellung des ätherischen Auszugs, die Sublimation des ätherlöslichen Rückstandes, die Dauer der Sublimation und die einfache Apparatur beschrieben. Kristallmikroskopische Bilder für 13 gebräuchliche Konservierungsmittel, Extinktionsdiagramme bei Wellenlängen von 215—310 m $\mu$ , Schmelzpunkte und Sublimationstemperaturen der Konservierungsmittel vervollständigen das analytische Bild.

Für die UV-Spektrophotometrie wird das Spektrophotometer von BECKMAN Modell DU mit Wasserstofflampe und Quarzelle benutzt.

Als Lösungsmittel für die Kristalle wird Äthanol vorgeschlagen, da nach Verdampfung desselben und Umkristallisation die chemische Analyse an den Kristallen des Konservierungsmittels möglich ist.

Abschließend rät der Verf., auch wenn durch Mikrosublimation das Konservierungsmittel gefunden ist, den Befund durch eine amtliche chemische Analyse zu erhärten.

F. Mauracher (Kirchseon)

**P. Marquardt: Zur toxikologischen Prüfung der bei Lebensmitteln zugelassenen Konservierungsmittel.** Dtsch. Lebensmitt.-Rdsch. 57, 1—8 (1961).

Verf. weist auf die Notwendigkeit der Konservierung der Nahrung und der Anwendung von Schädlingsbekämpfungsmitteln hin. Schon PASTEUR wandte sich gegen die Verwendung von Borsäure, Salicylsäure und Farbstoffen. Erst nach Feststellung der zahlreichen Arsenkrebse nach Anwendung von Arsen im Weinbau wurden diese Warnungen ernst genommen, obwohl schon seit 100 Jahren bekannt war, daß Arsen Krebs erzeugen kann. Dieses Massenexperiment mit Schädlingsbekämpfungsmitteln forderte im Anbaubereich der Obermosel 1956 noch über 19 Todesopfer. Auch heute noch wird die medizinisch-toxikologische Seite bei der amtlichen Zulassung der Schädlingsbekämpfungsmittel wenig berücksichtigt. Die Gefahren eines Stoffes entziehen sich oft der laboratoriumsmäßigen Prüfung und werden erst bei breiter Anwendung bekannt. Auf die Notwendigkeit der Deklaration von Zusatzstoffen wird hingewiesen, auch um den Ärzten die Möglichkeit zu geben, auftretende Schädigungen durch einen zugesetzten Stoff erkennen zu können. Die Schwierigkeiten für den Gesetzgeber, der über Stoffe entscheiden muß, die wissenschaftlich noch nicht voll geklärt sind (am Beispiel der unterchlorigen Säure im Trinkwasser erläutert) werden geschildert. Auf die allbiotische Wirkung wird am Beispiel des Chloroforms und des Buttergelbs hingewiesen. Das letztere zeigt auch die Schwierigkeiten bei der Übertragung der Ergebnisse von Tierversuchen auf den Menschen. Auf die Gefahren der Anwendung von Borsäure, die schon lange bekannt sind, wird hingewiesen. Schwieriger war die Entscheidung über Hexamethylentetramin, da vermutet wird, daß es bei seiner Anwendung als Konservierungsmittel Formaldehyd abspaltet und dieses mit Eiweiß Verbindungen eingeht. An niederen Tieren wurden auch mutagene Wirkungen des Formaldehyd festgestellt. Demnach lag der begründete Verdacht vor, daß Hexamethylentetramin gesundheitsschädlich sein kann; deshalb wurde es nicht mehr als Konservierungsmittel zugelassen. Auf die unterschiedliche Beurteilung der Stoffe als Arzneimittel, die nur bei einer begrenzten Personenzahl und im allgemeinen nur für kurze Zeit angewandt werden, und als Zusatzstoffe zu Lebensmitteln wird hingewiesen. Auf die Anforderungen der Novelle zum Lebensmittelgesetz an Zusatzstoffe wird verwiesen. Untersuchungen, die die Unschädlichkeit eines Stoffes beweisen sollen, können erst nach Vorversuchen mit der chronischen Verfütterung begonnen werden. Der Aufwand, der getrieben werden muß, um Tiere über mehrere Generationen frei von Krankheiten beobachten zu können, ist sehr erheblich. Auf die Bedeutung der Sicherheitsspanne, die für einen unbedenklichen Stoff 1:100 (Verhältnis zwischen zugesetzter Menge und toxischer Menge) betragen soll, wird aufmerksam gemacht. Die Sicherheitsspannen sind in der Praxis oft wesentlich geringer. Bei der Festsetzung von Restmengen an Dieldrin in Mohrrüben dachte man, daß Mohrrüben nur als Beikost verwendet werden. Säuglinge erhalten aber bei Ernährungsstörungen oft längere Zeit ausschließlich Mohrrübenbrei und zeigten Durchfälle und Abmagerungen, obwohl die Restmengen an Dieldrin nicht überschritten waren. Neben den halbchronischen Versuchen, die über die Art der Vergiftungssymptome und die etwaige Toxizität orientieren sollen, und den chronischen Versuchen über mehrere Generationen wird auch die pharmakologische Prüfung im Sinne einer Arzneimittelwirkung der zu untersuchenden Substanzen gefordert. So kann beispielsweise Benzoesäure in geeigneter Dosierung spasmolytisch wirken. In Lebensmitteln darf diese Dosierung nicht erreicht werden. Auch Geschlechtsunterschiede bei der Wirkung von Zusatzstoffen auf den tierischen Organismus sind bekannt. Am Beispiel des Nitrits wird erläutert, daß beim Menschen häufig Wirkungen des zugesetzten Stoffes

übersehen werden. Schließlich wird erläutert, daß die Prüfung eines Konservierungsstoffes nie abgeschlossen ist, denn die Untersuchungsmethoden werden laufend verbessert, neue biochemische Daten werden bekannt und die Großanwendung in Lebensmitteln bringt neue Erkenntnisse.

G. Hauck (Freiburg i. Brsg.)

**M. F. Lockett und I. L. Natoff: Eine Untersuchung über die Toxizität von Sulfitt. I.** (A study of the toxicity of sulphite. I.) (*London, Chelsea Coll. of Sci. and Technol.*) J. Pharm. (Lond.) **12**, 488—496 (1960).

3 Generationen von Ratten erhielten in ihrem Trinkwasser 350 und 750 µg/l Na-metabisulfit (berechnet als SO<sub>2</sub>). Weder bei den Männchen noch bei den Weibchen hatte das Sulfitt einen Einfluß auf das Wachstum in allen 3 Generationen. Ebenso wurden Futteraufnahme, Wasseraufnahme und Kotsausscheidung nicht beeinflußt. Hinsichtlich Fortpflanzung, Lactation und Aufzucht der Jungen ergab sich ebenfalls kein Einfluß. Auch Gesundheitszustand, Absterberate, Tumorfrequenz sowie das histologische Bild und die Organgewichte waren bei den Sulfitt erhaltenden Tieren gleich wie bei den Kontrollen. Insbesondere ergab sich kein Hinweis auf etwaigen Thiaminmangel.

K. Lang (Mainz)°°

**K. Lang: Die physiologischen Wirkungen von schwefliger Säure.** Schriftenreihe d. Bundes f. Lebensmittelrecht u. Lebensmittelkunde H. 31, 7—16 (1960).

Es handelt sich bei der kleinen Schrift um ein Gutachten, das für den Bund für Lebensmittelrecht und Lebensmittelkunde angefertigt wurde. Es behandelt die physiologischen Wirkungen, des Stoffwechsels, die biochemischen Wirkungen, die Toxizität und chronische Wirkungen der schwefligen Säure. SO<sub>2</sub> ist ein regelmäßiges Intermediärprodukt des Stoffwechsels, kommt aber infolge der Aktivität der Sulfitoxydase, außer in Bullensperma, nicht in meßbaren Mengen in freier Form vor. Mit Aldehyden und Ketonen (reduzierenden Zuckern) reagiert SO<sub>2</sub> unter Bildung eines Additionsproduktes, dessen Beständigkeit bei pH 3,0—5,8 am größten ist. Bei der Aufnahme solcher Additionsprodukte mit der Nahrung wird im Magen rasch SO<sub>2</sub> in Freiheit gesetzt. Diese Spaltung erfolgt bei anaziden und hypaziden Magensaftverhältnissen besonders rasch.

SO<sub>2</sub> ist ein spezifischer Hemmstoff für Dehydrogenasen. Für Betrachtung der biochemischen Wirkung ist ferner die Spaltung von Thiamin durch SO<sub>2</sub> besonders wichtig. Bei pH 5 und Zimmertemperatur ist die Spaltung innerhalb einiger Stunden praktisch vollständig.

Die LD<sub>50</sub> von Sulfiten bei intravenöser Injektion wurde bei der Maus mit 130 mg/kg NaHSO<sub>3</sub> und 155 mg/kg Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, bei der Ratte mit 115 mg/kg NaHSO<sub>3</sub> und beim Kaninchen mit 65 mg/kg NaHSO<sub>3</sub> bestimmt. Die LD<sub>100</sub> wird aus der Literatur bei gleicher Applikationsweise beim Kaninchen mit 106 mg/kg Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, in einer anderen Untersuchung mit 96—128 mg/kg Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> angegeben. Eine tödliche Vergiftung von Hunden und Menschen bei oralen Gaben von SO<sub>2</sub> ist wegen Erbrechens nicht möglich. Beim Kaninchen beträgt die letale Dosis per os 600—700 mg SO<sub>2</sub> pro kg Körpergewicht.

Die Untersuchungen über die subchronische Toxizität der SO<sub>2</sub> sind widerspruchsvoll. Während manche Menschen 4 g Sulfitt (entsprechend etwa 2 g SO<sub>2</sub>) pro Tag ohne Symptome vertragen, reagieren andere bereits auf 50, 25, ja 10 mg mit Kopfschmerzen, Völlegefühl und anderen subjektiven Beschwerden. Die großen individuellen Unterschiede sind vielleicht auf Aciditätsverhältnisse des Magens zurückzuführen. Unter Berücksichtigung dieser Befunde wird gefordert, daß Wein nicht mehr als 200 mg/l Gesamtschwefligsäure und nicht mehr als 50 mg freie SO<sub>2</sub> enthält. Es unterliegt zwar keinem Zweifel, daß die Mehrzahl der Menschen auch höhere Mengen ohne Schaden vertragen, es ist aber ebenso sicher damit zu rechnen, daß etwa 10—20% der Konsumenten mit subjektiven Beschwerden reagieren. Eine Erhöhung des Gehaltes des Weines an SO<sub>2</sub> auf 450 mg/l sollte nur mit Deklaration der Menge duldbar sein.

E. Lück (Wiesbaden)

**H. Schmidt: Eine spezifische colorimetrische Methode zur Bestimmung der Sorbinsäure.** Z. analyt. Chem. **178**, 173—184 (1960).

Die heute noch vielfach übliche spektralphotometrische Bestimmung der Sorbinsäure hat den Nachteil, daß eine Reihe anderer Verbindungen im gleichen Gebiet wie Sorbinsäure absorbiert und das Ergebnis verfälscht. Verf. benutzt demgegenüber ein colorimetrisches Verfahren, das frei von derartigen Störungen ist. Die Sorbinsäure wird durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumdichromat zu Malonsäuredialdehyd oxydiert. Dieser bildet mit Thiobarbitursäure eine rot gefärbte Verbindung, deren Konzentration colorimetrisch bestimmt wird. Das Verfahren ist bei alkoholhaltigen Lebensmitteln vorläufig nicht anwendbar. Eine genaue Beschreibung der Methode findet sich in der Originalarbeit.

H. Johannsmann (Weihenstephan)

**T. A. Bell, J. L. Etchells und A. F. Borg: Einfluß der Sorbinsäure auf das Wachstum bestimmter Bakterien-, Hefen- und Schimmelpilze.** (Influence of sorbic acid on the growth of certain

species of bacteria, yeasts, and filamentous fungi.) (Raleigh, N. C., United State Food Fermentat. Lab., State Coll., and Dept. of Bot. and Animal Industr., Agricul. Experiment Stat.) J. Bact. 77, 573—580 (1959).

6 Milchsäurebakterien, 32 Hefen und 66 Schimmel, die auf frischen oder eingelegten Gurken gefunden wurden, kamen zur Prüfung. Es zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit vom  $p_H$  und damit vom Dissoziationsgrad der Sorbinsäure. Die Hemmungsgrenze lag für Hefen und Pilze bei  $p_H$  4,5, für die Milchsäurebildner bei  $p_H$  3,5 und 0,1% Sorbinsäure. Der wachstumsbegrenzende Faktor ist der undissoziierte Anteil der Säure.  
H. Frank (Weihenstephan)

H. C. van Dame: Chromatographische Abtrennung und ultraviolett-spektrophotometrische Bestimmung von Benzoesäure, m-Oxybenzoesäure, p-Oxybenzoesäure und Salicylsäure in Mischungen. (Chromatographic separation and ultraviolet spectrophotometric determination of benzoic acid, m-Hydroxybenzoic acid, p-Hydroxybenzoic acid, and salicylic acid in mixtures.) (Buffalo, N. Y., Food and Drug Admin., Dept. of Health, Educ., and Welfare.) J. Ass. off. agric. Chem. 43, 593—594 (1960).

Benzoesäure und ähnliche Säuren werden als Konservierungsmittel verwandt. Aus sauren Extrakten werden sie an einer selbst herzustellenden Säule aus Silikagel getrennt und in 25 ml-Fractionen mit Benzol eluiert. Benzoesäure kann man mit 0,01 n-NaOH titrieren. Da die anderen Säuren nicht restlos voneinander getrennt werden, nimmt man aus den folgenden Fractionen in verd. HCl auf und bestimmt die Extinktion im Ultravioletten spektrophotometrisch.

H. Leipprand (Berlin)

C. L. Hilton: Colorimetrische Identifizierung und Bestimmung phenolischer Antioxydantien. (Colorimetric identification and estimation of phenolic antioxidants.) (Wayne, N. J., Res. Center, U S Rubber Co.) Analytic. Chem. 32, 383—387 (1960).

Zur qualitativen und quantitativen Erfassung phenolischer Antioxydantien in technischen Polymerisaten stellte der Verf. alkoholische bzw. methanolische Extrakte der Proben her, denen dann als kuppelndes und farbstoffbildendes Reagens diazotiertes p-Nitroanilin zugefügt wurde. Die Farbstofflösungen lieferten bei Auswertung im registrierenden Beckman-Spektrophotometer DK-2 (Bereich 400—700 m $\mu$ ) Absorptionskurven, deren spezifische Form neben der Identifizierung auch die quantitative Bestimmung phenolischer Einzelsubstanzen mit einem rel. Fehler von nur 2% erlaubte. Auch bei Gemischen bekannter phenolischer Antioxydantien ließen sich aus dem Kurvenlauf annähernd die Konzentrationen der Einzelverbindungen ableiten. — Methode: Herstellung der Diazoniumsalzlösung durch Mischen von je 25 ml der Stammlösungen von p-Nitroanilin (2,800 g p-Nitroanilin + 32 ml konz. HCl in 250 ml Wasser) und von Natriumnitrit (1,44 g NaNO<sub>2</sub> in 250 ml Wasser) unter Kühlung (< 10° C) und Durchleiten von N<sub>2</sub>. Die mit je 0,1 g Harnstoff/10 ml stabilisierte Diazoniumsalzlösung ist einige Std haltbar. Gewinnung der Analysenlösung aus den fein zerkleinerten Proben durch Extraktion von 2,00  $\pm$  0,02 g Substanzen mit 95%igem Alkohol oder Methanol (16 Std) und Auffüllen auf 100 ml. Farbkupplung mit 10 ml des Extraktes bzw. einem auf 10 ml aufgefüllten aliquoten Anteil durch Zusatz von 2 ml Diazoniumsalzlösung sowie 3 ml 4 n-NaOH und Auffüllen mit Alkohol bzw. Methanol auf 100 ml. Extinktionsmessung im Verlauf von 2 Std in 1 cm-Quarzcellen unter Verwendung einer Kompensationscuvette bei gefärbten Extrakten. Auswertung mit Hilfe von Vergleichs- und Eichkurven. Mit Mineralölen versetzte Polymere erforderten zur Gewinnung blanker Extrakte Zusatz von CHCl<sub>3</sub> zum Extraktionsmittel. Im Text Absorptionskurven der von einer Reihe handelsüblicher phenolischer Antioxydantien erhaltenen Farbkörper.

K. Zopff (Karlsruhe)<sup>oo</sup>

P. Budowski, I. Ascarelli und A. Bondi: Die Bestimmung von N, N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (DPPD) in Fett und anderem biologischem Material. [Determination of NN'-Diphenyl-p-Phenylene-Diamine (DPPD) in fat and other biological materials.] J. Sci. Food Agric. 11, 503—509 (1960).

DPPD wird als Antioxydans verwendet. Die von den Autoren ausgearbeitete Bestimmungsmethode ist für Fett, Hühnerleber, andere tierische Organe, Eigelb und Blutserum anwendbar. DPPD wird mit Petroläther extrahiert und mit Phosphorsäure und Zinn-(II)-chlorid gereinigt. Zur Bestimmung wird die rote Farbe, die beim Behandeln von DPPD mit Salpetersäure in Schwefelsäure entsteht, bei 303 m $\mu$  gemessen. Etwa 1  $\mu$ g DPPD kann noch bestimmt werden, DPPD-freies Material gibt einen anscheinenden Wert von etwa 0,5  $\mu$ g/g. G. Hauck (Freiburg i. Brsg.)

L.-O. Spetsig: Ein Vergleich zwischen einigen synergistischen Antioxydantien in einem Methyl-linolat-Wasser-System. (A comparison of some synergistic antioxidants in a methyl linoleate-water system.) (Äppelviken, Schweden, Forskningslab. LKB.) Ark. Kemi (Stockholm) 15, 23—30 (1960).

Synergistische Antioxydantien für trockenes Fett wurden in Verbindung mit sowohl Polyphenolen wie Diarylaminen in einem künstlichen biphasischen Fettsystem ausgewertet, das aus

Methylinolat und Pufferlösungen bestand. Die Anwesenheit einer wäßrigen Phase hatte oft einen starken Einfluß auf ihre Wirkung, die manchmal erhöht und manchmal vermindert oder ganz ausgelöscht wurde. Von den Synergisten, die durch direkte Wasserstoffübertragung wirken und in wäßriger Lösung autoxydieren, verstärkte Ascorbylpalmitat die Wirkung des Hydrochinons. Ascorbinsäure verminderte die Induktionsperiode infolge gekuppelter Autoxydation mit dem Hydrochinon, die zu beschleunigtem Abbau beider Antioxydantien führte. Autoxydation war auch verantwortlich für den schädlichen Effekt von Thioglykolsäure und  $\text{NaHSO}_3$ ; beide wurden geprüft als Beispiele für Synergisten, die mit den Chinonen, welche die verbrauchten polyphenolischen Antioxydantien darstellen, unter Bildung neuer substituierter Polyphenole reagieren. Zwei nicht-autoxydierende Synergisten dieses Typus, Glycin und Alanin, hatten nur adverse Effekte auf Hydrochinon, butyliertes Hydroxyanisol und Nor-dihydroguajaretsäure. Phosphorsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Citronensäure, Weinsäure und Äpfelsäure, welche Synergisten von unbekannter Wirkungsweise sind, hatten ebenfalls nur kleine positive oder negative Effekte auf die gleichen primären Antioxydantien; hingegen hatten sie starke synergistische Wirkungen auf Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin und Diphenyl-p-phenylendiamin in schwach saurer Lösung, wie auch Malonsäure, Ascorbinsäure und Ascorbylpalmitat sie aufweisen. Thioglykolsäure und  $\text{NaHSO}_3$  hatten einen schädlichen Einfluß. In alkalischer Lösung zeigten nur Glycin und Citronensäure einen Einfluß auf Diarylamin-Antioxydantien.

*Th. Marsson (Berlin-Kleinmachnow)<sup>oo</sup>*

**L.-O. Spetsig: Naphthole und Diarylamine als Antioxydantien in einem Methyl-Linolat-Wasser-System.** (Naphthols and diarylamines as antioxidants in a methyl linoleate-water system.) (*Äppel-viken, Schweden, Forskningslab. LKB.*) Ark. Kemi (Stockholm) 15, 1—4 (1960).

$\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Diphenylamin, Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin und Diphenyl-p-phenylendiamin wurden als Antioxydantien in einem synthetischen Methylinolat-Wasser-System bei 40°C erprobt. Die Wirkung ist  $p_H$ -abhängig und nimmt im  $p_H$ -Gebiet 5,1—9,2 langsam mit wachsender Alkalität ab. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in einem durch  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  bewirkten teilweisen Abbau der Substanzen. Die beim  $p_H$  9,2 bewirkte Stabilisierung ist ausreichend, um die Antioxydantien für Fettprodukte von schwach alkalischer Reaktion, bei der Polyphenole wirkungslos sind, geeignet zu machen. In Gegenwart wäßriger Phasen von niedrigen  $p_H$ -Werten zeigten alle studierten Antioxydantien höhere scheinbare Aktivitäten als in trockenem Methylinolat — ein Effekt, der wahrscheinlich durch direkten Einfluß von Wasser auf die Autoxydation bewirkt wird.

*Th. Marsson (Berlin-Kleinmachnow)<sup>oo</sup>*

**R. Serzisko und K. Täufel: Wirkungsweise und Nachweis natürlicher Fettantioxydantien.** Ernährungsforsch. 4, 484—499 (1959).

Die Bestrebungen, wirksame Fettstabilisatoren aus lebensmitteleigenen Hemmstoffen zu gewinnen, erfordern eingehende Untersuchungen über Wirkungsweise und Nachweis solcher natürlicher Fettantioxydantien. Zu diesem Zweck wurden ätherische und wäßrige Extrakte aus Kakaoschalen, Sojamehl, Weizenkeimen, Paprika und Tomaten hergestellt.

Diese Extrakte wurden olefinischen Fetten zugesetzt und durch Bestimmung der Peroxydzahl die antioxydative Wirksamkeit ermittelt. Ferner wurde papierchromatographisch der Gehalt der Extrakte an Tokopherolen bestimmt. Während sowohl wäßrige wie auch ätherische Kakaoschalen-Extrakte einen nur mäßigen, Paprika und Tomatenextrakte einen mittleren Hemmeffekt verursachten, erwiesen sich die Weizenkeim- und Sojamehlextrakte als starke Antioxydantien. Nach den papierchromatographischen Untersuchungen enthielt der Weizenkeimextrakt  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tokopherol in etwa gleichen Mengen, Sojamehlextrakt  $\alpha$ ,  $\gamma$  und  $\delta$ -Tokopherol, wobei das  $\gamma$ -Isomere dominierte. Im Paprika- und Tomatenextrakt konnte nur die  $\alpha$ -Modifikation nachgewiesen werden. Im wesentlichen dürfte die antioxydative Wirkung der Extrakte ihrem Gehalt an Tokopherolen zuzuschreiben sein. Im wäßrigen Kakaoschalenextrakt konnte kein Tokopherol nachgewiesen werden, auch im ätherischen Extrakt nur geringe Mengen. Die trotzdem etwas stärkere Hemmwirkung des wäßrigen Extraktes dürfte mit dem Vorkommen flavonhaltiger Substanzen erklärt werden. Neben den Tokopherolen können außerdem auch Carotinoide und gewisse Aminosäuren Einfluß auf die Stärke des antioxydativen Effekts nehmen.

*W. Wachs (Berlin)*

**L.-O. Spetsig: Synergismus zwischen Antioxydantien durch Wasserstoff-Übertragung und Additionsreaktionen.** (Antioxidant synergism by hydrogen transfer and addition reactions.) (*Äppel-viken, Forskningslab. LKB.*) Ark. Kemi (Stockholm) 15, 5—21 (1960).

Oxydierte polyphenolische Antioxydantien können in ihre ursprüngliche Form zurückverwandelt werden durch direkte Wasserstoffübertragung von geeigneten synergistischen Oxydantien aus. So erklärt sich der Synergismus zwischen Polyphenolen sowie zwischen Polyphenolen

und Ascorbinsäure. Ein ähnlicher Mechanismus ist im Spiele bei der Addition der synergistischen Antioxydantien an Chinon, welches das verbrauchte primäre Antioxydant repräsentiert, unter Bildung eines substituierten Polyphenols mit sowohl primären wie sekundären Antioxydations-Eigenschaften. Die Bedingungen für das Zustandekommen solcher Reaktionen in polyphasischen Fettsystemen sowie der Einfluß von Milieu-Faktoren (z. B.  $p_H$ -Wert) werden besprochen. Die Reaktionen zwischen oxydierten Polyphenolen und synergistischen Antioxydantien wurden dadurch erforscht, daß man den Synergisten eine Lösung eines autoxydierten Polyphenols oder eines anderen Photo-Entwicklers zusetzte und den Einfluß auf die Geschwindigkeit der Autoxydation studierte. Von den gewöhnlichen Synergisten zeigten nur die Aminosäuren eine schwache Tendenz zu direkter Wasserstoffübertragung unter Bildung kleiner, papierchromatographisch nachweisbarer Mengen von Ketosäuren. Unter Umständen können auch einige Hydroxysäuren reagieren. Additionsreaktionen von Synergisten wurden besonders studiert, indem man den Synergisten in Lösung p-Benzochinon zusetzte. Nur Amino- und Mercaptosäuren reagieren glatt und gaben identifizierbare Reaktionsprodukte. Malonsäure, Maleinsäure und Phosphorsäuren zeigten keine Tendenz, nach irgendeinem bestimmten Mechanismus zu reagieren; ihre synergistische Wirkung muß daher auf anderen Reaktionen beruhen. Alle untersuchten Synergisten hatten auch Einfluß auf die Autoxydationsgeschwindigkeit der Polyphenole, üben also außer ihrer synergistischen Wirkung noch einen Schutz- oder Abbau-Effekt aus.

Th. Marsson (Berlin-Kleinmachnow)<sup>oo</sup>

**A. Seher: Eine neue Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse synthetischer Antioxydantien.** (*Münster i. Westf., Dtsch. Inst. f. Fettforsch.*) Nahrung 4, 466—478 (1960).

Spektroskopische Methoden in der Analytik der Antioxydantien haben den Nachteil, daß die bei Reinsubstanzen sicher auszuführenden Messungen bei Gemischen durch spektrale Überlagerung nur in Einzelfällen zu auswertbaren Resultaten führen. Aus diesem Grunde wurde nach neuen Methoden zur Analyse der Antioxydantien gesucht. In der Dünnschicht-Chromatographie wurde ein Verfahren aufgefunden, das sich zur qualitativen Identifizierung synthetischer Antioxydantien bestens bewährte. Selbst kompliziert aufgebaute Mischungen lassen sich einwandfrei trennen und die Einzelkomponenten identifizieren. Durch Benutzung modifizierter Schichten können die Trennung und Reinheitsprüfung der Polyhydroxy-Verbindungen weiter verbessert werden. Die Verwendung gepufferter Schichten bringt Vorteile bei der Anfärbung der Dünnschicht-Chromatogramme mit Gibbs-Reagens. Eine quantitative Bestimmung der getrennten Antioxydantien ist anhand von „Vergleichs-Chromatogrammen“ möglich. Für die Analyse werden Substanzmengen von 50 und 100 g benutzt. Mengenunterschiede von weniger als 5 g ergeben nicht mehr sicher zu messende Größendifferenzen der Flecken. Durch graphische Interpolation können die Antioxydantien auf  $\pm 5\%$  erfaßt werden. Dieses Verfahren besitzt zur Bestimmung von Vitamin E Bedeutung.

H. Liese (Wiesbaden)

**L.-O. Spetsig: Der Einfluß von Wasser und  $p_H$ -Wert auf zwei polyphenolische Antioxydantien in Methylinolat.** (The effect of water and  $p_H$  value on two polyphenolic antioxidants in methyl linoleate.) (*Äppelviken, Schweden, Forskningslab. LKB.*) Ark. Kemi 14, 573—577 (1959).

Proben von wasserfreiem Methylinolat (I) wurden bei diesen Versuchen zunächst für sich allein in  $O_2$ -Atmosphäre bei 40° C unter Lichtausschluß der Autoxydation unterworfen; die  $O_2$ -Aufnahme betrug dabei bei kaum meßbaren Induktionsperioden in 1000 min etwa 2 ml/g I. Bei Zusatz von 0,0025% Hydrochinon (II) war die Induktionsperiode auf 3000 min verlängert; die  $O_2$ -Aufnahme betrug nur noch etwa  $\frac{1}{5}$ . Zusatz von 0,0025% Nordihydroguajarsäure (III) verringerte die  $O_2$ -Aufnahme auf  $\frac{1}{3}$ . Durch Anwesenheit von Wasser (Boratpuffer) wurde die antioxydative Wirkung von II stark beeinträchtigt. Schon bei  $p_H$  6,1 war die  $O_2$ -Aufnahme gegenüber den Kontrollversuchen verdoppelt, bei  $p_H$  9 (Bildung von Huminstoffen) war jede Schutzwirkung von II geschwunden. III zeigte demgegenüber ein abweichendes Verhalten. Bei  $p_H$  5,1 wurde die antioxydative Aktivität verdoppelt, bei  $p_H$  7,5 wurde die am wasserfreien Medium beobachtete Aktivität erreicht, bei  $p_H$  9,2 indessen ging wie bei II die schützende Wirkung verloren.

K. Zopff (Karlsruhe)<sup>oo</sup>

**H. R. Ramseier: Die Wirkung von Nisin auf Clostridium butyrium.** (*Zürich, Schweiz, Milch-techn. Inst. d. Eidgen. T. H.*) Arch. Mikrobiol. 37, 57—94 (1960).

Durch Vergleich der Wirkung von Nisin (Aplin & Barrett, Ltd.) auf Sporen und vegetative Zellen wurde versucht, den Wirkungsmechanismus aufzuklären. Die bactericide Dosis war für alle untersuchten Stämme in der vegetativen Phase 128—256 E/mg; bei Sporen war der Erfolg von der Zahl der Sporen pro E abhängig (etwa  $5,12 \times 10^{-5}$  E/Spore). Nisin wirkte aber weder sporostatisch noch sporocid, sondern die Sporen keimen aus und die vegetativen Formen werden dann abgetötet. Junge Kulturen waren empfindlicher als alte, die Nisinabsorption war aber nicht altersabhängig.



Unter Nisineinfluß gaben die Zellen Material vom Absorptionsmaximum 260  $m\mu$  ab, das im Elektronenmikroskop optisch leer erscheint. Die Zucht unempfindlicher, stabiler Stämme war möglich. Verf. diskutiert die Ähnlichkeit der Wirkung mit der von kationaktiven Detergentien und verschiedenen Polypeptidantibiotica. 124 Literaturzitate.

H. Frank (Weihenstephan)

### Farbstoffe, Bleichmittel

**A. T. Schramm: Die Gesetzeslage bei den Lebensmittelfarben.** (Food colors — their status under the law.) Food. Technol. 14, 503—505 (1960).

Die Federal Drug Administration hat im Zusammenhang mit einem Urteil des United States Supreme Court vom 15. 12. 1958 folgende Farbstoffe von der Liste der erlaubten Farbstoffe gestrichen: FD & C Orange Nr. 1 u. 2, FD & C Rot Nr. 32 sowie FD & C Gelb Nr. 1, 3 und 4. Dabei war man sich auf allen Seiten klar, daß die dabei verwendete Interpretation des Wertes „unschädlich“ („harmless“) wissenschaftlich nicht haltbar ist. Das Verbot dieser Farbstoffe wird rückwirkend auch auf bereits freigegebene Partien der Farbstoffe angewendet. — Das Certified Color Industry Committee (CCIC) hat Zulassung der Farbstoffe S. 2197 (inzwischen vom Senat gebilligt) und H. R. 7624 vorgeschlagen, wobei gegen H. R. 7624 noch Bedenken wegen der Delaney-Klausel (Krebsgefahr) bestehen. — Verfasser legt den Standpunkt der Farbstoffindustrie, der sich vor allem gegen eine einseitige Haltung hinsichtlich der cancerogenen Substanzen wendet. — Seit Juli 1959 sind neue analytische Vorschriften für das als unschädlich angesehene FD & C Rot Nr. 1 erlassen, die aber auf Ansuchen der Industrie erst ab 6. 4. 1960 in Kraft treten sollen.

A. Hesse (München)

**B. Koether: Papierechromatographische Untersuchungen über das Schicksal einiger zum Färben von Lebensmitteln verwendeter Azo-Farbstoffe im Organismus.** (Saarbrücken, Chem. Untersuchungsamt f. d. Saarland.) Arzneimittel-Forsch. 10, 3—5 (1960).

Die roten Lebensmittelfarbstoffe Azorubin S, Echtschwarz E, Naphtholrot S, Cochenillerot A und Ponceau 6R wurden direkt und nach Reduktion mit Zinkstaub an Meerschweinchen verfüttert. Die papierchromatographische Untersuchung der Organe zeigte, daß diese Farbstoffe im Tierorganismus zu einem größeren oder kleineren Anteil verändert wurden. Aus Echtschwarz E und Naphtholrot S ließen sich bisher 10, aus Cochenillerot A 12, aus Ponceau 6R 14 und aus Azorubin S 15 verschiedene Abbauprodukte anhand ihrer Eigenfarbe bzw. Fluoreszenz nachweisen. Der größte Teil der Abbauprodukte wird im Verdauungstrakt gebildet. Bei allen untersuchten Farbstoffen, mit Ausnahme des Naphtholrot S, wird der Farbstoff resorbiert und mit dem Urin ausgeschieden.

E. Mergenthaler (München)

**M. Rieger und S. Brechner: Untersuchungen über die Adsorption eines einfachen Farbstoffes durch Haare.** (Studies on the adsorption of a simple dyestuff by hair.) (Morris Plains, N. J., Warner-Lambert Res. Inst.) Proc. Sci. Sect. Toilet Goods Assoc. 1940, H. 34, 45—48.

Es gibt bisher wenig Arbeiten, die sich mit der physikalisch-chemischen Wechselwirkung zwischen Haar und Farbstoff beschäftigen. Vorliegende Untersuchung befaßt sich mit der Frage, welche, an anderen Keratin-Fasern gewonnenen, den Färbvorgang betreffenden Ergebnisse, sich auf das Anfärben von Humanhaaren übertragen lassen. Zu diesem Zweck wurde der Einfluß der folgenden Versuchs-Variablen auf das Anfärben speziell vorbehandelter Humanhaare mit dem einfach gebauten, sauren Farbstoff „Orange 2“ (Kupplungsprodukt Sulfanilsäure und  $\beta$ -Naphthol) studiert: Zeit, Temperatur, pH-Wert, Farbstoff-Konzentration und Haar-Oberfläche. Die Farbmessungen wurden mit dem Spektralphotometer bei  $\lambda = 480 m\mu$  durchgeführt. Verf. kommen zu dem Schluß, daß es vertretbar sei, die theoretischen und praktischen Betrachtungen der Wollfärberei auch auf das Anfärben von Humanhaaren zu übertragen.

D. Kastner (München)

**E. Gläss: Die Chromosomenzahlen in der durch Buttergelbverfütterung krebsig entarteten Rattenleber.** (Freiburg, Forstbot. Inst., Univ.) Z. Krebsforsch. 63, 362—371 (1960).

In der vorliegenden Arbeit wurden die Chromosomenzahlen und das Mitosemuster in buttergelbinduzierten Hepatomen unterschiedlicher Entwicklungsstufe bei Ratten geprüft. Gegenüber unbehandelten Kontrollen steigt im Verlaufe der Cancerisierung der Prozentsatz aneuploider Mitosen von etwa 12% bis auf etwa 76% an. Umgekehrt sinkt der Anteil diploider Mitosen von etwa 45% auf etwa 6%. Gleichfalls nehmen auch die Häufigkeiten haploider und polyploider Stadien mehr oder weniger stark ab. Die Anzahl der Aneuploiden scheint unabhängig von der Menge polyploider Stadien zu sein. 14 aneuploide Chromosomenzahlen, die insgesamt 84% der untersuchten aneuploiden Metaphasen ausmachen, treten bevorzugt häufig auf. — Verf. gliedert die aneuploiden Mitosen in verschiedene Ploidiestufen. Die Anzahl der Aneuploiden im haploiden und diploiden Bereich sinkt in der letzten Phase der krebsigen Entartung der Leber auffällig ab, während die Aneuploidiezahlen in den meisten polyploiden Bereichen ansteigen.

G. Röhrborn (Berlin-Dahlem)<sup>oo</sup>

**F. H. Banfield:** Staatliche Vorschriften auf dem Gebiet der Farbstoffe und der internationale Handel. (Surrey, England, Brit. Food Manufact. Industr. Res. Assoc. Leatherhead.) Voeding 22, 53—61 (1961).

Die Verwendung von Farbstoffen zur Färbung von gewissen Lebensmitteln ist allenthalben üblich. Leider ist bisher keine zwischenstaatliche Übereinstimmung über die Farben, die als unschädlich gelten können, zustande gekommen. Es bestehen sogar ausgesprochen gegensätzliche Meinungen in der Diskussion der einzelnen in Frage stehenden Farbstoffe. Für den internationalen Handel bedeutet dieser Zustand eine besondere Schwierigkeit. Die Aufstellung der in den einzelnen Ländern zugelassenen Farbstoffe spricht hier für sich (Die Jahreszahlen geben an, seit wann zugelassen):

Farbe	Colour Index 1956 No.	Verein. König. (1957)	Dänemark (1957)	Schweden (1959)	Norwegen (1958)	Portugal (1951)	Schweiz (1957)	Österreich (1959)	Frankreich (1958)	Belgien (1959)	Luxemburg (1959)	Niederlande (1958)	Bundesrepublik (1959)	Italien (1957)	USA	Kanada	Australien (1959)	Neuseeland (1956)	Südafrika (1951)	Indien (1956)	Japan (1956)	Mexiko (1958)	Spanien (1954)	Chile (1959)
<b>Rot</b>																								
Ponceau MX . . . . .	16150	+	+																					
Ponceau 4R . . . . .	16255	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+					+	+		+	+	+	+	
Carmoisine . . . . .	14720	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+					+	+	+	+	+	+	+	
Amaranth . . . . .	16185	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Rot 10B . . . . .	17200	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+					+	+	+	+	+	+	+	
Erythrosin BS . . . . .	45430	+	+	+	+		<sup>1</sup>	<sup>1</sup>	+	+	+	+	<sup>1</sup>	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Rot 2G . . . . .	18050	+	+	+															+					
Rot 6B . . . . .	18055	+	+					+										+	+					
Rot FB . . . . .	14780	+	+					+									+	+	+	+				
Ponceau SX . . . . .	14700	+	+	+	+			+		<sup>2</sup>	<sup>2</sup>	<sup>3</sup>			+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Ponceau 3R . . . . .	16155	+	+	+		+									+	+		+	+	+	+	+	+	
Fast red E . . . . .	16045	+					+	+	+	+	+	+							+					
Ponceau 6R . . . . .	16290	+	+	+	+		+	+					+	+					+				+	
Scarlet GN . . . . .	14815	+	+	+			+	+	+	<sup>2</sup>	<sup>2</sup>	<sup>3</sup>		+			+					+	+	
Acid Magenta II . . . . .	—	+					+												+					
<b>Orange und Gelb</b>																								
Orange G . . . . .	16230	+	+																+					
Orange RN . . . . .	15970	+	+															+	+					
Orange GGN . . . . .	15980	+	+	+	+			+					+											
Oil Yellow GG . . . . .	11920	+	+		+																			
Tartrazin . . . . .	19140	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Naphtholgelb S . . . . .	10316	+	+	+	+	+											+		+					
Gelb 2G . . . . .	18965	+	+																+					
Gelb RFS . . . . .	13011	+	+																					
Gelb RY . . . . .	14330	+	+																					
Sunset Yellow FCF . . . . .	15985	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Oil Yellow XP . . . . .	12740	+	+																+	+	+	+	+	+
Acid Yellow . . . . .	13015		+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+			+		+				+	
Chinolingelb . . . . .	47005		+		+		+	+	+	+	+	+	+	+									+	
Chrysoin . . . . .	14270						+	+	+	+	+	+	+	+									+	
Gelb 27175 . . . . .	13445						+	+	+	+	+	+	+	+										
<b>Grün</b>																								
Grün S . . . . .	44090	+	+						<sup>2</sup>	<sup>2</sup>	<sup>3</sup>								+	+				
Guinea Grün . . . . .	42085			+	+	+									+	+			+		+			
Fast Green FCF . . . . .	42053			+	+										+	+			+		+			

<sup>1</sup> Nur zum Färben von Früchten.

<sup>2</sup> Auf baldigen Widerruf zugelassen.

<sup>3</sup> Bis 1. Mai 1961 zugelassen.

Tabelle (Fortsetzung)

Farbe	Colour Index 1956 No.	Verein. Königr. (1957)	Dänemark (1957)	Schweden (1959)	Norwegen (1958)	Portugal (1951)	Schweiz (1957)	Österreich (1959)	Frankreich (1958)	Belgien (1959)	Luxemburg (1959)	Niederlande (1958)	Bundesrepublik (1959)	Italien (1957)	USA	Kanada	Australien (1959)	Neuseeland (1956)	Südafrika (1951)	Indien (1956)	Japan (1956)	Mexiko (1958)	Spanien (1954)	Chile (1959)
<i>Blau</i>																								
Blau VRS . . . . .	42045	+	+	+	+			+							+	+	+	+	+	+	+			
Indigokarmin . . . . .	73015	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Indanthrenblau . . . . .	69800		+	+	+			+	+	+	+	+	+	+								+	+	
Patentblau . . . . .	42051							+	+	+	+	+	+	+								+	+	
<i>Violett</i>																								
Violett BNP . . . . .	—	+	+																					
Formylviolett . . . . .	14265			+	+												+	+	+					
Acid Violett . . . . .	42640			+	+										+	+			+	+	+			
<i>Braun</i>																								
Braun FK . . . . .	—	+	+															+						
Schokoladebraun FB . . . . .	—	+	+														+	+	+					
Schokoladebraun HT . . . . .	20285	+	+														+	+						
<i>Schwarz</i>																								
Schwarz PN . . . . .	28440	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+			+			+				

<sup>1</sup> Auf baldigen Widerruf zugelassen.<sup>2</sup> Bis 1. Mai 1961 zugelassen.

Die Jahreszahlen geben an, seit wann zugelassen.

E. Tell (Paderborn)

**J. J. Powers, D. Somaatmadja, D. E. Pratt und M. K. Hamdy: Anthocyane II. Wirkung von Anthocyanfarbstoffen und verwandter Stoffe auf das Wachstum bestimmter Mikroorganismen.** (Anthocyanins. II. Action of anthocyanin pigments and related compounds on the growth of certain microorganisms.) (*Athens, Ga., Food Technol. Dept., Univ. of Georgia.*) Food Technol. 14, 626—632 (1960).

Es wurde der Einfluß von synthetischen und natürlich vorkommenden Anthocyanverbindungen (Anthocyane und Anthocyanidine) auf das Wachstum von Kulturen der Bakterien *Escherichia coli*, *Lactobac. casei* und *Staphylococcus aureus* untersucht. Die folgenden 5 synthetischen Anthocyane wurden geprüft:

1. Apiginidinchlorid
2. Apiginidinchlorid-4'-methyläther
3. 3'-Methoxy-apiginidinchlorid-4'-methyläther
4. 5-Desoxy-apiginidinchlorid-4'-methyläther
5. 5-Desoxy-3'-methoxy-apiginidinchlorid-4'-methyläther.

Die natürlichen Anthocyane wurden durch Extraktion mit angesäuertem Butanol aus gefrorenen Stachelbeeren, Traubensaft und Wein gewonnen. Aus Stachelbeeren wurde das Pelargonidin-3-monoglucosid extrahiert. Aus Pinot Noir-Wein wurden 7 Fraktionen und aus Traubensaft 10 Fraktionen extrahiert. Auf Grund von *R<sub>f</sub>*-Wertbestimmungen, der Farbe im sichtbaren Licht und im UV-Licht wurde angenommen, daß einzelne Weinfraktionen mit dem Malvidin, dem Delphinidin und dem Delphinidin-3-monoglucosid und die 3 Traubensaftfraktionen mit dem Anthocyanin Delphinidin-3-monoglucosid, Malvidin-3,5-diglucosid und Malvidin-3-monoglucosid identisch sind.

Auf kleine, runde, sterile Prüfplättchen (sensitive discs) wurden je 0,05 ml einer wäßrigen, neutralen Lösung, die unerhitzte und erhitzte Proben in steigenden Konzentrationen von 1—15 mg enthielten, aufgetragen. Die getrockneten Plättchen wurden dann auf erstarrten Nähragar (Trypton + Glucose, Hefeextrakt) gelegt, der im geschmolzenen Zustand mit den verschiedenen Bakterienteststämmen beimpft worden war. Aus der Größe der Hofbildung oder des dichten Ringes

(verursacht durch verstärktes Bakterienwachstum), die sich nach einer bestimmten Bebrütungszeit um die Plättchen bilden können, wurde die Stärke der Hemmwirkung bzw. die das Wachstum stimulierende Wirkung der Anthocyane ermittelt. Diese Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen:

Das Wachstum von *Escherichia coli* wurde durch Pelargonidin-3-monoglucosid und Delphinidin-3-monoglucosid gehemmt. Delphinidin und Malvidin wirkten stimulierend. Malvidin-3,5-diglucosid wirkte stimulierend (5 mg/Prüfplättchen) und hemmend (10 mg/Prüfplättchen) auf das Wachstum von *Escherichia coli* ein.

Das Wachstum des *Staphylococcus aureus* wurde inhibiert durch die Stoffe 5-Desoxy-3'-methoxy-apiginidinchlorid-4-methyläther, Apiginidinchlorid, 5-Desoxy-apiginidinchlorid-4'-methyläther und Pelargonidin-3-monoglucosid. Aus dem verstärkten Wachstum um die Prüfplättchen ergab sich, daß die Stoffe Delphinidin-3-monoglucosid, Malvidin-3,5-diglucosid, Malvidin-3-monoglucosid und Delphinidin das Wachstum des *Staphylococcus aureus* aktivierten. Während das Malvidin-3,5-diglucosid und das Malvidin das Wachstum des *Lactobac. casei* im allgemeinen stimulierten, wirkten das Malvidin-3,5-diglucosid bei einer Konzentration von 10 mg/Prüfplättchen und auch das Pelargonidin-3-monoglucosid hemmend.

Die untersuchten natürlichen und synthetischen Anthocyane zeigten ein unterschiedliches Verhalten gegenüber verschiedenen Erhitzungszeiten und -temperaturen. Teilweise führte die Erhitzung zum Aktivitätsverlust. Inaktive Verbindungen konnten aktiv werden und zeigten entweder stimulierende oder hemmende Wirkungen auf das Wachstum der 3 Bakterienarten.

H. Scheer (Hamburg)

**E. Winter: Über Vorkommen und Entstehungsbedingungen des Farbstoffes Intybin.** (Karlsruhe, Bundesforschungsanst. f. Lebensmittel/frischhaltung.) *Planta* (Berlin) 54, 326—332 (1960).

Der rote wasserlösliche Farbstoff Intybin, der vom Autor bei *Cichorium endiviae* gefunden wurde, konnte nunmehr in 9 Angiospermenfamilien nachgewiesen werden. Intybin tritt aus Blattstücken in wäßrige Lösungen vom pH 5,7—7,8 über und kann an Zellstoff adsorbiert werden. Die Absorptionsmaxima liegen bei 505 und 545 m $\mu$ . In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst sich Intybin mit blauer Farbe und absorbiert bei 616 m $\mu$ . Extraktzusätze von Pflanzenarten, die kein Intybin bilden, hemmen die Farbstoffbildung.

Eschrich (Bonn)<sup>oo</sup>

**É. Széchenyi: Einfluß von verschiedenen Zusatzstoffen auf den Chlorophyllgehalt der Pflanze.** [Ungarisch.] (Budapest, Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet.) *Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet Közleményei* 3, 23—27 (1960).

Um die Bedingungen der Farbhaltung während der Hitzebehandlung kennenzulernen, war es notwendig, die Wirkung von verschiedenen Zusatzstoffen zu untersuchen. Die Wirkung von als Verunreinigung in zubereiteten Lebensmitteln vorkommenden Metallsalzen innerhalb der erlaubten Grenzen ist unwesentlich, obwohl durch Sinnesprüfung erkennbar. Zinn- und Eisensalze verursachen Bräunung der Pflanzengewebe. Farbänderung verursachen schon 50 mg Eisen, 50 mg Zinn, 10 mg Zink, 5 mg Kupfer pro kg Pflanzenmaterial. Während des Zerfalls des Chlorophylls bildet sich nicht nur Metallchlorophyllin. Die mittels Säulenchromatographie auf der Zuckersäule erhaltenen Chromatogramme beweisen das Vorhandensein von verschiedenen Zerfallsprodukten.

Diese Untersuchungen zeigen, daß während der Erzeugung und des Packens der Produkte größere Sorgfalt notwendig ist, um Verunreinigungen durch Metallsalze vorzubeugen.

Bei Änderungen des pH-Wertes in pflanzlichen Produkten wurde beobachtet, daß die Säure- und Alkaliwirkung durch spezifische Wirkungen begleitet sind. Beide, Säuren und Alkalien, verursachen eine schnellere Umwandlung in Chlorophyll-A als in Chlorophyll-B. Säuren verursachen auch den Zerfall der Carotinoide, auf gleichen pH-Werte eingestellte Alkalien dagegen hatten keine solche Wirkung. Die durch Säuren verursachte Farbänderung ist die Folge der Umwandlung von Chlorophyll in Pheophytin. Erzeugnisse mit Alkalizusatz haben nach Hitzebehandlung eine abweichende, aber noch grüne Farbe.

Die Wirkung der Magnesiumsalze war nicht so stark, wie in der betreffenden Literatur beschrieben. Der Zusatz von 500 mg Mg enthaltendes Magnesiumsalz pro kg Gemüse bewahrte etwa 10% Chlorophyll vor Zerfall während der Hitzebehandlung, konnte aber durch Sinnesprüfung nicht beobachtet werden.

J. Kottász u. Gy. Kieselbach (Budapest)

**E. Széchenyi: Einfluß der Temperatur auf die qualitative und quantitative Änderung des Chlorophylls in Pflanzen.** [Ungarisch.] (Budapest, Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet.) *Közp. Élelm. Kut. Int. Közl. I/II*, 30—35 (1960).

Da im Laufe der Konservenfabrikation eine Zersetzung des Chlorophylls der pflanzlichen Stoffe zumeist infolge der Wärmebehandlung, insbesondere der Wärmeeinwirkung während der Sterilisation erfolgt, wurden Versuche zur Ermittlung der Änderung des Farbstoffes bei verschiedenen Temperaturen und Behandlungszeiten durchgeführt.

Ergebnis der Versuche:

1. Chlorophyll wird während der Wärmebehandlung restlos zu Phäophytin umgewandelt.  
2. Die Geschwindigkeit der Zersetzung von Chlorophyll A ist bei jeder Temperatur höher als diejenige von Chlorophyll B.

3. Die Gesamtmenge der Carotinoide bleibt unverändert.

Die Zersetzung des gelben Farbstoffes, des Xanthophylls, steht in direktem Verhältnis zu der Zeitdauer und Temp. bei der Wärmebehandlung, da jedoch das gebildete Produkt auch gelb ist, ändert sich die Farbe der Pflanze nicht. Infolge der in der Industrie gebräuchlichen Zeitdauer und Temp. bei der Wärmebehandlung wird das in den Pflanzen enthaltene Chlorophyll restlos zersetzt. Spinatkonserven enthalten noch eine geringe Menge (etwa 10% des ursprünglichen) Chlorophyll B, Erbsen- und Bohnenkonserven jedoch nicht einmal Spuren. Der Zersetzungs-vorgang setzt mit hoher Geschwindigkeit ein, wie aus den Diagrammen ersichtlich ist, und verlangsamt sich allmählich.

J. Kottász und I. Gál (Budapest)

### Schädlingsbekämpfungsmittel

**E. Heinisch:** Chemische Methoden zum Nachweis oder zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen auf oder in pflanzlichem Erntegut. I. Extraktion und Reinigung der Extrakte. (Berlin, Biol. Zentralanst., Dtsch. Akad. d. Landwirtschaftswiss.) Nachr.-Bl. dtsh. Pflanzenschutzdienst (Berlin) N. F. 13, 161—165 (1959).

Es wird eine ausführliche Literaturübersicht über die Methoden der Aufbereitung des Pflanzenmaterials für die chemischen Bestimmungen des Pflanzenschutzmittelrückstandes gegeben. Neben den verschiedenen Extraktionsverfahren der verschiedenen Wirkstoffe wird die Abtrennung störender Pflanzeninhaltsstoffe eingehend berücksichtigt.

Staudenmeyer<sup>oo</sup>

**H. Müller:** Arbeitsschutz und Verbraucherschutz bei chemischen Pflanzenschutzmaßnahmen. Wiss. Z. Univ. Halle, Math.-naturw. Reihe 9, 305—306 (1960).

In dem Vortrage (Univ. Halle) werden die Prinzipien der zu gebenden Vorschriften, Toleranzen und Zeitbedingtheit der Gaben vor der Ernte im allgemeinen angeführt. Die Gesichtspunkte ergeben für Feldgemüse, Obstbau und Forst die Feststellung der akuten und chronischen Toleranz, die Prüfung der Art und Menge der Rückstände im chemischen und biologischen Verfahren, die Nebenwirkungen auf Pflanze, Insekten-Pollenüberträger (Bienen) und die Wirkung auf Fischbestände.

Plaut (Hamburg)<sup>oo</sup>

**P. H. Needham:** Untersuchungen über die Anwendung des biologischen Testes auf Rückstände von Pflanzenschutzmitteln auf Nahrungsmittel. (An investigation into the use of bioassay for pesticide residues in foodstuffs.) Analyst 85, 792—809 (1960).

Verf. erörtert die Möglichkeiten und Grenzen des biologischen Nachweises von Pflanzenschutzmittelrückständen auf Nahrungsmitteln. Im Zusammenhang damit diskutiert er die Vor- und Nachteile der bisher vorgeschlagenen Testtiere (Insekten, Fische, Mikroorganismen) sowie verschiedene Fütterungsmethoden (direkte Verfütterung, Prüfung von Extrakten durch Herstellen von Filmen bzw. durch Verfütterung an Wassertiere) eingehend auf Grund der Erfahrungen, die er beim Besuch von 16 Instituten und Laboratorien in England, Holland, in der Schweiz und der Bundesrepublik Deutschlands darüber sammeln konnte. Die in den einzelnen Laboratorien angewandten Methoden werden mit ihren Vorteilen und Schwierigkeiten beschrieben.

Die bisherigen Erfahrungen lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß die Empfindlichkeit des biologischen Nachweises wesentlich davon abhängt, wie die Versuchstiere während der Vorzüchtung und bei der Prüfung gehalten werden. Daneben bestimmt die Fütterungsmethode das Ergebnis wesentlich: Falls man Extrakte verwendet, ist darauf zu achten, daß diese außer den Rückständen an Pflanzenschutzmitteln keine Stoffe enthalten, die für die Versuchstiere toxisch sind; besonders Aedeslarven sind sehr empfindlich gegen konzentrierte Begleitstoffe. Da die einzelnen Insektenarten unterschiedlich auf die verschiedenen Pflanzenschutzmittel ansprechen, sollten grundsätzlich 2 Arten zum Nachweis verwendet werden, damit im Test möglichst kein Insecticid übersehen wird.

G. Wildbrett (Weihenstephan)

**H. V. Claborn, R. C. Bushland, H. D. Mann, C. Ivey und R. D. Radeleff:** Insecticidrückstände in Fleisch und Milch nach Spritzbehandlung von Haustieren. (Meat and milk residues from livestock sprays.) (Kerrville, Tex., Entomol. Res. Div. und Animal Disease and Parasite Res. Div., Agricult. Res. Serv., U. S. Dept. of Agricult.) J. agric. Food Chem. 8, 439—442 (1960).

Bevor Insecticide zur direkten Behandlung von Haustieren eingesetzt werden können, muß geklärt werden, ob und in welchem Umfang Rückstände der Schädlingsbekämpfungsmittel in Fleisch und Milch auftreten können. Verff. haben daher Milchtiere entweder besprüht oder in die

insecticiden Lösungen eingetaucht und dann beobachtet, ob und wie lange Rückstände in Milch oder Fleisch auftraten. Bei wiederholter Behandlung stieg die Höhe der Rückstände im Körperfett, verglichen mit den Mengen nach einmaliger Anwendung, weniger an als die eingesetzten Insecticidmengen erwarten ließen, doch waren die Rückstände wesentlich länger zu beobachten. Besonders lang blieben Reste von DDT und TDE (> 36 Wochen) sowie von Dieldrin (> 28 Wochen) im Fett zurück. Einen Teil der aufgenommenen Insecticide schieden die Tiere mit der Milch wieder aus, und zwar DDT und Dieldrin länger als 21 Tage nach der letzten Behandlung. Der Zeitpunkt, zu dem die Milch die höchsten Rückstände enthielt, schwankte zwischen 5 Std (Malathion) und 3 Tagen (Dieldrin und Perthane) nach dem Besprühen. Die ausgeschiedene Menge war bei Dieldrin mit 7 mg/kg Milch am höchsten. — Da die Ergebnisse der Versuche durch die Resultate der in den letzten 10 Jahren in den USA durchgeführten Untersuchungen ergänzt werden, gibt die Arbeit eine gute Übersicht über das Problem der unmittelbaren Anwendung von Insecticiden bei Nutztieren.

G. Wildbrett (Weihenstephan)

**E. P. Lichtenstein: Insecticidrückstände verschiedener Erntegüter von Böden, die mit abnormen Mengen Aldrin und Heptachlor behandelt wurden.** (Insecticidal residues in various crops grown in soils treated with abnormal rates of aldrin and heptachlor.) (*Madison, Wis., Dept. of Entomol., Univ.*) *J. agric. Food Chem.* 8, 448—451 (1960).

Ein zur Verschlammung neigender Lehmboden wurde mit abnorm hohen Mengen Aldrin und Heptachlor behandelt und die darauf kultivierten Früchte wie z. B. Rettiche, Rüben, Kartoffeln, Zwiebeln, Karotten, Gurken, Salat, Bohnen, Erbsen und Alfalfa, sowie der Boden selbst im Hinblick auf Rückstände dieser Stoffe untersucht. Zur Rückstandsbestimmung von Aldrin, Heptachlor und deren Oxydationsprodukte Dieldrin und Heptachlorepoxyd zog man colorimetrische, papierchromatographische und biologische Methoden heran. Auf Grund seiner Ergebnisse kommt Verf. zu folgender Ansicht: Bei Behandlung des Bodens mit Insecticidkonzentrationen wie sie üblicherweise zur Bekämpfung von Schädlingen eingesetzt werden, ist entweder mit keiner oder nur mit einer spurenweisen Übertragung der Wirkstoffe in die Erntegüter zu rechnen. Weitere Versuche unter normalen Bedingungen sind geplant.

R. Kern (Weihenstephan)

**W. P. McKinley und H. C. Gries: Nachweis von Pesticidrückständen in Extrakten von Obst, Gemüse und tierischen Fetten. III. Umwandlungsprodukte von Pesticiden (chlorierten Kohlenwasserstoffen) in tierischem Depotfett.** (Identification of pesticide residues in extracts of fruit, vegetables and animal fats. III. Metabolites of chlorinated hydrocarbon pesticides in animal depot fat.) (*Ottawa, Ontario, Kanada, Food and Drug Lab., Dept. of National Health, and Welfare.*) *J. Ass. off. agric. Chem.* 43, 725—731 (1960).

JENSEN u. Mitarb. fanden bei der Untersuchung der Umwandlungsprodukte von DDT (mit markiertem Kohlenstoff) in den Faeces und in der Galle von Ratten, daß 68% im Kot und 1,3% im Urin ausgeschieden, 26% dagegen im Fett gespeichert wurden. Die Ergebnisse der Untersuchungen verschiedener anderer Autoren werden besprochen.

Die Untersuchung von Pesticidrückständen wird papierchromatographisch durchgeführt. Dabei ist es wünschenswert, möglichst alle Pesticidrückstände in einem Arbeitsgang festzustellen. Die genauen Vorschriften über Reagentien, tierisches Versuchsmaterial, Diät und Ausführung der Untersuchungen werden angegeben.

Ziel der Arbeit war es, chromatographische Daten für die Umwandlungsprodukte der Insecticide (aus der Gruppe der chlorierten Kohlenwasserstoffe) bei der Analyse von tierischem Depotfett zu erlangen.

Von den inneren Organen der Ratten wurde das Depotfett entfernt und mit Hilfe einer Säulentrennung für die Papierchromatographie vorbereitet. Das Resultat dieser Arbeit war der Befund, daß viele Fettextakte Umwandlungsprodukte von Insecticiden in geringen Mengen enthielten. Hauptsächlich wurden DDE festgestellt, auch in Butter und in menschlichem Fett; verschiedene Insecticide wurden nicht aufgefunden.

Die Arbeit ist mit Photographien von Chromatogrammen und Wertetabellen versehen.

H. Hoffmann (Berlin)

**J. P. San Antonio: Quantitative Papierchromatographie von chlorierten Insecticiden in Böden.** (Quantitative paper chromatography of chlorinated insecticides in soils.) (*Beltsville, Md., Crops Res. Div., Agricult. Res. Serv., U. S. Dept. of Agricult.*) *J. Ass. off. agric. Chem.* 43, 721—724 (1960).

Von MITCHEL stammt eine Anzahl von papierchromatographischen Methoden zur Analyse von chlorierten Insecticiden.

Eine Modifikation einer dieser Methoden ist gebräuchlich, weil keine Reinigung der Pflanzen- bzw. Bodenextrakte erforderlich ist. Um die Methode quantitativ zu gestalten, waren mehrere

Abänderungen der Vorschrift notwendig. Die verbesserte Vorschrift mit genauen Daten der Analysenhilfsmittel, der Chromatographielösungen und der notwendigen Papiere, wird angegeben.

Die zu untersuchenden Substanzen werden, in Aceton gelöst, auf das Chromatographiepapier gebracht; zur Entwicklung der Farbflecke dient UV-Licht.

Eine ausführliche Diskussion befaßt sich mit dem qualitativen und quantitativen Nachweis und den dabei erzielten Ergebnissen. Die Methode hat sich gut bewährt und liefert schnell innerhalb der üblichen Fehlergrenzen brauchbare Werte.  
H. Hoffmann (Berlin)

**E. Heinisch: Chemische Methoden zum Nachweis oder zur Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen auf oder in pflanzlichem Erntegut. II. DDT.** (Berlin, Biol. Zentralanst., Dtsch. Akad. d. Landwirtsch. Wiss.) Nachr.-Bl. dtsh. Pflanzenschutzdienst (Berlin) N. F. 14, 1—14 (1960).

Nach kurzer Schilderung der Extraktionsverfahren und der Abtrennung anderer Wirkstoffe, soweit sie störend sind, werden einfache qualitative Vorproben angegeben. Die „klassischen“ und weitere colorimetrische Methoden werden eingehend beschrieben, ebenso die DDT-Bestimmungsverfahren mittels der Bestimmung des abgespaltenen Cl. Die verschiedenen papierchromatographischen Methoden, die bis zu 10 µg zu erfassen gestatten, werden eingehend geschildert. Kurz wird auf verschiedene physikalische und enzymchemische Methoden eingegangen.

Staudenmayer (Geisenheim/Rh.)<sup>60</sup>

**A. K. Klein: Bestimmung von DDT in Blattpflanzen.** (Determination of DDT in leafy vegetables.) (Washington, D. C., Food and Drug Admin., Dept. of Health, Educat., and Welfare.) J. Ass. off. agric. Chem. 43, 703—706 (1960).

Die Extraktion des DDT erfolgt im Mixerät zuerst mit iso-Propanol (1 ml auf 1 g Substanz), dann mit Benzol (2 ml/1 g). Die Lösungsmittel werden auf dem Dampfbad entfernt, das DDT wird mit HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nitrirt, in Benzol-Na-methylat gelöst und colorimetriert. Bei der Herstellung des Standards ist zu beachten, daß technisches DDT etwa 25% o,p'-Isomeres enthält.

L. Großner (Berlin)

**G. D. Winter: Automatisierte enzymatische Bestimmung von Überresten pesticider organischer Phosphate.** (Automated enzymatic assay of organic phosphate pesticide residues.) (Chauncey, N. Y., Techn. Instruments Corp.) Ann. N. Y. Acad. Sci. 87, 875—882 (1960).

Extrakte von Nahrungsmitteln oder Pflanzen, die nach Besprühen mit Insecticiden möglicherweise Überreste organischer Phosphate enthalten, können mit Cholinesterase in einem fortlaufenden und automatischen Fließsystem inkubiert werden. Der Grad der relativen Cholinesterasehemmung durch die Phosphatesterreste wird in Proben alle 3 oder 6 min colorimetrisch bestimmt und auf Papier quantitativ als Ausschlag eines Schreibers registriert. Zum Vergleich werden bekannte Lösungen getestet. Der Apparat, der in anderen Veröffentlichungen [Am. J. Clin. Pathol. 28, [3], 311 (1957) und J. Ass. off. agric. Chem. 42, 194 (1959)] näher beschrieben ist, eignet sich besonders zur Bestimmung vieler Proben, weil er ohne Hilfe bis zu 20 Analysen in der Stunde ausführen kann.

P. N. Witt (Syracuse, N. Y.)<sup>60</sup>

**H. J. Hardon, H. Brunink und E. W. van der Pol: Colorimetrische Bestimmung von Triphenyltinrückständen.** (Colorimetric determination of triphenyltin residues.) (Amsterdam, Keuringsdienst van Waren.) Analyst 85, 847—849 (1960).

Triphenyltin bildet mit Dithizon einen Komplex. Dabei nimmt die Eigenfarbe des Dithizons, dessen Absorptionsmaximum bei 610 mµ liegt, entsprechend der vorhandenen Menge an Triphenyltin ab. Man kann daher die Rückstände dieser fungiciden Substanz quantitativ bestimmen, indem man die Farbschwächung des Dithizons mißt. Die Farbe des Triphenyltin-Dithizonkomplexes selbst kann man nicht messen, weil Dithizon bei 450 mµ, dem Absorptionsmaximum des Komplexes, selbst stark absorbiert.

Man extrahiert das Pflanzenmaterial mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, trocknet den Auszug und nimmt den Rückstand mit CHCl<sub>3</sub> auf. Die störenden Kupfer-, Eisen-, Blei- und Zinnionen werden durch Schütteln mit Dinatrium-äthylendiaminotetraacetat bei p<sub>H</sub> 8,4 (Boratlupfer) entfernt. Anschließend chromatographiert man an einer Säule von Aluminium nach BROCKMANN, die, falls der Extrakt viel Chlorophyll enthält, mit etwas Infusorienerde überschichtet werden muß. Bei der Farbmessung dient, entgegen der üblichen Arbeitsweise bei colorimetrischen Bestimmungen die Analysenprobe als Vergleich und die stärker gefärbte Blindprobe als Meßlösung. Die Methode erfaßt zugesetztes Triphenyltin, wenigstens 0,1 mg/kg, zu durchschnittlich 96% (90—102%).

G. Wildbrett (Weihenstephan)

**W. F. Barthel, R. T. Murphy, W. G. Mitchell und C. Corley: Das Schicksal von Heptachlor im Boden bei Anwendung granulierter Präparate auf der Oberfläche.** (The fate of heptachlor in the soil following granular application to the surface.) (*Gulfport, Miss., Plant Pest Control Div., Agricult. Res. Serv., U. S. Dept. of Agricul.*) *J. agric. Food Chem.* 8, 445—447 (1960).

Bei der Behandlung des Bodens mit Heptachlor zeigte sich, daß ein großer Verlust an insecticider Wirksamkeit auftritt. Die vorliegende Arbeit wurde durchgeführt, um die Faktoren, die für diesen Rückgang verantwortlich sind, ausfindig zu machen. Auf Grund ihrer Untersuchungen mit granulierten Präparaten des Insecticides Heptachlor können Verff. zu folgendem Ergebnis: Entscheidend beteiligt am Verlust der insecticiden Wirksamkeit sind einerseits die Verdampfung von Heptachlor und andererseits die Überführung in sein Oxydationsprodukt, das Heptachlorepoxyd. Erstere kann durch Verwendung geeigneter Trägersubstanzen eingeschränkt werden. Ihr Ausmaß ist außerdem noch abhängig von der Art der Bodenbepflanzung. Dagegen verläuft die Überführung in das Epoxyd proportional der applizierten Menge an Heptachlor. Verluste, die aus der Wanderung des Insecticides in tiefer gelegene Bodenschichten resultieren, sowie auch durch Zersetzung entstehen können, wurden nicht untersucht.

R. Kern (Weihenstephan)

**W. A. Steller, K. Klotz, E. J. Kuchar und M. V. Norris: Die colorimetrische Bestimmung der Rückstände von Dodecylguanidinacetat.** (Colorimetric estimation of dodecylguanidine acetate residues.) (*Stamford, Conn., Central Res. Div., Amer. Cyanamid Co.*) *J. agric. Food Chem.* 8, 460—464 (1960).

Das Fungicid n-Dodecylguanidinacetat (Dodine) wird vielfach zur Bekämpfung des Apfel- und Birnenschorfes eingesetzt. Daher sind Verfahren zur Rückstandsbestimmung der Verbindung erforderlich. Die in dieser Arbeit beschriebene Methode beruht auf folgendem Prinzip: Viele hochmolekulare stickstoffhaltige Basen bilden mit sauren Farbstoffen in gepufferten wäßrigen Lösungen salzartige Additionsprodukte. Die Trennung des Additionsproduktes wird von organischen Lösungsmitteln, die mit Wasser nicht mischbar sind, wie z. B. Chloroform oder Benzol, begünstigt. Der Farbstoff, der der stickstoffhaltigen Base äquivalent ist, läßt sich in wäßrigem Alkali adsorbieren. Das Absorptionsmaximum mißt man bei der geeigneten Wellenlänge. Dodine bildet mit Bromkresolpurpur in gepuffertem wäßrigem Alkohol eine Komplexverbindung. Diesen Komplex extrahiert man anschließend mit Chloroform. Mit wäßrigem Alkali holt man das Bromkresolpurpur, das der vorhandenen Menge Dodine proportional ist, heraus und mißt das Absorptionsmaximum bei 590 m $\mu$ . Die Methode eignet sich zur Bestimmung von Rückständen des Fungicides, die in Bereichen von 0,2—2,6 mg/kg liegen, bezogen auf eine Probengewicht von ungefähr 50 g.

R. Kern (Weihenstephan)

**K. Gardner und K. C. Overton: Analysen von MCPA/TBA Herbiziden. II. Eine gaschromatographische Methode zur Bestimmung von 4-Chlor-2-methyl-phenoxyessigsäure.** (Analysis of MCPA/TBA herbicide formulations. II. A gas-liquid chromatographic method for the determination of 4-chloro-2-methyl phenoxyacetic acid.) (*Cambridge, England, Analyt. Dept., Fisons Pest Control Ltd.*) *Analyt. chim. Acta* (Amsterdam) 23, 337—345 (1960).

Es wird eine chromatographische Methode zur Bestimmung von 4-Chlor-2-methyl-phenoxyessigsäure in Herbiziden beschrieben. Die Trennung erfolgt von den Begleitsubstanzen wie Phenoxyessigsäure, Chlorkresol und Chlorbenzoesäure nach Überführung in die Methylester auf gaschromatographischem Wege in einer Vakuumsäule bei 190°C. Die Arbeitsweise ist angegeben, desgleichen die verwandte Apparatur, die Reagentien, die Präparation der Säule und die Berechnung der Resultate. Tabellen dienen zur weiteren Erläuterung.

J. Sepp (Berlin)

**W. P. McKinley und S. A. Magarvey: Papierchromatographie bei Ferbam, Maneb, Nabam, Thiram, Zineb und Ziram (Handelsnamen für verschiedene Dithiocarbamate).** (Paper chromatography of ferbam, maneb, nabam, thiram, zineb, and ziram.) (*Ottawa, Kanada, Food and Drug Lab., Dept. of National Health, and Welfare.*) *J. Ass. off. agric. Chem.* 43, 717—720 (1960).

Die Arbeit beschreibt eine papierchromatographische Methode, mit welcher Dithiocarbamate in zwei Gruppen zerlegt werden, nämlich in Thioketone und Mercaptane. Damit ist innerhalb der großen Gruppe der Pesticide eine Unterscheidung möglich; auch die einzelnen Dithiocarbamate sind so unterscheidbar. Bei den in der Überschrift genannten sechs Handelsprodukten handelt es sich um Thioketone.

Angaben über die notwendigen Reagentien, die apparativen Hilfsmittel und die genaue Ausführung der Untersuchungen werden gemacht. Hauptreagens ist Natriumacid/Jod.

Die Arbeit enthält eine ausführliche Diskussion und bringt in einer Tabelle die  $R_F$ -Werte für drei verschiedene Lösungsmittelsysteme sowie die für die einzelnen Verbindungen anzuwendenden Nachweisreagentien.



Mit der Methode ist es möglich, die obengenannten Pesticide von Aramit, Sulfenon, Elemit, Systox, Malathion, Parathion, Captan, Thioneb, Ovotran usw. zu unterscheiden. Auch für diese Insecticide werden einige Hinweise gegeben.

Auf die Aminosäuren Methionin, Cystein und Cystin ist die chromatographische Methode ebenfalls anwendbar.

Durch kombinierte Tests ist es möglich, Mercaptan- und Thioketongruppierungen zu unterscheiden und auch festzustellen, ob die Dithiocarbamate Metall enthalten. 3 Literaturstellen.

H. Hoffmann (Berlin)

**G. Yip und J. W. Cook: Die Hemmung menschlicher Plasma-cholinesterase durch Sevin, Parathion, Phosdrin, Trithion und Systox. Ein Vergleich von zehn Enzymproben und der Gebrauch von Sevin als Standard.** (The inhibition of human plasma cholinesterase by sevin, parathion, phosdrin, trithion, and systox: A comparison of ten enzyme samples, and use of sevin as standard.) (Washington, D. C., Food and Drug Admin., Dept. of Health, Educ., and Welfare.) J. Ass. off. agric. Chem. **43**, 740—742 (1960).

Blutplasma verschiedener Gattungen enthalten Esterase, welche Organophosphate zu Produkten hydrolysieren, die Cholinesterase nicht hemmen. Es wurde untersucht, ob bei der Messung von Unterschieden in der Hemmung von Cholinesterase verschiedener menschlicher Enzymquellen bei derselben Konzentration des Inhibitors derartige Wirkungen beobachtet werden könnten. Große Differenzen der Meßwerte wurden dabei der Gegenwart einer zerstörenden Esterase zugeschrieben. Es werden die verwandten Reagentien und die Versuchsanordnung genau beschrieben.

Zehn menschliche Plasmaproben wurden auf Cholinesteraseaktivität nach der Reaktion mit Sevin, Parathion, Trithion, Phosdrin und Systox geprüft. Für jede Verbindung und jedes Plasma wurde eine Standardkurve erhalten und daraus die notwendige Konzentration für eine 50%ige Cholinesterasehemmung bestimmt. Fast dieselbe Konzentration des Inhibitors war dabei für jedes Plasma notwendig. Zur Probe auf die Stabilität von Organophosphaten kann das Verhältnis von Sevin zu Organophosphat bei einer 50%igen Hemmstärke gebraucht werden. Solche Verhältnisse wurden berechnet und zeigten gute Ergebnisse, so daß sie verwandt werden können, um einen Wechsel der Toxizität von Phosphaten beim Lagern zu entdecken. H. Voss (Berlin)

**G. C. Decker: Chemikalien in der Landwirtschaft.** (Agricultural chemicals.) (Urbana, Ill., Sect. of Economic Entomol., Illinois Natural History Survey, and Illinois Agricult. Exp. Stat.) Federat. Proc. **19**, 17—21 (1960).

Allgemeine Ausführungen über Pesticide, ihre Bedeutung für die Landwirtschaft einerseits, für die Gesundheit von Mensch und Tier andererseits. (Keine neuen Gedanken. D. Ref.)

H. D. Cremer (Gießen)

**N. R. Rosenthal: Zwei Abänderungen der colorimetrischen Arbeitsweise zur Bestimmung von Serumcholinesterase (Anwendung auf Trithion und Phosdrin).** (Two modifications of the colorimetric procedure for determination of serum cholinesterase. Application to trithion and phosdrin.) (Washington, D. C., Food and Drug Admin., Dept. of Health, Educ., and Welfare.) J. Ass. off. agric. Chem. **43**, 737—739 (1960).

Carbonsäurederivate, speziell Organophosphate, lassen sich nach der Methode von Cook bestimmen, deren Grundlage die Antienzymwirkung dieser Verbindungen ist. Serumcholinesterase des menschlichen Blutes hydrolysiert Acetylcholin, diese Hydrolyse wird durch die genannten Verbindungen gehemmt. Darauf gründen sich die quantitativen Bestimmungen. Die Bestimmung der Antienzymwirkung von „Trithion“, einem Thiophosphorsäureester, ist nicht reproduzierbar. Bestrahlt man dagegen mit UV-Licht — und darin besteht die wesentliche Abänderung —, so wird die Bestimmung wesentlich sicherer. Antienzymwirkung gegen Belichtungszeit aufgetragen, ergibt einen alternierenden Effekt, darüber soll eine weitere Veröffentlichung folgen. Mit „Phosdrin“, einem Dimethylphosphorsäureester, wurden entsprechende Bestimmungen gemacht. Die Antienzymwirkung dieser Verbindung ist 100 mal so groß wie die von „Trithion“.

H. Leipprand (Berlin)

**N. G. Clark, A. F. Hams, D. J. Higgons und H. A. Stevenson: Ein neues wirksames Fungicid gegen Botrytis spp.** (A new fungicide active against *Botrytis* spp.) (Nottingham, Res. Dept., Agriculture and Horticult. Div., Boots Pure Drug Co. Ltd., Lenton Exp. Stat.) Chem. and Ind. **1960**, 572—573.

Es werden Halogennitroaniline gegen Botrytisbefall bei Salat untersucht. 4% 2,6-Dichloro-4-nitoranilin war am wirksamsten, spez. gegen Botrytis. Es ist schwer verdampfbar und viel stabiler als „Tenacen“. Die Substanz ist nicht phytotoxisch bei Salat, Stachelbeeren, Paeonien

und Tomaten, auch gegen Säugetiere ist die Substanz nur schwach giftig. Bei der Prüfung von Salat gegen *Botrytis* überlebten im Mittel von 2jährigen Versuchen 94,5 gegenüber von 64,5% bei unbehandelten, marktfähige Pflanzen ergaben 91,5% gegenüber 40,5% bei nichtbehandelten.

Plaut (Hamburg)<sup>oo</sup>

M. Wassermann, G. Săndulescu, S. Jliescu und G. Mandric: Untersuchungen über die Umweltsbedingungen und beruflichen Schädigungsmöglichkeiten bei den zur *Anopheles*-Bekämpfung eingesetzten Personen. Die chronische Vergiftung durch Hexachloreyclohexan (HCH). — I. Die hygienisch-sanitären Eigenarten der Arbeitsbedingungen für das *Anopheles*-Bekämpfungspersonal. (Recherches sur les conditions de milieu et sur la pathologie professionnelle des agents désanophélisateurs. L'intoxication chronique par l'hexachlorocyclohexane (HCH). I. Les caractères hygiénico-sanitaires des conditions de travail des agents désanophélisateurs.) (Iassy, Rumänien, *Inst. d'Hyg. R. P. R., Sect. Hyg. du Travail et Chaire d'Hyg. du Travail, Inst. de Méd.*) Arch. Mal. prof. 21, 195—200 (1960).

Die Bedingungen, unter denen die in Rumänien seit 1948 eingesetzten *Anopheles*-Bekämpfungstrupps (Malaria stationen) arbeiten, wurden durch eingehende Arbeitsanalysen untersucht: Art und Schwere der Beschäftigung, der körperlichen Exposition durch HCH, Gefährdung an den verschiedenen Arbeitsstellen für die Einzelperson im Laufe eines Monats (Rotationssystem). — Die Luftverunreinigung durch HCH betrug im Mittel in nicht betretenen Depoträumen 42, bei Arbeiten in den gleichen Depoträumen 39,6, beim Ansetzen der Lösungen im Freien 25—30, bei Anwendung der Lösungen in Räumen 8,7 und im Freien 1,3 mg HCH/m<sup>3</sup> Luft. Während eines 8stündigen Arbeitstages werden pro Person durch Inhalation im Durchschnitt 0,49 mg/kg, durch Hautresorption 1,15 mg HCH/kg Körpergewicht aufgenommen, jedoch steigen diese Werte bei ungünstigen Arbeitsbedingungen deutlich an. Die Gefahr einer Vergiftung durch Einatmung ist größer als die durch Hautresorption. Als Schlußfolgerung aus ihren Untersuchungen weisen Verf. darauf hin, daß weitgehende Mechanisierung des Transportes der Insecticide und ihrer Lösungen die Exposition verringern, das Tragen von Haut- und Atemschutz erleichtern kann. Wesentlich ist eine eingehende Aufklärung und der umsichtige Einsatz der Arbeiter (Rotation).

O. R. Klimmer (Bonn)<sup>oo</sup>

G. Rentsch: Die Analytik von Saatbeizmitteln auf Phenylquecksilberbrenzcatechinbasis. (Magdeburg, *Pharmakol. Inst. d. Med. Akad.*) Z. analyt. Chem. 178, 100—103 (1960).

Die Gütekontrolle von Saatbeizmitteln auf Phenylquecksilberbrenzcatechinbasis allein durch Bestimmung des Hg-Gehaltes erweist sich als unzureichend, wie an einer Gegenüberstellung von Hg-Gehalt und tatsächlichem Anteil an Phenylquecksilberbrenzcatechin in Saatbeizen verschiedener Firmen gezeigt wird. Statt dessen wird eine spektralphotometrische Bestimmung des Wirkstoffes mit 4-Aminoantipyrin vorgeschlagen. Störende Begleitstoffe werden dabei säulenchromatographisch abgetrennt. Eine Verunreinigung solcher Saatbeizen mit Brenzcatechin läßt sich papierchromatographisch nachweisen.

K. Müller (Münster i. Westf.)

## Tabak und Tabakwaren

G. A. MacLachlan und H. K. Porter: Austausch von Glucose-C-Atomen in Tabakblattscheiben. (Metabolism of glucose carbon atoms by tobacco leaf disks.) (London, *Agricult. Res. Council Unit of Plant Physiol., Imperial Coll. of Sci. and Technol.*) Biochim. biophys. Acta 46, 244—258 (1961).

Es ist bekannt, daß bei der Verwertung von Kohlenhydraten durch pflanzliches Gewebe vor allem drei Mechanismen in Frage kommen, nämlich Glykolyse, Oxydation organischer Säuren und der Pentosecyclus. Um diese Vorgänge weiter aufzuhellen und quantitativ zu erfassen, legten Verf. Tabakblattscheiben 24 Std bei 28° C in eine 5%ige Lösung von Glucose, welche uniform bzw. in der 1-, 2- oder 6-Stellung <sup>14</sup>C-markiert war, und bestimmten die Aktivität in CO<sub>2</sub>, Stärke, Zucker und organ. Säuren sowie das Verteilungsmuster von <sup>14</sup>C nach Zugabe von 2-<sup>14</sup>C-Glucose.

Uniform markierte Glucose wurde in einer Menge aufgenommen, die 40% des Blatttrockengewichts äquivalent war. Die Aktivität verteilte sich auf CO<sub>2</sub>, Zucker, organ. Säuren und die Stärkefraktion, davon wurden 93% als CO<sub>2</sub> ausgeschieden. Die Respirationsrate verdoppelte sich während der Glucoseaufnahme, fiel nach Einlegen der Scheiben in Wasser allmählich auf die Ausgangshöhe ab, wobei die letzten Spuren von <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> nach 72 Std auftraten. Bis zur 24. Std war Glucose das einzige Respirationssubstrat. Ein größerer Anteil der aufgenommenen Glucose wurde vor dem Abbau zu CO<sub>2</sub> in andere Kohlenhydratfraktionen eingebaut, während Aminosäuren, Eiweiße und Cellulose keine Aktivität aufwiesen. Während der Glucoseresorption (24 Std) wurden 47% der 3- und 4-C-Atome oxydiert, dagegen nur 23% der 2- und 6-C-Atome.