

Standardpräparat mitzuführen, dessen Wirkung am Menschen einigermaßen bekannt ist, da Rückschlüsse von Tierversuchen auf den Menschen sonst kaum möglich sind.

Die Frage der Sensibilisierung kann bei primär hautreizenden Substanzen am Meerschweinchen geprüft werden, erweitert durch Beobachtungen am Menschen. Hauterscheinungen treten nur bei der Herstellung von Kunststoffen auf, praktisch nicht beim täglichen Gebrauch. Besonders finden sich unter den zur Faserherstellung benutzten Kunststoff-Rohstoffen oder ihren Monomeren keine typischen Allergene. Für die bisweilen beobachteten allergischen Hautreaktionen durch Kunststoffgewebe wurden bei exakter Prüfung stets irgendwelche Begleitstoffe als ursächlich erkannt (Farbstoffe, Appreturen).

Die Weichmacher sind dadurch in Mißkredit gekommen, daß einer der ersten für Polyvinylchlorid benutzten Weichmacher, das Trikresylphosphat, durch seinen Gehalt an o-Kresylphosphat zu schweren Lähmungen geführt hat, wenn es versehentlich mit Lebensmitteln in Berührung gekommen ist. Obgleich 10 Jahre lang jährlich etwa 5000 t Trikresylphosphat in Polyvinylchlorid verarbeitet wurden, sind aber praktisch keine gewerblichen Vergiftungen mit Trikresylphosphat vorgekommen. Trikresylphosphat wird also sicherlich nicht leicht durch die Haut resorbiert. Wegen der Gefahr der Verunreinigung von Lebensmitteln sollte aber in Gebrauchsgegenständen nur o-kresyl-freies Trikresylphosphat benutzt werden, wobei besonders darauf hinzuweisen ist, daß kleine Mengen von o-Kresylphosphat nur mit der IR-Analyse nachgewiesen werden können. Auch nach der chemischen Analyse „praktisch ortho-freies“ Trikresylphosphat verursachte bei Hühnern noch irreversible Lähmungen.

Die jetzt als Weichmacher besonders benutzten Phthalsäureester und andere Dicarbonsäureester haben die spezifisch toxische Wirkung des Tri-o-kresylphosphats nicht. Sie sind sehr wenig toxisch. So vertragen z. B. bei Diäthylhexylphthalat Katzen die tägliche Zufuhr von 2 ccm/kg ein Vierteljahr lang ohne Schädigungen des Nervensystems, des Blutes, des Körperegewichtes sowie der Leber- und Nierenfunktion. Auch langdauernde Versuche mit Ratten zeigten die geringe biologische Wirkung der meisten jetzt gebrauchten Weichmacher.

Zur bestimmungsgemäßen Verwendung von Kunststoffen samt ihren etwaigen Begleitprodukten zur Lebensmittelverpackung sind allerdings speziellere Untersuchungen notwendig, zumal nach dem neuen Lebensmittelgesetz aus der Verpackung nur „gesundheitlich unbedenkliche Spuren, die technisch nicht vermeidbar sind“, in das Lebensmittel übergehen dürfen. Vom Pharmakologischen Institut der Food and Drug Administration des amerikanischen Gesundheitsamtes (H. J. Lehman) werden im Abstand von einigen Jahren die nach den dort üblichen Prüfungen „für Lebensmittelverpackung geeigneten“ Kunststoffe, Weichmacher, Stabilisatoren usw. veröffentlicht.

Der von amerikanischer Seite für die Unbedenklichkeit von Lebensmittelzusätzen angegebene „Faktor 100“ hält allerdings einer ernsten Kritik nicht stand. Es muß jeweils geprüft werden,

ob die analytisch zu bestimmende, technisch nicht vermeidbare Spur eines chemischen Produktes im Lebensmittel auf Grund seiner gesamten biologischen Eigenschaft als „gesundheitsunbedenklich“ bezeichnet werden kann.

Die Verwendung von Kunststoffen in der Chirurgie hat ihre absolute Reizlosigkeit für das menschliche Gewebe gezeigt, sofern voll auspolymerisierte Kunststoffe implantiert wurden. Die Beobachtung, daß nach der Implantation von Kunststoff-Folien bei Ratten häufig Sarkome auftreten, verliert dadurch an Bedeutung, daß von *Nothdurft* gezeigt werden konnte, daß Ratten ebenso häufig Sarkome bekommen nach der Implantation von Gold, Silber, Platin oder Elfenbein, also von Stoffen, deren Wirkung am Menschen seit Jahrhunderten bekannt ist. Bei der Implantation von Fremdkörpern muß der Chirurg also lediglich auf deren Form achten, die chemische Beschaffenheit ist wohl unwesentlich. Für den Umgang mit Kunststoffen im täglichen Leben kann aus solchen Implantationsversuchen höchstens geschlossen werden, daß die Gesundheitsgefährdung nicht größer ist als die beim Umgang mit Silber und Gold.

Auf Grund der wenigen Berufskrebs, die man trotz der in den letzten Jahrzehnten um Zehnerpotenzen angestiegenen Zahl von chemischen Substanzen und Menschen, die gewerbl. mit Chemikalien in Berührung kommen, beobachtet hat - in den ersten 50 Jahren dieses Jahrhunderts starben in Deutschland zwar 4 Millionen Menschen an Krebs, davon waren aber weniger als 500 Krebstodesfälle chemisch verursacht - glaubt der Autor, daß chemisch verursachte Krebs beim Menschen so selten sind, daß die Suche nach cancerogenen Substanzen in der Umwelt und besonders in der Nahrung des Menschen an der wirklichen Ursache der malignen Tumoren des Menschen vorbeiführt.

F. GROSSE-BROCKHOFF, Düsseldorf: *Pharmakotherapie des Hochdrucks und ihre klinischen Ergebnisse*.

In der Pharmakotherapie des Hochdrucks werden medikamentöse Behandlung, außerdem diätetische Behandlung mit kochsalzfreier Kost sowie die chirurgische Behandlung angewandt. Folgende Pharmaka werden in erster Linie diskutiert: 1. Die Alkaloide der *Rauwolfia-Serpentina* (vor allem Reserpin), welche in etwa 40 bis 45 % der Fälle von essentieller Hypertonie wirksam sind, aber auch bei maligner Hypertonie gute Resultate zeitigen. - 2. Die Alkaloide aus *Veratrum*. - 3. Die Hydrazino-phthalazine, die allein angewendet wegen ihrer erheblichen Nebenwirkungen in Europa kaum Bedeutung erlangten, in der Kombination, vor allem von Nerpesol mit Serpasil (Adelphan) jedoch gutes zu leisten vermögen. - 4. Die Ganglienblocker (Mecamylamin, Camphidonium, Ecolid), welche sich als höchstwirksame Gruppe erweisen, bei denen jedoch die Nebenwirkungen wegen der durch die Ganglienblockade bedingten Gefahren einer besonderen Besprechung bedürfen. Als hervorstechendstes Kriterium dieser letzten Behandlung wird die Notwendigkeit einer genauesten Überwachung des Blutdrucks mit individueller Dosiseinteilung hervorgehoben, ähnlich der Insulinbehandlung beim Diabetiker. [VB 953]

## 12. Wissenschaftliche Arbeitstagung des Instituts für Lebensmitteltechnologie und Verpackung

23.-24. Mai 1957 in München

Aus den Vorträgen:

W. MOHR, München: *Neuere Forschungsergebnisse auf dem Kakao- und Schokoladensektor*.

Der purpurfarbene Farbstoff des Forastero-Kakao wurde durch Chromatographie in 2 Komponenten getrennt und als 3- $\alpha$ -L-Arabinosidyl-cyanidinchlorid und 3- $\beta$ -D-Galactosidyl-cyanidinchlorid identifiziert. Während der Fermentation werden diese Pigmente anaerob ausgebleicht. Braungefärbte Polypheophenol-Verbindungen bilden sich erst beim Trocknen. Eine Diffusion von Kernfett in die Schalen beim Rösten fermentierter und getrockneter Kakao-bohnen findet entgegen der bisherigen Anschauung nur in geringem Ausmaße statt. Ob die geschmacklichen Veränderungen beim Conchieren wenigstens zum Teil durch Aufladungerscheinungen hervorgerufen werden, ist noch ungeklärt. Sicher ist aber bei diesem Prozeß die Reduzierung wasserlöslicher Gerbstoffanteile zu unlöslichen Phlobaphenen sehr gering. Zur Beurteilung der Teilchenzerkleinerung beim Walzvorgang sind Methoden für die Bestimmung der Korngröße entwickelt worden, von denen sich die modifizierte Andreasen-Technik mit am besten bewährt hat. Rheologische Untersuchungen an Schokoladenmassen zeigen, daß sich die Conchentypen während des Conchierens nicht grundsätzlich unterscheiden. Während der ersten 5 h nehmen Viscosität und Fließgrenze stark ab, dann bleiben die Meßwerte nahezu konstant.

Neuerdings lassen sich unerlaubte Fettbeimischungen bis zu 5 % im Gesamt fett nachweisen. Bei dunkler Schokolade sind sämtliche Fremdfettgruppen, bei Milchschokolade vorerst die Kokosfettgruppe und gehärtetes Erdnussfett und Erdnussweichfett als Verfälschungsmittel von Schokoladefett nachweisbar.

L. ROBINSON-GÖRNHARDT, München: *Kunststoffe in der Lebensmittelverpackung, Wechselwirkung zwischen Kunststoff und Lebensmittel*.

Bei Kunststoffverpackung muß man die noch vertretbare Grenze des Stoffübergangs von Spuren an das Lebensmittel genau definieren. Dabei sollte man die als Spur anzusehende Größenordnung an das jeweilige physiologische Verhalten der fraglichen Substanz anpassen können. Die Wechselwirkung zwischen Lebensmittel und Kunststoff umfaßt einerseits die Löslichkeit von Anteilen des Kunststoffs im Lebensmittel sowie die Übertragung von Geruch und Geschmack, andererseits aber auch die mögliche Schädigung des Kunststoffs und damit des Gebrauchswertes der Packung durch Lebensmittelbestandteile. Es wurde untersucht, in welcher Größenordnung sich diese Wechselwirkung abspielen kann und wie einzelne Phasen erfaßbar sind.

Zur Frage der physiologischen Beurteilung und Zuverlässigkeit von Kunststoffen wird darauf hingewiesen, daß in den USA zur

Zeit 17 Kunsthärze, 11 Weichmacher und 22 Stabilisatoren (zumeist fettsaure Metallsalze) zugelassen sind. Als Grenze der unlöslichkeit von Hochpolymeren betrachtet man zur Zeit eine Löslichkeit von < 2 mg/kg, fettsaure Metallsalze sind noch bis zu 50 mg/kg im Lebensmittel zulässig. Inwieweit wir uns in Deutschland ausländische Erfahrungen und Regelungen zunutze machen können, bleibt noch abzuwarten.

**K. BECKER**, München: *Über die Fettreißbildung bei Schokoladen und Pralinen.*

Die Fettreißbildung kommt durch Auskristallisieren von Fett an der Schokoladenoberfläche zustande. Sie könnte, da Kakaobutter in vier polymorphen Modifikationen kristallisiert, eine Folge der Umwandlung einer instabilen in die stabile Modifikation sein. Jedoch bildet auch Kakaobutter, die sich vollständig in stabilem Zustand befindet, Fettreiß. Daß Kakaobutter ein Gemisch von Triglyceriden darstellt, legt den Zerfall instabiler Fett-Mischkristalle als Ursache nahe. Ein durch thermische Analyse gewonnenen vereinfachten Schmelzdiagramm des Kakaobutter-Triglycerid-Gemisches zeigte drei Mischungslücken. Dabei liegt die Zusammensetzung natürlicher Kakaobutter unmittelbar bei einer dieser Mischungslücken, so daß bei Abkühlung eine Aufspaltung eines Mischkristalles in zwei Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung eintreten muß. Durch fraktionierte Kristallisation aus Lösung gewonnene Kakaobutterfraktionen, deren Zusammensetzung nicht in der Nähe einer Mischungslücke liegt, zeigten demgemäß auch keine Reißbildung.

Eine Beimischung von anderen Fetten zu Kakaobutter, wie z. B. Milchfett bei Milchschokolade, oder aus fetthaltigen Pralinenfüllungen in die Schokoladenhülle eindiffundierendes Fett, vermag diesen Effekt abzuschwächen oder zu verstärken.

**G. F. SCHUBIGER, ELIANE ROESCH und R. H. EGLI**, La Tour de Peilz: *Beitrag zur Kenntnis der Kakao-polypheophole und verwandten Substanzen unter Anwendung der Spektralphotometrie, Chromatographie und Elektrophorese.*

Salzaure Extrakte von frischen Kakaobohnen zeigen zwei Maxima: bei 274 m $\mu$  (den Purinen, Catechinen und Leukoanthocyaninen entsprechend) und bei 515 m $\mu$  (den Anthocyaninen entsprechend). Salzaure Extrakte fermentierter Kakaobohnen besitzen nur noch das Maximum im UV.

Die Papierchromatogramme wurden nach *Forsyth* hergestellt und durch Beobachtung und Photographie bei 253,7 m $\mu$  (Mineralight-Lampe) sowie durch Verwendung von Turnbulls Blau-Reagens nach *Barton* und Amidoschwarz-Färbung ausgewertet. Das Zeiss-Spektralphotometer mit Spezialzusatz erlaubte die genaue Untersuchung der Papierstreifen bei 274 m $\mu$  (Purine, Catechine, Leukoanthocyanine), 400 m $\mu$  (braune Gerbstoffe), 515 m $\mu$  (Anthocyanine), 600 m $\mu$  (Amidoschwarzfärbung) und 640 m $\mu$  (Turnbulls Blau).

Theobromin und Coffein sind leicht zu identifizieren; neben den von *Forsyth* beschriebenen Gerbstoffen sind in den fermentierten Bohnen fünf weitere Substanzen nachzuweisen, die einerseits Turnbulls Blau bilden (wie die Polypheophole) anderseits von Amidoschwarz gefärbt werden (wie Proteine). Es scheint sich um Peptido-Polypheophole zu handeln. Weiterhin ist sowohl in fermentierten wie in nicht fermentierten Bohnen eine fluoreszierende Substanz sichtbar, welche nach dem *R<sub>f</sub>* weder der Chlorogensäure, noch der Kaffeesäure entspricht.

Trennungen mit Papierelektrophorese nach *Grassmann* sind nicht einer verschiedenartigen Ladung der Substanzen zuzuschreiben, sondern lediglich dem Zusammenspielen elektrophoretischer und elektroendosmotischer Effekte.

[VB 948]

## GDCh-Fachgruppe Wasserchemie

27.-28. Mai 1957 in Goslar

### Aus den Vorträgen:

**J. HOLLUTA** und **M. EBERHARDT**, Karlsruhe: *Über geschlossene Enteisenung durch Schnellfiltration.*

In einer neuartigen kleintechnischen Versuchsanlage<sup>1)</sup> wird der Verlauf der Enteisenung von Wasser unter normalen Bedingungen ( $p_H = 7-7,5$ , Luftsättigung,  $t = 13-16^\circ C$ ) untersucht. Dabei ergab sich: 1. Die Abnahme des Eisengehaltes des Wassers im Sandfilter folgt einem Exponentialgesetz. — 2. Die chemische Oxydation des Eisens von  $Fe^{2+}$  zu  $Fe^{3+}$  bestimmt unter den gewählten Bedingungen als langsamster Teilprozeß die Enteisenungsgeschwindigkeit, die somit vom Rohwassereisengehalt und  $p_H$ -Wert abhängig ist. Sie wird durch Kontaktkatalyse an ausgeschiedenem Eisen (III)-oxydhydrat beschleunigt. — 3. Der Sol-Gelübergang des Eisen(III)-oxydhydrats verläuft im Filterbett so rasch und vollständig, daß innerhalb desselben im Wasser gelöstes Resteisen nur zweiwertig vorliegt. — 4. Spontane Eisendurchbrüche treten bei Vermeidung von Luftausscheidungen im Filter, selbst bei hohen Filtergeschwindigkeiten von 40 m/h und Eisengehalten bis 10 mg/l nicht ein. Eine vorläufige Bemessungsgleichung für EnteisenungsfILTER, die Schichthöhe, Filtergeschwindigkeit, Korndurchmesser und Rohwassereisengehalt verknüpft, wird abgeleitet.

**ARMBRUSTER**, Darmstadt: *Theorie und Praxis der Entsäuerung über feinkörnige Magno-Filtermaterialien.*

Die Verwendung der Körnung Magno 0 (ca. 0,6-1,2 mm) gestattet gegenüber der Körnung I (ca. 0,5-2,0 mm) eine Materialmengensparnis von ca. 30 %. Da bei weichen Wässern die Calciumcarbonat-Komponente, bei harten die Magnesiumoxyd-Komponente des Wassers die Hauptlast der Entsäuerung trägt, lassen sich die Schwankungen der gefundenen Materialverbrauchszahlen bei Magno-Dol, Körnung 0, von ca. 1,15-1,30 g pro 1 g abzubindender Kohlensäure und bei Magno-Syn, Körnung 0, von ca. 0,7-1,1 g pro 1 g abzubindender Kohlensäure erklären.

**E. HERR**, Essen: *Neuere Erfahrungen über chemische und physikalische Maßnahmen des Korrosionsschutzes in Warmwassersystemen.*

**Phosphatschutz-Verfahren:** In einer halb-technischen Versuchsanlage wurden in 3-6-Tage-Versuchen Tripolyphosphat, Hexametaphosphat, Tetrapyrophosphat und Dinatriumphosphat auf ihre schutzschichtbildende Wirkung in Warmwasser bei 70 °C überprüft. Die Wasserzusammensetzung war  $GH = 8^\circ dH$ ,  $KH = 4^\circ dH$ ,  $NKH = 4^\circ dH$ , Chloride = 35 mg/l,  $p_H = 6,8$ . Die dosierte Phosphat-Menge war 8 mg/l. Die beiden ersten härtestabilisieren-

<sup>1)</sup> Vgl. J. Holluta, Jb. vom Wasser 19, 259 [1952].

den Phosphate bildeten feine kristalline Schutzschichten. Besonders schnell bildet sich eine Schutzschicht durch Dinatriumphosphat und teilweise auch durch Tetrapyrophosphat, und zwar grob kristallin. Phosphatgemische aus diesen beiden Gruppen zeigten sehr gute Schutzschichten, vor allem stets in verzinkten Röhren. Hier hatte das Wasser die Zusammensetzung  $GH = 14^\circ dH$ ,  $KH = 8^\circ dH$ ,  $NKH = 6^\circ dH$ , Chloride = 60 mg/l,  $p_H = 6,8$  bis 7. Auf schwarzen Eisenleitungen konnte nicht in jedem Falle eine gleich gute Schutzschicht erzeugt werden.

**Kathodischer Schutz:** Neuartige Graphitanoden für das Fremdstromverfahren werden z. Z. in einer größeren Versuchsanlage erprobt. Sie lassen sich durch aufgeschweißte Stutzen bequem einbauen.

**Kathodischer Schutz ohne Fremdstrom** mittels Magnesiumanoden erfordert besondere Geometrie des Anodeneinbaues. Im Zusammenhang mit diesen Anoden entsteht teilweise eine feste Schutzschicht an den Wänden des Behälters, die die Wirkungsweise der Anoden stark unterstützt. Die Stromdichte geht dann zurück und die Lebensdauer der Anoden wird verlängert.

Das Guldager-Verfahren mit Aluminium-Anoden hat sich seit mehreren Jahren gut bewährt.

**E. OEHLER**, Stuttgart: *Eigenschaften grenzflächenaktiver Stoffe und deren Nachweis im Wasser.*

Über 90 % aller Haushalts-Waschmittel enthalten anionische grenzflächenaktive Stoffe, besonders Alkylbenzolsulfonate, die in Kläranlagen und Vorfluter biologisch kaum angegriffen werden und zu Aufbereitungsschwierigkeiten führen.

Grenzflächenaktive Stoffe im Wasser werden meist colorimetrisch durch die Methylenblau-Methode nachgewiesen, die aber durch Verunreinigungen gestört wird. Durch „doppelte Extraktion“ mit N-Methylheptylamin sollte beim Nachweis von Alkylbenzolsulfonaten in Wasser alle störenden Substanzen ausgeschaltet werden. Fuchsin, p-Fuchsin und Methylgrün bieten als Farbstoffe für die Colorimetrie gegenüber Methylenblau gewisse Vorteile.

Die „Zweiphasentitration“ anionenaktiver Stoffe mit Cetyltrimethylammoniumbromid eignet sich vor allem zur Eichung colorimetrischer Methoden und zum Nachweis grenzflächenaktiver Stoffe in wenig verunreinigtem Wasser.

Schaumvermögen und -beständigkeit lassen keinen Schluß auf die Konzentration grenzflächenaktiver Stoffe zu. Das Schaumvolumen einer bestimmten Substanz ist zwar proportional zu deren Konzentration; verschiedene Substanzen ergeben aber — trotz ähnlichen chemischen Aufbaus — sehr verschiedene Schaumvolumina.

[VB 949]