

## Europäische Arbeitsgemeinschaft für Fluor-Forschung und Zahnkariesprophylaxe

2. bis 4. Juni 1960 in Hamburg

Die Tagung stand unter dem Hauptthema „Struktur der normalen und kariösen Zahnhartsubstanzen“. Die Vorträge befaßten sich mit der Grundlagenforschung an Zahnhartgeweben mit Hilfe der Licht-, Polarisations- und Elektronenmikroskopie, sowie mit Mikroradiographie und Röntgendiffraktion. In weiteren Referaten wurde über den Fluor-Stoffwechsel, über die Trinkwasserfluoridierung und über die chemische Zusammensetzung des menschlichen Speichels berichtet.

In europäischen Städten, in denen eine kontrollierte Trinkwasserfluoridierung (Fluorkonzentration = 1 mg/l) eingeführt wurde, ergeben sich ähnliche Resultate wie in den USA., in denen heute 32 Millionen Menschen fluoridiertes Trinkwasser genießen: es ist beim Jugendlichen mit einer Karies-Verringerung von etwa 50 % zu rechnen. Die holländische Stadt Tiel begann 1952 mit der Trinkwasserfluoridierung; die durchschnittliche Kariesreduktion bei den 9–12 Jahre alten Kindern beträgt 51 % im Vergleich zu gleichaltrigen Kindern der Stadt Culemborg, deren Trinkwasser nahezu fluor-frei ist. (O. Backer Dirks, Holland).

Nach 6-jähriger Trinkwasserfluoridierung im Ortsteil Kassel-Wilhelmshöhe weisen die Schulkinder der Kontrollgruppe eine um 38 % höhere Kariesaktivität auf als die Kinder, die während der Mineralisationsperiode der Zähne fluoridiertes Trinkwasser genossen haben (H. Hornung, Deutschland).

Seit Oktober 1959 wird in Chemnitz (Karl-Marx-Stadt; 300 000 Einwohner) das Trinkwasser fluoridiert. Zur Fluoridierung wird eine 0,5-proz.  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ -Lösung benutzt, welche dem Trinkwasser bereits vor der Filterung automatisch zugesetzt wird. Die 1,60 m starke Filter-Kiesschicht bewirkt keine Fluor-Zehrung, die Fluor-Konzentration des Trinkwassers beträgt 1 mg/l mit Schwankungen von nicht mehr als 5 %. Die Kosten der Anlage beliefen sich auf 120 000 DM. 30 000 Kinder werden in gleichen Zeitabständen zahnärztlich untersucht.

Die Erfahrungen mit der kontrollierten Trinkwasserfluoridierung zeigen eindeutig, daß es sich um eine wirkungsvolle kariesprophylaktische Maßnahme handelt, welche gesundheitlich unbedenklich ist. Die Einstellung der Fluor-Konzentration im Trinkwasser auf die optimale Dosis von 1 mg/l führt nicht zu signifikanten Erhöhungen der Fluor-Konzentration im Blutplasma. Bei Erwachsenen betrug der Fluor-Gehalt des Blutplasma 0,014–0,019 mg F/100 ml bei Fluor-Konzentrationen von zwischen 0,15 bis 2,5 mg/l Trinkwasser. Der Mechanismus der Fluor-Ausscheidung durch die Nieren sorgt für die Konstanzhaltung der Fluor-Konzentration in der extrazellulären Flüssigkeit des Organismus. In Versuchen am Hund wurde gezeigt, daß selbst nach einer Zufuhr von 375 mg F, markiert mit  $^{18}\text{F}$ , die Fluor-Konzentration im Plasma konstant blieb, da ein unmittelbarer Anstieg der Fluor-Clearance durch die Niere einsetzte.

Eine Fluor-Verabreichung ist auch durch Fluoridierung der Trinkmilch, des Kochsalzes und durch Fluor-Tabletten möglich. Für die Fluoridierung des Kochsalzes benutzt man in der Schweiz Natriumfluorid, in Schweden jedoch Natriummonofluorophosphat.  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  wirkte, verabreicht an Ratten, weniger toxisch als NaF, obwohl die Fluor-Einlagerung in das Skelett nach Verabreichung von  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  höher war als nach Zufuhr von NaF.  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  wurde gewonnen durch Schmelzen von  $\text{NaPO}_3$  und NaF im Platiniegel bei 700–800 °C. Wurde entweder markiertes  $\text{Na}_2^{32}\text{PO}_3^{18}\text{F}$  oder markiertes  $\text{Na}^{18}\text{F}$  in der Milch an Ratten verabreicht, so war die Fluor-Ausnutzung aus  $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$  besser als die aus NaF.

Bei der Zahnschmelzbildung untersuchten R. Fearnhead (England), R. Frank (Frankreich) und H. Lenz (Deutschland) elektronenmikroskopisch die ersten Stadien der Mineralisation im organischen Grundgerüst des Schmelzes. Innerhalb der schmelzbildenden Zellen (Ameloblasten) entstehen zunächst Granula, welche später bei erhaltener Zellmembran auch außerhalb der Zelle sichtbar werden. Nach der Ausbildung von Fibrillen im organischen Grundgerüst erfolgt innerhalb der Fibrillenzüge die erste Ablagerung von anorganischem Material. Die C-Achsen dieser sich bildenden Apatit-Kristalle liegen in der Längsrichtung der Fibrillen, die chemisch aus  $\alpha$ -Keratin zu bestehen scheinen.

Zum Verständnis der Vorgänge beim kariösen Prozeß ist es wichtig zu wissen, ob die in der Mundhöhle vorhandene Glucose in der Lage ist, durch Schmelz und Dentin zu penetrieren. Glucose würde laufend als Nährstoff für die säurebildenden Bakterien in der beginnenden kariösen Läsion zur Verfügung stehen. Die interkristallinen Räume des Hydroxylapatits entsprechen in ihrer Größe etwa der Molekulargröße der Glucose. In Studien mit  $^{14}\text{C}$ -markierter Glucose stellte L. Hardwick (England) *in vitro* nach Gewinnung von Autoradiographien fest, daß Glucose durch kariöses Dentin bis zum Markraum des Zahnes penetriert. Glucose ist auch in der Lage, durch gesunden Schmelz zu penetrieren, wobei

die Durchlässigkeit von jungem Zahnschmelz größer ist als die von ausgereiftem Zahnschmelz.

An unentkalkten Zahnschnitten von kariösen Zähnen kann mit Hilfe einer 0,5-proz. wässrigen Methylrot-Lösung als Indikator das Vorhandensein von Säure in den von Karies befallenen Zahnhartgeweben nachgewiesen werden. Beim kariösen Prozeß eilt die Säurebildung den Bakterien voraus. Am Boden einer Schmelz- oder Dentinkaries sind mikroskopisch noch keine Bakterien nachweisbar, während bereits eine saure Reaktion in den befallenen Geweben eingetreten ist (A. McGregor, England).

Der Biochemie des Speichels muß man bei der weiteren Erforschung der Karies-Ätiologie immer größere Bedeutung zu. Im Vordergrund stehen Vergleichsuntersuchungen des Speichels kariesresistenter und kariesanfälliger Personen. Unterschiede in der Pufferungskapazität des Speichels und in der Geschwindigkeit des Glucose-Abbaus in der Mundhöhle zeichnen sich ab. Bei kariesresistenter Personen ist im Vergleich zu kariesanfälligen Personen der enzymatische Glucose-Abbau in der Mundhöhle beschleunigt. Der begrenzende Faktor beim Glucose-Abbau scheint die Aldolase-Aktivität zu sein, die beim Kariesresistenten signifikant größer ist (R. Naujoks, Deutschland). An organischen Phosphat-Verbindungen im menschlichen Speichel wurden gefunden: Glucose-6-phosphat, Fructose-6-phosphat, Ribose-5-phosphat, Adenosinmono-, -di- und -triphosphat, Phosphoglycerinsäure und Fructosediphosphat. Im Gehalt an einigen organischen Phosphat-Verbindungen im Speichel scheinen sich Unterschiede zwischen Kariesresistenter und Kariesanfälligen abzuzeichnen (G. Ahrens, Deutschland).

Eine mögliche Schutzfunktion gegenüber den Zahnschmelz angreifenden Noxen schreibt man dem Schmelz-Kutikulum zu. Dieses bleibt auch nach dem Durchbruch des Zahnes in die Mundhöhle erhalten und wird nach seiner Abnutzung durch den Kaufluss bei älteren Personen durch ein sog. exogenes Kutikulum ersetzt. Das Schmelz-Kutikulum ist gegenüber Säuren, Basen und proteolytischen Enzymen äußerst resistent. Permeabilitätsuntersuchungen *in vitro* zeigten, daß Milchsäure, HCl, NaCl, Ca- und  $\text{PO}_4$ -Ionen sowie Glucose durch Schmelz-Kutikula diffundieren, wobei die Schmelz-Kutikula älterer Personen eine geringere Permeabilität aufwiesen als diejenigen von Zähnen Jugendlicher. [VB 346]

## Getreidechemiker-Tagung

21. bis 23. Juni 1960 in Detmold

Aus den Vorträgen:

**M. ROHRLICH und W. ESSNER**, Berlin: Untersuchungen über Mono- und Oligosaccharide im reifenden Korn.

Es wurde der Kohlenhydrat-Stoffwechsel des Roggengorns in verschiedenen Reifestadien nach dem Blühen mit Hilfe der Papierchromatographie untersucht. Der Fructose- bzw. Glucose-Gehalt sinkt während der Reifung von etwa 2 % (1–3,8) der Trockensubstanz auf etwa 0,07 %. Das Verhältnis Glucose zu Fructose beträgt etwa 1:1. Maltose findet sich nur in Spuren, auch im reifen Korn wurden nur 0,28 % in der Trockensubstanz gefunden. Der Saccharose-Gehalt in dem früheren Reifestadium ist hoch (5,2) und nimmt im gleichen Maße ab wie der Stärkegehalt des Kornes zunimmt. Im reifen Korn wird nur etwa 1 % Saccharose gefunden. Auch Glucofructosane nehmen von etwa 9 % bis zu etwa 1 % während der Reifung ab.

**J. SCHORMÜLLER**, Berlin: Neuere Ergebnisse über den chemischen und enzymatischen Abbau von Phytin.

Die bei der chemischen Aufspaltung des Inosits entstehenden Phosphorsäureester wurden durch Säulenchromatographie aufgetrennt und an dem stark basischen Ionenaustauscher „Dowex II“ in präparativen Mengen isoliert. Ihr Verhalten gegen weiteren enzymatischen Abbau wurde untersucht. Hierzu diente Weizenphytase, Weizenkeim-, Kartoffel- und Darmphosphatase. Weizenphytase spaltet mit Ausnahme des Inositol-monophosphats die übrigen Phosphorsäureester etwa mit gleicher Geschwindigkeit; das Monophosphat wird — offenbar aus sterischen Gründen — nur langsam angegriffen. Weizenkeim- und Kartoffelphosphatase spalten alle Ester in der gleichen Reihenfolge wie die Weizenphytase, jedoch wesentlich langsamer. Im Gegensatz dazu baut die Darmphosphatase nur das Mono- und Diphosphat ab.

**M. ROHRLICH und W. B. TH. SCHULZ**, Berlin: Untersuchungen über den Verlauf des enzymatischen Abbaus der Weizenmehlproteine.

Bei der säulenchromatographischen Trennung peptischer Hydrolysate verschiedener Komponenten des Weizeneiweißes (Gliadin, Glutenin u. a.) zeigten sich Unterschiede in den Anteilen an sauren, neutralen und basischen Peptiden.

Bei der enzymatischen Hydrolyse wurden Peptide erhalten, die bis zu 32 Aminosäure-Reste aufwiesen. Eine in allen untersuchten Weizenprotein-Komponenten vorkommende Peptid-Fraktion wurde nach salz-saurer Hydrolyse in 11 Aminosäuren zerlegt. Die Unterschiede dieser Fraktionen im Gehalt an einzelnen Aminosäuren waren gering.

*K. LESCHONSKI, Karlsruhe: Teilchenbestimmung von Mehlen.*

Die Siebanalyse eignet sich nur zur Bestimmung von groben Fraktionen. Mit dem Luftstrahlsieb gelingt eine Aufteilung bis zu 25  $\mu$  herab. Zur Feststellung der wahren Maschenweitenverteilung wurden Glaskugeln verschiedenen Durchmessers verwendet. Bei eiweißreichen Mehlfaktionen (Windsichtung) hat sich die Zugabe von Kalkspat als Siebhilfsmittel gut bewährt.

**Sedimentationswaage bzw. Peptidmethode:** Als Sedimentationsflüssigkeit wurden mit gutem Erfolg Äthyl- und Isopropylalkohol verwendet. Eine wesentliche Rolle bei der Auswertung feiner Mehlfaktionen spielt der Mengenbezugswert, das ist der Gewichtsanteil, der bei unendlich langer Zeit sich auf der Fallplatte absetzt. Er beträgt infolge der Strömungsverhältnisse an dem Plattenrand nur etwa 65–85 % der Menge, die theoretisch — aus geometrischen Gründen — auf die Fallplatte fallen müßten.

**Photosedimentationsanalyse (nach H. E. Rose):** Ein Lichtstrahl wird durch die mit der Suspension gefüllte Küvette geleitet und seine Schwächung durch die in ihm befindlichen Teilchen mit einer Photozelle verfolgt. Der natürliche Logarithmus der Abdunkelung ist direkt proportional der Projektionsfläche aller Teilchen, die kleiner sind als die zur Beobachtungszeit noch im Strahl befindlichen maximalen Teilchen. Die zur Sedimentation erforderliche Teilchenkonzentration beträgt nur  $1/100$  der für die Peptidmethode benötigten. Das Photosedimentometer kann vor allem zur Analyse sehr enger Korngroßenfraktionen dienen. [VB 349]

## **GDCh-Fachgruppe Wasserchemie**

**Lindau/Bodensee, am 24. und 25. Mai 1960**

Aus den Vorträgen:

*H. KRAUSE, Leopoldshafen b. Karlsruhe: Fortschritte in der kontinuierlichen Bestimmung geringer Radionuklid-Konzentrationen in Flüssigkeiten, vorwiegend in Abwässern.*

Legt man den zylindrischen Korb einer für die Bestimmung kleiner Radionuklid-Konzentrationen entwickelten Zentrifuge mit einer Kunststoff-Folie aus, so staut sich die Flüssigkeit und bildet infolge der Zentrifugalkraft eine gleichmäßige Flüssigkeitsschicht über die ganze Zylinderwand. Im flüssigkeitsfreien Raum in der Längsachse des Zylinders befindet sich ein dünnwandiges Großflächenzählrohr, das ringsum von der Flüssigkeit umgeben ist, ohne mit ihr in direkten Kontakt zu kommen. Mit der Anordnung lassen sich z. B. Konzentrationen von  $5 \cdot 10^{-6} \mu\text{C}^{59}\text{Fe}/\text{ml}$  Wasser bei kontinuierlicher Messung nachweisen.

Zur Steigerung der Empfindlichkeit können z. B. 10 l Wasser nach Zusatz von 200 mg  $\text{Fe}^{3+}$  und 50 mg  $\text{Ca}^{2+}$  mit der doppelt stöchiometrischen Menge  $\text{PO}_4^{3-}$  bei  $\text{pH} 11$  gefällt und nach Zusatz von 1 g Aktivkohle abzentrifugiert werden.

Die Filterfläche der Zentrifuge beträgt über  $750 \text{ cm}^2$ , die Flächenbelegung weniger als  $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ . Das Zählrohr wird nach dem Zentrifugieren eingeführt und ist fast völlig vom Niederschlag umgeben.  $5 \cdot 10^{-7} \mu\text{C}^{59}\text{Fe}/1 \text{ ml}$  geben noch 25 Imp./min bei einem Nullwert von 150 Imp./min. Bei Aufarbeitung von 10 l Trinkwasser ergibt dessen natürliche Radioaktivität ( $^{40}\text{K}$ ,  $\text{Rn}$ ,  $\text{Tc}$  und Folgeprodukte) noch 150 Imp./min.

*E. ASENDORF, Bad Homburg: Abwasser — eine Ertragsquelle.*

Vom Vortr. entwickelte Verfahren und Einzelschritte sollen mit einfachen Mitteln eine Wasseraufbereitung zu einem biologisch verträglichen Klarwasser ermöglichen. Die Verfahrensstufen (Entgiftung, Neutralisation oder Oxydation) werden elektronisch gesteuert. Es gelingt, Cyanide, Chromate, Sulfide, Säuren, Laugen, aber auch Nitrite, Phenole (in geringer Konzentration) und selbst Moikereiabwässer unschädlich zu machen. Die erzielbare Wasserqualität erlaubt eine Wasserkreislaufführung von 60 bis 80 %, z. B. in der Industrie der Metallocberflächen-Behandlung (Beizerei, Galvanik, Härterei). Damit können nach Berechnungen des Vortr. allein in diesem Industriezweig jährlich etwa  $3,6 \cdot 10^8 \text{ m}^3$  Trink- und Brauchwasser eingespart werden.

Die Registrierung der elektronischen Regelung von Abwasser-entgiftungsanlagen ergibt Diagramme, an denen Arbeitsablauf und Chemikalienhaushalt eines Betriebes abgeleitet werden können, und die deshalb der Betriebsführung Ansatzpunkte für eine Senkung der Fertigungskosten geben.

*R. BETTAQUE, Niederems/Taunus: Der Pulsator — eine neue Variante des Schlammkontaktverfahrens.*

Der Pulsator ist eine Weiterentwicklung der bekannten Schnellflocker zur Reinigung von Wasser und Abwasser. Im Gegensatz zu bisher bekannten Verfahren arbeitet er mit einem „Schlammkissen“, das zwar noch aus Einzelflocken besteht, aber bereits zu einem zusammenhängenden Gebilde agglomeriert ist und daher praktisch keine Flocken mehr mit dem Klarwasser abfließen läßt. Das zu reinigende Wasser durchströmt dieses Kissen pulsierend von unten nach oben. Jeder Strömungsstoß bewirkt eine „Aufschüttelung“ des Kissens, das sich dabei wie eine Feder dehnt, ohne aber Zeit zu finden, zu zerreißen oder aufzuschwemmen. Bei dieser sehr einfachen Konstruktion entfallen alle mechanisch bewegten Teile.

In etwa 80 bereits ausgeführten Anlagen (bis  $450000 \text{ m}^3/\text{Tag}$ ) hat sich erwiesen, daß der Pulsator selbst unter extremen Bedingungen (z. B.  $20000 \text{ mg/l}$  Trübung im Rohwasser) ausgezeichnete Reinigungseffekte erzielt und dabei überraschend unempfindlich ist gegen Schwankungen der Rohwasserqualität und sonstige Unregelmäßigkeiten des Betriebes. Eine Pulsatorausrüstung kann ohne weiteres in bestehende Becken beliebiger Form eingebaut werden.

*G. J. de JONG, Amsterdam: Erfahrungen zur Vorreinigung bei der Vollentsalzung mit Kunstharzen.*

Oft bleiben nach der Vorbehandlung von Oberflächenwässern mit Ausflockungsmitteln noch beträchtliche Mengen organischer Substanzen im Wasser zurück. Sie haben vorwiegend sauren Charakter und werden von den dichten Anionenaustauschern nicht immer vollständig entfernt. Die organischen Säuren aber, die tatsächlich adsorbiert werden sind, lassen sich durch normale Regenerierungsmethoden sogar aus porösen Harzen nur teilweise entfernen. Es wurde daher ein Verfahren entwickelt, welches mit Hilfe eines speziellen Kunstharzes organische Substanzen entfernt, bevor sie in die Vollentsalzungsanlage eintreten. Die erste technische Anlage arbeitet seit Mai 1957 ohne Nachfüllung und seitdem sind mehrere Vorreinigungsfilter in Holland in Betrieb genommen worden.

Heutzutage wird für die meisten großen Wasseraufbereitungsanlagen in Holland sicherheitsshalber ein Vorreinigungsfilter vorgesehen. Das Vorreinigungsfilter dient hauptsächlich als Sicherheitsfilter, um der Verschmutzung der Anionenaustauscher vorzubeugen. Man hofft, nicht nur die Lebensdauer der Anionenaustauscher zu verlängern, sondern deren Leistung gleichmäßig und Wasserverbrauch sowie Regenerierungszeit konstant niedrig zu halten. [VB 344]

## **GDCh-Ortsverband Nord-Württemberg**

**Stuttgart, am 9. Mai 1960**

*D. HADŽI, Laibach (Ljubljana): Kurze Wasserstoff-Brückenbindung mit besonderer Hinsicht auf Ferroelektrizität.*

Mit kombinierten Messungen der IR-Spektren und der magnetischen Kernresonanz ist es möglich, in Kristallen die Wasserstoff-Brückenbindungen mit zwei Minima der potentiellen Energie für das Proton von solchen mit einem einzigen, symmetrisch gelegenen Minimum zu unterscheiden. Die Resultate solcher Messungen an sauren Salzen wurden übersichtlich dargestellt und mit modellmäßigen Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen dem O...O-Abstand und dem Typ der Potentialkurve verglichen. Nach diesen Vorstellungen sollten bei etwa  $2,5 \text{ \AA}$  symmetrische Wasserstoffbrücken auftreten, bei größerem Abstand aber solche mit zwei Minima. Es hat sich aber herausgestellt, daß im Bereich zwischen etwa  $2,4$  und  $2,6 \text{ \AA}$  sowohl die symmetrischen als auch die Bindungen mit zwei Minima bestehen und daß das Auftreten des einen oder des anderen Typs nicht von der Brückenzlänge abhängt. Die Hauptrolle bei der Bestimmung des Typs der Potentialfunktion kommt den Kristalleinflüssen zu. Das Vorhandensein von ionischen Ladungen ist dabei nicht allein maßgebend, denn im Falle des Di-(chlorophenyl)-esters der Phosphorsäure wurde ein Fall der symmetrischen Bindung gefunden, bei dem keine ionischen Ladungen vorhanden sind. Zur Ausbildung des symmetrisch gelegenen Minimums der potentiellen Energie für das Proton müssen mehrere günstige Faktoren zusammentreten. Besonders wichtig ist es aber (im Falle der intermolekularen Bindungen), daß das kristallographische Symmetriezentrum mit dem Mittelpunkt der Wasserstoff-Brücke zusammenfällt.

Eine Anzahl von Kristallen, die Wasserstoff-Brückenbindungen mit dem doppelten Potentialminimum enthalten, zeigen ferroelektrische Eigenschaften. Die Gruudzüge der Theorie der Ferroelektrizität von R. Ilinc (Dissertation, Ljubljana 1959) wurden dargestellt. [VB 343]