

Neuere Ergebnisse zur Wirksamkeit von bactericiden Zusätzen für die Fischbeisung

Von Dr. W. Partmann

Aus der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe

An Hand der Ergebnisse eigener Untersuchungen wird zusammenfassend über die Wirksamkeit baktericider Substanzen bei der Fischbeisung berichtet. Als brauchbare Testmethoden zur Bestimmung des Frischzustandes wurden herangezogen: Geruchsbewertung nach Noten, Messung des Gehalts an flüchtigem basischen Stickstoff und an freiem Tyrosinstickstoff sowie die Keimzahlen.

Recent Investigations on Effectiveness of Bactericidal Additions in Fish Freezing

A review of author's investigations on activity of bactericidal substances in fish freezing is given. As suitable test methods for control of freshness were used: Assessment of flavour in degrees, measurement of content of volatile basic nitrogen and free tyrosine-nitrogen as well as germ-figures.

Wie in anderen Ländern ist man auch in Deutschland bemüht, den Seefisch im Hinblick auf Qualität und weitere Lagerfähigkeit in frischerem Zustand als bisher anzulanden. Ein merklicher Fortschritt in dieser Richtung ist kaum durch bedeutend kürzere Reisezeiten unserer Fischdampfer zu erzielen, da diese im wesentlichen durch die Entfernung der ergiebigen Fanggründe bedingt sind. Infolgedessen sollten andere Möglichkeiten ausgeschöpft werden, durch deren Anwendung eine Verzögerung der zum Fischverderb führenden Vorgänge zu erwarten ist. Da man heute weiß, daß diese in erster Linie durch Bakterien verursacht werden, wird man darauf bedacht sein, deren Wachstum zu unterbinden oder wesentlich zu verzögern. Das ist um so leichter möglich, je geringer die Anfangskeimzahlen sind, also je höher das in hygienischer Hinsicht unter den praktischen Verhältnissen beim Fischfang erreichbare Maß an Sorgfalt angewandt wird.

Ferner ist experimentell eindrucksvoll gezeigt worden, daß die rasche Beisung der Fische unmittelbar nach dem Fang — also eine möglichst rasche Temperatur-Senkung im Lebensbereich der Fischbakterien — die zum Fischverderb führenden Vorgänge wesentlich verzögert. Da man erkannt hat, daß um 0° C mit jedem weiteren Grad Temperatur-Senkung das Mikroben-Wachstum unerwartet stark abnimmt, ergeben sich durch die Kühlung bis nahezu an den Gefrierpunkt der Fischmuskulatur neue Möglichkeiten für eine weitergehende Haltbarkeitsverlängerung. Man hat daher schon an die Verwendung

Efecto de la adición de bactericidas en la congelación del pescado

Basándose en los resultados de experiencias propias se da un resumen de la acción de sustancias bactericidas en el proceso de congelación del pescado. Como métodos de ensayo, utilizables para determinar el estado del mismo, se proponen: valoración del dor, medida del contenido en nitrógeno básico líquido y en nitrógeno „tirosínico“ así como el número de microorganismos.

Nouveaux résultats sur l'action des bactéricides pour la congélation du poisson

Selon les données de ces recherches, un résumé de l'activité des produits bactéricides dans la congélation du poisson a été décrit. Comme test valable de la détermination de la fraîcheur du poisson ont été mentionnés: l'odeur par degrés, la teneur des composés volatiles d'azote basique, la tyrosine libre et le nombre de germes.

von Seewassereis oder von eutektischen Eis/Salz-Mischungen gedacht. In Kanada hat man über erfolgversprechende Großversuche berichtet, in denen Edelfische in Tanks mit gekühltem Seewasser gelagert wurden. Doch dürfte dieses Verfahren für die Massenfänge der gebrauchlichsten Konsumfische zu kostspielig und vermutlich infolge der weiten Fangreisen unserer Fischdampfer gar ungeeignet sein.

Die Haltbarkeit frischer Seefische kann gegenüber den bisher geübten Verfahren der einfachen Eiskühlung um einige Tage verlängert werden, wenn das zur Beisung benutzte Eis geeignete bactericid oder bacteriostatisch wirkende Zusätze in möglichst gleichmäßiger Verteilung enthält. Über die Ergebnisse eigener Untersuchungen in dieser Richtung sei im folgenden berichtet.

Bei der großen Zahl der noch zu lösenden Probleme, bevor ein derartiges Verfahren von der Hochseefischerei wirklich angewandt werden kann, schien es richtig, zunächst eine Reihe von bactericiden Mitteln, die z. Z. ein besonderes Interesse beanspruchen, auf ihre Eignung, lediglich vom Standpunkt der Wirksamkeit betrachtet, durchzutesten. Folgende Verbindungen bzw. Vertreter wichtiger Stoffgruppen wurden untersucht:

Formaldehyd	}	quaternäre Ammonium-Verbindungen
Natriumnitrit		
Zephirol	}	Ampholytseifen
Quartamon		
Tego 51		
E 10		

Sulfacetamid	} Sulfonamide
Irgafen-Natrium	
Irgamid-Natrium	
Sulfathiazol	
Salthion-Calcium	
Salthion-Liquidum	} Acridin-Derivat p-Sulfodichloraminobenzoesäure Wirkstoff 206, Zusammensetzung unbekannt.
Trypaflavin	
Halazone	
Anti-Autolysin	

Methodik

a) Probenmaterial

Schon eine Übersicht über die Ergebnisse bisheriger Untersuchungen zur Verwendung bactericider Zusätze läßt erkennen, daß es eine Reihe von Chemikalien gibt, die eine Verlängerung der Haltbarkeit von Fischen um mehrere Tage bewirken können¹. Es ist nun sehr schwer, sich ein Bild über die relative Wirksamkeit der einzelnen Stoffe zu machen, wenn man sie nicht unter möglichst gleichen Bedingungen miteinander vergleicht und schon von vornherein im benutzten Fischmaterial Unterschiede vorhanden sind. Sogar unmittelbar nach dem Tod ist bei verschiedenen Fischen einer Art mit einer erheblichen Streuung der Anfangswerte der für die spätere Beurteilung des Frischezustandes herangezogenen Testgrößen zu rechnen². Erwartungsgemäß berechtigenden infolgedessen nur die an zahlreichen Fischen gewonnenen Ergebnisse zu genauen Aussagen über die Wirksamkeit der zur Beeisung benutzten Zusatzmittel. Gleich mit Großversuchen unter den Bedingungen der Praxis zu beginnen, erscheint aber auch nicht sinnvoll, da der zu erwartende Erfolg in den meisten Fällen in keinem Verhältnis zu den aufzuwendenden Kosten und Mühen steht. Das wird besonders dann deutlich, wenn man mehrere Substanzen in ihrer keimhemmenden Wirkung miteinander vergleichen will.

Zu Beginn unserer Untersuchungen wurden die mit wenigen ganzen Fischen angesetzten Beeisungsversuche fünfmal wiederholt. Aus der Mitteilung der erhaltenen Testwerte konnten Rangfolgen für die subjektive und objektive Bewertung aufgestellt und miteinander verglichen werden³. Dieses Verfahren ist aber auch recht umständlich und infolge der Unterschiede der Fische im biologischen Anfangszustand nicht immer befriedigend. Da aus ortsbedingten Gründen nicht mit lebendfrischen Seefischen gearbeitet werden konnte, suchten wir nach einer Möglichkeit, zu einem gleichmäßigeren Ausgangsmaterial der verwendeten Süßwasserfische zu kommen und die erhaltenen Ergebnisse auf Seefische übertragen zu können.

Zur Erreichung dieses Zieles lag es nahe, zu prüfen, ob die bei den Beeisungsversuchen mit Schleien erhaltenen Ergebnisse mit den bei der Lagerung von möglichst frischem Seefisch-Homogenat und den in einer dritten Versuchsreihe mit Süßwasserfisch-Homogenat erhaltenen übereinstimmen⁴. Die Konzentrationen der gewählten Zusätze wurden bei Lagerung der ganzen Fische auf das zur Beeisung benutzte Eis bezogen, während sie bei den Homogenat-Versuchen auf die zugesetzte Wassermenge berechnet wurden. Die Lagerung erfolgte in allen 3 Versuchsreihen bei + 1° C. Die in Tab. 1 zusammengestellten Rangfolgen, die sich bei Berücksichtigung aller Testgrößen für die einzelnen Versuchsreihen ergaben, lehren, daß

die Beurteilung der hier benutzten bactericid oder bacteriostatisch wirkenden Stoffe in den drei Versuchsreihen relativ gut übereinstimmt. Zu einer orientierenden Prüfung der Wirksamkeit bactericider Mittel für die Fischbeeisung reicht es daher u. E. aus, zunächst in der von uns angegebenen Weise mit Fischmuskel-Homogenat zu arbeiten. In einer späteren Untersuchung, in der lediglich die in Homogenat-Versuchen mit Muskulatur von Schleien und Kabeljauschwanzstücken erhaltenen Ergebnisse verglichen wurden, ergab sich ebenfalls eine ausreichende Übereinstimmung zwischen beiden Ver-

Tabelle 1

Zusammenstellung der Gesamtrangfolgen aus Beeisungs- und Homogenat-Versuchen mit verschiedenen bactericiden Zusätzen

Zusatz	Gesamtrangfolge		
	Schleien beicist	Kabeljaumuskul-Homogenat	Schleienmuskul-Homogenat
0.02 % Natriumnitrit	2	3	3 gleichwertig 4
0.005 % Trypaflavin	3	2	3 gleichwertig 4
1 % Zephirol	5	4	2
0.05 % Formaldehyd	1	1	1
0.005 % Formaldehyd	—	zwischen 5 u. 7	3 gleichwertig 4
0.1 % Tego 51	5	6 gleichwertig 7	6
0.1 % E 10	7 gleichwertig 8	6 gleichwertig 7	7
0.5 % E 10	5	5	5
Kontrolle	7 gleichwertig 8	8	8

suchsreihen⁵ (Abb. 1). Es ist allerdings noch nicht abzusehen, ob die an Süßwasserfischmuskulatur gewonnenen Ergebnisse in jedem Fall annäherungsweise auf Seefische zu übertragen sind. Es gibt gewichtige Gründe dafür, daß es nicht immer so

▨ Schleienmuskul-Homogenat
▨ Kabeljaumuskul-Homogenat

a = Geruchsbewertung
b = flüchtiger basischer N
c = freier Tyrosin N
d = Bakterienzahl

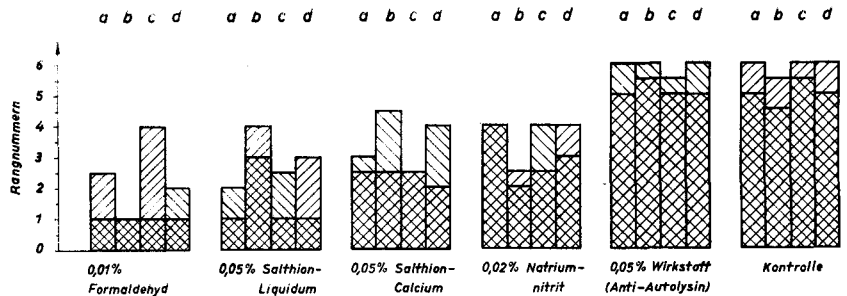


Abb. 1. Gegenüberstellung der Rangfolgennummern der benutzten Testgrößen für verschiedene keimhemmende Zusätze

sein wird, da schon allein der unterschiedliche Kochsalz-Gehalt des See- und des Süßwassers in manchen Fällen weitgehend unterschiedliche physiologische Eigenschaften bei den Mikroorganismen dieser beiden Lebensräume erfordern dürfte. Ferner ist bekannt, daß die bakteriellen Zersetzungs Vorgänge bei Seefischen anders ablaufen als bei Süßwasserfischen.

b) Testmethoden

Für die Beurteilung des Frischezustandes von Fischen steht bisher keine Methode zur Verfügung, die universell brauchbar wäre⁶. Daß dieses Problem so schwer zu lösen ist, dürfte leicht einzusehen sein, wenn man den Frischezustand als das Ergebnis einer Wechselwirkung zwischen Substrat und Mikro-

¹ W. Partmann, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **94**, 246 [1952].

² W. Partmann, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **93**, 341 [1951].

³ W. Partmann, Kältetechnik **4**, 192 [1952].

⁴ W. Partmann, Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **49**, 265 [1953].

⁵ W. Partmann, Kältetechnik **6**, 66 [1954].

⁶ C. L. Cutting, J. Sci. Food Agric. **4**, 597 [1953].

ben betrachtet. Es ist bekannt, daß der physiologische Zustand einzelner Fische der gleichen Art nach dem Tod außerordentlich verschieden ist, so daß z. B. der im Verlauf der postmortalen Glykolyse erreichte pH-Wert der Muskulatur von großer Bedeutung für das Mikroben-Wachstum ist und daß Alter, Ernährungsweise und Laichzeit einen deutlichen Einfluß auf die Haltbarkeit des toten Fisches haben. Von Art zu Art kommen noch weitere sehr viel ausgeprägtere Abweichungen hinzu. So sind das Ausgangssubstrat und Milieu, das die Fischbakterien nach dem Tod ihres Wirtes antreffen, sehr unterschiedlich. Hinzu kommt noch von seiten der Mikroflora, daß sie in ihrer Zusammensetzung außerordentlich verschieden sein kann. Die Verderbensvorgänge werden somit nie ganz genau übereinstimmen und quantitative Unterschiede in der Zusammensetzung der Abbauprodukte bedingen.

Nach eigenen Untersuchungen scheinen die Bestimmung des freien Tyrosin-Stickstoffs und des flüchtigen basischen Stickstoffs sowie die Keimzählung noch am ehesten geeignet, brauchbare Aussagen über die bakteriellen Veränderungen in der Fischmuskulatur zu machen, sofern ein in seinen Ausgangswerten sehr einheitliches Fischmaterial, wie das etwa im Homogenat der Fall ist, zur Verfügung steht. Gegebenenfalls muß die Anzahl der Parallelversuche entsprechend größer sein. Eine Berücksichtigung aller dieser Testgrößen zur Beurteilung des Frischezustandes nebeneinander wird sicherlich eher vor falschen Schlüssen bewahren als die Benutzung nur einer Methode. Mindestens gleichwertig in ihren Aussagen mit den objektiven Testmethoden erscheint die von einem geübten Prüferkreis durchgeführte subjektive Bewertung der Proben nach dem Geruch.

Wir benutzten zur Bestimmung der relativen Wirksamkeit der verwandten bactericiden Mittel die Geruchsbewertung nach Noten (Karlsruher Bewertungsschema), die Messung des Gehalts an flüchtigem basischen Stickstoff² und an freiem Tyrosin-Stickstoff²; bei den Versuchen mit Muskelbrei wurden im allgemeinen auch die Keimzahlen nach dem Kochschen Plattenverfahren bestimmt. Es erwies sich als zweckmäßig, bei der Mittelwertbildung aus den Einzelversuchen hier nicht die absoluten Zahlen zu wählen, sondern die aus ihnen ermittelten Rangfolgennummern, da insbesondere bei kleinen Unterschieden in den Lagerzeiten gelegentlich die Bakterienzahlen der Parallelversuchsreihen in der Größenordnung voneinander abweichen. Für jede der übrigen Testgrößen wurden an Hand der Mittelwerte aus mehreren, meist fünf Parallelversuchen Rangfolgennummern aufgestellt. Der niedrigsten Zahl entspricht der beste Frischezustand.

Wie Abb. 1, in der für jeden in einer Versuchsreihe benutzten Stoff die Rangfolgennummern für die einzelnen Testgrößen nebeneinander dargestellt wurden, erkennen läßt, treten gelegentlich bei einem Zusatz größere Differenzen in den Rangnummern der einzelnen Testgrößen auf. Das ist nach dem weiter oben Gesagten zu verstehen, zumal chemisch sehr unterschiedliche keimhemmende Mittel, wie es übrigens auch schon eine qualitative bakteriologische Überprüfung erkennen läßt, jeweils eine andersartige Verschiebung in der Bakterien-Population bedingen können. Ferner konnte ein wesentlicher Teil der in unseren Versuchen gefundenen relativ großen Unterschiede in den Testgrößen für einen Stoff darauf zurückgeführt werden, daß die erhaltenen Mittelwerte einer Testgröße für verschiedene bactericide Substanzen einer Versuchsreihe derart gut übereinstimmen, daß die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze der Methoden fielen; demzufolge mußte verschiedenen Stoffen für eine Testgröße dieselbe Rangfolgennummer gegeben werden, während die Zahlen der übrigen Testgrößen durchaus ausreichend differieren konnten. Im übrigen werden derartige Schwierigkeiten immer dann auftreten, wenn es sich um Mittel annähernd gleicher Wirksamkeit handelt. Überblicken wir unsere Versuchsreihen mit bactericiden Zusätzen insgesamt, so ergibt sich, daß eine einzelne der angewandten Testmethoden nicht ausreicht, zu einem eindeutigen Urteil über den Frischezustand von so behandeltem Fischmaterial zu kommen.

Selbst die Frage, welche von den Testmethoden am besten geeignet ist, vermögen wir noch nicht eindeutig zu entscheiden. Beim gegenwärtigen Stand der Forschung wird man wohl am weitesten kommen, wenn man möglichst viele brauchbare Testgrößen zur Bildung des Gesamturteils heranzieht. Gerade bei dem von uns vorgeschlagenen Muskelhomogenat-Verfahren zur Orientierung über die Wirksamkeit von bactericiden Mitteln ist auf jeden Fall nachzuprüfen, inwieweit die benutzten Stoffe die angewandten chemischen Testmethoden stören. Gegebenenfalls sind die erhaltenen Werte entsprechend zu korrigieren⁵.

Ein großer Teil der hier aufgezeigten Schwierigkeiten tritt bei der gewöhnlich durchzuführenden Bestimmung des Frischezustandes von Fischen nicht auf. Wie begrenzt aber selbst der allgemein als mit am geeignetsten geltende Test auf flüchtigen basischen Stickstoff in diesen günstigeren Fällen anwendbar ist, geht aus einer neueren englischen Arbeit hervor⁷.

Auch die Diskussionen auf dem Internationalen Fischsymposium 1953 in Göteborg zeigten deutlich, daß die Aufgabe, eine Testmethode von universeller Eignung für Fische zu finden, keineswegs gelöst ist und sich bisher keine Anhaltspunkte ergeben, die auf eine baldige Meisterung dieses Problems hindeuten.

Ergebnisse

Da es mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, ein absolutes Bezugssystem zur Beurteilung der Wirksamkeit bactericider Mittel für Fischbeeisungszwecke zu erarbeiten, empfiehlt es sich, ein relatives zu wählen, das immer wieder leicht hergestellt werden kann. Wenn es in allen Versuchsreihen benutzt wird, gestattet es, die Ergebnisse verschiedener Reihen in gewissem Umfang miteinander zu vergleichen. In unseren Versuchen wurden als relative Bezugsgrößen die ohne jeden Zusatz (Kontrolle) und die mit einem Zusatz von 0.02% NaNO₂ erhaltenen Befunde gewählt. Lediglich in der ersten Untersuchung, bei deren Beginn die in Kanada zugelassene Höchstkonzentration in Eis von 0.02% NaNO₂ noch nicht bekannt war, arbeiteten wir mit einer Konzentration von 0.05% Natriumnitrit. In jeder Versuchsreihe wurden 6 bis 9 Proben miteinander verglichen. Es empfiehlt sich nicht, insbesondere im Hinblick auf die Geruchsbewertungen, mehr als 8 bis 10 Proben nebeneinander durchzutesten.

Formaldehyd

In den letzten Jahren ist das Präparat „Foromycen“ des Petrosin-Laboratoriums C. P. Ottersbach in Glücksburg häufiger auf seine Eignung als Desinfektionsmittel für Zwecke der Lebensmittel-Industrie allgemein⁸ und der Fischbeeisung⁹ untersucht worden. Das Präparat wurde, was seine Wirksamkeit gegen Bakterien angeht, recht günstig beurteilt. Da es als wirksame Substanz Formaldehyd enthält, rückte dieser Stoff, dessen Eignung schon einmal vor und während des 1. Weltkrieges im Zusammenhang mit dem Linley-Verfahren für Zwecke der Fleischfrischhaltung lebhaft diskutiert wurde, wieder in den Mittelpunkt des Interesses¹⁰. Wir prüften Form-

⁷ A. S. C. Ehrenberg u. J. M. Shewan, J. Sci. Food Agric. 4, 482 [1953].

⁸ F. Schönberg, Z. Wiss. u. Praxis d. Fleischwirtsch. 2, H. 1 [1950]; M. Lerche, Fleischwirtschaft 2, 51 [1950].

⁹ H. v. Amelunxen, Diss. tierärztl. Hochsch. Hannover 1951; E. W. Hansen, Dansk Fiskeritidsskr. 70, 293 [1952].

¹⁰ Ice and Cold Storage 11, 280 [1908]; 17, 57 [1914]; Eis- u. Kälteind. 10, 71 [1908]; A. Newsholme, Food Reports Nr. 9, S. 1 [1908]; Ministry of Health, Interim Rep. of the Food Preserv. Comm. on the treatment of chilled beef and other food with formaldehyde, London 1924.

aldehyd in Konzentrationen von 0.05 %, 0.01 % und 0.005 % auf seine Eignung als bactericide Substanz im Homogenat von Kabeljau- und von Schleienmuskulatur (Tab. 1 u. Abb. 1). In einer Konzentration von 0.05 % wurde er auch als Eiszusatz zur Beeisung von Schleien benutzt. Aus unseren Ergebnissen kann geschlossen werden, daß Formaldehyd bis zu einer Konzentration von 0.01 % wesentlich wirksamer ist als ein Zusatz von 0.02 % Natriumnitrit. Eine vergleichende Betrachtung der Keimreduktion in beiden Versuchsansätzen lehrte immer wieder, daß Formaldehyd auch in diesen Konzentrationen wirklich beachtliche bactericide Eigenschaften besitzt — und soweit richtig angewandt — nicht schönend und lediglich geruchsbeseitigend wirkt.

Bei den Beeisungsversuchen mit 0.05 % Formaldehyd enthaltendem Eis hatten die Schleien bei der Auslagerung eine lederartige, zähe Haut. Diese war matt und stumpf, aber infolge der kaum in Erscheinung tretenden Schleimabsonderung von ansprechendem Aussehen. Die auffallend feste Struktur der Muskulatur, die noch den Zustand der Totenstarre vortäuschen könnte, dürfte auf eine ganz geringgradige Eiweiß-Härtung zurückzuführen sein. Bei größeren Seefischen würde diese infolge der sehr viel dickeren Haut sicher in geringerem Maß stattfinden. Außerdem würde man bei der Fischbeeisung in der Praxis mit einer geringeren Konzentration arbeiten. Unter 0.01 % Formaldehyd kommen wir, wie Abb. 1 und Tab. 1 erkennen lassen, schon in den Wirkungsbereich anderer von uns ausprobiert Substanzen. Trotz der erwiesenen guten Wirksamkeit des Formaldehyd und des Vorkommens kleiner Mengen Formaldehyd in Fischprodukten¹¹ sind doch — speziell von ernährungsphysiologischer Seite — gegen seine Zulassung für Konservierungszwecke mit Recht schwere Bedenken geltend zu machen⁴. Sie mögen Veranlassung dazu sein, daß u. W. Formaldehyd in allen zivilisierten Staaten, die eine gesetzliche Regelung der Konservierungsmittel-Zulassung besitzen, als Konservierungsmittel verboten ist.

Interessant und wichtig erscheint uns im Hinblick auf die gelegentlich erstrebte Zulassung von Kombinat für Konservierungszwecke überhaupt noch der Befund, daß durch Kondensation von Sulfamid und Formaldehyd Verbindungen entstehen können, die fünfmal giftiger als Strychnin sind¹². Von japanischer Seite ist in den letzten Jahren gezeigt worden, daß die bacteriostatische Wirkung von Formaldehyd durch Cystein unterbunden werden kann, was auf die Reaktion beider Substanzen unter Bildung von Thiazolidin-4-carbonsäure zurückgeführt wird¹³.

Nach den mit Sulfonamiden und Antibiotika gemachten Erfahrungen ist es nicht mehr überraschend, daß man inzwischen zwei Mutanten von *Neurospora crassa* fand, die Formiat oder Formaldehyd zum Wachstum benötigen¹⁴.

¹¹ J. M. Shewan, The Chemistry and metabolism of the nitrogenous extractives in fish. Biochem. Soc. Symposia No. 6. The Biochemistry of fish. Hrsg. von R. T. Williams, Cambridge, University Press 1951, S. 35; G. Lunde, Fischwaren-u. Feinkost-Ind. 23, 72 [1951].
¹² G. Hecht u. A. Henecka, Angew. Chem. 61, 365 [1949].
¹³ K. Yamada, Bull. Jap. Soc. sci. Fish. 17, 161 [1951]; 18, 220 [1952]; K. Yamada u. S. Ariga, Bull. Jap. Soc. sci. Fish. 19, 39 [1953].
¹⁴ C. E. Harrold u. M. Fling, J. biol. Chemistry 194, 399 [1952].

Natriumnitrit

Kaum ein anderer Stoff ist in den letzten 15 Jahren auf seine Eignung als Zusatz für das bei der Frischfischlagerung benutzte Eis derart gründlich untersucht und positiv beurteilt worden wie das Natriumnitrit¹⁵. Zunächst war man geneigt anzunehmen, daß die gute Wirkung des Nitrit unter pH 7 zum größten Teil auf einer Hemmung des Trimethylaminoxid reduzierenden Fermentsystems beruht¹⁶. Das hätte bedeuten müssen, daß sich ein Nitrit-Zusatz bei der Süßwasserfischbeeisung als unwirksam oder weniger wirksam hätte erweisen müssen, da bei diesen Fischen nur Spuren von Trimethylaminoxid vorzukommen pflegen und die Trimethylamin-Bildung hier für die Verderbensvorgänge von sehr geringer Bedeutung ist. Schon bei unseren ersten Versuchen zeigte es sich (Tab. 2), daß Natriumnitrit sich auch bei Süßwasserfischen gut bewährt. Daß bei Kochsalz-Zusatz (1.5 %) zum NaNO₂ (0.02 %) eine noch bessere Wirkung erzielt wurde (Tab. 2), ist wohl zu einem Teil darauf zurückzu-

Tabelle 2

Bewertung von in Eis mit verschiedenen bactericiden Zusätzen gelagerten Süßwasserfischen

Bactericider Zusatz zum Eis	Basischer Stickstoff mg-%	Rangfolgennummern Objektive Bewertung	Subjektive Geruchsbewertung
0.02 % Natriumnitrit + 1.5 % Kochsalz	21.5	1	1
0.05 % Natriumnitrit	39.2	2	2 gleichwertig 3
0.08 % Sulfathiazol	41.1	3	2 gleichwertig 3
0.1 % Zephirol	53.1	4	4
0.05 % Halazone	55.4	5	5 gleichwertig 6
0.01 % Halazone	55.6	6	5 gleichwertig 6
kein Zusatz (Kontrolle)	58.1	7	7 gleichwertig 8
0.1 % Quartamon	65.5	8	7 gleichwertig 8

führen, daß durch die bedeutend erhöhte Salzkonzentration eine Herabsetzung der Schmelztemperatur des Eises erfolgte, wodurch eine deutliche Verzögerung des Bakterien-Wachstums eintritt. Insbesondere E. Hess hat darauf hingewiesen, daß in der Nähe von 0° C das Q₁₀ für das Bakterien-Wachstum mit jedem Grad Temperatur-Senkung weiter zunimmt¹⁷. Auch in den übrigen Versuchsreihen, in denen wir ja die Wirksamkeit von 0.02 % Natriumnitrit als Standard setzten, bewährte es sich relativ gut (Tab. 1 u. Abb. 1). Dabei ist zu berücksichtigen, daß es in der in Kanada zugelassenen Konzentration angewandt wurde und gegen die Zulassung der etwas besser wirksamen Stoffe aus ernährungsphysiologischen Gründen sicherlich Bedenken laut werden.

Inzwischen ist wahrscheinlich gemacht worden, daß das NaNO₂ auch auf andere Fermentsysteme einwirkt¹⁸ und insbesondere die bakteriell bedingte Proteolyse stark ver-

¹⁵ H. L. A. Tarr u. P. A. Sunderland, J. Fisheries Res. Board Canada 5, 36 [1940]; H. L. A. Tarr, J. Fisheries Res. Board Canada 7, 155 [1948]; J. M. Shewan, Nature (London) 166, 613 [1950]; N. J. Sukrutow, Fischereiwelt (russ.) 25, 11 [1949]; K. Yamada u. A. Murata, Bull. Jap. Soc. sci. Fish. 15, 380 [1949].
¹⁶ C. H. Castell u. J. M. Snow, J. Fisheries Res. Board Canada 7, 561 [1949]; W. J. Dyer, J. Fisheries Res. Board Canada 7, 461 [1949]; W. J. Dyer u. C. H. Castell, J. Fisheries Res. Board Canada 7, 536 [1949].
¹⁷ E. Hess, Contr. Canad. Biol. and Fish. 7 (Ser. C. Industr. No. 5) [1932]; Food Technol. 4, 477 [1950].
¹⁸ J. H. Quastel u. W. R. Woolridge, Biochem. J. 21, 148 [1927]; L. J. Sciarini u. F. F. Nord, Arch. Biochem. 5, 435 [1944]; 7, 367 [1945].

zögert. Neben dem in schwach saurer Lösung zu beobachtenden bactericiden bzw. bacteriostatischen Effekt¹⁹ ist dann kürzlich noch ein neuer, in seiner Einfachheit geradezu frappierender Gesichtspunkt zur Nitrit-Wirkung auf Fischbakterien von *C. H. Castell* in die Diskussion geworfen worden²⁰. Danach beruht die Nitrit-Wirkung wohl zum Teil darauf, daß Nitrit bevorzugt vor den übrigen stickstoffhaltigen Bestandteilen der Fischmuskulatur von einem großen Teil der Fischbakterien als N-Quelle benutzt wird. Unter ungünstigen Bedingungen, z. B. bei hohem pH-Wert, ist nicht einmal eine wesentliche Unterbindung des Bakterien-Wachstums notwendig, um doch noch einen günstigen Effekt auf die Erhaltung des Frischezustandes zu erzielen — bis eben das vorhandene Natriumnitrit verbraucht ist. Das wird bei großen Bakteriendichten natürlich sehr bald der Fall sein.

Hier dürfte nun auch der Ansatzpunkt für manche der schlechten Erfahrungen mit NaNO_2 zu suchen sein, über die man gelegentlich von deutscher Seite hört. Es ist wenig sinnvoll, Beisungsversuche mit bactericiden Zusätzen an Fischmaterial durchführen zu wollen, das erst nach üblichen Fang- und Reisezeiten, normal beeißt in einem unserer Fischereihäfen in stark infiziertem Zustand angelandet wurde. Man sollte sich außerdem auch nicht mit nur einer Testmethode zur Bestimmung des Frischezustandes begnügen.

Die hier kurz dargelegte Deutung eines wesentlichen Teils der Nitrit-Wirkung ist dazu angetan, anscheinende Widersprüche zu klären, die wir in der Literatur und bei eigenen Untersuchungen fanden. Es wird nun klar, woran es liegen kann, daß das mit Nitrit behandelte Kabeljaumuskel-Homogenat neben relativ hohen Bakterienzahlen im übrigen verhältnismäßig günstige Testwerte hatte⁴ oder weshalb ein kurzes oberflächliches Abwaschen der Fische mit nitrithaltigen Lösungen²¹ oder ein kurzes Eintauchen von nicht mehr frischen Kabeljaufilets in nitrit-haltige Lösungen⁴ keinen Erfolg hatten.

Oberflächenaktive Stoffe

Von den oberflächenaktiven Stoffen, die sich bekanntlich für zahlreiche Desinfektionszwecke in der Lebensmittel-Industrie gut eingeführt haben, benutzten wir als Vertreter der quaternären Ammonium-Verbindungen „Zephirol“ und „Quartamon“ (Chlorbenzylat eines höheren Alkamides der Dimethylaminoessigsäure) und als Repräsentanten der Ampholytseifen „Tego 51“ und „E 10“. Die Versuche ergaben, daß Zephirol in einer Konzentration von 0.1% (der handelsüblichen Lösung) nur eine geringere Verzögerung der Verderbensvorgänge im Vergleich zu den ohne bactericide Zusätze beeißten Fischen bewirkte (Tab. 2). Selbst in 10fach stärkerer Konzentration (1% der handelsüblichen Lösung) (Tab. 1) blieb die Wirkung von Zephirol sowohl in den Beisungsversuchen als auch im Muskelhomogenatversuch hinter den Erwartungen zurück. Zu erwähnen ist, daß diese schon vom Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit aus betrachtet untragbar hohe Konzentration bei der Beisung ganzer Schleien zu einer Koagulation des Oberflächenschleimes führte. Dadurch erhielten die Fische ein unappetitliches Aussehen. Das in einer Konzentration von 0.1% der handelsüblichen Lösung als Eiszusatz verwandte Quartamon erwies sich als nicht merklich haltbarkeitsverlängernd.

Die zur Gruppe der Ampholytseifen gehörenden Präparate „Tego 51“ mit dem keimtötenden Bestandteil Di-octyl-aminoglycin und dem waschaktiven Alkylamin-äthylglycinhydrochlorid²² und „E 10“ der *Th. Goldschmidt AG.*, Essen, bewährten sich ebenfalls in den angewandten Konzentrationen von 0.1% und 0.5% (E 10) nicht und wurden wesentlich schlechter beurteilt als 0.02% NaNO_2 (Tab. 1). Untersuchungen von *U. Kietzmann* zeigten, daß die Wirkung von Tego 51 gegen Fäulnisbakterien sehr gut, aber gegen typische Wasserbakterien wesentlich schwächer ist²³. Von den beiden Ampholytseifen wiederum ist nach unseren Untersuchungen das „Tego 51“ gegen Fischfäulnisbakterien besser wirksam als E 10, was im übrigen auch von *M. Karasoy*²⁴ im bakteriologischen Test bestätigt wurde. Die unerwünscht starke Schaumbildung bei der Herstellung von Eis mit Tego 51-Zusatz war wohl in erster Linie Veranlassung, an seiner Stelle E 10 zur Fischbeisung vorzuschlagen. Im Großversuch unter normalen Fangbedingungen soll 0.1% E 10 enthaltendes Eis gegenüber dem normalen Eis eine deutlich bessere Qualitätserhaltung damit behandelter Fische verursacht haben²⁵. Die günstige Wirkung wird z. T. darauf zurückgeführt, daß das E 10 enthaltende Eis infolge seines im Vergleich zum normalen Eis beim Zermahlen weniger scharfkantigen Bruches die Fischhaut kaum verletzt und außerdem langsamer abschmilzt als das normale Eis. Dieser letzte Effekt dürfte nicht so einfach von physikalisch-chemischer Seite zu interpretieren sein. Andererseits ist, das kann man auch aus unseren Versuchen schließen, mit E 10-Eis wirklich eine etwas bessere Wirkung im Vergleich zum Normaleis zu erzielen. Wir möchten aus unseren Ergebnissen folgern, daß andere gleich harmlose Zusätze, wie z. B. 0.02% NaNO_2 , wesentlich wirksamer sind und man zweckmäßig nicht allein mit Wassereis, sondern mit einem bactericiden Eis bekannter Wirksamkeit vergleichen sollte.

Die in unseren Versuchen erhaltene verhältnismäßig schlechte Bewertung einiger Vertreter der oberflächenaktiven Stoffe, die sich zu anderen Desinfektionszwecken — speziell ohne Eiweiß-Gegenwart — außerordentlich gut bewährt haben, wurde auch für andere Angehörige dieser Stoffgruppe, wie „Roccal“, „Emulsept“ und „Amosol“, in Arbeiten mit gleicher oder ähnlicher Zielrichtung gefunden²⁶.

Die Vermutung liegt nahe, daß die oberflächenaktiven Verbindungen bei der Fischbeisung im Schmelzwasser sehr leicht inaktiviert werden. So werden die Invertseifen von Eiweiß unter Bildung unlöslicher Komplexe adsorbiert²⁷. Von anderer Seite wird auch auf die sehr rasche Inaktivierung der kationaktiven bactericiden Mittel durch Phosphorlipide hingewiesen²⁸. Bei den Ampholytseifen soll die bactericide Wirkung durch Eiweißstoffe längst nicht in dem Maß aufgehoben werden wie bei den quaternären Ammoniumverbindungen²⁹. Im-

²² *W. Gifke*, *Milchwissenschaft* 7, 75 [1952].

²³ *Lebensmitteltierarzt* 3, Nr. 8 u. 9 [1952].

²⁴ *Lebensmitteltierarzt* 4, Nr. 2 [1953].

²⁵ *U. Kietzmann*, *Fischwirtschaft* 5, 187 [1953].

²⁶ *H. L. A. Tarr*, *J. Fisheries Res. Board Canada* 7, 155 [1948]; *C. H. Castell* u. *E. G. Mapplebeck*, *Fisheries Res. Board Canada Progr. Rep. of the Atlantic Coast Stations* No. 52, S. 28 [1952].

²⁷ *R. Kuhn* u. *H. J. Bielig*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 73, 1080 [1940].

²⁸ *Z. Baker*, *R. W. Harrison* u. *B. F. Miller*, *J. exp. Medicine* 74, 621 [1941].

²⁹ *A. Schmitz*, *Fette u. Seifen* 55, 10 [1953].

merhin ist die Beeinträchtigung durch Eiweiß sehr deutlich, wie auch aus den angegebenen experimentellen Daten hervorgeht. Verschiedene Eiweißstoffe scheinen übrigens in ungleichem Maß einzuwirken. Wenn man das Verhältnis der geringen Desinfektionsmittel-Menge zur großen Menge des im Oberflächenschleim und sicher auch nach Passieren einer Fischlage im Schmelzwasser enthaltenen Eiweiß berücksichtigt, ist man geneigt anzunehmen, daß unter diesen besonderen Verhältnissen rasch auch eine weitgehende Inaktivierung der Ampholytseifen stattfindet.

In pharmakologischer Hinsicht scheint man die Ampholytseifen etwas günstiger beurteilen zu können als die quaternären Ammoniumverbindungen²⁹.

Chemotherapeutica

a) Sulfonamide

Bei dem Studium der Literatur über Untersuchungen mit bactericiden Zusätzen zur Fischbeisung fanden wir im Hinblick auf die klassische Deutung des Wirkungsmechanismus der Sulfonamide zu unserer Überraschung, daß *Tarr* in einer wesentlichen Untersuchung zu diesem Problem mit einigem Erfolg Sulfonamid (p-Aminobenzolsulfonamid) und Sulfathiazol benutzt hat²⁸. In eigenen Versuchen³ wurden dann zunächst Irgafen-Natrium (Dimethylbenzoylsulfanilamidnatrium) und Irgamid-Natrium (Dimethylacroylsulfanilamidnatrium) in Konzentrationen bis zu 0.05% und Sulfathiazol (0.08%) im Vergleich zu 0.05% Natriumnitrit getestet. Alle 3 Sulfonamide hatten im Gegensatz zum Sulfacetamid (0.05%), das schon nach Durchführung der Vorversuche ausgeschieden wurde, eine deutlich haltbarkeitsverlängernde Wirkung. Besser als Natriumnitrit (0.05%) wurde das Irgamid-Natrium (0.05%) beurteilt, während Sulfathiazol (0.08%) annähernd gleich gut (Abb. 2) und Irgafen-Natrium (0.05%) wesentlich schlechter abschnitten. In einer späteren Untersuchung⁵ wurden von dem Salthion (p-Aminobenzolsulfonylaminomethansulfonsäure) der *Knoll AG.* das Triäthanolaminsalz und das Calciumsalz in einer Konzentration von 0.05% benutzt. Beide Substanzen sind verhältnismäßig gut wasserlöslich und besitzen in gesättigter Lösung einen pH-Wert im sauren Bereich. Das Salthion-Liquidum wurde (Abb. 1) zwar etwas schlechter als ein Zusatz von 0.01% Formaldehyd bewertet, war aber deutlich besser als 0.02% Natriumnitrit. Salthion-Calcium und Natriumnitrit stimmten insgesamt betrachtet in ihrer Wirksamkeit überein.

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß einige Sulfonamid-Präparate gegen manche für den Fischverderb besonders bedeutsame Bakterien-Arten außerordentlich wirksam sind.

Die sich aus dieser Situation ergebenden Probleme sollen im Anschluß an die Besprechung einer zweiten chemotherapeutisch wichtigen Gruppe, der Acridin-Derivate, kurz angedeutet werden.

b) Acridin-Farbstoffe

Der Gedanke, Acridin-Derivate als Eiszusätze zu erproben, liegt wohl deshalb nahe, weil wichtige Vertreter dieser Stoffgruppe im Gegensatz zu manchen anderen bactericid oder bacteriostatisch wirkenden Mitteln in ihrer Wirksamkeit nicht wesentlich durch Eiweißstoffe beeinträchtigt werden. Erste Beisungsversuche mit einem Trypaflavin-Zusatz von 0.01% zeigten, daß diese Eis-

sorte Natriumnitrite (0.05% Natriumnitrit) in seiner haltbarkeitsverlängernden Wirkung wesentlich übertraf. Nur dürfte diese Konzentration unverhältnismäßig hoch sein. Die mit Trypaflavineis gelagerten Fische dieser Reihe hatten nicht nur eine intensiv gelb gefärbte Haut, sondern subcutanes Bindegewebe und angrenzendes Muskelgewebe hatten bis zu einer Tiefe von 1 bis 2 mm den Farbstoff angenommen³. Auch später bei der Verwendung der halb so starken Konzentration wurde Trypaflavin sowohl im Beisungs- als auch im Homogenatversuch, vom Standpunkt der Wirksamkeit aus betrachtet, relativ günstig beurteilt. Insgesamt erwies es sich als etwa gleich haltbarkeitsverlängernd wie ein Zusatz von 0.02% Natriumnitrit (Tab. 1). Daß in dieser Stoffklasse durchaus den Fischverderb verzögernde Substanzen gefunden werden können, geht auch aus den Arbeiten von *H. Keller*³⁰ und *O. Lindenstruht*³¹ hervor. Bei der hier benutzten Trypaflavin-Konzentration von 0.005% wies wohl die Haut der Fische noch eine deutliche Gelbfärbung auf, während in das Muskelfleisch kein Trypaflavin diffundiert war. Jedoch dürfte schon die unnatürlich wirkende Färbung von Haut und Oberflächenschleim selbst bei Beseitigung aller übrigen Bedenken ausreichen, gefärbte Acridin-Derivate wie auch andere färbende Substanzen für Fischbeisungszwecke auszuschließen.

Es ist somit deutlich geworden, daß unter den in der Chemotherapie gebräuchlichen Verbindungen solche vorhanden sind, die auf Grund ihres bactericiden oder bacteriostatischen Effektes für bestimmte Zwecke der Lebensmittel-Frischhaltung geeignet erscheinen. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß dieses auch für Antibiotica gilt. Insbesondere in Kanada wurden von *Tarr* und Mitarbb. eine Reihe von Antibiotica auf ihre Eignung als Zusätze zum Eis untersucht³².

Brauchbare Ergebnisse wurden mit Chloromycetin, Terramycin und vor allen Dingen mit Aureomycin erzielt. Inzwischen ist auch auf anderen Zweigen der Lebensmittel-Konservierung vor allen Dingen in Amerika über zum großen Teil recht ermutigende Ergebnisse mit Antibiotica berichtet worden. Es lag auf der Hand, daß nunmehr die Frage der Zulässigkeit von Antibiotica als keimhemmende Zusätze zu Nahrungsmitteln diskutiert werden mußte³³. Als Ergebnis aller bisherigen Überprüfungen ist wohl das Verbot von Antibiotica als Konservierungsmittel durch die Food and Drug Administration zu werten³⁴. Die Ablehnung wird im wesentlichen damit begründet, daß durch die häufige Aufnahme solcher Heilmittel mit der Nahrung eine rasche Resistenz-Erwerbung menschenpathogener Bakterien den Antibiotica gegenüber eintreten würde.

Das hier vorgebrachte Argument kann auch den anderen Vertretern wichtiger Heilmittel-Gruppen, also auch Sulfonamiden und Acridin-Derivaten, gegenüber geltend gemacht werden. Die mit Recht schweren Bedenken gegen die Zulassung solcher Stoffe werden noch vermehrt, wenn man die Möglichkeit nicht ausschließen kann, daß bei dauernder Aufnahme mit der Nahrung eine schließlich

³⁰ Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. 3, 193 [1940].

³¹ Untersuchungen über die bactericiden Eigenschaften des Entozons gegenüber psychrophilen Keimen und seine Verwendbarkeit als Eiszusatz bei der Frischhaltung von Fischen, Diss. Univ. Gießen 1940.

³² *H. L. A. Tarr, B. A. Southcott u. H. M. Bissett*, Fisheries Res. Board Canada Progr. Rep. Pac. Coast Stat. No. 83, S. 35 [1950].

³³ *W. O. Walder*, Food 21, 142 [1952].

³⁴ *W. O. Walder*, Food Technol. in Australia 6, 29 [1954].

toxisch wirkende Kumulation dieser Stoffe oder eines ihrer Abbauprodukte stattfindet. Ferner ist auch daran zu denken, daß die häufige orale Zufuhr solcher Verbindungen zu einer Störung des Gleichgewichts der normalen Darmflora führen könnte.

Damit soll aber keineswegs der extreme Standpunkt ergriffen werden, daß alle Konservierungsverfahren und -mittel abgelehnt und nur „natürliche“ Produkte anerkannt werden sollen. Es sei ausdrücklich auf die von *E. L. Severinghaus* diskutierte Ausführungen bedeutender Experten zu diesem Thema hingewiesen, daß inzwischen in manchen „natürlichen“ Produkten, z. B. im ranzigen Fett, Faktoren von erheblicher Toxizität festgestellt wurden³⁵.

Ziel dieses Berichts ist es nicht, über die Zulässigkeit gewisser Stoffe als bactericide Zusätze zum Eis zu diskutieren. Es ist aber offensichtlich an der Zeit, daß auch in Deutschland von berufener Seite zu der Frage der Zulässigkeit chemotherapeutisch wichtiger Verbindungen für Konservierungszwecke Stellung genommen wird.

Chlorabspaltende Verbindungen

Schon seit langem ist die stark entkeimende Wirkung chlorabspaltender Verbindungen bekannt. Immer wieder ist in den letzten Jahrzehnten versucht worden, unter ihnen geeignete Vertreter für Fischbeisungszwecke zu finden³⁶.

Eigene Versuche mit dem zur Trinkwasser-Entkeimung mit Erfolg benutzten „Halazone“ (p-Sulfodichloraminobenzoessäure) bestätigten im wesentlichen die Ergebnisse der übrigen Autoren, die mit Cl_2 abspaltenden Verbindungen gearbeitet hatten. Ein Eis mit einem Halazone-Zusatz von 0.01 und 0.05 % erwies sich gegenüber dem normalen Eis als nur wenig haltbarkeitsverlängernd (Tab. 2). Eine weitere Heraufsetzung der Halazone-Konzentration führte zu starken Verfärbungen und sogar Verätzungen der Haut.

So sehr chloriertes Wasser für Reinigungszwecke in der Fischindustrie empfohlen wird, so wenig Anhaltspunkte gibt es z. Z. dafür, daß sich chlorabspaltende Zusätze für Fischbeisungszwecke eignen. Schon die relativ großen Mengen der im Schmelzwasser und an den Fischoberflächen vorkommenden organischen Stoffe dürfte eine rasche Inaktivierung der nach dem Abschmelzen noch vorhandenen geringen Chlormenge zur Folge haben. Es ist ja auch zu beachten, daß Chlor außerordentlich aggressiv ist und auf die Dauer heute noch schwer zu bewältigende Anforderungen an die zur Eisbereitung benutzten Anlagen stellen würde.

Anti-Autolysin

Von dem Anti-Autolysin (Wirkstoff 206 der Fa. *H. J. Schneider*, Hamburg) versprach man sich als Eiszusatz in deutschen Fischereikreisen recht viel, weil es (unter Zuhilfenahme der *Ehrlichschen* Seitenketten-Theorie) sowohl die autolytischen als auch die bakteriellen Veränderungen in der Fischmuskulatur außerordentlich stark verzögern sollte. Aus Abb. 1 ist deutlich zu erkennen, daß dieses Präparat unbekannter Zusammensetzung sich in

³⁵ *E. L. Severinghaus*, *Food Technol.* 7, 394 [1953].

³⁶ *T. P. Chen* u. *C. R. Fellers*, *Univ. Washingt. Publ. Fish.* 1, 205 [1926]; *F. Lücke*, *Z. ges. Kälte-Ind.* 29, 75 [1932]; *F. Kassatkin*, *Technol. d. Fischprodukte*, Moskau-Leningrad, Pitschepromisdat 1940; USP 2 398 781 [1946]; *H. L. A. Tarr*, *J. Fisheries Res. Board Canada* 7, 155 [1948].

unseren Versuchen als völlig unwirksam erwies. Insbesondere die hohen Bakterienzahlen zeigten, daß es im Muskelhomogenat keine oder nur eine geringe keimhemmende Wirkung gegen Fischbakterien aufweist. Die Befunde sind uns inzwischen von seiten der Praxis bestätigt worden.

Insgesamt betrachtet ergibt sich somit aus unseren Versuchen, daß eine Reihe der geprüften Substanzen — als Eiszusatz benutzt — eine deutliche Haltbarkeitsverlängerung von Fischen bedingt. Von all diesen Stoffen kann aber nur die Zulassung von Natriumnitrit in Deutschland vorerst in Erwägung gezogen werden, da die übrigen wirksamen Verbindungen noch einer gründlichen pharmakologischen Prüfung standhalten müßten und in vielen Fällen gegen ihre Verwendung von vornherein ganz grundsätzliche Bedenken bestehen.

Das von zahlreichen Autoren vorgelegte Material über die günstige Nitrit-Wirkung erscheint ausreichend, den zuständigen deutschen Stellen empfehlen zu können, das in Kanada zugelassene Natriumnitrit in Konzentrationen bis zu 0.02 % probeweise als Eiszusatz zu erlauben. Durch eine ständige Kontrolle der Eisherstellung und der mit einem solchen Eis gekühlten Fänge würde sich sicher bald entscheiden lassen, ob die mit Nitrit in der Praxis erzielten Erfolge seine dauernde Verwendung rechtfertigen, bis es eventuell durch geeignetere Zusätze ersetzt werden kann.

Zusammenfassung

An Hand der Ergebnisse eigener Untersuchungen wird zusammenfassend über die Wirksamkeit bactericider Substanzen bei der Fischbeisung berichtet. Die noch zu Beginn ausschließlich durchgeführten Beisungsversuche mit ganzen Süßwasserfischen wurden später durch Versuche mit Muskelhomogenat von Schleie und Kabeljau ergänzt, bei denen die bactericiden Mittel in Prozenten der zugesetzten Wassermenge zugegeben wurden. Aus der verhältnismäßig guten Übereinstimmung der Ergebnisse dieser verschiedenen Prüfungsverfahren wird geschlossen, daß es zur ersten Orientierung über die Wirksamkeit eines vorgeschlagenen Zusatzmittels ausreicht, mit Muskelhomogenat von Süßwasser- und Seefischen zu arbeiten. Dieses Verfahren ist vor allen Dingen deshalb vorteilhaft, weil es ein für alle Versuchsansätze einer Reihe übereinstimmendes Ausgangsmaterial liefert und weniger Aufwand an Zeit, Material und Kühlraumfläche erfordert als die Beisung ganzer Fische.

Um einen Vergleich verschiedener Zusätze in verschiedenen Versuchsreihen zu ermöglichen, wurde ein immer leicht herstellbares relatives Bezugssystem gewählt. Als Bezugsgrößen dienen im allgemeinen die ohne irgendeinen Zusatz und die mit einem Zusatz von 0.02 % NaNO_2 erhaltenen Ergebnisse.

Da es z. Z. noch keine in jedem Fall brauchbare Testmethode zur Bestimmung des Frischezustandes von Fischen gibt, wurden folgende Testgrößen, die sich zur Beurteilung eines sehr einheitlichen Fischmaterials u. E. noch am ehesten eignen, nebeneinander benutzt: Geruchsbewertung nach Noten, die Messung des Gehalts an flüchtigem basischen Stickstoff und an freiem Tyrosin-Stickstoff sowie die Keimzahlen.

Von den untersuchten Mitteln hatte Formaldehyd in Konzentrationen bis herab zu 0.01 % wohl die stärkste bactericide Wirkung. Bei niedrigeren Konzentrationen wird es auch von anderen hier ausprobierten Substanzen erreicht. Bei den mit 0.05 % Formaldehyd enthaltendem Eis gelagerten Schleien wurde eine geringgradige Eiweiß-Härtung der Muskulatur beobachtet.

Mit 0.02 % Natriumnitrit wurden die relativ guten Ergebnisse zahlreicher ausländischer Autoren auch bei Süßwasserfischen bestätigt. Es wurde allerdings in der konservierenden

Wirkung nicht nur von Formaldehyd, sondern auch von einigen der geprüften Sulfonamid-Präparate übertroffen.

Trypaflavin in einer Konzentration von 0.005 % war in der Wirkung 0.02 % Natriumnitrit etwa gleichzusetzen, führte aber zu einer starken Anfärbung der Fischhaut.

Unter den geprüften Sulfonamiden erwiesen sich „Salthion-liquidum“ (0.05 %), „Salthion-Calcium“ (0.05 %) und „Irgamid-Natrium“ (0.05 %) als noch wirksamer als 0.02 % NaNO_2 , Sulfathiazol (0.08 %) war annähernd gleich wirksam wie Natriumnitrit (0.05 %), während mit 0.05 % Sulfacetamid keine nennenswerte haltbarkeitsverlängernde Wirkung erzielt wurde.

Von den oberflächenaktiven Stoffen bewährte sich das „Quartamon“ überhaupt nicht, dagegen wurde mit dem „Zephirol“ in Konzentrationen bis zu 1 % der handelsüblichen Lösung ähnlich wie mit dem „Tego 51“ und „E 10“ (bis zu 0.5 %) nur

eine mäßige, bedeutend hinter der von Nitrit zurückbleibende Wirkung erhalten.

Auch das chlorabspaltende „Halazone“ war bis zu einer Konzentration von 0.05 % nur wenig wirksam. Seine konzentriertere Anwendung ist nicht zu empfehlen, da sie zu Farbveränderungen und Verätzungen der Haut führt.

Das gegen eigenenzymatische und bakterielle Veränderungen der Fischmuskulatur empfohlene Präparat „Anti-Autolysin“ unbekannter Zusammensetzung erwies sich unter den Versuchsbedingungen als nahezu wirkungslos.

Zum augenblicklichen Zeitpunkt kann nur das Natriumnitrit in einer Konzentration bis zu 0.02 % als Eiszusatz empfohlen werden. Gegen die Zulassung der übrigen besser wirkenden Stoffe sind vorerst noch sehr starke Bedenken — insbesondere pharmakologischer Art — geltend zu machen.