

BFL
Nr. 196

Sonderabdruck
aus „Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung“
94. Band, 3. Heft, 1952, Seite 246—264

**Zur Frage der Wirksamkeit von bactericidem Eis
bei der Frischhaltung von Seefischen.**

Von
W. PARTMANN.

Mitteilung aus der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung,
Karlsruhe.

(Eingegangen am 7. Januar 1952.)

Im Rahmen einer größeren Untersuchung über die Möglichkeiten der Verwendung von bactericidem Eis zur Verbesserung der Frischhaltung von Fischen ist eine Reihe von Einzelproblemen in mehreren Veröffentlichungen diskutiert worden. So hielten wir es für wichtig, die Frage der Keimfreiheit der Muskulatur lebender Fische zu prüfen¹, die bei der Fischzersetzung gewöhnlich auftretenden Bakterienarten² kennenzulernen sowie einen Einblick in die normalerweise stattfindenden mikrobiellen² und enzymatischen³ Veränderungen beim Lagern von Fischen zu erhalten. Die Lösung dieser Aufgaben machte es erforderlich, methodischen Fragen besondere Aufmerksamkeit zu widmen. So wurden in unserem Institut eine Apparatur zur Herstellung steriler Ausgangsflächen⁴ und ein neuer Impfkasten⁵ zur Probeentnahme in keimfreier Atmosphäre entwickelt.

Von grundlegender Bedeutung für die Eignung von bactericidem Eis zur Frischhaltung von Fischen erschien uns die Kenntnis der Wirksamkeit und des Wirkungsmechanismus von in Betracht kommenden bactericiden Stoffen sowie der bei ihrer Prüfung anzuwendenden Methodik. Dazu war ein umfangreiches Studium der hierüber vorhandenen und sehr verstreuten Veröffentlichungen nötig. Über das Ergebnis dieses Literaturstudiums, das z. T. die Herausstellung für das vorliegende Problem wesentlicher Gesichtspunkte gestattete, soll im folgenden berichtet werden; einzelne von den hierbei aufgetretenen Fragen konnten durch eigene Experimente geklärt und die Ergebnisse berücksichtigt werden.

1. Zur Frage der Wirksamkeit bactericider Substanzen.

Bei der Auswahl von Konservierungsmitteln für Lebensmittel müssen im allgemeinen folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

1. Die Mittel dürfen in den angewandten Konzentrationen keine direkte toxische Wirkung auf den menschlichen Organismus besitzen;
2. sie dürfen die menschliche Darmflora nicht ungünstig beeinflussen oder zu einem Resistenzverlust gegen pathogene Bakterien führen;
3. sie müssen gegen die spezifischen, den Verderb des Nahrungsmittels hervorrufenden Mikroorganismen wirksam sein;
4. sie dürfen das Lebensmittel selber nicht ungünstig beeinflussen.

Will man eine geeignete Auswahl bactericider bzw. bacteriostatischer Mittel für die Fischfrischhaltung finden, so ist es zweckmäßig, sich zunächst mit der Frage zu beschäftigen, welche Bestandteile der Bakterienzelle, seien sie morphologisch oder chemisch betrachtet, überhaupt von solchen Stoffen angegriffen werden. Bekanntlich wird diese Frage allgemein im Hinblick auf die Konservierung von Nahrungs-

¹ MALTSCHESKY, N., u. W. PARTMANN: Arch. Mikrobiol. **16**, 252 (1951).

² PARTMANN, W., u. N. MALTSCHESKY: Diese Z. **93**, 121 (1951). — PARTMANN, W.: Diese Z. **93**, 341 (1951).

³ PARTMANN, W.: Erscheint demnächst.

⁴ WOŁODKEWITSCH, N.: Diese Z. **91**, 253 (1950).

⁵ PARTMANN, W., u. L. MONTFORT: Zbl. Bacter. I. Abt. **157**, 611 (1952).

mitteln von WYSS¹ diskutiert. Nach diesem Autor kann die Bakterienzelle teilungsunfähig gemacht oder abgetötet werden:

1. durch Störung des genetischen Mechanismus;
2. durch Schädigung der Zellmembran und
3. durch Inaktivierung von bakterieneigenen Enzymen.

Geht man von dieser Einteilung aus, so erkennt man, daß für manche Konservierungsmittel ein ganz unspezifischer Effekt zu erwarten ist und ihre Wirkungsweise weniger von der Bakterienart als von dem Milieu abhängig sein wird, in dem die zu bekämpfenden Mikroorganismen leben.

Eine außerordentlich wichtige Rolle für den Grad der Wirkung mancher Konservierungsmittel, speziell von Salzcharakter, spielt der p_H -Wert des Nährmediums. Es ist bekannt, daß Natriumbenzoat als Konservierungsmittel für alkalisch oder neutral reagierende Nahrungsmittel ungeeignet ist, da nur die freie Benzoesäure wirksam ist. In Untersuchungen von v. SCHELHORN² an Hefen und Schimmelpilzen stellte sich heraus, daß in erster Linie der Anteil an undissoziierter Säure mikrobiologisch wirksam ist. An einigen Beispielen wird gezeigt, daß beim Vergleich von zwei verschiedenen Konservierungsmitteln, von denen das eine im sauren Gebiet wirksamer ist als das andere, im basischen Bereich durchaus der Fall eines umgekehrten Verhaltens eintreten kann. Es wird somit deutlich, daß dem p_H -Wert in diesem Zusammenhang — und das gilt auch für die Enzymaktivität — eine besondere Bedeutung zukommt; bekanntlich haben Mikrobenwachstum und Fermentwirksamkeit ihre optimalen p_H -Bereiche.

Sicher liegen die Verhältnisse bei so eiweißreichen Medien wie Fisch und Fleisch außerordentlich viel komplizierter — u. a. wegen des Pufferungsvermögens mancher ihrer Bestandteile — als bei vielen Nahrungsmitteln pflanzlichen Ursprungs, bei denen ja im allgemeinen die Proteine quantitativ hinter den Kohlenhydraten zurücktreten. Trotzdem würde sich eine Herabsetzung des p_H -Wertes der Fischoberflächen auf die Hemmung des Bakterienwachstums günstig erweisen können. Nun ist es aber wegen der großen Pufferfähigkeit des Fischfleisches nur bei relativ großen Säuregaben, die sich nachteilig auf die Gewebestruktur auswirken, möglich, den p_H -Wert etwa genügend weit in den sauren Bereich zu verschieben. Aus diesem Grunde versprechen sich TARR und SUNDERLAND³ von einem Benzoesäurezusatz zur Sole, die als Tauchflüssigkeit für Fischfleisch benützt wird, genau so viel oder so wenig wie von einem Benzoatzusatz, da die Säure bei Kontakt mit der Fischmuskulatur neutralisiert wird. Die gleiche ungünstige Erfahrung machten die beiden Autoren⁴, als sie versuchten, durch Zusatz einer Kombination von $NaNO_2$ und saurem Natriumphosphat (NaH_2PO_4) zum Eis eine größere Haltbarkeit von Fischen zu erzielen als durch $NaNO_2$ allein. Der p_H -Wert der Fischmuskulatur und ihre Haltbarkeit wurden nur unwesentlich beeinflusst.

Über die Wirksamkeit von Stoffen, die zur Konservierung von Nahrungsmitteln mit hohem osmotischem Druck (z. B. konzentrierte Fruchtsäfte) benützt werden sollen, lassen sich nur dann exakte Aussagen machen, wenn sie in einem Milieu geprüft werden, dessen osmotischer Wert mit dem des Nahrungsmittels vergleichbar ist. Für die Eislagerung von Fisch liegen in dieser Hinsicht aber Bedingungen vor, wie sie auf gebräuchlichen Nährböden zur Züchtung der Fischverderber benützt werden. Infolgedessen ist lediglich darauf zu achten, daß bei der praktischen Anwendung des geprüften Mittels die Konzentration der löslichen Salze im benutzten Eis nicht zu hoch ist, damit keine Plasmolyse des Muskelgewebes auftritt.

¹ WYSS, O.: Microbial inhibition by food preservatives. *Advances in Food Research*. Hrsg. von E. M. MRAK u. G. F. STEWART. Bd. I, S. 373. New York: Academic Press Inc. Publishers 1948.

² v. SCHELHORN, M.: *Dtsch. Lebensmittel-Rdsch.* 45, 255 (1949); 47, 128 (1951).

³ TARR, H. L. A., u. P. A. SUNDERLAND: *Fish. Res. Board Canada, Progr. Rep. Pac. Coast Sta.* No. 39, S. 13 (1939).

⁴ TARR, H. L. A., u. P. A. SUNDERLAND: *J. Fish. Res. Board Canada* 5, 244 (1940).

Naturgemäß werden bei der Kühlung von frischen Fischen nur Temperaturen in der Nähe des Gefrierpunktes in Betracht kommen. Das bedeutet aber, daß ein bactericid oder bacteriostatisch wirkender Zusatz, der die durch die relativ niedrige Temperatur erzielte Hemmung des Bakterienwachstums noch wesentlich vergrößern soll, in dem Temperaturbereich um den Schmelzpunkt des Eises wirksam sein muß.

Manche Mittel vermögen gewisse Stoffwechselforgänge, die für ganze Gruppen von Bakterien charakteristisch sind, grundlegend zu stören bzw. in falsche Bahnen zu lenken, so daß eine für den ungestörten Ablauf der Lebensvorgänge notwendige Reaktionskette einfach vor Erreichung des Endzieles aufhört. Auch in diesem Falle hätte man es mit mehr oder weniger unspezifisch wirkenden Mitteln zu tun.

Verhältnismäßig gut in bezug auf ihren Wirkungsmechanismus sind manche Chemotherapeutica und Antiseptica durchgearbeitet, worüber man in der zusammenfassenden Darstellung bei R. TSCHESCHE¹ Näheres erfährt. Interessant und wichtig für das Verständnis des Effektes solcher Stoffe allgemein ist aber, daß die Sulfonamidwirkung, die man zunächst allein auf Störung der Folsäuresynthese in der Zelle zurückführen zu können glaubte, in manchen Fällen, z. B. bei *Bacterium coli*, *B. proteus*, *B. fluorescens*, *B. enteritis* und *B. subtilis* nicht durch Folsäurezusatz aufhebbar ist². TSCHESCHE folgert daraus, daß außer der Folsäurebildung noch weitere lebenswichtige biochemische Prozesse gestoppt werden können. Wenn man sich vorstellt, daß Vorkommen und Zusammenspiel mehrerer solcher Prozesse von Art zu Art Unterschiede aufweisen, kann man verstehen, daß von manchen bactericiden bzw. bacteriostatischen Mitteln der gleichen Stoffgruppe auf verschiedene Bakterienarten ganz spezifische Wirkungen ausgeübt werden und daß ein Mittel gegen gewisse Mikroorganismen außerordentlich stark, gegen andere — unter Umständen nur Mutanten der gleichen Art — wenig oder gar nicht wirksam ist. In diesem Zusammenhang ist die Herausbildung der Resistenz, wie sie sowohl gegenüber Sulfonamiden wie auch den neuen Antibiotica gegenüber festgestellt wurde, erwähnenswert. Heute sind darüber hinaus schon Mikroorganismen bekannt geworden, die nur in Gegenwart von Sulfonamiden³ bzw. von Streptomycin⁴ zu wachsen vermögen.

In manchen Fällen werden Hemmstoffe des Bakterienwachstums also eine ganz spezifische Reaktion mit gewissen in den Mikroorganismen vorkommenden oder von ihnen ausgeschiedenen Stoffen eingehen, worauf auch besonders SCHUBERT⁵ und AOKI⁶ hinweisen; hierbei kann es zu einer bacteriostatischen oder auch bactericiden Wirkung kommen.

2. Gefahren bei der Anwendung von Konservierungsmitteln.

Wie oben erwähnt, muß ein Hemmstoff, der den Verderb wichtiger Nahrungsmittel verhindert oder wesentlich verzögert, gesundheitlich unbedenklich sein, da sonst gegen seine Verwendung von den Gesundheitsbehörden Einspruch erhoben werden kann⁷. Seine Unschädlichkeit sollte zumindest durch gewissenhafte tierexperimentelle Untersuchungen erwiesen sein.

So konnte man in neuerer Zeit z. B. zeigen, daß sich durch Thioharnstoff, der als Stabilisator für Vitamin C vorgeschlagen und patentiert wurde, schon in Mengen von 0,1% bei Ratten Lebertumoren erzeugen lassen⁸. Auch über Vergiftungserscheinungen durch Borsäure, die bekanntlich für gewisse besonders leicht verderbliche maritime Produkte als Konservierungsmittel zugelassen wurde, wird gelegentlich berichtet⁹. — Vermutlich wirken Borate, wie auch

¹ TSCHESCHE, R.: Angew. Chem. **62**, 153 (1950).

² AUHAGEN, E.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **283**, 195 (1948).

³ EMERSON, S.: J. Bacter. **54**, 195 (1947). — EMERSON, E., u. J. E. CUSHING: Federation Proc. **5**, 379 (1946).

⁴ CUSENICK, C. J., C. J. RANGLES, C. T. GRAY u. J. M. BIRKELAND: Science [New York] **106**, 587 (1947). — PAINE, T. F., u. M. FINLAND: Science [New York] **107**, 143 (1948).

⁵ SCHUBERT, H.: Arch. Hyg. u. Bakt. **125**, 194 (1941).

⁶ AOKI, K.: Z. Immunitätsforsch. u. exp. Therapie **91**, 280 (1937).

⁷ SOUCI, S. W.: Diese Z. (Ges. u. VO.) **93**, 37 u. 61 (1951).

⁸ ACKER, L.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **46**, 89 (1950).

⁹ HAAR, H.: Lancet **258**, 216 (1910).

Fluoride inaktivierend auf lebenswichtige Enzyme von Mikroorganismen, wie auch höherer Organismen ein¹.

Noch mehr als bei Mitteln, die irgendein wesentliches Fermentsystem schädigen, ist bei solchen, die den genetischen Mechanismus beeinflussen, Vorsicht geboten, da sie in manchen Fällen stark toxisch wirken.

Bei Verwendung von Stoffen, die in der Medizin zugleich als Chemotherapeutica dienen, wäre dann noch — wegen der häufigen „Verabreichung“ in Nahrungsmitteln — an eine Resistenzvererbung menschenpathogener Formen zu denken. Mit anderen Worten, es wäre durchaus möglich, daß Arzneimittel, die z. B. als bactericide Zusätze bei der Fischbeeisung benutzt würden, mit der Zeit gegen Krankheitserreger, zu deren Bekämpfung sie ursprünglich gedacht waren, ihre Wirkung verlieren.

Nahrungsmittel sind im allgemeinen so vielseitig zusammengesetzt — ganz besonders trifft das für Fischfleisch zu —, daß nicht mit einer stets wiederkehrenden bakteriellen Infektion durch nur eine Art, ja nicht einmal durch eine bestimmte Bakterienpopulation, gerechnet werden kann. Vermutlich wird man deshalb bei der Konservierung nur durch Kombination mehrerer Stoffe zu guten Ergebnissen kommen. Nimmt man noch dazu, daß solche bactericid bzw. bacteriostatisch wirkenden Stoffe auch keine Korrosion an Anlagen und Behältnissen bewirken dürfen, mit denen sie in Berührung kommen, so ergeben sich derartig viel Schwierigkeiten, daß es uns unmöglich erschien, von vornherein auf die Erfüllung aller geforderten Bedingungen zu sehen. Es kommt uns zunächst darauf an, den Gesichtspunkt der Wirksamkeit in den Vordergrund zu stellen und zur Diskussion über Brauchbarkeit oder Anwendbarkeit der einen oder der anderen Stoffklasse; speziell der näher von uns untersuchten, anzugehen.

3. Unter 0° C schmelzende Eissorten.

Es ist u. a. durch die Untersuchungen von HESS² bekannt geworden, daß in der Nähe des Gefrierpunktes eine Temperatursenkung von 1° C zu einer bemerkenswerten Verlängerung der Haltbarkeit von Seefischen führt, die Temperaturkoeffizienten des Bakterienwachstums und der Enzymaktivität mit sinkender Temperatur also stark zunehmen. HEISS und CURSIEFEN³ griffen diese Tatsachen auf und arbeiteten mit eutektischen Eis-Salzmischungen, die in einem Fall Na₂HPO₄, im anderen NaHCO₃ enthielten. Da der Schmelzpunkt des Eutektikums im ersten Fall bei -0,9° C, im zweiten Fall bei -2° C liegt, konnte die Haltbarkeit von hiermit behandelten grünen Heringen gegenüber in gewöhnlichem Eis gelagerten Heringen allein durch Temperatursenkung erhöht werden.

Auch die gute Wirkung von Eis, das Meersalz enthält⁴, dürfte wenigstens z. T. auf die Herabsetzung der Schmelztemperatur des Eises zurückzuführen sein. Hinzu kommen aber noch bactericide bzw. bacteriostatische Wirkungen, die z. T. auf hitzeempfindliche Bestandteile des Meerwassers⁵, zum anderen aber auch auf die Hemmung proteolytisch wirkender Enzyme durch Kochsalz⁶ zurückgeführt werden.

Die guten konservierenden Wirkungen des Koch- und Meersalzes macht man sich beim Pökeln von Fleisch und Einsalzen von Heringen seit langem zunutze. Bei den dabei verwandten

¹ WYSS, O.: Zit. S. 247, Anm. 1. — SODA, J.: Fac. Scienca Jap. Sec. 1 **3**, 149 (1936). — LOHMANN, K., u. O. MEYERHOF: Biochem. Z. **273**, 60 (1934).

² HESS, E.: Contr. Canad. Biol. and Fisheries **7** (Ser. C. Industr. No. 5) (1932); Food Technol. **4**, 477 (1950).

³ HEISS, R., u. W. CURSIEFEN: Landwirtsch. Jb. **85**, 729 (1938).

⁴ Franz. Patent 788510 u. 797928 (1936). — KONOKOTIN, G.: Kholodilnaja Technika **26**, 66 (1949).

⁵ ZOBELL, C. E.: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **34**, 113 (1936).

⁶ WYSS, O.: Zit. S. 247, Anm. 1. — SHEWAN, J. M.: Vortrag geh. bei der Tagung der Fachgruppe „Nahrung“ der Society of Chemical Industry in Brighton; ref. in dieser Z. **91**, 39 (1949).

hohen Salzkonzentrationen dürfte allerdings das Wachstum der Eiweißzersetzer schon wegen des hohen osmotischen Druckes unterbunden werden. GEAUDUCHEAU¹ schlägt zur Konservierung von Fleisch in tropischen Ländern die Injektion einer Lösung von 17 g Meersalz, 1 g Kaliumnitrat und 2 g Zucker in 80 cm³ Wasser in die *Arteria iliaca* oder *femoralis* der geschlachteten Tiere vor. Bei Geflügel fand USPENSKY², daß die Injektion von Salzlösungen in das Atmungssystem, das ja bekanntlich in dem Körper dieser Tiere weit verzweigt ist, zu einer wesentlichen Haltbarkeitsverlängerung führt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Anwendbarkeit von eutektischen Salz-Wasser-Gemischen unter Verwendung bactericid wirkender Salze weiter untersucht werden sollte, wenn sie in der erforderlichen, relativ hohen Konzentration gesundheitlich, geschmacklich und geruchlich unbedenklich sind. Ein solches Eis würde die Vorteile der tieferen Temperatur und eines Schmelzwassers von gleichbleibender Salzkonzentration in sich vereinigen können. Eine zu hohe Konzentration an löslichen Zusätzen ist aber deshalb nicht zu empfehlen, weil sie ein zu rasches Abschmelzen des Eises bzw. eine zu starke Temperatursenkung und Entwässerung des Fischfleisches zur Folge haben könnte. Der rasche Eisverlust könnte außerdem zu einem vorzeitigen Abbruch der Fischdampferreisen zwingen.

4. Säuren bzw. ihre Salze und Ester als Zusätze zum Eis.

Bei der Verwendung von Säuren als Konservierungsmittel oder Hemmstoffe des Bakterienwachstums sind grundsätzlich 2 Wirkungen zu unterscheiden. Einmal kann die Behinderung des Bakterienwachstums durch Herabsetzung des p_H-Wertes im Nährsubstrat erfolgen, und andererseits kann ein spezifischer Effekt des Säuremoleküls vorliegen, wie wir zu Anfang unserer Ausführungen sahen.

Eine Herabsetzung des p_H-Wertes an der Fischeoberfläche durch säurehaltiges Eis erscheint deshalb lohnenswert, weil die üblichen Fischbakterienstämme im allgemeinen unterhalb p_H-6 nicht wachsen können³. Nach den Erfahrungen von TARR und SUNDERLAND mit Benzoesäure⁴ und der Kombination von Natriumnitrit und saurem Natriumphosphat⁵ ist anzunehmen, daß bei den in Betracht kommenden Konzentrationen von Säuren wegen der hohen Pufferfähigkeit der Fischmuskulatur keine ins Gewicht fallende Herabsetzung des p_H-Wertes zu erreichen ist. Zu hohe Konzentrationen sind wegen der zu erwartenden Ätzwirkung und strukturellen Veränderung der Proteine nicht zu empfehlen.

Von den organischen Säuren ist die Benzoesäure häufiger auf ihre Eignung als Zusatz zum Eis untersucht worden⁶. Es wurde aber gefunden, daß sie in einer Konzentration von 0,1% nur wenig haltbarkeitsverlängernd wirkt. Sie unterdrückt wie Benzoat und p-Oxybenzoesäureäthylester die Trimethylaminbildung im Fischmuskel, ohne daß die Bakterienzahl wesentlich beeinflußt wird⁶. Es wird deutlich, daß in diesen Fällen der Trimethylamintest zur Feststellung des Frischezustandes irreführende Ergebnisse liefern muß.

Nach NADEAU⁷ eignen sich aber Zusätze von Natriumbenzoat und „Preservaline“ (ein Gemisch von Borsäure, Natriumborat und Natriumchlorid) zur Frischhaltung von Seefischen auf Eis besser als Milchsäure und Wasserstoffperoxyd.

¹ GEAUDUCHEAU, A.: Bull. Soc. Path. exert. **36**, 197 (1943).

² USPENSKY, A. A.: U.S. Egg and Poultry Magazine **50**, 342 (1944).

³ REAY, G. A., u. J. M. SHEWAN: The spoilage of fish and its preservation by chilling. Advances in Food Research. Hrsg. v. E. M. MEAK u. G. F. STEWART, Bd. II, S. 344. New York: Academic Press, Inc. Publishers 1949.

⁴ TARR, H. L. A., u. P. A. SUNDERLAND: Zit. S. 247, Anm. 3.

⁵ TARR, H. L. A., u. P. A. SUNDERLAND: Zit. S. 247, Anm. 4.

⁶ TARR, H. L. A., u. P. A. SUNDERLAND: Fish. Res. Board Canada Progr. Rep. Pac. Coast Sta. No. **37**, 7 (1938). — DIETRICH, R.: Beiheft zur Z. „Die Ernährung“ H. 3, S. 32 (1938). — TARR, H. L. A., u. B. E. BAILEY: J. Fish. Res. Board Canada **4**, 326 (1939).

⁷ NADEAU, A.: Zit. von A. LABRIE: Rep. of the gaspé fisheries experimental station Grand River, P. Q. for 1938, au Rep. of the Fish. Res. Board Canada, S. 30 (1938).

Als Zusatz zur Sole, die als Tauchflüssigkeit für Fischfilets verwandt werden soll, sind nach den Untersuchungen von TARR und SUNDERLAND¹ Benzoesäure und Natriumbenzoat gleich gut wirksam. Der kleine günstige Effekt der Benzoesäure konnte nach diesen Autoren nicht durch Zugabe anderer saurer Substanzen erzielt werden. Fische, die unmittelbar nach dem Fange mit 0,5—0,1%igen Lösungen von Benzoesäure, p-Oxybenzoesäure und Borsäure gewaschen wurden, konnten, wie NIKKILÄ berichtet², länger frisch gehalten werden als solche ohne Behandlung mit diesen keimtötenden Stoffen. NOGUCHI und BITO³ berichten über die Haltbarkeitsverlängerung von Makrelen mit angesäuertem Eis. Um welche Zusätze es sich dabei handelt, ist dem uns zur Verfügung stehenden Referat leider nicht zu entnehmen.

SCHÖNBERG⁴ empfiehlt Weinsäure als Zusatz zum Eis und als Konservierungsmittel für Fischfilets und Fischräucherwaren. Sie hat sich aber in niedrigen Konzentrationen offensichtlich nicht bewährt, während sie in höheren Konzentrationen zum Garwerden der Muskulatur führt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Salzsäure, Ameisensäure und Essigsäure⁵, von denen die letztere bekanntlich in Marinieranstalten zum Garmachen von Heringen verwandt wird. Auch Ameisensäuremethyl- und -äthylester, die in 0,1%iger Konzentration das Bakterienwachstum in Fischfleisch verzögern, zeigen ähnliche Veränderungen der Muskulatur⁶. Von japanischer Seite⁷ wurde Thunfischfleisch u. a. mit Lösungen von angesäuertem Perillartine, einem Derivat des im ätherischen Öl von *Perilla naukensis* enthaltenen Perillaaldehyds von der Formel $C_{10}H_{14}:NOH$, Undecylsäure und Capronsäure behandelt. Die Proben waren bei einer Lagertemperatur von 24° C 3—5 Tage länger genüßtauglich als die Kontrollen. Die Mittel waren aber gegen ganze Fische weniger wirksam als gegen Filets.

Unseres Wissens liegen noch keine Untersuchungen über Peressigsäure als Eiszusatz vor. Nach GREENSPANN und MACKELLAR⁸ soll sie die bactericide Wirkung von Essigsäure und H_2O_2 in gesteigertem Maße in sich vereinigen und keine gesundheitsschädlichen Neben- oder Abbauprodukte liefern. Ähnlich wirkendes Perborat-Eis wurde einmal patentrechtlich geschützt⁹, hat sich aber offensichtlich nicht besonders bewährt.

In den letzten Jahren sind dann noch durch die Untersuchungen von PEARL und McCoy¹⁰ Vanillinsäureester — speziell der Butylester — als Konservierungsmittel für alle möglichen Nahrungsmittel vorgeschlagen worden. Wie wir aus einem Referat entnehmen — die Originalarbeit war uns bisher nicht zugänglich — eignen sich die Ester zur Konservierung von Salzfisch¹¹. Mit dem Natriumsalz der in neuerer Zeit als Konservierungsmittel bekanntgewordenen Dehydracetsäure konnten TARR und Mitarbeiter¹² bei Heilbutt, Lachs und Seezunge nur einen geringen Erfolg erzielen. In den gleichen Untersuchungen wurde durch Monobromessigsäureester die Lagerfähigkeit von Heilbutt, nicht aber von Lachs, wesentlich erhöht. Das letzte Beispiel beleuchtet noch einen bisher nicht erwähnten Gesichtspunkt: Es sind bei Versuchen an verschiedenen Fischarten mit den gleichen bactericiden Mitteln möglicherweise ganz unterschiedliche Ergebnisse zu erhalten.

5. Oxydierend wirkende Mittel als Zusätze zum Eis.

a) Wasserstoffperoxyd.

Die Abspaltung von aktivem Sauerstoff aus verdünnter Wasserstoffperoxydlösung reicht aus, um zahlreiche Bakterien im vegetativen Stadium abzutöten,

¹ TARR, H. L. A., u. P. A. SUNDERLAND: Zit. S. 247, Anm. 3 und S. 250, Anm. 6.

² NIKKILÄ, O. E.: J. Sci. agric. Soc. Finland **22**, 93 (1950).

³ NOGUCHI, E., u. M. BITO: Bull. Jap. soc. sci. Fish. **15**, 75 (1949); ref. in Food Sci. Abstr. **23**, 235 (1951).

⁴ SCHÖNBERG, F.: Fischwaren- u. Feinkostind. Nr. 2, S. 16 (1933).

⁵ SSUKRUTOW, N. J.: Fischereiwirtsch. (russ.) **25**, 11 (1949).

⁶ TARR, H. L. A.: J. Fish. Res. Board Canada **6**, 257 (1944).

⁷ TETSUMOTO, S., u. K. YAMADA: Bull. Jap. soc. sci. Fish **15**, 59 (1949).

⁸ GREENSPANN, F. P., u. D. G. MACKELLAR: Chem. Ind. Week **68**, 20 (1951).

⁹ DRP. 156490 (1933) (Zweigstelle Österreich).

¹⁰ PEARL, J. A., u. J. F. MCCOY: Food Ind. **17**, 1458 (1945).

¹¹ —: Ind. Eng. Chem. Bd. **46** U. S. J. Chemical News (1946).

¹² TARR, H. L. A., B. A. SOUTHCOTT u. H. M. BISSETT: Fish. Res. Board Canada, Progr. Rep. Pac. Coast Stat. No. 83, S. 35 (1950).

worauf seine Verwendung als Antisepticum, beispielsweise bei der Wundbehandlung oder Bekämpfung infektiöser Halserkrankungen beruht. Für seine Verwendung in der Nahrungsmittelindustrie könnte sprechen, daß es ein in hygienischer Hinsicht einwandfreies, beim Zerfall nur Wasser hinterlassendes Mittel darstellt. Daher ist es auch schon mehrfach als Zusatz zum Eis vorgeschlagen worden¹. Um die bei alkalischer Reaktion rasch einsetzende katalytische Zersetzung zu verhindern, wird vorgeschlagen, das Eis durch Zugabe eines Puffersalzes, z. B. Natriumbisulfat, auf p_H 3—5 einzustellen. Es dürfte aber schon durch die im Schleim und Blut vorhandenen Katalasen eine unverhältnismäßig rasche Zersetzung des Peroxyds an der Fischeoberfläche erfolgen, die sich bei der einmaligen Beeisung auf Fischdampfern nachteilig auswirken und zu Verätzungen bzw. zum Ausbleichen der Fischhaut führen könnte. Andererseits wird von MARTENS² darauf hingewiesen, daß schwefelhaltige Aminosäuren die Spaltung von H_2O_2 hemmen und in mit H_2O_2 versetzten Essig-Salzlösungen, die als Garbäder bei der Marinadenherstellung benutzt werden, der H_2O_2 -Rückgang in gebrauchten Lösungen weniger groß ist als in reinen Lösungen. Jedenfalls hat sich das Peroxyd-Eis bis heute nicht durchgesetzt. Nach einer mündlichen Mitteilung von Dr. E. LOESER, München, der mit diesem Eis Lagerungsversuche durchführte, ist schon die Herstellung eines für die technische Handhabung zufriedenstellenden Peroxyd-Eises in normalen Eisbereitern mit großen Schwierigkeiten verbunden. Vor allem soll ein solches Eis gelegentlich explosionsartig zerspringen. Möglicherweise eignen sich die bisher meist üblichen Eiszellen aus Eisen nicht zur Fabrikation, da schon geringe Mengen an Eisensalzen genügen, um aus H_2O_2 rasch Sauerstoff abzuspalten. DIETRICH³, der solches Eis neben anderen Eisarten mit bactericiden Zusätzen ausprobierte, konnte, wie auch wir in Versuchen an Süßwasserfischen⁴ keine wesentlichen Erfolge damit erzielen.

METZNER und OESER⁵ wollen die Schwierigkeiten der Herstellung von brauchbarem Peroxyd-Eis dadurch umgehen, daß sie die Fische unmittelbar nach der Anlandung 10 min lang in 0,3%ige Wasserstoffperoxydlösung tauchen. Nach ihren Untersuchungen⁶ wird eine wesentliche Herabsetzung der Bakterienzahl und längere Haltbarkeit erzielt. LÜCKE⁷ lehnt dieses Verfahren aber ab, da nach seiner Meinung die Gefahr einer Schönung besteht, die besonders dann für den Verbraucher schädlich sein kann, wenn Fische an der Grenze der Genußtauglichkeit oder schon verdorbene Fische so behandelt werden. Nach seinen Befunden wird die Eiweißzersetzung nicht aufgehalten, wenn auch die Zahl der Oberflächenkeime stark vermindert wird. Aus den gleichen Gründen lehnt er das Einfrieren von Fischen in verdünnter H_2O_2 -Lösung ab⁸. Diese Auffassung wurde auch vom Reichsgesundheitsamt geteilt, das die Verwendung von H_2O_2 zur Auffrischung von Fischen verbot⁹.

b) Ozon.

Ähnlich wie Wasserstoffperoxyd wirkt auch Ozon auf Mikroorganismen durch Abspaltung von aktivem Sauerstoff. Wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit und

¹ DRP. 698010 (1936); US-Patent 2150616 (1937); Franz. Patent 830265 (1937).

² MARTENS: Fischwaren- u. Feinkostind. **22**, 146 (1950).

³ DIETRICH, R.: Zit. S. 250, Anm. 6.

⁴ Über diese Versuche soll an anderer Stelle berichtet werden.

⁵ METZNER, H., u. H. OESER: Vorratspfl. u. Lebensmittelforsch. **1**, 280 (1938).

⁶ METZNER, H., R. HUTSCHENREUTER u. H. OESER: Vorratspfl. u. Lebensmittelforsch. **1**, 613 (1938).

⁷ LÜCKE, F.: Vorratspfl. u. Lebensmittelforsch. **1**, 293 (1938).

⁸ LÜCKE, F.: Vorratspfl. u. Lebensmittelforsch. **3**, 130 (1940).

⁹ LUDORFF, W.: Die Fischind. u. Fischereiwelt **3**, H. 12 (1951).

des durch manche Stoffe z. B. zahlreiche Metalloxyde katalytisch beschleunigten Zerfalles dürfte die Herstellung von wirkungsvollem Ozon-Eis nicht einfach sein. Falls es aber beim Abschmelzen des Eises wirklich noch in merklicher Konzentration vorhanden sein sollte, dürfte insbesondere bei Fettfischen mit ungünstigen Geschmacksbeeinträchtigungen zu rechnen sein, die übrigens auch von anderen oxydierend wirkenden Substanzen, wie H_2O_2 und Caporit, hervorgerufen werden können. Trotzdem wurde Ozon-Eis von französischer Seite zur Haltbarmachung von Fischen vorgeschlagen¹. Es konnte aber nur ein geringer Erfolg gegenüber dem normalen „Kontrolleis“ erzielt werden.

c) Chlor absplaltende Verbindungen.

Eine andere Stoffklasse mit stark oxydierender, bakterientötender Wirkung sind die Hypochlorite. Nach den Untersuchungen von CHARLTON und LEVINE² wird durch Erhöhung der Acidität des Mediums die Abtötungszeit für Bakterien bei gleicher Konzentration von Calciumhypochlorit (Caporit) bzw. Chloramin T herabgesetzt. Unseres Wissens wurden die ersten Versuche mit Calciumhypochlorit in Deutschland von LEHR durchgeführt. Ebenso wie CHEN und FELLERS³ sowie LÜCKE⁴ und KASSATKIN⁵ konnte er feststellen, daß wirklich eine Verlängerung der Haltbarkeit der mit „Caporit-Eis“ beiseiten Fische erzielt werden kann. Bei Hypochloritkonzentrationen über 0,01% machten sich aber Chlorgeruch und -geschmack des Fischfleisches, Verätzungen der Haut und bei gewissen Fischarten (z. B. Zander) ein Ausbleichen der Hautpigmente unangenehm bemerkbar. Außerdem wurden bei der Herstellung des Eises die Einrichtungen der Eisfabriken sehr stark angegriffen, da bei den üblichen Gefrierprozessen nach KASSATKIN⁵ bereits bis zu 90% des ursprünglich vorhandenen Chlors verloren gehen können und zum großen Teil mit den feuchten Metalloberflächen der Geräte reagieren. Nach den Überlegungen dieses russischen Forschers können die Verluste an Chlor durch Anwendung von Schnellgefrierverfahren bei der Eiszeugung verringert werden. Da sich auch bei Lagerung von Caporit-Eis in Kühlräumen starke Chlorverluste einstellen — so sank nach KASSATKIN⁵ innerhalb eines Monats bei -4 bis $-6^\circ C$ der Chlorgehalt von 180 auf 15,9 mg/l Eis ab —, empfiehlt es sich, nur unmittelbar vor der Beiseitung hergestelltes Eis zu verwenden. Wegen der Instabilität der relativ stark alkalischen Natriumhypochloritlösungen ist ein Eis, das dieses Salz enthält, noch ungeeigneter.

Es wird somit deutlich, daß auch hier die Herstellung eines wirksamen Eises mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Die I.G.-Farbenindustrie⁶ hat diese Schwierigkeiten dadurch zu umgehen versucht, daß sie vorschlug, normales Eis zu verwenden und Calciumhypochlorit in Form von Preßlingen in einer für Wasser durchlässigen Umhüllung darin zu verteilen. Durch das Schmelzwasser wird das wirksame Mittel langsam aufgelöst. Aber auch dieses Verfahren hat sich, wie das Caporit-Eis, bis heute nicht durchgesetzt.

Von amerikanischer Seite wurde in den letzten Jahren ein organisches Chlorpräparat, das sog. „No-Bac“, welches Chloramin T (p-Toluolsulfonsäurechloramidnatrium), kombiniert mit Natriumbenzoat enthält, propagiert und als Eiszusatz empfohlen⁷. Das auch als „Nipicide“ bezeichnete „No-Bac-Eis“ hat sich nach den

¹ Franz. Patent 797 928 (1936).

² CHARLTON, D. B., u. M. LEVINE: J. Bacteriol. **30**, 163 (1935).

³ CHEN, T. P., u. C. R. FELLERS: Univ. Washing. Publ. Fisheries **1**, 205 (1926).

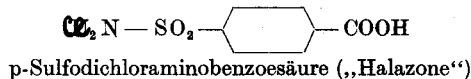
⁴ LÜCKE, F.: Z. ges. Kälte-Ind. **29**, 75 (1932). — Fortsch. Nahrungsmittel-Ind. **1933**, H. 1.

⁵ KASSATKIN, F.: Technologie der Fischprodukte. Moskau-Leningrad: Pitschepromisdat 1940.

⁶ DRP. 698 010 (1936).

⁷ US-Patent 2398 781 (1946).

Untersuchungen von TARR¹ nicht als besonders günstig erwiesen, da Chloramine in Gegenwart von Muskelgewebe schnell inaktiviert werden. Auch bei der Beeisung von Krabben bewährte sich das „No-Bac-Eis“ nicht². Durch das Chlor abspaltende und im Zweiten Weltkrieg von amerikanischer Seite zur Trinkwasserentkeimung benutzte „Halazone“ (p-Sulfodichloraminobenzoessäure) von der nebenstehenden Strukturformel



konnten wir³ in den für die Fischbeeisung in Betracht kommenden Konzentrationen keine wesentliche Haltbarkeitsverlängerung von Süßwasserfischen erzielen. Wenn sich somit insgesamt auch wenig Aussichten für chlorabspaltende Eissorten bei der Fischbeeisung ergeben, kann doch die Verwendung von chloriertem Wasser für Reinigungszwecke in der Fischindustrie nur empfohlen werden, zumal es sich in der Konservenindustrie als sehr brauchbar erwiesen hat⁴ und im Ausland vielfach verwendet wird. Interessant ist in diesem Zusammenhang ein schwedischer Vorschlag⁵, eine Anreicherung an Chlor in Meerwasser oder Salzlösungen durch Elektrolyse der chloridhaltigen Lösungen zu erzielen. Durch dieses Verfahren soll ein besserer bactericider Effekt erzielt werden können, als durch Chlorieren mit Hypochloriten.

d) Katadyn-Verfahren.

Zur Trinkwasserentkeimung oder zur Herstellung von entkeimtem Mineral- und Tafelwasser werden in neuerer Zeit mit gutem Erfolg oligodynamisch wirkende Silberionen verwandt⁶. Nach HOFFMANN⁷ beruht die oligodynamische Wirkung einiger Schwermetalle darauf, daß diese an der Bakterienoberfläche adsorbiert werden. HERZBERG⁸ gelangte zu der Ansicht, daß die Metallionen in erster Linie nicht unmittelbar, sondern infolge der Übertragung von Sauerstoff wirksam sind. Jedenfalls spielen die von der Katadyn-Gesellschaft entwickelten Verfahren eine bemerkenswerte Rolle in der Getränkeindustrie und in zahlreichen anderen Fällen, in welchen es darauf ankommt, möglichst keimfreies Wasser herzustellen.

In der Fischerei wurde die Verwendung von Katadyn-Eis von KRAUSE⁹ vorgeschlagen. Das Verfahren bewährte sich für die Frischhaltung von Seefischen aber leider nicht, da offensichtlich die vom Meerwasser auf die Fischoberfläche gelangten Halogenionen das ionisierte Silber als Halogenid ausfällen, also unwirksam machen¹⁰. HOFFMANN⁷ weist zudem darauf hin, daß Stoffe mit großer Oberfläche und starkem Adsorptionsvermögen, wie u. a. Eiweiß, die Metallionen binden und von den Bakterienzellen fernhalten. Die großen Mengen von Halogenionen im Meerwasser und der hohe Eiweißgehalt der Fische dürften somit eine erfolgreiche Verwendung von Katadyn-Eis für die Beeisung von Seefischen als aussichtslos erscheinen lassen.

¹ TARR, H. L. A.: J. Fish. Res. Board Canada 7, 155 (1948).

² FIGGER, E. A., M. GREEN, H. LEWIS, D. HOLMES u. C. DU BOIS: Refrig. Engin. 58, 244 (1950).

³ PARTMANN, W.: Zit. S. 246, Anm. 2.

⁴ SOMERS, J. J.: Food Technol. 5, 46 (1951).

⁵ LUNDBORG, M., S. LINDHE u. O. LEVIN: Transactions of Chalmers University of Technology, Nr. 99 (1950), 24 S. Göteborg (Schweden).

⁶ KONRICH, F.: Gesundheitsing. 1929, H. 47. — HEY, R.: Zbl. Bakteriologie I. 152, 327 (1947).

⁷ HOFFMANN, S.: Schweiz. med. Wschr. 1947, 1207.

⁸ HERZBERG, K.: Zbl. Bakteriologie I. 90, 113 (1923).

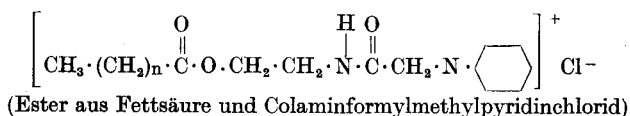
⁹ DRP. 600032 (1932).

¹⁰ BUROW, E.: Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von R. WERNER, Zur Frage der Entkeimung von Lebensmitteln durch oligodynamische Silberwirkung. Gehalten vor der GDCh-Fachgruppe „Lebensmittelchemie“ am 12. September 1951 in Köln.

6. Quaternäre Ammoniumverbindungen.

Zur Desinfektion und zu Reinigungszwecken in der Lebensmittelindustrie werden in den USA die oberflächenaktiven quaternären Ammoniumverbindungen gern benutzt. Bei diesen Stoffen wird eine Schädigung der Bakterienzelle durch Änderung der Zellmembran erreicht. Nach MARQUARDT¹ vermögen quaternäre Ammoniumverbindungen — das „Zephirol“ wurde genauer untersucht — auch mit Nucleinsäuren zu reagieren und mutationsauslösend zu wirken. Der oberflächenaktive Teil bei diesen auch als Invertseifen bezeichneten Stoffen ist das Kation. Bei dem gewöhnlichen Typ der bisher benutzten quaternären Ammoniumverbindungen trägt der Stickstoff eine ausgesprochen lange aliphatische Seitenkette. Aus Gründen, die offensichtlich mit der besonderen Eigenart der Grenzschicht der grampositiven Bakterien zusammenhängen (man vergleiche auch die zusammenfassende Darstellung von R. TSCHESCHE²), sind die Verbindungen gegen diese Keimgruppe³ besonders wirksam. Größere Mengen organischer Stoffe wie auch anionenaktive anorganische Substanzen inaktivieren die quaternären Ammoniumverbindungen. Ihre Wirksamkeit ist auch sehr vom p_H-Wert des Milieus abhängig, und zwar besitzen sie im allgemeinen im alkalischen Bereich stärker bactericide Eigenschaften als im sauren. Hervorzuheben ist dann noch, daß diese Invertseifen für den Menschen verhältnismäßig nur schwach toxisch sind.

Für Reinigungszwecke in Fischkonservenfabriken⁴ und allgemein in der Fischerei⁵ sind u. a. Alkyldimethylbenzylammoniumhalogenide, wie z. B. „Roccal“, „Zephirol“, „Triton K-12“ und Ester des Colaminformylmethylpyridinchlorids von nachstehender Strukturformel



wie z. B. „Emulsept“ empfohlen worden und z. T. im Gebrauch. Auch für die Fischbeisung wurde von DOMAGK⁶ ein Zusatz von 0,1% Zephirol vorgeschlagen; dadurch soll eine Haltbarkeitsverlängerung um mehrere Tage erzielt werden. TARR⁷ hat Roccal und Emulsept in eine Versuchsreihe mit bactericiden Zusätzen zum Eis einbezogen. Bei *Parophrys vetulus*, der in Eis mit 0,01% oder 0,02% Roccal, in einem anderen Fall mit 0,02% Emulsept verpackt wurde, konnte das Bakterienwachstum nicht wesentlich verzögert werden. TARR führt den geringen Erfolg mit diesen Eisarten darauf zurück, daß die kationaktiven bactericiden Mittel sehr schnell durch Phosphorlipide inaktiviert werden⁸.

In den letzten Jahren ist ein neuer Typ von quaternären Ammoniumverbindungen entwickelt worden, der nicht eine, sondern zwei lange aliphatische Ketten am zentralen Stickstoffatom besitzt. Als besonders wirkungsvoll erwies sich das Didecyldimethylammoniumbromid, „Deciquam“⁹. Es soll wirkungsvoll gegen gramnegative und grampositive Organismen sein, auch im sauren p_H-Bereich hohe Netzkräft besitzen und resistent gegen Inaktivierung durch organische und anorganische Stoffe sein. Falls all diese guten Eigenschaften vorhanden sein sollten, wäre seine Brauchbarkeit als Eiszusatz unbedingt zu überprüfen. Im Gärungsgewerbe scheint das Mittel sich schon gut bewährt zu haben¹⁰.

¹ MARQUARDT, H.: Z. Vererbungsl. 83, 513 (1950).

² TSCHESCHE, R.: Zit. S. 248, Anm. 1.

³ McCULLOCH, E. C., ST. HAUGE u. H. MIGAKI: Amer. J. publ. Health 38, 493 (1948).

⁴ RESUGGAN, J. C. L.: Food Manufact. 25, 462 (1950).

⁵ DUNN, C. G.: Food Technol. 1, 371 (1947).

⁶ Einer brieflichen Mitteilung von Prof. DOMAGK entnommen.

⁷ TARR, H. L. A.: Zit. S. 253, Anm. 8.

⁸ BAKER, Z., R. W. HARRISON u. B. F. MILLER: J. Exp. Med. 74, 621 (1941).

⁹ —: Food Ind. South Africa 3, 69 (1951).

¹⁰ DE CLERK, J., u. F. DE PRETER: Bull. Assoc. anciens étudiants école supér. Brasserie Univ. Louvain. 45, 101 (1949).

7. Kohlendioxyd-Zusatz.

Für die Gaskaltlagerung leicht verderblicher Lebensmittel läßt sich in bestimmten Fällen das gasförmige Kohlendioxyd mit Erfolg verwenden. Seine hemmende Wirkung auf das Wachstum aerober Bakterien könnte lediglich durch die Unterbindung ihrer Atmung erklärt werden; aber dann müßten sich auch in einer Stickstoffatmosphäre die gleichen Wirkungen erzielen lassen. Entsprechende Untersuchungen von COYNE¹ zeigten aber, daß sich Fische in Stickstoffatmosphäre genau so schlecht halten wie in normaler Luft, während in 100%iger CO₂-Atmosphäre gelagerte Proben 2—3 mal so lange genußtauglich waren. Ein ähnlich günstiger Effekt konnte mit einem Luft-Kohlendioxyd-Gemisch erzielt werden, das 40—60% CO₂ enthielt. Hierbei trat auch keine Bleichwirkung auf, wie bei reinem Kohlendioxyd.

Daraus folgt, daß durch Kohlendioxyd eine spezifischere Wirkung erzielt wird. KAESS², der im wesentlichen die von COYNE erzielten Ergebnisse bestätigen konnte, u. a. auch Verfärbungen an Augen und Kiemen (Methämoglobinbildung) durch CO₂ feststellte, führt die Behinderung des Mikrobenwachstums auf intracelluläre pH-Änderungen zurück. Bei der Einwirkung von CO₂ auf lebendes Retinaepithel vom embryonalen Hühnerauge fand FRANK³, daß das Epithel atypische Wachstumsformen bildete, den Eindruck unreifer Carcinomzellen machte und auf zugesetzte Fibroblastenzellen degenerierend wirkte. Ob die geschilderten Erscheinungen letztlich nur auf pH-Änderungen zurückzuführen sind, dürfte nicht so einfach zu beantworten sein. Von KASSATKIN⁴ wird betont, daß die Verwendung von CO₂ zur Lagerung von Geweben mit intakten Enzymen nur dann zu empfehlen ist, wenn zugleich tiefe Temperaturen eingehalten werden. Mit heißgeräuchertem Fisch, bei dem die Enzyme vernichtet sind, wurde eine mehr als doppelt so lange Haltbarkeit als in normaler Atmosphäre erzielt; die Lagertemperatur betrug 0 bis +3° C.

Über die Verwendung von Eis mit CO₂-Zusatz liegt eine Arbeit von KELLER⁶ vor. Danach zerfällt das wenige Grad über dem Gefrierpunkt gelagerte Kohlendioxyd-Eis offensichtlich wie das Peroxyd-Eis in kleinere Stückchen und taut sehr viel rascher ab als normales Eis, was vom Autor auf die durch die Abspaltung verursachte Oberflächenvergrößerung zurückgeführt wird. In den leider an einem zu kleinen Fischmaterial durchgeführten Versuchen mit CO₂-Eis konnte kein nennenswerter Erfolg gegenüber dem normalen Eis erzielt werden. In einem französischen Patent⁷ wird neben einem Kohlensäure- noch ein Meersalzzusatz empfohlen.

Bei der Durchsicht der Literatur fällt immer wieder auf, daß man in Frankreich gerade vom Meersalz eine besonders günstige Wirkung erhofft, sei es wegen der Temperatursenkung oder wegen des keimhemmenden Effektes oder wegen beider Einflüsse zusammen. Ob allerdings ein Schmelzpunkt von angeblich —4 bis —5° C zu empfehlen ist, ist eine andere Frage.

Es wäre unseres Erachtens wichtig zu prüfen, ob überhaupt eine lang anhaltende, genügend hohe Anreicherung mit CO₂ an der Fischoberfläche erfolgt, die zugleich zu einer ausreichenden Herabsetzung des pH-Wertes führt. Möglicherweise wäre noch eher zu empfehlen, die Fischlagerräume unter Kohlendioxydgas zu setzen, was aber technisch außerordentlich schwierig zu lösen sein dürfte und außerdem ganz besondere Vorsichtsmaßnahmen für die Besatzungsmitglieder eines solchen Schiffes erfordern würde.

Insgesamt ergibt sich, daß die Herstellung von Eis mit CO₂-Zusatz ohne grundlegende Änderung der bisher üblichen Fabrikation für die Fischbeeisung keine wesentliche Verbesserung bringen wird.

8. Zusatz von Acridinfarbstoffen.

Manche der in einem eiweiß- und aminosäurearmen Nährmedium gut wirkenden bactericiden bzw. bacteriostatischen Stoffe versagten bei der Erprobung unter Umständen vollständig, wenn in den Substraten sehr viel Proteine und Eiweißbausteine vorhanden waren. Das ist, wie wir aus

¹ COYNE, F. P.: J. Soc. Chem. Ind. 52, 19 T (1933).

² KAESS, G.: Angew. Chem. 52, 17 (1939).

³ FRANK, B.: Krebsforsch. 50, 496 (1940).

⁴ KASSATKIN, F.: Zit. S. 243, Anm. 5.

⁵ KASSATKIN, F. SS., u. M. A. GABRIELJANZ: Fischereiwirtsch. (russ.) 26, Nr. 7, 20 (1950).

⁶ KELLER, H.: Z. Fleisch- u. Milchhyg. 49, 469 (1939).

⁷ Franz. Patent 798510 (1936).

den vorherigen Ausführungen mehrfach sahen, ein wichtiger Grund dafür, weshalb manche der bisher ausprobierten Zusatzstoffe zum Eis nicht wirksam genug waren. Schon bei der ersten Berührung mit der Fischeoberfläche reichert sich das Schmelzwasser mit den wasserlöslichen Proteinen an, und die bactericiden Stoffe, die nicht schon hierbei inaktiviert werden, verlieren — bald nachdem sie mit dem Fisch in Berührung gekommen sind — ihre Wirksamkeit.

Die Acridinfarbstoffe sollen darin eine Ausnahme bilden, daß sie — vor allen Dingen Trypaflavin, Flavacid und Rivanol — in ihrer keimhemmenden Wirkung nicht wesentlich durch Eiweißstoffe beeinträchtigt werden. Günstig ist ferner, daß sie im Gegensatz zu manchen anderen Hemmstoffen ihre stärkste Wirkung im alkalischen Milieu ausüben. Bekanntlich verschiebt sich der p_H -Wert der Fische im Anschluß an die Totenstarre allmählich nach der alkalischen Seite hin. Ungünstig ist aber, daß die Acridinfarbstoffe im allgemeinen gelb bzw. rötlich gefärbt sind und dadurch bei höheren Konzentrationen eine Farbänderung der Fischeoberfläche hervorrufen würden, die vom Fischkonsumenten zweifellos abgelehnt werden würde.

Durch neuere Untersuchungen weiß man, daß Acridinderivate den Nucleinstoffwechsel von Bakterien und von Zellen mit echten Kernen stören, was bei höheren Organismen zu einem anomalen Ablauf der Zellteilung führen kann¹. Andererseits weiß man aber auch, daß vom Menschen hohe Dosen an Acridinderivaten, wie sie gelegentlich bei Infektionskrankheiten verwendet werden, ohne Schädigung vertragen werden. Man vergleiche auch die Mitteilungen von KELLER² über die von anderer Seite durchgeführten Prüfungen auf Verträglichkeit bei Rindern.

Außer von KELLER² wurden die ersten Versuche mit Eis, das Acridinabkömmlinge enthielt, von LINDENSTRUTH³ durchgeführt. Beide haben das Präparat „Entozon“ der I.G.-Farbenindustrie verwendet, das an keimhemmenden Stoffen etwa 30% „Rivanol“, 6% 2,3-Dimethoxy-6-nitro- γ -diäthyl-amino- β -oxypropylaminoacridiniumchlorid und 6% Natriumborborat enthielt. Durch Eis, das einen Entozonzusatz von 0,5 bis 0,8 mg-% aufwies, wurden gegenüber den Kontrollen bemerkenswerte Erfolge erzielt und die Haltbarkeit von Fischen um mehrere Tage verlängert. Vorbedingung ist aber nach KELLER — und das wird für alle, auch noch besser wirkende Eisarten ebenfalls unumgänglich sein —, daß das abfließende Schmelzwasser mit den Oberflächen möglichst zahlreicher Fische in Berührung kommt. Eine nennenswerte Verfärbung wurde bei Verwendung von Entozon nicht beobachtet. Demgegenüber konnte TARR⁴ mit einem Eis, das 0,67 mg-% Rivanol enthielt, keinen Erfolg erzielen.

Jedenfalls verdienen die Acridinfarbstoffe in diesem Zusammenhang zweifellos noch ganz besondere Beachtung, zumal wir in eigenen Versuchen mit Trypaflavin, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll, zu der Ansicht gelangten, daß dieser Farbstoff gegen die bei Süßwasserfischen vorkommenden Bakterien außerordentlich wirksam sein muß.

9. Nitrit-Zusatz zum Eis.

Schon lange wird in einem wichtigen Zweig der Fleischkonservierung, dem Pökeln, Natriumnitrat als Bestandteil des Pökelsalzes verwandt. Dabei ist wohl ursprünglich weniger an eine bactericide oder bacteriostatische Wirkung des daraus entstehenden Nitrits als an die Erhaltung der Rotfärbung des Muskelfleisches durch Bildung des stabilen und kochfesten Stickoxydhämoglobins gedacht worden. Zur Milchkonservierung ist das Nitrit und Formaldehyd enthaltende Präparat „Mystin“ vorgeschlagen worden⁵. Das Salz der salpetrigen Säure beeinflusst offensichtlich auch das Bakterienwachstum. Über den Mechanismus seiner Wirkung auf die Mikroben

¹ LETTRÉ, H., u. R. LETTRÉ: Naturwiss. 34, 127 (1947). — MÜSSBICHLER, H.: Experientia 7, 185 (1951). — BAUCH, R.: Planta 35, 536 (1948). — RONDONI, P., u. A. NECCO: Experientia 7, 142, (1951).

² KELLER, H.: Vorratsspl. u. Lebensmittelforsch. 3, 193 (1940).

³ LINDENSTRUTH, O.: Untersuchungen über die bactericiden Eigenschaften des Entozons gegenüber psychrophilen Keimen und seine Verwendbarkeit als Eiszusatz bei der Frischhaltung von Fischen. Dissertation Univ. Gießen 1940.

⁴ TARR, H. L. A.: Zit. S. 253, Anm. 8.

⁵ MONIER WILLIAMS, G. W.: Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 15, 234 (1908).

ist aber bisher noch verhältnismäßig wenig bekannt. Es ist jedoch zu hoffen, daß schon in den nächsten Jahren bedeutende Fortschritte erzielt werden. Wir wissen, daß hohe Konzentrationen von Nitrit Mutationen verursachen können¹. Weitere Untersuchungen² zeigten, daß sich Nitrit unter sauren, nicht aber unter alkalischen Bedingungen mit Aminogruppen verschiedener Enzyme verbindet und diese inaktiviert. Über die Inaktivierung von Dehydrogenase-Systemen durch Nitrit haben QUASTEL und WOOLDRIDGE³ und von Carboxylase in saurer Lösung SCIARINI und NORD⁴ berichtet.

Für die Frischhaltung von Fischen wurde NaNO_2 unseres Wissens zum erstenmal von amerikanischer Seite 1933 vorgeschlagen⁵. TARR und Mitarbeiter⁶ haben es dann 1940 wieder aufgegriffen. Es wurde gefunden, daß Nitrit-Eis besser wirksam ist als Benzoesäure-Eis und die keimhemmende Wirkung des Nitrits nicht nur von der angewandten Konzentration, sondern auch vom p_H -Wert des Substrates abhängig ist. Im allgemeinen kann bei mäßigen Nitritkonzentrationen im alkalischen Bereich nicht mehr mit einer bactericiden bzw. bacteriostatischen Wirkung des Nitrits gerechnet werden. TARR und SUNDERLAND⁷ versuchten daher, durch Zusatz von saurem Natriumphosphat und Nitrit zum Eis eine höhere Haltbarkeit von damit beeisten Seefischen zu erzielen als mit Eis, das nur Nitrit enthielt. Wie wir schon weiter oben sahen, konnte hierbei das schwach saure Schmelzwasser den p_H -Wert der Fischmuskulatur nicht wesentlich herabsetzen und keine weitere Erhöhung der Haltbarkeit hervorrufen. Im Vergleich mit anderen bactericiden Zusätzen zum Eis, von denen sich „Roccal“, „Emulsept“, Natriumpenicillat und „Rivanol“ in den angewandten Konzentrationen nicht bewährten, behauptete sich jedoch 0,1%iges Natriumnitrit-Eis nach späteren Untersuchungen von TARR⁸ außerordentlich gut. Auch von SSUKRUTOW⁹, SHEWAN¹⁰, YAMADA und MURATA¹¹ wurden mit Nitrit-Eis wesentliche Erfolge erzielt. In eigenen Versuchen¹² konnten wir deutlich die haltbarkeitsverlängernde Wirkung von Nitrit-Eis gegenüber Süßwasserfischen feststellen.

Wie TARR betont, ist die gute Wirkung von Natriumnitrit — speziell im schwach-sauren p_H -Bereich (p_H 6—6,5) — darauf zurückzuführen, daß es verhältnismäßig leicht und unverändert in die Muskulatur beeister Fische eindringt. Vermutlich reicht aber ein kurzes oberflächliches Abwaschen der Fische mit nitrithaltigen Lösungen nicht aus, um diesen Effekt zu erzielen, was durch die Ergebnisse von NIKKILÄ¹³ bestätigt wird. Dagegen eignet sich eine Kombination von Formaldehyd (0,9%) und Natriumnitrit (0,05%) außerordentlich gut, um Gerätschaften und industrielle Einrichtungen zu entkeimen, mit denen Fische in Berührung kommen¹⁴.

Eine Reihe von Untersuchungen¹⁵ der letzten Jahre hat gezeigt, daß Nitrit unter p_H -7 eine hemmende Wirkung auf das von zahlreichen Fischbakterienstämmen

¹ STEINBERG, R. A., u. C. THOM: Proc. natl. Acad. Sci. U.S. **26**, 363 (1940).

² BERNHEIM, F.: Arch. Biochemistry **2**, 125 (1943).

³ QUASTEL, J. H., u. W. R. WOOLDRIDGE: Biochem. J. **21**, 148 (1927).

⁴ SCIARINI, L. J., u. F. F. NORD: Arch. Biochemistry **5**, 435 (1944). — SCIARINI, L. J., u. F. F. NORD: Arch. Biochemistry **7**, 367 (1945).

⁵ US-Patent 1920222 (1933).

⁶ TARR, H. L. A., u. P. A. SUNDERLAND: J. Fish. Res. Board Canada **5**, 36 (1940).

⁷ TARR, H. L. A., u. P. A. SUNDERLAND: Zit. S. 247, Anm. 4.

⁸ TARR, H. L. A.: Zit. S. 251, Anm. 6 und S. 253, Anm. 8.

⁹ SSUKRUTOW, N. J.: Fischereiwelt (russ.) **25**, 11 (1949).

¹⁰ SHEWAN, J. M.: Nature [London] **166**, 613 (1950).

¹¹ YAMADA, K., u. A. MURATA: Bull. Jap. Soc. sci. Fish. **15**, 380 (1949).

¹² PARTMANN, W.: Zit. S. 246, Anm. 2.

¹³ NIKKILÄ, O. E.: J. Sci. agric. Soc. Finland **22**, 93 (1950); ref. in Chem. Zbl. **1951** I, 2233.

¹⁴ TARR, H. L. A.: Fish. Res. Board Canada, Progr. Rep. Pac. Coast Stat. No. **59**, 7 (1944).

¹⁵ CASTELL, C. H., u. J. M. SNOW: J. Fish. Res. Board Canada **7**, 561 (1949). — DYER, W. J., u. C. H. CASTELL: J. Fish. Res. Board Canada **7**, 536 (1949). — DYER, W. J.: J. Fish. Res. Board Canada **7**, 461 (1949).

gelieferte Fermentsystem ausübt, welches Trimethylaminoxid reduziert. Nach DYER scheint diese Nitritwirkung darauf zu beruhen, daß salpetrige Säure mit Aminogruppen des Enzymproteins unter Bildung einer Diazo-Verbindung reagiert.

Durch DYER und CASTELL¹ konnte ferner gezeigt werden, daß durch Nitrit in gelagerten Kabeljaufiletts p_H-Wert- und Tyrosin-Anstieg gehemmt werden. Allerdings hatte mit Nitrit in hoher Konzentration (z. B. 27 mg-%) behandelter Fisch einen höheren Tyrosinwert als unbehandelter Fisch, wenn beide den gleichen Trimethylamingehalt besaßen. Neben diesem hemmenden Einfluß auf die Bakterienfermente, der unter besonderen Bedingungen, wenn er allein wirksam ist, zu keiner Reduktion der Bakterienzahl zu führen braucht und damit eine „Schönung“ der behandelten Fische vortäuschen könnte, liegt offensichtlich in schwach saurer Lösung noch ein für unsere Betrachtung außerordentlich wichtiger bactericider bzw. bacteriostatischer Effekt vor¹. Darüber hinaus verhindert Nitrit z. B. beim Lachs ein Ausbleichen der Fleischfarbe und das Ranzigwerden von frischen Fettfischen; bei der Gefrierlagerung von gefrorenen Fettfischen wird dagegen die Fettoxydation durch Nitrit beschleunigt².

Gegen die Verwendung von Nitrit zur Fischbeeisung könnten aber von seiten der Gesundheitsbehörden schwerwiegende Bedenken geltend gemacht werden. Obwohl das Nitritgesetz in Deutschland strenge und eindeutige Richtlinien über die Verwendung des Nitritsalzes speziell als Pökelsalz enthält, wurde gerade in den letzten Jahren wiederholt über Nitritvergiftungen berichtet³. Sollte also jemals die Verwendung von Nitrit als Zusatz zum Eis gestattet werden, so müßten geeignete Maßnahmen vorbereitet werden, die die Unschädlichkeit gewährleisten. Es müßte hierbei angestrebt werden, daß auch bei Fisch etwa wie im Fleisch nur 15 mg-% vorhanden sein dürfen. Eine fortgesetzte orale Aufnahme von Nitrit ist vermutlich, wenn die an Säugetieren ermittelten Ergebnisse⁴ auf den Menschen übertragen werden können, unschädlich.

Gefahr und Möglichkeit einer Überdosierung durch Nitrit-Eis erscheinen aber auch deshalb nicht gegeben zu sein, weil das Nitrit im Verlauf der Lagerung mehr und mehr reduziert wird und verschwindet. CASTELL⁵ fand, daß die Mikroflora von Kabeljau während der Lagerung eine starke Zunahme an Nitrit reduzierenden Bakterien erfährt. DYER⁶ verfolgte die Nitritreduktion, die vermutlich über Hydroxylamin bis zum Ammoniak führt⁷, quantitativ und stellte u. a. fest, daß Kabeljaufiletts mit einem anfänglichen Nitritgehalt von 24 mg-% nach achttägiger Lagerung bei +5° C kein Nitrit mehr enthalten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich ein Nitritzusatz für die Beeisung frisch gefangener Seefische als relativ gut haltbarkeitsverlängernd erwies. In Kanada ist Natriumnitrit inzwischen in Konzentrationen bis zu 0,02% als Konservierungsmittel für Fischprodukte zugelassen worden⁸.

¹ DYER, W. J., u. C. H. CASTELL: Zit. S. 258, Anm. 15. — CASTELL, C. H.: J. Fish. Res. Board Canada 7, 421 (1949).

² TARR, H. L. A., B. A. SOUTHCOTT u. H. M. BISSETT: Fish. Res. Board Canada, Progr. Rep. Pac. Coast Sta. No. 83, 35 (1950).

³ SCHULZE, W., u. E. SCHEIBE: Z. ges. inn. med. Grenzgeb. 3, 580 (1948). — LINDNER, A. F.: Tierärztl. Umschau 5, 285 (1950). — BECKER, E.: Dtsch. med. Rdsch. 3, 900 (1949). — PAULUS, W., u. F. D. SCHLEYER: Dtsch. Z. gerichtl. Med. 39, 22 (1948).

⁴ COX, W. W., u. W. B. WENDEL: J. Biol. Chemistry 143, 331 (1942). — TARR, H. L. A., u. N. M. CARTER: J. Fish. Res. Board Canada 6, 63 (1942).

⁵ CASTELL, C. H.: J. Fish. Res. Board Canada 7, 528 (1949).

⁶ DYER, W. J.: Zit. S. 258, Anm. 15.

⁷ WOODS, D. D.: Biochem. J. 32, 2000 (1938).

⁸ —: Annual rep. of the Fish. Research Board of Canada 1950, S. 111.

10. Zusatz von Antibiotica zum Eis.

Nachdem in der Human- und Veterinärmedizin gegen manche Infektionskrankheiten durch Antibiotica ausgezeichnete Heilerfolge erzielt wurden und sich manche dieser Stoffe als nicht toxisch erwiesen, lag es nahe, sie auch auf ihre Verwertbarkeit für die Lebensmittelkonservierung hin auszuprobieren. Nach den Untersuchungen von KRAMPITZ und WERKMAN¹ wissen wir, daß Penicillin die Dissimilation von Ribonucleinsäure hemmt und damit den Ablauf normaler Zellteilungen in Frage stellt, weshalb wohl die Penicillinwirkung im Vermehrungsstadium von Bakterien größer ist als im Ruhestadium. Etwa zur gleichen Zeit fand man², daß die Wirkung von Penicillin durch Cystein, durch Glutathion und noch mehr durch Cystylglycin aufgehoben werden kann. Auch das Streptomycin soll eine Störung des Nucleinsäurestoffwechsels verursachen³. Ebenso läßt das Verhalten des Aureomycins in Untersuchungen mit Gewebekulturen vermuten, daß auch dieses Antibioticum auf Nucleinsäuren bzw. Nucleoproteide einwirkt, da Mitosen nicht normal weitergeführt werden³. Inwieweit der Wirkungsmechanismus anderer Antibiotica bekannt ist, entzieht sich unserer Kenntnis.

Für ihre Verwendung als Zusatzstoffe zu Lebensmitteln könnte auch der Befund sprechen, daß manche Antibiotica auf Säugetierorganismen noch stärker wachstumsstimulierend wirken sollen als Vitamin B₁₂, das in den Kulturfiltraten von Streptomycin, Aureomycin und Terramycin gefunden wurde⁴.

Gerade die Möglichkeiten der Kombination verschiedener Verunreinigungen lassen die Frage berechtigt erscheinen, ob die Wachstumssteigerung auf die antagonistische Wirkung des Antibiotiums gegen wachstumshemmende und Nahrung verbrauchende Mikroorganismen oder aber durch Begleitstoffe hervorgerufen wird, deren vitaminartige Wirkungen sich additiv zusammensetzen. Die Ergebnisse von SPEER und Mitarbeitern⁵ sprechen unseres Erachtens für die zweite Erklärungsweise.

Von POETSCHKE⁶ wurde Streptomycin zur Konservierung von Frauenmilch vorgeschlagen. Von DEMETER⁷ wird betont, daß dieses Verfahren für Kuhmilch nicht in allen Fällen anwendbar ist und sich Penicillin, mit dem mastitiskranke Kühe behandelt worden waren, z. B. für die Eignung der Milch zur Käsebereitung nachteilig auswirkte.

Widersprechend waren die Ergebnisse zunächst, die bei Konservierungsversuchen mit anderen Lebensmitteln erzielt wurden. ANDERSEN und MICHENER⁸ erhielten durch Kombination von milder Erhitzung und einem 0,002%igen Subtilinzusatz haltbare Gemüsekonserven. Auch bei Fleisch soll durch Subtilin- und Streptomycinzusatz eine Verlängerung der Haltbarkeit erzielt werden⁹. Andererseits fanden ADAMS und Mitarbeiter¹⁰, daß bei Beimpfung von Rindfleisch mit Sporen eines anaeroben Fäulnisreggers und Zusatz von bis 0,1% Subtilin die Mehrzahl der bei 37° C bebrüteten Proben nach 1 1/2 Monaten verdorben waren. Die Verfasser führen die bei hohen Dosen unbestreitbar verzögerte, aber doch fortschreitende Zunahme des Verderbs auf einen Stabilitätsverlust des Subtilins zurück oder darauf, daß Subtilin die Keimung der Sporen eher hemmt als ihre Zerstörung bewirkt. Auch die Experimente der „National Cannerns' Association“¹¹ zeigten, daß Subtilin selbst in außerordentlich hoher Konzentration keinen unbedingten Schutz für Dosenkonserven liefert, was neuerdings in exakten Versuchen mit klassischen Nährböden bestätigt wurde¹². Diese negativen Ergebnisse wurden dahingehend verallgemeinert, daß bisher auch kein anderes Antibioticum bekannt ist, das die typischen, für den Verderb von Lebensmitteln verantwortlichen Organismen im natürlichen Substrat abtötet¹³.

¹ KRAMPITZ, L. O., u. C. H. WERKMAN: Arch. Biochemistry **12**, 57 (1947).

² TSCHESCHE, R.: Zit. S. 248, Anm. 1.

³ KEILOVÁ-RODOVA, H.: Experientia **6**, 428 (1950).

⁴ MCKEEN, J. F.: Vortrag, gehalten vor der „Chicago Investment Analyst's Association“ ref. in Food Technol. **5**, 19 (1951).

⁵ SPEER, V. C., R. L. VOHS, D. V. CATRON, H. M. MADDOCK u. E. C. CULBERTSON: Arch. Biochemistry **29**, 452 (1950).

⁶ POETSCHKE, G.: Klin. Wschr. **27**, 476 (1949).

⁷ DEMETER, K.: Südd. Molkerei-Ztg. **71**, 1128, 1794 (1950).

⁸ ANDERSEN, A. A., u. H. D. MICHENER: Food Technol. **4**, 188 (1950).

⁹ —: Food Manufact. **25**, 508 (1950).

¹⁰ ADAMS, A. T., J. C. AYRES u. R. G. FISCHER: Food Technol. **5**, 82 (1951).

¹¹ —: Food Manufact. **25**, 487 (1950).

¹² WILLIAMS, O. B., u. L. L. CAMPBELL: Food Res. **16**, 347 (1951).

¹³ CAMERON, E. J., u. C. W. BOHRER: Food Technol. **5**, 340 (1951).

Von TARR¹ wurde unter anderen Konservierungsmitteln von den Antibiotica zunächst das Natriumsalz des Penicillins auf seine Eignung als Zusatz zum Eis zur Fischbeisung untersucht. Gegenüber den Kontrollen konnte keine wesentliche Verlängerung der Haltbarkeit erzielt werden. In späteren Untersuchungen von TARR und Mitarbeitern² erwies sich Subtilin als vollkommen wirkungslos, während Penicillin und Streptomycin einen geringen keimhemmenden Einfluß ausübten; mit Aureomycin und Terramycin wurden von allen untersuchten Antibiotica die besten Ergebnisse erzielt, was nach TARR möglicherweise darauf zurückzuführen ist, daß diese beiden Stoffe noch bei ziemlich niedriger Temperatur eine bacteriostatische Wirkung besitzen. Insgesamt betrachtet erscheint es uns noch verfrüht, ein endgültiges Urteil über die Anwendbarkeit von Antibiotica für die Fischbeisung abzugeben.

Sollten sich einige Vertreter dieser Stoffgruppe als wirkungsvoll genug erweisen, so wäre, bevor ihre Verwendung für die Frischhaltung der Fische gestattet würde, u. a. zu überprüfen, ob sie nicht bei lange während oraler Aufnahme zur Störung des normalen Gleichgewichts unserer Darmflora führen können; so ist es z. B. bekannt, daß durch gewisse Antibiotica vitaminaufbauende Bakterien des Verdauungstraktes ausgeschaltet werden können³. Von ANDERSEN und MICHENER⁴ wird ein Subtilinzusatz zur menschlichen Nahrung wegen der Polypeptidnatur dieser Substanz und wegen seiner vermuteten Unwirksamkeit gegen die in der Mikroflora des Eingeweidetraktes vorherrschenden gramnegativen Bakterien als unbedenklich erachtet. Über 175 Tage gehende Fütterungsversuche an Ratten und Kaninchen ließen keine Beeinträchtigung von Wachstum und Gesundheit der Tiere erkennen⁴.

Zum Schluß sei noch gestattet, auf eine Gruppe von Antibiotica hinzuweisen, die in den nach außen abgeordneten Sekreten gesunder, lebender Organismen (Tränen, Speichel, Nasensekret, Milch, Harn usw.) vorkommen⁵. Bekanntgeworden sind bisher besonders das Lysozym, eine Polysaccharidase, die ein Bestandteil des Speichels vieler Wirbeltiere ist, und das Avidin des Eiklars. Offensichtlich verlieren manche dieser Antibiotica außerhalb des lebenden Systems sehr bald ihre Wirkung. In manchen Fällen scheint auch eine aktive Mitwirkung des Wirtes — möglicherweise über das vegetative Nervensystem — notwendig zu sein, um die außerordentlich komplizierten Abwehrmechanismen quantitativ richtig zu steuern. Damit wäre die unverhältnismäßig rasche Einwanderung von Mikroben in Mensch und Tier nach dem Tode erklärbar. Vielleicht liegen die Verhältnisse bei den Speichelsekreten fleischfressender Fliegenlarven einfacher, durch die offensichtlich der unter normalen Bedingungen rasch zum Verderben führende Eiweißzerfall im befallenen Kadaver hintangehalten wird. Wenn wir hiermit ohne genügende Kenntnis der bisher vorliegenden Literatur ein unseres Erachtens außerordentlich wichtiges Gebiet streifen, so geschieht es in der Absicht, eine Diskussion über die Frage auszulösen, ob es möglich sein könnte, auch dem abgestorbenen Organismus — in unserem Falle dem Fisch — künstlich ein dem lebenden System eigenes, d. h. ein natürliches Abwehrsystem gegen Bakterieninvasion zur Verfügung zu stellen. Dieser Gedanke erscheint uns deshalb so bestechend, weil solche Antibiotica, die ja schon vom lebenden Organismus gebildet werden, weniger Gefahren für den Verbraucher mit sich bringen können als manche Konservierungsmittel.

11. Zusatz von Sulfonamiden zum Eis.

Der Gedanke, Sulfonamide als Zusätze zum Eis zu verwenden, befremdet zunächst, weil bekanntlich p-Aminobenzoesäure bzw. Folsäure den bactericiden Effekt dieser Verbindungsklasse innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches aufheben sollen⁶.

¹ TARR, H. L. A.: Zit. S. 253, Anm. 8.

² TARR, H. L. A., B. A. SOUTHCOTT u. H. M. BISSETT: Zit. S. 251, Anm. 12.

³ RICE, E. E., E. M. SQUIRES u. J. F. FRIED: Food Res. 13, 195 (1948).

⁴ ANDERSEN, A. A., u. H. D. MICHENER: Zit. S. 260, Anm. 8.

⁵ HEGEMANN, F.: Klin. Wschr. 28. 717 (1950) — DOLD, H.: Zbl. Bakteriol. 1. Abt. 155, 106 (1950).

⁶ FIELDS, P.: Lancet 1, 955 (1940). — WOODS, D. D.: Brit. J. Exp. Path. 21, 74 (1940). — HIRSCH, J.: C. r. annuel et arch. de la soc. turque des sci. physiques et naturelles (Istanbul) 1947, 1.

Man darf annehmen, daß diese Aminosäure oder die fertige Folsäure, zu deren Synthese sie erforderlich ist, in den meisten pflanzlichen und tierischen Eiweißen vorkommt¹, also vermutlich auch in der Fischmuskulatur und im Oberflächenschleim der Fische. In der neueren Literatur gibt es aber Beispiele — wir sahen es schon im Anfangskapitel —, die zeigen, daß in manchen Fällen nicht nur eine gegenseitig aufhebende Wirkung zwischen p-Aminobenzoesäure und Sulfonamid anzunehmen ist. So berichten AUHAGEN² und BLISS und DEITZ³, daß Marfanil durch p-Aminobenzoesäure nicht unwirksam gemacht wird. Auch Cibazol soll in seiner Wirkungsweise gegenüber *Bacterium coli commune* nicht durch Folsäure beeinträchtigt werden⁴. Ferner widerspricht die Tatsache der selektiven Wirkung einzelner Sulfonamide gegen gewisse Bakterienarten der Annahme, daß in allen Fällen lediglich ein wichtiger biochemischer Prozeß in falsche Bahnen gelenkt wird⁵.

Zur Lagerung von Blutplasma wurde schon 1942 durch NOVAK⁶ ein 0,2%iger Natriumthiazol-Zusatz vorgeschlagen; nach WALAWALKAR⁷ ist es möglich, Palmsäfte, die 10—14% Zucker enthalten, durch Zugabe von 1—6 mg-% Sulfonamid 5—20 Tage frisch zu halten, die sonst in etwa $\frac{1}{10}$ der Zeit verderben.

Speziell zur Fischbeisung hat TARR⁸ neben anderen schon erwähnten Zusätzen Sulfanilamid (p-Aminobenzolsulfonamid), Sulfathiazol, Chloramin B (p-Benzolsulfonsäure-chloramidnatrium) und Chloramin T in einigen Versuchen benutzt. Durch Sulfanilamide und Sulfathiazol konnte im Gegensatz zu den Chloraminen eine bemerkenswerte Verlängerung der Haltbarkeit von Fischen erzielt werden.

Offensichtlich ist es also möglich, durch gewisse Sulfonamidpräparate einen wirkungsvollen Effekt zu erzielen, was auch in eigenen Untersuchungen an Süßwasserfischen bestätigt werden konnte⁹. Eine systematische Durchprüfung der bekannten Angehörigen dieser Stoffklasse könnte vermutlich zu noch größeren Erfolgen führen.

Allerdings hätte der Mediziner aus schon mehrfach erwähnten Gründen noch ein gewichtiges Wort mitzureden, wenn die praktische Verwendung solcher Verbindungen zur Lebensmittelkonservierung ernsthaft diskutiert werden sollte.

12. Sonstige Zusatzmittel.

a) Tannin.

Eine Möglichkeit, den vor allen Dingen von der Oberfläche her eindringenden Mikroorganismen den Zugang zum Muskelinneren zu verwehren, würde darin bestehen, die oberflächlichen Eiweißschichten auf irgendeine Weise gegen den Angriff von Mikroorganismen widerstandsfähig zu machen. Eine solche Wirkung wird ja auch bei der Gerbung von tierischen Häuten erreicht. Bekanntlich bildet Tannin, in geeigneten Konzentrationen auf die menschliche Haut aufgetragen, nichtbrüchige, lederähnliche Häutchen.

Die regional begrenzte Tanninwirkung hat offensichtlich KONOKOTIN¹⁰ veranlaßt, Sprotten vor der Räucherung in Seewasser einzutauchen, dem 0,05% Tannin zugesetzt war. Die so behandelten, 36 Std. gelagerten und dann geräucherten Fische wiesen gegenüber den unbehandelten Sprotten einen besseren Frischezustand auf.

Ob sich dieses interessante Tauchverfahren auch für größere Fische unmittelbar nach dem Fange und vor der Beisung in den Fischlagerräumen mit dem gleichen Erfolge anwenden ließe,

¹ HIRSCH, J.: Schweiz. med. Wschr. 24, 1470 (1943). — LANG, K., u. O. F. RANKE: Stoffwechsel und Ernährung 289 S. Berlin - Göttingen - Heidelberg: Springer 1950.

² AUHAGEN, E.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 283, 195 (1948).

³ BLISS, E. A., u. H. C. DEITZ: Bull. John Hopkins Hosp. 75, 1 (1944).

⁴ TSCHESCHE, R., KL. SOCHRING u. K. HARDER: Z. Naturforsch. 2b, 244 (1947).

⁵ WYSS, O., K. K. GRUBAUGH u. F. C. SCHMELKES: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 49, 618 (1942).

⁶ NOVAK, M. J.: J. Amer. med. Assoc. 118, 513 (1942).

⁷ WALAWALKAR, D. G.: Nature 165, 371 (1950).

⁸ TARR, H. L. A.: Zit. S. 253, Anm. 8.

⁹ PARTMANN, W.: Zit. S. 252, Anm. 4.

¹⁰ KONOKOTIN, G.: Zit. S. 249, Anm. 4.

sollte überprüft werden. Ein direkter Zusatz zum Eis erscheint uns nicht so aussichtsreich, da Tannin in wäßrigen Lösungen rasch unwirksam wird.

b) Formaldehyd.

Eine gerbende Wirkung auf totes und lebendes Gewebe hat auch Formaldehyd. Seine Kondensationsreaktion mit dem Eiweiß setzt aber langsam ein, so daß es viel leichter in tiefere Schichten diffundieren kann als Tannin. Die „Affinität“ des Formaldehyds zum Eiweiß bedingt auch seine gute bactericide Wirkung. Als Zusatz für Fleisch ist Formaldehyd verboten, da es gewebshärtend wirkt, schon in geringer Konzentration Verdauungsfermente schädigt und eine „Schönung“ der mit ihm behandelten Ware bedingen kann. Das mag auch die Ursache dafür sein, daß die Beeisung von Fischen mit formalinhaltigem Eis nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen ist, obwohl nach den Untersuchungen von KELLER¹ Fische in etwa 0,1% Formaldehyd enthaltendem Eis länger genußtauglich blieben als solche in Kontrolleis.

In neuerer Zeit wurde das „Foromycen“, ein Formaldehyd enthaltendes Präparat, zur Lebensmittelkonservierung angeboten. Es soll sich dabei nach Angaben der Lieferfirma um einen synthetisch hergestellten antibiotischen Wirkstoff handeln, der Formaldehyd derart gebunden enthält, daß keine Gewebshärtung und keine Ätzwirkung auf Gewebe erfolgen. Im Gegensatz zu Formaldehyd soll dieses Präparat ferner keinen stechenden Geruch und Geschmack haben und auch im alkalischen Milieu erstklassig konservieren. Nach einer leider nur kurzen Mitteilung von HEISS² hat sich „Foromycen“ in einigen Versuchen mit Seefischen als Mittel zur Fischbeeisung gut bewährt. Andererseits liegt eine Untersuchung von LERCHE³ vor, nach der es sich beim Foromycen offenbar um eine 1%ige Formaldehydlösung handelt, mit den bekannten nachteiligen Eigenschaften dieses keimtötenden Mittels; seine Verwendung für Fleisch und Fleischwaren wird daher von LERCHE und den Gesundheitsbehörden Hamburgs und Niedersachsens abgelehnt⁴.

c) Äthylen- und Propylenoxyd.

TARR⁵ hat 1944 Lagerungsversuche an zerkleinertem Fischfleisch mit gasförmig zugegebenen Zusätzen durchgeführt. Sowohl Äthylenoxyd wie auch Propylenoxyd verzögerten das Bakterienwachstum merklich. Das wirkungsvollere Äthylenoxyd ist aber nicht als Konservierungsmittel zu verwenden, da es mit Wasser in Glykol übergehen kann, das im Warmblüterstoffwechsel zu Oxalsäure oxydiert wird. Propylenoxyd verleiht dem Fischfleisch einen eigenartigen, schwer zu entfernenden Geruch.

Zusammenfassung.

Es wird versucht, einen Einblick in bisher vorliegende Untersuchungsergebnisse über die Wirkung bactericider Mittel und ihre Eignung für die Fischbeeisung zu geben. Dabei zeigt sich, daß die bisher erzielten Erfolge nur in wenigen Fällen zu Großversuchen, die der praktischen Erprobung nahekommen, ermutigen. Gegen die Verwendung mancher Mittel, die sich wegen ihrer bactericiden oder bacteriostatischen Wirkung bewähren, wie gewisse Sulfonamide und Acridinderivate, werden wohl mit Recht vorerst noch von seiten der Gesundheitsüberwachung schwere Bedenken zu erwarten sein. Lediglich für die Zulassung von Natriumnitrit scheinen Aussichten zu bestehen, zumal die Untersuchungen der letzten Jahre zeigten, daß Nitrit im Fischfleisch während der Kühlung reduziert wird. In Kanada ist inzwischen ein Zusatz von NaNO_2 , der aber 0,02% nicht übersteigen darf, genehmigt worden.

Daß trotz intensiver Bearbeitung des Problems in fast allen Ländern, in denen der Fischfang eine große Rolle spielt, bisher keine restlos zufriedenstellenden Erfolge erzielt werden konnten, läßt die Frage berechtigt erscheinen, ob die Schwierigkeiten im Objekt, d. h. im Fisch und in der bisher gebräuchlichen Behandlungsweise nach dem Fange oder in den bisher geübten empirischen Methoden liegen, mit denen die

¹ KELLER, H.: Z. Fleisch- u. Milchhyg. 50, 72 (1940).

² HEISS, R.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 47, 71 (1951).

³ LERCHE, M.: Fleischwirtsch. 2, 51 (1950).

⁴ LUDORFF, W.: Die Fischind. u. Fischereiwelt 3, H. 8 (1951).

⁵ TARR, H. L. A.: Zit. S. 251, Anm. 6.

Lösung des komplizierten Fragenkomplexes angegangen wurde. Wahrscheinlich spielen beide Faktoren eine Rolle. Was den Fisch angeht, möchten wir insbesondere auf drei Punkte hinweisen:

1. Seefischfleisch enthält einen hohen Anteil an Eiweiß, daneben aber auch beträchtliche Mengen Fett, Kohlenhydrate und Trimethylaminoxid, so daß es im Gegensatz zu manchen pflanzlichen Nahrungsmitteln einen ausgezeichneten Nährboden für die verschiedensten Bakterienarten abgibt. Die vom Verbraucher geruchlich als besonders unangenehm empfundenen Begleiterscheinungen der Eiweißzersetzung und die Trimethylaminbildung nehmen allerdings unter den bakteriellen Veränderungen die ersten Plätze ein.

2. Es würde heute selbst bei intensiver Behandlung jedes einzelnen Exemplars kaum möglich sein, einen Frischfisch oberflächlich durch Konservierungsmittel zu sterilisieren.

3. Je nach den herrschenden Milieubedingungen, von denen nur Fanggrund, Jahreszeit und Nahrung erwähnt seien, ist schon innerhalb einer Fischart mit erheblichen Unterschieden in der Zusammensetzung der im Oberflächenschleim und Eingeweidetrakt vorhandenen Bakterienpopulation zu rechnen. Die Chancen, durch Zusatz eines einzigen Stoffes zum Wasser ein für die Frischhaltung von Seefischen besonders geeignetes Eis zu bekommen, erscheinen bei Berücksichtigung der verschiedenen Fischarten noch ungünstiger. In der Regel zeigen unspezifisch wirkende Mittel, die grundlegende, allgemein vorhandene Zellfunktionen stören, auch stark toxische Wirkungen auf höhere Organismen. Daraus möchten wir schließen, daß Erfolge nur bei richtiger Kombination verschiedener bactericider Mittel zu erwarten sein werden, wodurch möglicherweise auch der Anteil von in gesundheitlicher Hinsicht bedenklicher Substanz auf ein tragbares Minimum herabgesetzt werden könnte.

Die mitgeteilten Ergebnisse lehren, daß das angestrebte Ziel wohl nur erreicht werden kann, wenn zunächst die wichtigsten Bakterienstämme in Reinkulturen und unter Bedingungen, die mit den im Fischfleisch vorliegenden möglichst weitgehend übereinstimmen, auf ihr Verhalten gegen bactericide Mittel durchgetestet werden. Erst dann erscheint es sinnvoll, systematische Versuche über das Verhalten der ausgewählten Substanzen an ganzen Fischen anzustellen.