

- 
- (5) Mann, H.: Doppelwandflammrohrkessel zum Kochen von Krabben. Allg. Fischwirtschaft, 6. Jg., Heft 11, 1954, S. 257—58.  
 (6) Mann, H.: Kochversuche mit einem Doppelwandflammrohrkessel. Fischerblatt 1, Nr. 12, 1954, S. 177—180.  
 (7) Mann, H.: Zur Frage der Verderblichkeit des Krabbenfleisches. Die Fischwirtschaft, 1959, S. 101—103.  
 (8) Meyer-Waarden, P. F.: Probleme um die Frischhaltung von Speisegarnelen. Die Ernährungsindustrie Bd. 59, 1957, S. 431—433.  
 (9) Ranke, B.: Über die nicht-eiweißgebundenen und eiweißgebundenen Aminosäurebestände von Fischen, Mollusken und Krebsen. Arch. f. Fischereiw. Bd. 10, H. 1/2, 1959, S. 117—159.  
 (10) Roskam, R. Th.: Het conserveren van garnalen. Conserva 6, 1958, S. 278 und 308.  
 (11) Roskam, R. Th.: Die Haltbarmachung von Garnelen. Arch. f. Fischereiw., Bd. 11, H. 2, 1960.
- 

*Aus dem Rijksinstituut voor Visserijonderzoek, IJmuiden (Holland)*  
*(Dir.: Dr. P. Korringa)*

**Die Haltbarmachung von Garnelen<sup>1)</sup>**

Von

R. Th. Roskam

mit 4 Tafeln

*Eingang: am 27. 4. 1960<sup>2)</sup>*

Die besonders schlechte Haltbarkeit gekochter und ungesalzener, geschälter und ungeschälter Garnelen, führte zur Anwendung chemischer Konservierungsmittel. Gewöhnlich benutzte man hierzu die wirksame und billige Borsäure. Nach dem „Visbesluit“, einem Teil des niederländischen Warengesetzes, darf geschälten Krabben in Holland maximal 1 % Borsäure zugesetzt werden. Neuerdings werden aber gegen den Borsäurezusatz zu Nahrungsmitteln (3) Bedenken erhoben, so daß es notwendig wurde, neue Wege zur Haltbarmachung der Garnelen zu suchen.

Das Rijksinstituut voor Visserijonderzoek hat sich dieser Mühe unterzogen und zunächst die näheren Ursachen des schnellen Verderbs der Garnelen zu ergründen und im weiteren Verlauf der Untersuchungen festzustellen versucht, ob Möglichkeiten bestehen, durch Verbesserung der Behandlung der Garnelen an Bord der Krabbenkutter und auf dem Wege zum Konsumenten die Haltbarkeit der Ware in einem der Praxis notwendig erscheinenden Maße zu erhöhen. In Holland begegnet man zwei verschiedenen Verkaufsarten:

1. Direkter Verkauf von Garnelen.

Bei dieser Verkaufsart reicht eine Haltbarkeit der Ware von etwa 5 Tagen aus. Dank der guten Organisation des „Aan en Verkoopkantore voor Garnalen“ ist es in

<sup>1)</sup> Vgl. R. Th. Roskam: Het conserveren van garnalen. Conserva 6, 1958, Seite 278 und 308.

<sup>2)</sup> Die Arbeit gibt den Stand der Forschungsarbeiten von 1958 wieder. Über den heutigen Stand siehe Nachschrift (April 1960) auf Seite 186.

Holland möglich, ungeschälte, gekochte Garnelen, die am Mittag im Wattenmeer gefangen wurden, bereits am anderen Morgen in Paris auf den Markt zu bringen.

2. Zwecks Überbrückung der Wintermonate, wenn keine oder nur spärliche Mengen an Garnelen gefangen werden, Einlagerung von Garnelen. Eine Aufbewahrung über drei Monate ist nicht selten. Sie wird erreicht durch eine Lagertemperatur von —3 bis —5° C bei Zugabe von 1 % Borsäure.

Für unsere Untersuchungen ergaben sich folgende Fragen:

1. Ist es möglich und praktisch durchführbar, gekochte Garnelen, die für den direkten Verkauf bestimmt sind, mit Hilfe physikalischer Mittel derart zu konservieren, daß sie fünf Tage haltbar bleiben?
2. Ist es möglich und praktisch durchführbar, gekochte Garnelen, die für Lagerung bestimmt sind, mit Hilfe physikalischer Mittel derart zu konservieren, daß sie etwa vier Monate (zur Überbrückung zweier Fangperioden) haltbar sind?

Hierbei schließt die zweite Frage die erste nicht notwendigerweise mit ein. Es kann Maßnahmen geben, die nur bei der Daueraufbewahrung praktisch durchführbar sind.

Bei der Untersuchung der Ursachen des normalen Verderbs gekochter, ungesalzener Garnelen stellte sich heraus, daß unverkennbar Bakterien dafür verantwortlich sind. Wenn man gekochte und geschälte Garnelen in bestimmten Zeitabständen unter dem Mikroskop beobachtet, sieht man nach fünf bis zehn Stunden bei einer Temperatur von 20° C bewegliche Stäbchen, die sich sehr schnell vermehren und nach zirka achtzehn Stunden nahezu das ganze Gesichtsfeld ausfüllen. Parallel zu dieser Vermehrung tritt auch eine Steigerung des pH-Wertes von zirka 7,3 kurz nach dem Kochen bis weit über 8 auf.

Die ersten organoleptisch wahrnehmbaren Veränderungen sind Ammoniakgeruch und Trübung der durch die Garnelen abgesonderten Wassertröpfchen. Sie treten auf, wenn der pH-Wert zwischen 7,6 und 8,0 liegt. Nach zirka 18 Stunden ist dann ein rasches Zerfließen des Garneleneiweißes zu bemerken. Die Garnelen werden klebrig und weich, und es entwickelt sich der unangenehme Geruch faulender Garnelen.

Charakteristisch ist — wie oben schon gesagt — das absolute Vorherrschen untereinander gleichförmiger, sehr beweglicher Stäbchen im mikroskopischen Bild, so daß man den Eindruck bekommt, es liege eine Reinkultur vor. Macht man einen Ausstrich auf Seewasser-Nutrient-Agar, so gelingt es nur sehr selten andere Kolonien zu finden, da gewöhnlich vorher schon die ganze Platte von den sich schnell entwickelnden beweglichen Stäbchen überwuchert ist. Die Stäbchen sind Pseudomonas-Arten, die Gelatine sehr schnell zum Zerfließen bringen; ferner bilden sie keinen Farbstoff und wachsen nicht auf kochsalzfreien Nährböden, dafür aber sehr gut auf Seewassermedien.

Auch bei niedrigen Aufbewahrungstemperaturen trifft man stets diese beweglichen Stäbchen ohne Sporen in überwältigender Mehrheit an. Wohl geht die Vermehrung langsamer vor sich, aber auch bei + 1° C ist die Vermehrungsgeschwindigkeit noch erheblich.

In Übereinstimmung damit ist die Zahl der unmittelbar nach dem Kochen und Kühlen auf den Garnelen befindlichen Bakterien von geringem Einfluß auf die Haltbarkeit der Garnelen. Nur bei niedrigen Temperaturen macht sich dieser Einfluß überhaupt bemerkbar.

Ungeschälte Garnelen sind schlechter haltbar als geschälte; eine dem Händler wohl bekannte Tatsache. Bei 1° C wurde eine Haltbarkeit von sieben Tagen beobachtet, nach Abkühlung in Seewasser mit  $2,5 \times 10^5$  Bakterien pro cm<sup>3</sup>. Möglicherweise hängt hier-

mit auch die praktische Erfahrung zusammen, daß die gewaschenen Garnelen besser haltbar sind als die ungewaschenen.

### Tafel 1

*Haltbarkeit (in Tagen) von Garnelen, die unmittelbar nach dem Kochen und Abkühlen geschält wurden (nicht gewaschen)*

|  | 20° C | 10° C | 1° C |
|--|-------|-------|------|
| Abgekühlt an der Luft .....                                      | 1     | 3     | 14   |
| „ in Seewasser mit $2 \times 10^3$ Bakt./ccm <sup>1)</sup> ..... | 1     | 3     | 12   |
| „ „ „ mit $2,5 \times 10^5$ Bakt./ccm <sup>1)</sup> .....        | 1     | 3     | 10   |

Bei einer Reise an Bord der „Wieringen 83“ wurden die Temperaturen des Kochwassers gemessen, in dem die Garnelen gekocht wurden. Das Kochen geschah in Seewasser. Die Zeit zwischen dem Einschütten und dem Ausschöpfen der Garnelen aus den Kochkesseln schwankte zwischen 3 und 10 Minuten. Die Temperatur des Wassers im Moment des Ausschöpfens betrug 98°C und mehr. Die Temperatur in der Masse der ausgeschöpften Garnelen lag zwischen 92° und 95° C. Da mit Sicherheit keine nichtsporenbildenden Bakterien diese Prozedur überstehen, muß angenommen werden, daß der Verderb, dem die Garnelen nach dem Kochprozeß ausgeliefert sind, nur durch Neuinfektion, hervorgerufen durch Seewasser, verursacht wird. Diese Annahme konnte durch einen im Labor vorgenommenen Versuch bestätigt werden. Hier wurden die Krabben nach dem Kochen aseptisch abgekühlt und ungeschält bei einer Temperatur von + 1°C aufbewahrt. Nach einem Monat war noch keine einzige Bakterie zu sehen. Sporenbildende Bakterien, die den Kochprozeß überleben, spielen daher bei dieser Aufbewahrungs-temperatur gar keine Rolle. Das ist auch nicht zu verwundern, denn Sporenbildner sind im Meer verhältnismäßig selten und haben im allgemeinen ein höheres Temperaturopimum.

Wie schwierig es ist, eine Neuinfektion an Bord eines Krabbenkutters zu verhindern, zeigte folgender Versuch, der neben diesem außerdem den Zweck hatte, den Einfluß der Dauer des Kochprozesses auf die Haltbarkeit der Garnelen zu klären. In einem Stückchen zugeknötetem Fischnetz wurden eine Anzahl Garnelen verschieden lange in kochendes Wasser eines Kochkessels getaucht. Danach wurde das Fischnetz mit Inhalt zwecks Abkühlung der Garnelen zwei Meter über dem Deck dem Wind ausgesetzt und der Inhalt des Fischnetzes nach Abkühlung in sterile Kolben geschüttet, in dem er bei 0°C 24 Stunden aufbewahrt wurde. Dann wurden die Garnelen geschält, wobei alles, was mit ihnen in Berührung kam, vorher mit Sublimatlösung steril gemacht wurde, und das entschälzte Gut bei 20°C aufbewahrt.

### Tafel 2

*Haltbarkeit von Garnelen, die an Bord „aseptisch“ behandelt worden sind*

| Kochzeit in Min. | Haltbarkeit bei 20° C in Stunden |
|------------------|----------------------------------|
| 1                | 24                               |
| 1                | 18                               |
| 3                | 60                               |
| 3                | 24                               |
| 10               | 18                               |
| 10               | 18                               |

<sup>1)</sup> Zählung auf Seewasser-Nutrient-Agar nach 18 Tagen bei 20°C.

In allen Proben traten bewegliche, nicht sporenbildende Stäbchen auf. Die Dauer des Kochens beeinflußt die Haltbarkeit der Garnelen nicht. Das spricht gegen die Meinung, die Mann (1) vertritt, wonach Enzyme, die durch ungenügend hohe Kochtemperaturen ( $90^{\circ}$ ) nicht ganz vernichtet werden, die Haltbarkeit der gekochten Garnelen beeinträchtigen. Es ist nicht wahrscheinlich, daß Bakterien, die selbst über ein enormes proteolytisches Vermögen verfügen, diese Eiweißabbauprodukte, die durch diese Restenzyme in gekochten Garnelen sich bilden, zu ihrem Wachstum benötigen. Dabei soll keineswegs in Abrede gestellt werden, daß im Magen- und Darmkanal der Garnelen Stoffe anwesend sind, die das Wachstum von Pseudomonas fördern, denn es hat sich immer wieder gezeigt, daß ungeschälte und ungewaschene Garnelen weniger haltbar sind als geschälte und gewaschene Tiere.

In diesem Zusammenhang erscheint es mir wichtig, etwas näher auf die beiden herrschenden Auffassungen einzugehen, wonach einmal das Abkühlen von gekochten Garnelen an der Luft (mit oder ohne Hilfe von Ventilatoren) und zum andern das Untertauchen der Garnelen in Seewasser wichtige Faktoren zur Erhöhung ihrer Haltbarkeit sind.

Das Abkühlen von gekochten Garnelen durch das Untertauchen in Seewasser wird in Holland sehr viel angewandt. Das hängt zusammen mit der Beschaffenheit des Fanges. Der Inhalt des Steertes einer Krabbenkurre besteht nämlich nur zu einem Teil aus Garnelen. Neben allerlei Plattfischen in verschiedenen Größen enthält der eingeholte Fang oft ungeheure Quantitäten von Gobius minutus. An manchen Stellen, zum Beispiel im Texelstrom in der Waddenzee, findet man außerdem große Mengen subfossilen Holzes in allerlei Größen. Es ist nicht schwierig, die sehr großen und feinen Beimischungen zu entfernen. Gobius sind aber nahezu ebenso groß wie Konsumgarnelen, und auch die kleinen Holzstückchen kann man nicht mittels Sieben los werden. Nun kostet das Eliminieren des Holzes nicht die meiste Mühe, denn subfossiles Holz bleibt beim Kochen auf den Boden des Kochkessels liegen im Gegensatz zu den Garnelen, die gegen das Ende des Kochprozesses an die Oberfläche kommen. Mit etwas Geschicklichkeit kann man sie also beim Herausschöpfen trennen von der Masse des Holzes. Gobius aber wird mehr oder weniger zu einem Brei zerkocht. Wenn man beabsichtigt, die Garnelen ohne Ausspülen an der Luft zu trocknen, so soll man vor dem Kochen die Gobius entfernen, denn sonst würden die klebrigen Fischreste die Garnelen recht unansehnlich machen. Mit der Hand die Gobius zu entfernen, ist eine ungeheuerliche Arbeit, an die nur bei kleinen Mengen gedacht werden könnte. Es würde zumindest eine Verdoppelung der Arbeitskräfte an Bord bedeuten, wollte man einen guten Tagesfang von beispielsweise 1000 kg auf diese Art bearbeiten. Ein Verbot des Abkühlens der Garnelen außenbords kann in Holland deshalb nur in Erwägung gezogen werden, wenn schwerwiegende Argumente dagegen vorliegen.

Das Argument betreffs der Haltbarkeit ist sehr schwach. Auch beim Abkühlen an der Luft ist eine Infektion mittels Seewasser (Spritzwasser) unvermeidlich. Nur bei Temperaturen um  $0^{\circ}\text{C}$  macht sich der Einfluß von der Intensität der Wiederinfektion auf die Haltbarkeit überhaupt bemerkbar. Auch das hygienische Argument ist nicht sehr stark, da z. B. die Praxis der bakteriologischen Kontrolle von Austern gezeigt hat, daß auf offener See vor der holländischen Küste Fäkalverunreinigungen nicht zu befürchten sind. Selbstverständlich kann „das Spülen“ von gekochten Garnelen in Hafenswasser, das ja nicht der Qualitätsverbesserung der Ware dient, sondern im Gegenteil nicht mehr ganz einwandfreie Ware auffrischen und ihr Gewicht erhöhen soll, nicht streng genug geahndet werden, wäre es nur aus ästhetischen Gründen. Es ist jedenfalls eine Tatsache, daß in Holland praktisch noch niemals festgestellt werden konnte, daß

bakterielle Infektionskrankheiten durch Garnelen übertragen wurden. Wahrscheinlich hängt dies zusammen mit dem großen Temperaturunterschied zwischen den Wachstumsoptima von marinem Pseudomonaden und pathogenen Bakterien, so daß die Garnelen schon lange völlig verdorben sind, bevor pathogene Keime sich bis einer den Menschen gefährlichen Menge haben vermehren können. Das Spülen von gekochten Garnelen in nicht verunreinigtem Seewasser kann man m. E. erst dann verbieten, wenn die Fischer die Möglichkeit an Bord haben, die gekochten Garnelen bei etwa 0° C zu lagern. Im Prinzip spricht alles für eine derartige Vorschrift. Gekochte Garnelen sind sicherlich nicht besser haltbar als Frischfisch. Es ist daher unsinnig, sie bei Sommertemperaturen offen an Deck aufzubewahren.

Die praktischen Möglichkeiten, derartige Kühlmaßnahmen an Bord von Krabbenkuttern durchzuführen, sind jedoch noch recht gering. In vielen kleinen Fischereihäfen entlang der Küste von Friesland und Groningen und in dem sogenannten Deltagebiet ist kein Eis zu bekommen. Ein Eisbunker oder ein Fischraum fehlt den meisten kleineren Schiffen; viele sind sogar derart klein, daß man bezweifeln kann, ob überhaupt hierfür Platz zu finden ist.

Auch auf dem weiteren Weg zum Konsumenten ist das Kühlproblem heute noch nicht einfach zu lösen. Nach Anlandung der Ware im Hafen werden die Garnelen gewöhnlich noch einmal gesiebt, um den Anforderungen des Käufers betreffs der Größe der Garnelen gerecht zu werden. Anschließend erfolgt der Transport nach den einzelnen Schälzentren, die oftmals vom Hafen weit entfernt liegen. So wird z. B. ein Teil der im Norden Hollands angelandeten Garnelen in Volendam geschält, gewaschen, getrocknet und verpackt, um an die Einzelhändler weitergesandt zu werden.

Auf diesem langen Weg müßten also die Garnelen auf einer Temperatur von 0° C gehalten werden, um die eingangs geforderte Haltbarkeit der Ware bis zum Konsumenten sicherzustellen. Bei den gegenwärtigen Verhältnissen ist eine praktische Durchführung einer solchen Kühlung vorläufig noch eine Unmöglichkeit. Für Dauerlagerung während der Wintermonate kommt — wie eingangs schon erwähnt — nur die Tiefgefrierung in Frage. Nach mündlicher Mitteilung von van Mameren und Luyken (7) sind Garnelen, die bei —30° C in einer guten luftdichten Verpackung (Cryovac oder Blech) aufbewahrt werden, zirka drei Monate haltbar. Bei —20° C werden die Garnelen schon nach etwa sechs Wochen zäh, so daß aus diesem Grunde eine Tiefkühlung auf —20° C für die in Holland erforderliche Lagerzeit von mindestens drei Monaten nicht in Frage kommt.

Angesichts der hier geschilderten Verhältnisse steht man in Holland vor der Wahl, die gesamte Anfuhr von ungesalzenen Garnelen tief zu frieren, oder aber, den Gebrauch von chemischen Konservierungsmitteln bis auf weiteres zuzulassen. Da die Umstellung auf Tiefgefrierung von Garnelen aber noch längere Zeit dauern wird, bis sie in die Praxis eingeht, kann vorläufig die chemische Konservierung noch nicht entbehrlich werden, wobei von vornherein festgestellt bleibt, daß Borsäure wegen zu großer Giftigkeit nicht in Frage kommt.

Wenn die chemische Konservierung von gekochten Garnelen auch heute noch nicht zu entbehren ist, so sollte man aber überall dort, wo man mit Kälte arbeiten kann, es heute schon tun. Denn es bestehen starke Bedenken auch gegen das Aufbewahren unsteriler Nahrungsmittel bei höheren Temperaturen, wenn chemische Konservierungsmittel zugesetzt werden. Einmal führt die chemische Konservierung ganz allgemein zu einer qualitativen Veränderung der Mikroflora, so daß man immer mit der Möglichkeit rechnen muß, daß zwar der organoleptisch wahrnehmbare Verderb unterdrückt wird, andere Mikroorganismen, die weniger ungefährlich sind, sich aber stark entwickeln.

Zumal bei den Garnelen kann das der Fall sein, die zum großen Teil in Heimarbeit von Hand geschält werden. Hier ist eine Infizierung mit pathogenen Keimen durchaus möglich. Man sollte daher schon heute die Forderung stellen, daß diese Garnelen, nachdem sie nach dem Schälen gewaschen und gepreßt worden sind, sofort gekühlt werden und daß diese Kühlhaltung auch beim Einzelhandel fortgeführt wird.

Zum andern besteht die Gefahr, daß bei höheren Temperaturen neben einem mikrobiellen Verderb auch noch ein chemischer Auftritt, der ebenfalls zu einer unerwünschten Qualitätsminderung der Ware führt.

Die größten Schwierigkeiten beim Konservieren von Garnelen liegen heute noch in einer schnellen Überbrückung der Zeitspanne von der Beendigung des Kochprozesses an Bord bis zum Entschälen der Garnelen an Land. Die ungeschälten und ungekühlten Garnelen verderben derartig schnell, daß die Garnelen im Sommer häufig vor Erreichen des Schälprozesses bereits verdorben sind. Daher ist es verständlich, daß den ungeschälten Garnelen — selbst wenn es das Warengesetz nicht gestattet — an Bord der Schiffe meistens Borsäure zugesetzt wird. Das wäre an sich noch nicht bedenklich, wenn es dabei bliebe; aber im weiteren Verarbeitungsprozeß, bei denen die Garnelen durch mehrere Hände gehen, geschieht das unter Umständen mehrmals, z. B. beim Entschälen der Garnelen. Daß auf diese Weise die gesetzlich erlaubte Menge an Borsäure oft überschritten wird, ist dabei unvermeidbar.

Unsere Versuche hatten daher zunächst einmal das Ziel, ungeschälten Garnelen mittels eines einmaligen Konservierungsmittelzusatzes eine ausreichende Haltbarkeit zu verleihen. Dabei wurde die Forderung gestellt, daß die Garnelen nach einer Aufbewahrung von 24 Stunden bei 20° C (ungeschält) noch mindestens vier Tage bei 1° C (geschält) haltbar sein sollten. Untersucht wurde die Wirkung von Benzoesäure und Benzoaten, Paraoxybenzoesäure-Ester und Sorbinsäure. Ferner wurde, weil der Pseudomonas ein Aerober ist, auch die Aufbewahrung unter Luftabschluß geprüft. Alle diese Untersuchungen lieferten aber kein brauchbares Ergebnis.

Benzoesäure Salze waren praktisch unwirksam. Benzoesäure und Sorbinsäure waren nicht brauchbar, da sie die Schalen der Garnelen angriffen, was das Schälen sehr schwierig machte. Die wirksamsten chemischen Konservierungsmittel waren in dieser Reihe die Ester der Paraoxybenzoesäure. Um eine ausreichende Haltbarkeit hiermit zu erzielen, waren davon für ungeschälte Garnelen mindestens 0.6 % Paraoxybenzoesäure-Ester nötig. Allerdings wurden die Garnelen hierdurch geschmacklich für verschiedene Menschen ungenießbar, wie folgender organoleptischer Test zeigt: Von 20 Personen, deren Aufgabe es war, Lösungen von 0,1 % Paraoxybenzoesäure-Äthylester von anderen Flüssigkeiten zu unterscheiden, waren 16 nicht imstande, irgendeinen Unterschied, z. B. zwischen Leitungswasser und Lösungen von 0,1 % Paraoxybenzoesäure-Äthylester zu schmecken. Nur vier Personen selektierten ohne Fehler und beschrieben den Geschmack als deutlich unangenehm und bitter.

Die Haltbarkeit bei anaerober Aufbewahrung war besser als bei aerober. Aber in einigen chemisch konservierten Proben wurde ein Wachstum von Clostridia bemerkt, so daß diese Methode verworfen werden mußte, weil sie Botulismus veranlassen könnte. Ein chemisches Konservierungsmittel, das nur ungeschälten Garnelen zugesetzt zu werden braucht, wurde also nicht gefunden. Somit blieb nur noch übrig, nach einem chemischen Konservierungsmittel für geschälte Garnelen zu suchen. Dabei zeigte sich überraschend, daß die Benzoesäure im Gegensatz zu der herrschenden Auffassung, wonach sie nur in sauren Nahrungsmitteln wirksam ist, einen unverkennbaren konservierenden Effekt aufwies.

## Tafel 3

*Haltbarkeit von gekochten Garnelen, nach dem Kochen abgekühlt, in mit feingestampften rohen toten Garnelen infiziertem Seewasser, anschließend direkt geschält und mit Konserviermittel versehen*

| % Benzoesäure | Anzahl Bakt./ccm<br>Seewasser | Haltbarkeit |                   |
|---------------|-------------------------------|-------------|-------------------|
|               |                               | 20° C       | in Tagen<br>10° C |
| 0             | $2.5 \times 10^5$             | 1           | 3                 |
| 0.5           | $2.0 \times 10^4$             | 5           | 10                |
| 1.0           | $2.0 \times 10^4$             | 9           | 12                |

Im folgenden wurde untersucht, in welchem Umfang kleinere Kochsalzkonzentrationen den Verderb zu beeinflussen vermögen. Auf Antrag eines Stellendamer Krabbenhändlers, des Herrn De Jager, wurde den Proben Saccharose zugesetzt, um den Salzgeschmack der Garnelen zu unterdrücken. Es zeigte sich, daß bei einer Salzkonzentration von etwa 7 % und darüber eine andere Bakterienflora während des Verderbens auftrat, als sie unter 7 % sich bemerkbar machte. Unter einer Salzkonzentration von 7 % findet man in der Hauptsache bewegliche Stäbchen, über 7 % in der Hauptsache Mikrokokken. Diese Beobachtung gab uns dann Veranlassung zur synthetischen Prüfung von Kochsalz- und Benzoesäure-Gemischen. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt Tafel 4.

## Tafel 4

*Mikrobielle Haltbarkeit von gekochten Garnelen, behandelt wie in Tafel 3*

| Salz<br>% | Saccha-<br>rose % | Benzoe-<br>säure % | Bakt./ccm<br>Seewasser | Haltbarkeit in Tagen |          |          |
|-----------|-------------------|--------------------|------------------------|----------------------|----------|----------|
|           |                   |                    |                        | 20° C                | 10° C    | 1° C     |
| 8         | 0                 | 0                  | —                      | —                    | 10       | 26       |
| 8         | 6                 | 0                  | $2.5 \times 10^5$      | —                    | 11       | 74       |
| 8         | 6                 | 0.5                | $2.0 \times 10^4$      | 13                   | 16       | —        |
| 8         | 6                 | 0.5                | —                      | 13                   | 29       | —        |
| 8         | 6                 | 1.0                | $2.5 \times 10^5$      | —                    | über 100 | über 100 |
| 8         | 6                 | 1.0                | $2.0 \times 10^4$      | 22                   | über 100 | —        |
| 6         | 0                 | 0                  | —                      | —                    | 7        | 13       |
| 6         | 4                 | 0                  | $2.5 \times 10^5$      | —                    | 10       | 33       |
| 6         | 4                 | 0.5                | $2.0 \times 10^4$      | 9                    | 16       | —        |
| 6         | 4                 | 1.0                | $2.0 \times 10^4$      | 22                   | 70       | —        |
| 6         | 4                 | 1.0                | $2.5 \times 10^5$      | —                    | 41       | über 100 |
| 4         | 0                 | 0                  | —                      | 3                    | 16       | —        |
| 4         | 3                 | 0                  | —                      | 5                    | 14       | —        |
| 4         | 3                 | 0.5                | —                      | 9                    | 15       | —        |
| 4         | 3                 | 1.0                | —                      | 41                   | über 100 | —        |

Diese Gemische zeigten sich durchweg als sehr wirksam.

Der bakterielle Verderb der Garnelen wird durch die Kochsalz-Benzoesäure-Mischung praktisch ganz unterdrückt. Allerdings kann bei Aufbewahrung der Ware bei höheren Temperaturen Schimmelbildung auftreten. Wie stark dieser ist, hängt vom Schimmelbefall und den hygienischen Umständen an Land ab. Ferner kann man auch verschiedene Hefearten beobachten; ihre Anzahl ist aber meistens sehr gering und besitzt weder Einfluß auf Geruch noch auf Geschmack.

Die experimentell gefundene Wirkung der Benzoesäure ist nicht übereinstimmend mit dem, was Mossel und Eygelaar (2) hierüber sagen. Danach besitzt die Benzoesäure bei einem pH-Wert über 5 keinen antimikrobiologischen Effekt, weil nur die undissozierte Benzoesäure wirksam ist. Diese auf die Untersuchungen von Schellhorn (4) gestützte Aussage geht aber weiter, als die experimentellen Gegebenheiten rechtfertigen. Daß die undissozierte Benzoesäure eine stark antimikrobielle Wirkung besitzt, ist kaum zweifelhaft. Daß aber das freie Benzoation und die schlecht dissoziierten benzoesauren Salze, die möglicherweise im Medium entstehen, gar keine Wirkung zeigen, ist unsicher. Von Schellhorn (4) sowohl wie Vermast (5) haben nämlich gezeigt, daß die Menge von Benzoesäure bzw. Benzoat, die benötigt wird, den Wuchs von Mikroorganismen über pH 6 zu hemmen, viel kleiner ist, als sie sein würde, wenn nur undissozierte Benzoesäure wirksam ist und wenn die hemmende Wirkung der undissozierten Benzoesäure nicht abhängig ist vom pH-Wert.

Garnelen konserviert mit 1 % Benzoesäure und aufbewahrt bei 1 °C während 6 Tagen, zeigten (feinzerrieben) pH-Werte zwischen 6,6 und 6,8. An der Oberfläche können die Werte, zumal kurz nach dem Zusatz von Benzoesäure, natürlich niedriger sein. Die pH-Wertverschiebung, die durch die Zuführung von Benzoesäure bedingt ist, ist also nicht groß genug, um die konservierende Wirkung nur der undissozierten Benzoesäure zuzuschreiben. Eine nähere Untersuchung der Zusammenhänge dieser beobachteten Erscheinungen wird erschwert durch die Unmöglichkeit, den pH-Wert und die Mengen von dissozierten und undissozierten Benzoesäuren unabhängig voneinander zu variieren. Deshalb fehlt uns zum Beispiel eine Methode, um zu unterscheiden, ob die im pH-Bereich über 6 beobachtete Wirkung bei Zusatz von Benzoesäure bzw. Benzoat einer Zunahme der hemmenden Wirkung des undissozierten Benzoesäuremoleküls bei steigendem pH oder der ebenfalls vorhandenen Benzoation zuzuschreiben ist. Wie auch die theoretische Erklärung lauten mag, fest steht jedenfalls, daß die Benzoesäure, vor allem in Mischung mit Kochsalz, bei geschälten Krabben eine für die Praxis ausreichende Haltbarkeit erzielt. Das alte Problem der borsäurefreien Krabbenkonservierung ist damit weitgehend gelöst.

Die Überbrückung der Zeit zwischen dem Kochen und dem Schälen wird bei hohen Außentemperaturen zunächst immer noch weiter Schwierigkeiten machen, bis es gelingt, die jetzt noch primitiven Methoden an Bord der Krabbenkutter von Grund aus zu verbessern.

#### Zusammenfassung

Das Verderben gekochter Nordseegarnelen (*Crangon vulgaris*) wird durch Verunreinigung mit marinen Pseudomonas-Arten nach dem Kochen verursacht. Wenn man die Krabben unmittelbar nach dem Kochen auf 0 °C abkühlt, halten sie sich mindestens 7 Tage, auch nach vorheriger Infektion. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt erlaubt die Bordausstattung der Kutter eine Kühlung nicht. Deshalb kann auf die Anwendung chemischer Konservierungsmaßnahmen noch nicht verzichtet werden. Borsäure ist zu giftig, um in Nahrungsmitteln verwendet zu werden. Bei geschälten Garnelen kann sie durch Kombinationen von Benzoesäure mit Kochsalz ersetzt werden. Der Wirkungsmechanismus der Benzoesäure auf Mikroorganismen in nicht sauren Lebensmitteln wird diskutiert.

#### Summary

The spoilage of boiled brown shrimp (*Crangon vulgaris*) is caused by contamination after boiling with marine species of Pseudomonas. If, immediately after boiling, the shrimps are cooled to 0 °C they will keep for at least 7 days, even when contaminated. At present the equipment on board of the vessels does not allow for cooling. Therefore, preservation by chemical means cannot yet be missed. Boric acid is too toxic for use in foods. On peeled shrimp it can be replaced by com-

bination of benzoic acid and common salt. The mode of action of benzoic acid on microorganisms in nonacid foods is discussed.

#### Schrifttum

- (1) Mann, H.: Zur Frage der Verderblichkeit des Krabbenfleisches. Die Fischwirtschaft 7, 101 (1955).
- (2) Mossel, D. A. A., und Eygelaar, G.: Noodzakelijkheid en vervangbaarheid van boorzuur als conservermiddel in eiwitrijke voedingsmiddelen. Conserva 5, 7 (1956).
- (3) Reith, J. F., und van Genderen, H.: De toelaatbaarheid van boorzuur als conservermiddel in levensmiddelen. Conserva 4, 326 (1956).
- (4) von Schellhorn, M.: Untersuchungen über Konservierungsmittel VI. Deutsche Lebensmittel-Rundschau 47, 128 (1951).
- (5) Vermast, P. G. F.: Theorie der Desinfektion im Lichte der Meyer-Overtonschen Lipoidtheorie. Biochemische Zeitschrift 125, 106 (1921).

#### Nachschrift (April 1960)

Nicht nur die Benzoësäure, sondern auch die Sorbinsäure hat sich inzwischen als brauchbar erwiesen (Luyken, mündliche Mitteilung).

Die benötigten Konzentrationen sind ungefähr gleich. Die Schimmel hemmende Wirkung von Sorbinsäure ist die der Benzoësäure bekanntlich weit überlegen. Geschmacklich ganz einwandfrei ist weder die Benzoësäure noch die Sorbinsäure, auch nicht die chemisch reinsten Erzeugnisse. Der Geschmack der Sorbinsäure wird beim Aufbewahren allmählich schlechter.

Auch in den Niederlanden ist die Borsäure verboten worden. Statt dieser dürfen jetzt „an geschälten Garnelen benzoësaure und sorbinsaure Salze hinzugefügt werden, so daß die Summe der Konservierungsmittel, berechnet als Benzoësäure und Sorbinsäure, nicht mehr als 1% beträgt“ (Warenwet 1959). In der Praxis wird hauptsächlich Benzoësäure  $\pm$  0,8% mit 3 bis 4% Salz angewendet.

Der Gedanke, daß chemische Konservierung eine Methode darstellt, die durch Kühlung überwunden werden muß, findet mehr und mehr Eingang, zumal nachdem die wirtschaftliche Bedeutung des durch Kühlung vergrößerten Fischereibereiches sich gezeigt hat. Technisch gelöst ist das Kühlproblem nur für den großen 18-m-Kutter, für den van Mameren ein System mit Luftkühlung ausgearbeitet hat. In dünnen Schichten von 10 cm werden die Garnelen in Kisten mit Siebboden derart in den Fischraum gelagert, daß die Kiste allseitig von der Kaltluft umströmt wird. Die Luft wird in stetiger Bewegung gehalten mittels Ventilatoren und an langen, zwischen Maschinenraum und Fischraum aufgestellten Verdampferröhren gekühlt.