

damit vor der Aufgabe, Ionenaustauscher-Membranen herzustellen, die hohe Fest-Ionenkonzentration (bei niedriger Fest-Ionenkonzentration sinkt die Überführungszahl der Gegen-Ionen schon bei niedrigeren Konzentrationen ab) mit niedriger elektrophoretischer Wasserüberführung verbinden, ein schwieriges Problem, da hohe Fest-Ionenkonzentration im allgemeinen Verhältnisse begünstigt, die eine hohe elektrophoretische Wasserüberführung erwarten lassen. Zur theoretischen Erfassung dieser Zusammenhänge scheint die Thermodynamik irreversibler Prozesse die geeigneten Hilfsmittel zu liefern<sup>20).</sup>

#### Katalyse

Über Katalyse durch Ionenaustauscher ist kürzlich in dieser Zeitschrift berichtet worden<sup>21).</sup> Neben Fragen der technischen Anwendung beansprucht hier die Aufklärung der Ursachen für die selektive katalytische Wirkung von

<sup>20)</sup> A. J. Staverman, Trans. Faraday Soc. 48, 176 [1952]. P. B. Lorenz, J. physic. Chem. 56, 775 [1952]. J. Th. Overbeek, J. Colloid Sci. 8, 420 [1953].

<sup>21)</sup> F. Helfferich, diese Ztschr. 66, 241 [1954].

Austauschern Interesse. Eine umfassende, quantitative Theorie fehlt einstweilen. Von ihr sind nicht zuletzt Fortschritte im Verständnis physiologischer Reaktionen, insbesondere von Enzymen zu erhoffen.

#### Neue Ionenaustauscher

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der herkömmlichen Austauscher sind in den letzten Jahren wesentlich verbessert worden. Daneben wird an der Entwicklung neuer Typen gearbeitet, darunter Kationenaustauscher mit Phosphonsäure<sup>22, 23)</sup> und Arsonsäure-Gruppen<sup>23)</sup> und Anionenaustauscher mit tertiären Sulfonium-Gruppen<sup>24)</sup>. Einige von ihnen, zum Beispiel die Kationenaustauscher, die zweiwertige Fest-Ionen zu bilden vermögen, könnten theoretisch interessante neue Züge zeigen oder neue Anwendungsgebiete erschließen. Ob sich diese Hoffnungen erfüllen, lassen die bisher spärlichen Veröffentlichungen nicht erkennen.

Eingeg. am 5. November 1954 [A 626]

<sup>22)</sup> J. I. Bregman u. Y. Murata, J. Amer. chem. Soc. 74, 1867 [1952].

<sup>23)</sup> Nature [London] 172, 832 [1954].

<sup>24)</sup> Staatsmijnen in Limburg, Holl. Pat. 72245, 1953.

## Ziele und Grenzen der chemischen Konservierung der Lebensmittel

Von Prof. Dr. S. W. SOUCI, München<sup>1)</sup>

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München

Unter „Konservierungsmitteln“ werden heute alle Stoffe verstanden, die dazu bestimmt sind oder dazu dienen, nachteilige Veränderungen an Lebensmitteln zu verzögern oder zu verhindern. Während man gegen mikrobiell bedingte Veränderungen in der Bundesrepublik etwa 24 Substanzen benutzt, werden insgesamt im In- und Ausland etwa 700 bis 800 Substanzen bei der Lebensmittelherstellung als Zusatzstoffe verwendet. — Man ist, auch im Ausland, bemüht, die endgültige Zulassung von Konservierungsmitteln sowie die damit in Zusammenhang stehenden Fragen (Kennzeichnung, Vertrieb, Reinheitsforderungen) so schnell wie möglich gesetzlich festzulegen. Die dazu notwendige wissenschaftliche Vorarbeit erfordert, wie gezeigt wird, jedoch jahrelange systematische Untersuchungen. Abschließend werden einige aktuelle Einzelfragen besprochen.

#### Definition und Abgrenzung

Überblickt man die neue Entwicklung der Lebensmittelindustrie, so ist sie — unter anderem — gekennzeichnet durch die ständige Zunahme der Zahl von „chemischen“ Zusatzstoffen<sup>2)</sup>, die bei der Herstellung der Lebensmittel, ausgehend vom Ausland, heute auch in Deutschland verwandt werden bzw. für diesen Zweck vorgeschlagen wurden. Von ihnen dienen die einen der Schönung (Färbung, Bleichung, Klärung), andere der Verbesserung bestimmter technischer Eigenschaften (z. B. Backhilfsmittelzusätze zum Mehl); eine letzte — mengenmäßig vorwaltende — Gruppe soll den äußerlich wahrnehmbaren Zustand oder den biologischen Wert der Lebensmittel erhalten. Diese letztergenannte Gruppe fassen wir heute unter dem Begriff „Konservierungsmittel“ zusammen und verstehen hierunter alle „Stoffe, die dazu bestimmt sind oder dazu dienen, nachteilige Veränderungen an Lebensmitteln zu verzögern oder zu verhindern“. Es genügt also nicht mehr — wie in früheren Verordnungs-Entwürfen und Begriffsbestimmungen — nur die Verhinderung des Verderbens zu berücksichtigen, sondern es sind alle Formen

nachteiliger Veränderungen der Lebensmittel einzubeziehen, die — vielleicht im Beginn überhaupt nicht wahrnehmbar — allmählich zu einer Wertminderung im physiologischen Sinne (z. B. Vitamin-Verluste), dann zu einer Wertminderung im wirtschaftlichen Sinne (geringerer Verkaufswert) und erst zuletzt zur eigentlichen Genußuntauglichkeit führen.

Auf der Grundlage dieser Definition<sup>3)</sup>, die auch in der letzten Fassung des Entwurfes für ein kommendes Konservierungsmittelgesetz (nach dem Stand vom Januar 1954) verankert ist, hat man folgende Gruppen von Konservierungsmitteln zu unterscheiden<sup>4)</sup>:

- a) Stoffe gegen mikrobiell bedingte Veränderungen,
- b) Stoffe gegen chemische Veränderungen,
- c) Stoffe gegen physikalische Veränderungen,
- d) Stoffe gegen Schädlingsbefall,
- e) Stoffe gegen sonstige Veränderungen (z. B. Keimen von Kartoffeln und Zwiebeln, Welken von Gemüse u. dgl.).

Ähnlichen Zielen — wenn auch auf anderen Wegen — dienen die Verfahren, die einen Ausgleich wertmindern

<sup>1)</sup> Zur Frage der Definition des Begriffes „Konservierungsmittel“ vgl. W. Gabel (München-Starnberg), Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 47, 98 [1951].

<sup>2)</sup> Es besteht die Absicht, im kommenden Konservierungsmittelgesetz nicht nur sog. „chemische Stoffe“<sup>1)</sup>, sondern alle konservierend wirkenden Stoffe zu berücksichtigen und lediglich einzelne Stoffe namentlich anzuführen, die nicht als Konservierungsmittel im Sinne des Gesetzes anzusehen sind.

<sup>3)</sup> Nach einem Vortrag anlässlich der Tagung der Gesellschaft für Ernährungsbiologie am 17. 2. 1954.

<sup>4)</sup> Es hat sich eingebürgert in Konservierungsmittelfragen unter „chemischen Stoffen“ alle Stoffe zu verstehen, die nicht als gebräuchliche Lebensmittel dienen oder nicht üblicherweise aus solchen gewonnen werden.

der Veränderungen durch nachträglichen Zusatz der verloren gegangenen Stoffe zu bezeichnen. In erster Linie sind hier die Bestrebungen der Vitaminierung von Lebensmitteln zu nennen, die in einer Reihe von Fällen der Wiederherstellung des ursprünglichen Gehaltes von Lebensmitteln dienen, in anderen (z. B. Margarine) ein natürliches Produkt (Butter) hinsichtlich ihres Vitamingehaltes zum Vorbild haben<sup>8)</sup>. Auch der Zusatz flüchtiger oder zerstörender Aromastoffe kann einen wertmindernden Verlust ausgleichen. Da diese Verfahren nur der Wiederherstellung der ursprünglichen Eigenschaften dienen, fallen sie aber nicht unter den Begriff der „Konservierung“.

Den chemischen Verfahren der Konservierung stehen zahlreiche physikalische Verfahren gegenüber, die nur erwähnt sein sollen, um das Gebiet der Lebensmittelkonservierung in seiner Gesamtheit zu überblicken. Hierher gehören die Kühl Lagerung, das Gefrieren bei tiefen Temperaturen, die Pasteurisierung und Sterilisierung, die Trocknung, die Gefriertrocknung, die Entkeimungfiltration, schließlich die modernen und z. Zt. zum größten Teil noch in Entwicklung befindlichen Verfahren der Konservierung durch die Energie elektromagnetischer Strahlungen (Ultrakurzwellen, Infrarotstrahlung, UV-Strahlen, Röntgenstrahlen, Elektronenstrahlen) und der durch Kavitation wirkende Ultraschall. Auch die Konservierung durch Anwendung von Schutzschichten (z. B. das Einlegen von Eiern, Paraffinieren von Käse, Überschichten von Flüssigkeiten mit Öl) ist zu den physikalischen Verfahren zu rechnen, wenn nicht Anteile der Schutzschicht in das Lebensmittel übertreten und mit diesem gegessen werden<sup>9)</sup>.

Die chemische Konservierung ist immer unentbehrlicher geworden. Während am X. Internat. Hygiene-Kongreß in Paris (1900) noch empfohlen werden konnte, jegliche Konservierung zu verbieten, hat gerade seit dieser Zeit die Notwendigkeit einer sorgsamen Vorratspflege ständig zugenommen. Die Hauptgründe dafür sind

- 1.) die zunehmende Verstädterung und damit zusammenhängend die Notwendigkeit des Antransports der Lebensmittel aus immer entfernteren Erzeugungsgebieten,
- 2.) die Notwendigkeit der Lagerhaltung und des Lebens eines großen Teils der Menschheit aus diesen Lagern (zahlreiche Nahrungsmittel existieren bis zum Konsum im Durchschnitt 4–6 Monate).

Mit dieser Entwicklung hängt ein sprunghaftes Wachsen der entsprechenden Industriezweige zusammen. Trotzdem aber beträgt noch heute der Verderb unter Einrechnung der Haushaltsverluste<sup>10)</sup> etwa 10–13% der Gesamtmenge der Lebensmittel. — Kann man bei der Lebensmittelfärbung über ihre Notwendigkeit im Zweifel sein, so ist dies bezüglich der Konservierung nicht der Fall. Um so sorgsamer muß zum Schutze des Verbrauchers geprüft werden, ob die Konservierungsmittel den zu stellenden Anforderungen in jeder Hinsicht entsprechen.

Bei der wirtschaftlichen und haushaltstechnischen Bedeutung der Konservierung nimmt es nicht Wunder, daß man schon seit urdenklichen Zeiten Lebensmittel konserviert hat, nur waren die Verfahren andere: Abgesehen von der physikalischen Konservierung die Verfahren des Einsalzens, Pökeln und Räucherns, das Einlegen in Öl oder in Essig, das Zuckern und die Anwendung von verdünntem Alkohol. Auch die Eigensäuerung z. B. bei der Herstellung von Yoghurt, Sauermilch, Sauerkraut gehören hierher. Alle

diese Verfahren beziehen — neben geschmacksgebenden Elementen — eine Konservierung, doch ist die Haltbarkeit der erhaltenen Erzeugnisse bei diesen Verfahren teilweise nur von kurzer Dauer; man erhält „Präserven“, die bald verzehrt werden müssen. Anders bei den sog. „Chemischen Konservierungsmitteln“, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie schon in geringer Menge von etwa 0,1–1% und weniger zu einer vollen Konservierung führen.

### Stoffe gegen mikrobiell bedingte Veränderungen

Die Mittel gegen mikrobiell bedingte Veränderungen sind am genauesten hinsichtlich ihrer Wirkung und Toxizität untersucht. Es handelt sich bei diesen Substanzen um die Gruppe von Konservierungsmitteln im altherkömmlichen (engeren) Sinn, deren Anwendung sich seit alters her eingeführt hat.

Diese Stoffe sind dadurch gekennzeichnet, daß sie entweder bakterio- bzw. fungistatisch (Wachstumshemmung) oder bakterizid bzw. fungizid (Dauerschädigung) wirken. Da die Dauer der Einwirkung und die Konzentration der toxischen Substanz auf die Wirkungsweise weitgehend von Einfluß sind, ist eine scharfe Grenze kaum zu ziehen. Hierauf weisen auch Versuche von v. Schelhorn<sup>8)</sup> hin, nach denen das System: Substrat-Konservierungsmittel-Mikroben stets dem Endziel des Absterbens aller vorhandenen Mikroorganismen oder aber dem der Vermehrung der Mikroorganismen mit den Erscheinungen des äußerlich erkennbaren Verderbs zustrebte, ohne daß eine rein statische Wirkung eintrat.

Die durch Konservierungsmittel gesetzte Schädigung bzw. das Absterben der Mikroorganismen, das vielfach den Gesetzen einer monomolekularen Reaktion folgt<sup>9)</sup>, kann recht verschiedene Ursachen haben und zwar unterscheidet R. D. Hotchkiss<sup>10)</sup> 4 Stufen:

- 1.) einen Prozeß der Anhäufung des wirksamen Agens auf oder innerhalb der Mikrobe (durch Diffusion, Adsorption oder Resorption),
- 2.) eine chemische Reaktion bei erreichter ausreichender Konzentration mit einem morphologischen Element oder einem Stoffwechselbestandteil der Zelle,
- 3.) die Unterbrechung einer normalen Zellfunktion durch diese Reaktion,
- 4.) die allmähliche oder sofortige Beeinträchtigung des Wachstumsvorganges durch diese Unterbrechung.

Mag der kausale Zusammenhang der 4 Stufen auch vielfach schwer erkennbar sein, so lassen sich doch einzelne Vorgänge als Ursache der Schädigung erkennen, so die Umsetzung chemischer Stoffe mit Komponenten der Membran während des Diffusionsvorganges. Z. B. können Lipoide aus der Membran durch fettlösende Agentien herausgelöst werden, wodurch diese funktionsuntüchtig wird, oder es können oberflächenaktive Stoffe die semipermeable Struktur der Membran zerstören und dadurch bedingen, daß Fermente mit Substraten in Verbindung kommen, von denen sie normalerweise durch die „Zellarchitektur“ getrennt sind. Auch eine Zerlegung hochmolekularer Symplexe in der Grenzschicht sowie eine eiweißfällende Wirkung durch oberflächenaktive Verbindungen läßt sich nachweisen; durch sie können irreversible Störungen oder Zerstörungen der Grenzschicht hervorgerufen werden, die zu einem Austritt von Zellbestandteilen oder einem Eindiffundieren des toxischen Agens in die Mikrobe und damit zu ihrem Absterben führen können<sup>11)</sup>.

<sup>8)</sup> Nach amerikanischem Sprachgebrauch unterscheidet man zwischen „Enrichment“ (= Zusatz von Ergänzungsstoffen, sofern das Lebensmittel an sich nichts davon enthält), „Fortification“ (= Zusatz, wenn die betreffenden Stoffe in geringen Mengen im Lebensmittel bereits vorhanden sind) und „Restoration“ (= Wiederherstellung des ursprünglichen Gehaltes).

<sup>9)</sup> In diesem Fall würden die Stoffe zu den chemischen Konservierungsmitteln zu zählen und rechtlich wie diese zu beurteilen sein.

<sup>10)</sup> Die küchentechnischen Haushaltsverluste sind nach den Erhebungen der Abt. für Ernährungsphysiologie am Max-Planck-Institut für Arbeitsphysiologie (Dortmund) z. Zt. auf 5–8 % zu beziffern.

<sup>11)</sup> M. v. Schelhorn, Arch. Mikrobiol. 19, 30 [1953].

<sup>9)</sup> Vgl. H. Schubert, Arch. Hyg. Bakteriol. 125, 194 [1941].

<sup>10)</sup> R. D. Hotchkiss, Ann. Rev. Microbiology 2, 184 [1948].

<sup>11)</sup> R. Tschesche, diese Ztschr. 62, 153 [1950].

Ebenso wichtig sind nach O. Wyss<sup>12)</sup> die Vorgänge, die im Zellinnern zu einer Denaturierung lebensnotwendiger Gene führen, wodurch die Zelle sich nicht mehr teilen kann und damit steril wird, d.h. nach der für das „Bakterium“ gültigen Definition abstirbt. Vielfältige Wirkungsmöglichkeiten bestehen schließlich im Eingriff in die Aktivität von für das Leben der Mikrobe notwendigen Fermenten, wobei schon Abweichungen von dem für das Ferment optimalen pH-Wert sich bakterio-(fungi-)statisch auswirken können. Im übrigen sind sowohl Einwirkungen auf die Kolloidstruktur der Fermentproteine, wie auf die prosthetischen Gruppen möglich. So kann es zu Wettbewerbsreaktionen zwischen dem Hemmstoff und dem Protein für die prosthetische Gruppe oder zu ebensolchen zwischen dem Hemmstoff und der prosthetischen Gruppe für das Protein kommen. Durch oxydierende und reduzierende Agentien kommt es zudem zu einer Einwirkung auf Sulfhydril- oder Disulfid-Gruppen in Fermentproteinen, die ebenso wie „Aussalzvorgänge“ durch höhere Salzkonzentrationen – zu einem Unwirksamwerden der betreffenden lebensnotwendigen Fermente führen können. – Andere Vorgänge, die sich als Ursache des Absterbevorganges von Mikroorganismen unter dem Einfluß von schädigenden Einwirkungen erkennen ließen, sind die Hemmung der Folsäure-Synthese, der Methionin-Bildung und der Glutaminsäure-Assimilation sowie die Komplexbildung mit Schwermetallionen, alles Vorgänge, die mit dem Leben bzw. Wachstum der Mikrobenzelle nicht vereinbar sind.

Es ist verständlich, daß gerade im Hinblick auf die sehr verschiedenartigen Wirkungsmöglichkeiten<sup>13)</sup> die Zahl der vorgeschlagenen antimikrobiell wirksamen Stoffe sehr groß ist.

### Stand der antimikrobiell wirksamen Konservierungsmittel in der Deutschen Bundesrepublik

Z. Zt. werden in der Bundesrepublik eine relativ kleine Anzahl von 8–9 Stoffen bzw. Stoffgruppen zur Lebensmittelkonservierung verwendet. Rechnet man alle Individuen streng getrennt (also z. B. Benzoesäure und Natriumbenzoat als zwei Stoffe) und bezieht auch Sonder- und Grenzfälle, wie die Tabak-Konservierung, die Konservierung künstlicher Wursthüllen, die „Silberung“ der Tafelwässer u. dgl. ein, so ist mit 24 Konservierungsmitteln zu rechnen, die sich schon seit Jahrzehnten eingebürgert haben. Sie werden von der amtlichen Lebensmittelüberwachung geduldet, wenn zwei Anforderungen erfüllt sind:

- 1.) die Anwendung auf bestimmte Lebensmittel beschränkt bleibt,
- 2.) bestimmte Höchstmengen nicht überschritten werden.

Eine Übersicht gibt Tabelle 1. Bezuglich der einzelnen Lebensmittel, deren Konservierung zulässig ist sowie der in jedem Einzelfall gestatteten Konservierungsmittelarten und -höchstmengen finden sich anderenorts<sup>14)</sup> nähere Angaben. Die Tabelle zeigt die meist große Verschiedenheit der von ein und demselben Konservierungsmittel für verschiedene Lebensmittel in Frage kommenden Höchstmengen, und zwar bedeuten bei Angabe von 2 Zahlen für

<sup>11)</sup> O. Wyss, Adv. Food Res., 1, 373 [1948].

<sup>12)</sup> Erwähnt sei auch die Deutung des Absterbevorganges als Reaktion bestimmter Rezeptoren der Mikrobe mit Molekülen (oder Quanten) einer Noxe (R. Kuhn, diese Ztschr. 55, 4 [1942]; H. Schubert<sup>13)</sup>; K. Aoki, Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 91, 280 [1937]).

<sup>13)</sup> S. W. Souci, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. (Ges. u. VO.) 93, 61 [1951].

Konservierungsmittel <sup>1)</sup>	Zulässige Höchstmengen (je nach Lebensmittel) mg/100 g
1. Benzoesäure ( $C_6H_5COOH$ ) .....	100–500 (1000) <sup>3)</sup>
2. Natriumbenzoat ( $C_6H_5COONa$ ) .....	50–300 (1200) <sup>3)</sup>
3. p-Chlorbenzoësäure ( $Cl-C_6H_4COOH$ ) <sup>4)</sup> .....	50–100 <sup>5)</sup>
4. p-chlorbenzoësaures Natrium ( $Cl-C_6H_4COONa$ ) <sup>4)</sup> .....	50–100 <sup>6)</sup>
5. p-Oxybenzoësäureäthylester ( $HO-C_6H_4COO-C_2H_5$ ) .....	15–120 (800) <sup>3)</sup>
6. p-Oxybenzoësäureäthylester (Natriumverbindg.) ( $NaO-C_6H_4COO-C_2H_5$ ) .....	15–120 (800) <sup>3)</sup>
7. p-Oxybenzoësäurepropylester ( $HO-C_6H_4COO-C_3H_7$ ) .....	15–120 (800) <sup>3)</sup>
8. p-Oxybenzoësäurepropylester (Natriumverbindg.) ( $NaO-C_6H_4COO-C_3H_7$ ) .....	15–120 (800) <sup>3)</sup>
9. Salicylsäure ( $HO-C_6H_4COOH$ ) <sup>7)</sup> .....	keine Vorschrift <sup>8)</sup>
10. Hexamethylentetramin [ $(CH_2)_6N_4$ ] <sup>9)</sup> .....	25–100
11. Borsäure ( $H_3BO_3$ ) <sup>10)</sup> .....	500–900 (1500) <sup>3)</sup>
12. Ameisensäure (25 proz.) ( $H-COOH$ ) <sup>11)</sup> .....	1000
13. Schweflige Säure ( $SO_2$ ) .....	40–125 (8–15) <sup>12)</sup>
14. Kaliumpyrosulfit ( $K_4S_2O_8$ ) <sup>13)</sup> .....	22–435 <sup>14)</sup>
15. Natriumhydrogensulfit ( $NaHSO_3$ ) .....	125
16. Calciumhydrogensulfat ( $Ca(HSO_3)_2$ ) <sup>15)</sup> .....	125
17. Wasserstoffperoxyd (30 proz.) ( $H_2O_2$ ) <sup>16)</sup> .....	200
18. Calciumacetat [ $(CH_3COO)_2Ca$ ] <sup>17)</sup> .....	keine Vorschrift <sup>18)</sup>
19. Calciumpropionat [ $(C_3H_5COO)_2Ca$ ] <sup>17)</sup> .....	400–500 <sup>18)</sup>
20. Formaldehyd ( $H\cdot CHO$ ) <sup>19)</sup> .....	keine Vorschrift
21. 8-Oxychinolin-kaliumhydrogensulfat ( $C_9H_6NOH\cdot KHSO_4$ ) <sup>20)</sup> .....	keine Vorschrift <sup>21)</sup>
22. Silber-Ionen bzw. kolloides Silber ( $Ag$ ) <sup>22)</sup> .....	keine Vorschrift <sup>23)</sup>
23. Chlor ( $Cl_2$ ) <sup>24)</sup> .....	keine Vorschrift <sup>25)</sup>
24. Ozon ( $O_3$ ) <sup>24)</sup> .....	keine Vorschrift <sup>26)</sup>

Tabelle 1. Übersicht über die z. Zt. in der Deutschen Bundesrepublik gebräuchlichen Konservierungsmittel gegen mikrobiell bedingte Veränderungen und ihre für die Lebensmittelkonservierung geduldeten Höchstmengen<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Eingeschlossen sind die Verfahren zur Entkeimung des Trinkwassers.

<sup>2)</sup> Nicht einbezogen sind hier – soweit nicht anders angegeben – Konservierungsmittel mischungen.

<sup>3)</sup> Die Zahlen in Klammern bedeuten die zulässigen Höchstmengen für flüssiges Eigelb, bzw. bei Borsäure für Speiseigelb zur ausschließlichen Herstellung von Feingebäck u. Eierteigwaren.

<sup>4)</sup> Nur für Fischerzeugnisse (Lachs, Lachsersatz), Obstzeugnisse (Obstsäfte, Obstpüle, Obstmark, Obstpektin in Lösung, Obstgellersäfte), Konditoreiwaren (Marzipan, Marzipansatz, Kremfüllungen, fetthaltige Füllungen (auch für Waffeln und waffelartige Backwaren), fettfreie Glasuren, flüssige Fondantmassen, Makronenmassen, Fruchtfüllungen).

<sup>5)</sup> p-Chlorbenzoësäure, ungemischt, nur bei gelatinehaltigen Überzugsmassen zulässig (Menge 100 mg/100 g); für andere Lebensmittel nur in Mischung mit Benzoesäure oder Natriumbenzoat zulässig (ohne Angabe des Mischungsverhältnisses) (Gesamtmenge 50–100 mg/100 g).

<sup>6)</sup> p-chlorbenzoësaures Natrium nur in Mischung mit Benzoesäure oder Natriumbenzoat zulässig (ohne Angabe des Mischungsverhältnisses) (Gesamtmenge: 50–100 mg/100 g).

<sup>7)</sup> Nur für Haushaltzwecke.

<sup>8)</sup> Anzuwenden laut Gebrauchsanordnung.

<sup>9)</sup> Nur für Fischerzeugnisse (Kaltmarinaden, Krebsschwänze und -scheren, Kaviar, Fischpaste).

<sup>10)</sup> Nur für Fischerzeugnisse (Anchovis, Appetitsild, Gabelbissen, Kaviar, Krabben (frische Krabben und Krabbenkonserve)) und Speiseigelb für Feingebäck und Eierteigwaren.

<sup>11)</sup> Nur für Obstzeugnisse (Obstsäfte, Obstpüle, Obstmark, Obstpektin, in Lösung, Obstgellersäfte, Obstkonfitüren, Marmeladen, Pflaumenmus).

<sup>12)</sup> Die Zahlen in Klammern bedeuten in Obst- bzw. Traubensüßmost nach der Kellerbehandlung bzw. in Walnußkernen verbleibende Mengen.

<sup>13)</sup> Auch Kaliumpyrosulfit-Tannin in Tablettenform (für Wein, weinähnl. Getränke, Traubensaft usw.).

<sup>14)</sup> Die Angabe 22 mg/100 g stellt die nach der Kellerbehandlung in Traubensüßmost verbleibende Menge  $K_4S_2O_8$  dar.

<sup>15)</sup> Nur in Mischung mit Schwefliger Säure für Erdbeeren zur Weiterverarbeitung.

<sup>16)</sup> Nur für Fischerzeugnisse (Kochmarinaden).

<sup>17)</sup> Nur für Brot in der warmen Jahreszeit.

<sup>18)</sup> Durch A.O. des Magistrats Berlin vom 4. 12. 1950 sind Zusätze von Calciumacetat und Calciumpropionat zur Verhütung von Brotkrankheiten bis zu 1000 mg/100 g zugelassen.

<sup>19)</sup> Nur zur Konservierung von künstlichen Wursthüllen.

<sup>20)</sup> Nur für Rauchtabak.

<sup>21)</sup> Üblicherweise angewandte Menge: 40–70 mg/100 g.

<sup>22)</sup> Nur für Trinkwasser und Tafelwässer verwendet (auch für Fruchtsaftimaden, Limonaden und Brausen noch zugelassen, jedoch nicht verwendet, da hier nicht genügend wirksam).

<sup>23)</sup> Üblicherweise angewandte Menge: 0,025–0,1 mg Ag/l.

<sup>24)</sup> Nur für Trinkwasser (an Stelle des Chlors finden auch Chlor-kalk, Calciumhypochlorit, Natriumhypochlorit, Chloramin und Chloroxyd Verwendung (letzteres hergestellt aus Chlor und Natriumchlorit; in USA)).

<sup>25)</sup> Üblicherweise angewandte Menge: 0,1–0,3 mg/l. — (Lt. Anordnung des Hauptquartiers des Europäischen Kommandos der US-Truppen müssen in Gemeinden, in denen mehr als 100 Angehörige der US-Streitkräfte wohnen, mindestens 0,2 mg Cl<sub>2</sub> pro l an den Endsträngen des Leitungsnets nachweisbar sein).

<sup>26)</sup> Üblicherweise angewandte Menge: 4–5 mg/l.

ein bestimmtes Konservierungsmittel die niedrigeren Zahlen ebenfalls die obere Grenze und zwar für dasjenige (bzw. diejenigen) Lebensmittel, bei denen die geringsten Höchstmengen geduldet werden.

Da nach dem Deutschen Lebensmittelgesetz vom 5. 7. 1927 in der Fassung vom 17. 1. 1936 und 14. 8. 1943 auch Trinkwasser zu den Lebensmitteln zu rechnen und Tabak diesen gleichgestellt ist, umfaßt die Tabelle auch die Verfahren zur Entkeimung des Trinkwassers — wenn auch hier in der Hauptsache eine Abtötung pathogener Keime, weniger eine Haltbarmachung angestrebt wird — sowie die in Deutschland geduldete Konservierung des Rauchtabaks mit 8-Oxychinolin-kaliumhydrogensulfat („Chinosol“).

Nicht aufgeführt sind das Salzen, Pökeln und Räuchern. Ferner fehlen die auf der Verwendung von Essigsäure, Milchsäure, Propionsäure, Weinsäure, Citronensäure, Apfelsäure, Phosphorsäure und den Salzen der genannten Säuren sowie von Nitraten be ruhenden Verfahren, die teilweise zur Unterstützung der Konservierung dienen. Auch das Einlegen von Eiern in Lösungen von gebranntem oder gelöschem Kalk oder von Wasserglas ist nicht mitaufgeführt, da die genannten Stoffe üblicherweise nicht zu den essbaren Anteilen des Eies zu gelangen pflegen und daher nicht verzehrt werden.

Für die Anwendung der in Tabelle 1 angeführten Konservierungsmittel wird heute noch der Entwurf einer Konservierungsmittel-Verordnung als richtungsweisend angesehen, der 1932 vom ehem. Reichsgesundheitsamt ausgearbeitet wurde<sup>15</sup>), aber nie Gesetzeskraft erlangt hat. Für einzelne Lebensmittel bzw. die Anwendung einzelner Konservierungsmittel wurden später noch besondere gesetzliche Vorschriften erlassen<sup>16</sup>). Im Ganzen gesehen ist aber die Anwendung der Konservierungsmittel in der Deutschen Bundesrepublik<sup>17</sup>) bis heute noch nicht zusammenfassend geregelt<sup>18</sup>), während für das Gebiet der Lebensmittelfarben ein — wenn auch veraltetes — Farben gesetz<sup>19</sup>) besteht. Auch für die Trinkwasserentkeimung liegen noch keine rechtsverbindlichen Vorschriften vor.

### Zur künftigen gesetzlichen Regelung der chemischen Konservierung

Angesichts dieser Verhältnisse und des Bedürfnisses, den Lebensmitteln noch eine Anzahl weiterer Stoffe zuzusetzen, ist es verständlich, daß die Forderung<sup>20</sup>) laut wird, hier einen Wandel zu schaffen und zum Schutze des Verbrauchers eine gesetzliche Regelung herbeizuführen. Die für die Lebensmittelüberwachung und -gesetzgebung maßgebenden Stellen, die Lebensmittelindustrie und zuständige wissenschaftliche Kreise haben nun in verschiedenen Fachgremien — in gegenseitiger Fühlung — die Vorarbeiten zum Erlaß eines Konservierungsmittelgesetzes geleistet. Dabei waren besonders zwei Fragen leitend: 1.) Welche Vorschriften für die Anwendung, die Kennzeichnung und den Vertrieb von Konservierungsmitteln bzw.

<sup>15</sup>) Entwurf einer Verordnung über Konservierungsmittel. Heft 15 der „Entwürfe zu Verordnungen über Lebensmittel und Bedarfsgegenstände“. Berlin, J. Springer (1932).

<sup>16</sup>) Eine Zusammenstellung der betr. gesetzlichen Bestimmungen, die z. Zt. räumlich oder zeitlich nur beschränkte Gültigkeit hatten, findet sich bei V. Hamann, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. (Ges. u. VÖ) 93, 93 [1951].

<sup>17</sup>) Für die DDR wurde in enger Anlehnung an den obenerwähnten Entwurf aus dem Jahre 1932 eine Anordnung der Deutschen Wirtschaftskommission betreffend „Regelung des Verkehrs mit Konservierungsmitteln“ vom 18. 4. 1949 erlassen (vgl. Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 90, 40 [1950]).

<sup>18</sup>) Aus diesem Grunde kann auch streng genommen nicht von einer „Zulassung“ bzw. „Zulässigkeit“, sondern nur von einer „Dul dung“ einzelner Konservierungsmittel und Konservierungsmittelhöchstmengen gesprochen werden.

<sup>19</sup>) Gesetz betr. die „Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen“ vom 5. 7. 1987.

<sup>20</sup>) Vgl. z. B. die Broschüre: L. Herber u. G. Ohly: Lebensgefährliche „Lebensmittel“ — Sind unsere Nahrungsmittel noch Lebensmittel? Krailling; H. G. Müller 1953, sowie zahlreiche Artikel in Illustrierten und Tagespresse.

konservierten Lebensmitteln gelten sollen, und 2.) welche Konservierungsmittel nach dem neuesten Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis mit Sicherheit als gesundheitlich unbedenklich angesehen werden können.

### Für die Anwendung der Konservierungsmittel geltende Vorschriften

Mit den allgemeinen Anwendungsvorschriften befaßt sich seit längerem der „Ausschuß Lebensmittelchemie der Arbeitsgemeinschaft der für das Gesundheitswesen zuständigen Minister“, der — aufbauend auf früheren Entwürfen verschiedener Stellen — ins einzelne gehende Vorschriften ausgearbeitet hat und diese in Form eines Gesetzentwurfes dem Bundesinnenministerium als Empfehlung zuleiten wird<sup>21</sup>). Es handelt sich um ein Rahmengesetz, das sich auf alle Konservierungsmittel entsprechend der eingangs gegebenen Definition und Einteilung beziehen wird, unter der Voraussetzung, daß diese in das zu konservierende Lebensmittel hineingelangen, also Bestandteile des Lebensmittels werden.

Durch Bekanntmachungen oder Ausführungsverordnungen sollen weiterhin durch das Bundesinnenministerium für die einzelnen Hauptgruppen von Konservierungsmitteln die zulässigen Stoffe im einzelnen bekannt gegeben werden. Es ist also — wie bei den Lebensmittel farben — eine sog. „Positive Liste der Konservierungsmittel“ vorgesehen, womit alle nicht in der Liste aufgeführten Stoffe eo ipso verboten sein sollen.

Neben dieser Liste der Konservierungsmittel werden auf dem Bekanntmachungswege gesondert auch alle Lebensmittel anzugeben sein, die konserviert werden dürfen, zuzüglich der für jedes Lebensmittel im Einzelfall zulässigen Konservierungsmittelarten und der von jedem einzelnen Konservierungsmittel bei jedem Lebensmittel zulässigen Höchstmengen. Dabei ist vorgesehen, diesen Angaben ein besonderes Rechnungssystem zugrunde zu legen (sog. „Punktsystem“), das für jedes Lebensmittel eine Höchstzahl („Höchstpunktzahl“), für jedes Konservierungsmittel eine toxikologisch zu ermittelnde „Unbedenklichkeitszahl“ vorschreibt und durch eine einfache Umrechnung:

$$\frac{\text{Höchstpunktzahl}}{\text{Unbedenklichkeitszahl}} = \frac{\text{mg Konservierungsmittel}}{\text{für } 100 \text{ g Lebensmittel}}$$

die Höchstmenge des Konservierungsmittelzusatzes zu errechnen gestattet.

Die Höchstpunktzahlen geben für jedes Lebensmittel, dessen Konservierung gestattet sein soll, ein Maß für die Höchstmenge an Konservierungsmitteln an; sie errechnen sich, indem man die für 100 g Lebensmittel zugelassene Menge an Konservierungsmittel in Milligramm mit der Unbedenklichkeitszahl des betr. Konservierungsmittels multipliziert. Hingegen stellen die Unbedenklichkeitszahlen der verschiedenen Konservierungsmittel die reziproken Werte der zulässigen relativen Höchstmengen dar. Da sie im Nenner stehen, entsprechen hohe Unbedenklichkeitszahlen geringen anzuwendenden Mengen.

Dieses System<sup>22</sup>), das besonders von der Lebensmittelindustrie gewünscht wird, um ein möglichst freizügiges Kombinieren verschiedener Konservierungsmittel miteinander (Herstellung von sog. „Kombinationen“) zu gestatten, hat zur Voraussetzung, daß die Toxizität in jedem Einzelfall festliegt, wofür die bisher vorliegenden Angaben und Listen noch keine genügende Grundlage bieten können.

Da die im jetzigen Zeitpunkt für die Berechnung zur Verfügung stehenden Zahlengrundlagen nicht in einer erkennbaren Beziehung zu der gesundheitlichen Unbedenklichkeit der Konservierungsmittel stehen, wird in dem z. Zt. vorliegenden Entwurf einer Bekanntmachung für antimikrobiell wirksame Konservierungsmittel

<sup>21</sup>) Vgl. S. W. Souci, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. (Ges. u. VÖ) 93, 36 [1951].

<sup>22</sup>) Nähere Angaben über das Punktsystem vgl.: O. Friedemann, Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 47, 167, 251 [1951]; M. v. Schellhorn, ebenda 47, 273 [1951]; S. W. Souci: <sup>21</sup>) (dasselbst S. 50).

auf Grund des erwähnten, als Entwurf vorliegenden Gesetzes über die chemische Konservierung von Lebensmitteln an Stelle der geplanten „Unbedenklichkeitszahl“ noch der Begriff der „Rechnungszahl“ verwandt.

Der Tenor des in Vorbereitung befindlichen Konservierungsmittelgesetzes<sup>23)</sup> ist schon daraus zu ersehen, daß das Gesetz die Verwendung von Konservierungsmitteln zur Lebensmittelkonservierung von vornherein grundsätzlich verbietet und nur bestimmte Ausnahmen von diesem Verbot zulassen will. — In Übereinstimmung mit den Forderungen der später erwähnten „Kommission zur Prüfung der Lebensmittelkonservierung“ der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ soll aber die Anwendung von Konservierungsmitteln unter allen Umständen (selbst wenn sie an sich als Ausnahme gestattet sein soll) verboten werden, wenn diese dazu dienen, eine nicht einwandfreie Beschaffenheit von Lebensmitteln zu verdecken.

Von großer Bedeutung ist die Frage der Kenntlichmachung der chemischen Konservierung, und zwar wird als unbedingt erforderlich angesehen, daß chemisch konservierte Lebensmittel als solche deklariert werden, indem auf den Packungen oder einem bei der Ware angebrachtem Schild die Bezeichnung „chemisch konserviert“ oder eine ähnliche gleichsinnige Bezeichnung angebracht wird. Diese Kennzeichnung muß gefordert werden, weil dem Konsumenten die Berechtigung zuerkannt werden muß, wenn er darauf Wert legt zu erfahren, ob die ihm angebotenen Lebensmittel konserviert sind.

Eine Ausnahme von der Kennzeichnungspflicht ist vorgesehen bei Gaststätten, Kantinen und Gemeinschaftsküchen, sofern die abgegebenen Speisen unmittelbar an Ort und Stelle konsumiert werden, ferner bei der Konservierung mit Schwefliger Säure oder Wasserstoffperoxyd, sofern nur noch kleine Restmengen  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}_2$  anwesend sind, bei Rauchtabak und bei Wein, der von der Kellerbehandlung herrührend kleine Mengen von Schwefliger Säure zu enthalten pflegt, die aber auch nach dem Weingesetz vom 25. 8. 1930 bisher ohne Deklaration gestattet waren. — Es ist demgegenüber jedoch zu hoffen, daß in der endgültigen Fassung des Konservierungsmittelgesetzes eine möglichst lückenlose Kennzeichnungspflicht für konservierte Lebensmittel vorgeschrieben und auch von der Lebensmittelindustrie gutgeheißen werden wird. Bei aller Anerkennung der entgegengehaltenen Argumente sollte das Wahrheitsprinzip allein ausschlaggebend sein.

### Prüfung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit der Konservierungsmittel

Welche Konservierungsmittel und welche Mengen davon bei dauernder Aufnahme nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse mit einem höchsterreichbaren Maß von Wahrscheinlichkeit als gesundheitlich unbedenklich angesehen werden können, läßt sich noch nicht mit Exaktheit beantworten. Die Bearbeitung dieses Grundproblems hat sich die „Kommission zur Prüfung der Lebensmittelkonservierung“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) zur Aufgabe gemacht, in der Fachleute aus den Gebieten der Toxikologie, Hygiene, inneren Medizin, Mikrobiologie, Lebensmittelchemie, Lebensmittelfrischhaltung sowie der Konservierungsmittelherstellenden und -verbrauchenden Industrie vereinigt sind. Diese Kommission knüpft in ihrer Tätigkeit an die erfolgreichen Arbeiten der „Kommission zur Untersuchung cancerogener Wirkungen von Le-

bensmittelfarben“ der DFG<sup>24)</sup> an, aus der sie entstanden ist. Auch das Gebiet der Trinkwasserentkeimung wird von einer besonderen Kommission der DFG („Kommission für Trinkwasseraufbereitung“) bearbeitet.

Für die „Kommission zur Prüfung der Lebensmittelkonservierung“ war es von vornherein oberster Richtsatz, daß die chemische Konservierung nur in denjenigen Fällen vorgenommen werden dürfe, in denen sie nicht entbehrt werden kann. In vielen Fällen läßt sich die Verwendung chemischer Konservierungsmittel vermeiden, wenn die Sorgfaltspflicht bei der Gewinnung, Herstellung, Verpackung und Lagerung des Lebensmittels hinreichend beachtet wird. Unter Berücksichtigung dieses Richtsatzes, der in einer von der Kommission herausgegebenen Resolution<sup>25)</sup> verankert ist, wird es Sache des Gesetzgebers sein, die Liste der Lebensmittel, deren Konservierung gestattet sein soll, auf ein Minimum zu reduzieren, um damit ein Konservieren aus Bequemlichkeit zu unterbinden.

Als zweites Hauptprinzip für die z. Zt. in der Deutschen Bundesrepublik laufenden Arbeiten hat zu gelten, daß auch die Zahl der an sich zulässigen Konservierungsmittel auf ein unvermeidbares Mindestmaß zu begrenzen ist. Auch die durch individuelle Überempfindlichkeiten infolge Allergiewirkung bedingten Gefahren, die mit der Anzahl der zugelassenen Konservierungsmittel ansteigen, werden sich so auf ein Mindestmaß beschränken lassen.

Auf ein Mindestmaß zu beschränken ist schließlich auch die im Einzelfall zur Konservierung eines Lebensmittels anzuwendende Menge. Sie soll nicht höher sein, als es unbedingt erforderlich ist. In gesundheitlicher Hinsicht muß die Menge in jedem Fall so niedrig gewählt werden, daß auch bei dauernder Aufnahme des Konservierungsmittels keine Schädigung eintreten kann.

Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten die bisher angewandten und von der Lebensmittelüberwachung auf Grund des Entwurfes aus dem Jahr 1932 geduldeten Höchstmengen, so nimmt es nicht Wunder, daß in vielen Fällen Rezepturvorschläge der Industrie ohne systematische Untersuchungen nach der toxikologischen Seite hin beurteilt und anerkannt wurden. Die Liste des alten Entwurfes enthält deshalb auch Unrichtigkeiten, so z. B. die Zulassung von Na-Benzoat in einer der freien Benzoesäure äquivalenten Menge für die Konservierung von flüssigem Eigelb, obgleich in dem annähernd neutralen Milieu des Eigelbs das Alkalisalz überhaupt nicht oder nur sehr wenig wirken kann<sup>26)</sup>. Jedenfalls wird heute von allen Seiten (auch von Kreisen der Lebensmittelindustrie) anerkannt, daß die z. Zt. noch gültigen Höchstgrenzen des alten Entwurfes (1932) von Grund auf einer Revision bedürfen, wobei toxikologische und – soweit es sich um antimikrobiell wirksame Konservierungsmittel handelt – mikrobiologische Gesichtspunkte in gleicher Weise zu berücksichtigen sind.

Dabei darf aber nicht verkannt werden, daß der Nachweis der gesundheitlichen Unbedenklichkeit bzw. die Festlegung der mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit unschädlichen Tageshöchtmengen, ebenso wie die Bestimmung der für eine konservierende Wirkung notwendigen Dosen eines Konservierungsmittels Aufgaben sind, die Jahre in Anspruch nehmen. Selbst bei Anwendung aller heute üblichen toxikologischen Untersuchungsverfahren muß aber in Kauf genommen werden, daß der Feststellung der gesundheitlichen Unbedenklichkeit noch ein gewisser

<sup>23)</sup> Der Wortlaut der neuesten Fassung des Gesetzentwurfes ist noch nicht im Druck erschienen. — Die früheren Fassungen sind in der Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch.<sup>21)</sup> und der Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 48, 122 [1952] veröffentlicht; ihr Wortlaut ist heute teilweise überholt.

<sup>24)</sup> Frühere Bezeichnung: „Kommission zur Bearbeitung des Lebensmittelfarbstoffproblems“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

<sup>25)</sup> Veröffentlichung der Resolution in Vorbereitung.

<sup>26)</sup> Vgl. M. v. Schelhorn, Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 45, 255 [1949]; Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 92, 256 [1951].

unvermeidbarer Unsicherheitsrest anhaftet, der umso kleiner sein wird, je umfassender die toxikologischen Versuchsreihen durchgeführt wurden. Es geht, wie auch *B. Oser*<sup>27)</sup> betont, darum, das an sich durch die Ernährung bedingte Risiko, in unserem Fall das Risiko durch die Anwendung von Konservierungsmitteln, auf ein äußerstes Mindestmaß zu beschränken. Ein solcher noch verbleibender Unsicherheitsrest, der auch bei an sich befriedigenden Verbindungen nicht ganz zu vermeiden ist, wird dann als vertretbar angesehen, wenn er durch die Vorteile, die die betr. Maßnahmen für die Allgemeinheit (nicht für den Produzenten) mit sich bringen, aufgewogen wird<sup>28)</sup>.

Für die toxikologische Untersuchung wird zunächst zu unterstellen sein, daß es sich meist um Konzentrationsgifte handelt, die unterhalb einer bestimmten Schwellendosis ohne Schaden vom Körper verarbeitet oder ausgeschieden werden. Da die Festlegung der Schwellendosen nur im Tierversuch möglich ist, dessen Ergebnisse nur mit Vorbehalt auf den Menschen übertragen werden können, und außerdem erhebliche Empfindlichkeitsunterschiede bei verschiedenen Personen angenommen werden müssen, muß ein möglichst hoher Sicherheitsfaktor (1 : 100 bis 1 : 1000) eingeschaltet werden. Die maximal mit der Nahrung zugeführte Menge darf also nur  $\frac{1}{100}$  bis  $\frac{1}{1000}$  der Menge<sup>29)</sup> betragen, die im Tierversuch eben noch keine Giftwirkung zeigt.

Erheblich gefährlicher sind nach *H. Druckrey* Gifte mit Summationswirkung, bei denen eine Addition einzelner unterschwelliger Noxen über lange Zeiträume (u. U. viele Jahrzehnte) auftreten kann. Da eine derartige Summationswirkung, bei der es überhaupt keine als unbedenklich anzusehenden Schwellendosen gibt, für viele cancerogene Stoffe kennzeichnend ist, hat die Lebensmittelfarbstoff-Kommission der DFG unter Berücksichtigung ausländischer Erfahrungen Richtlinien dafür erarbeitet, wann ein Stoff als sicher cancerogen, wann als verdächtig anzusehen ist. Abgesehen von bestimmten Allgemeinreaktionen (z. B. dem *Heinz-Körper-Test*) wird es sich immer darum handeln, Versuchstieren Generationen lang den zu prüfenden Stoff in relativ hoher Konzentration mit dem Futter, oder durch Pinselung oder Injektion zu verabreichen. Wenn auch die Gefahr einer cancerogenen Wirkung bei den gebräuchlichen Konservierungsmitteln gegen mikrobiellen Verderb geringer sein dürfte als bei gewissen Farbstoffen, so muß doch eine Untersuchung in dieser Richtung als unentbehrlich angesehen werden.

Wesentlich ist ferner, ob gesundheitsschädliche Verunreinigungen, die von der Herstellung herrühren, im Konservierungsmittel enthalten sind. Es wird notwendig sein, Reinheitsanforderungen aufzustellen<sup>30)</sup>. Eine entspr. Arbeitsgruppe ist von der Konservierungsmittel-Kommission der DFG bereits eingesetzt.

Die Frage der kombinierten Konservierungsmittelwirkung ist besonders wichtig, weil u. U. verschiedene gleichzeitig oder in kurzem Abstand hintereinander aufgenommene Konservierungsmittel oder deren physiologische Abbauprodukte im Organismus miteinander in Reaktion treten und hierdurch Gesundheitsschädigungen hervorrufen können. Ließe sich eine solche Wirkung feststellen, so müßte von „unverträglichen Konservierungsmittelpaaren“ jeweils eines der beiden Konservierungsmittel ausgeschaltet werden.

<sup>27)</sup> *B. Oser*, Chem. Engng. News 29, 2808 [1951].

<sup>28)</sup> Vgl. auch *A. C. Frazer*<sup>31)</sup>.

<sup>29)</sup> Die genaue Größe des Sicherheitsfaktors wird noch festzulegen sein.

<sup>30)</sup> Vgl. Bericht über die Tätigkeit der Kommission zur Bearbeitung des Lebensmittelfarbstoffproblems der Deutschen Forschungsgemeinschaft: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 96, 112 [1953].

Schließlich werden sich teilweise auch in vitro ausführende Versuche noch auf die Prüfung einer etwaigen Beeinflussung der Verdauungsfermente, der Fermente in Lebensmitteln und vor allem der Flora des Verdauungstraktes zu erstrecken haben, um das Bild abzurunden.

Ähnliche Anforderungen bezüglich der toxikologischen Untersuchung wurden in einer Konferenz der „Society of Chemical Industry“ 1951 in London gestellt<sup>31)</sup> und zwar sollen hier nach für jedes Konservierungsmittel die akute und chronische Toxizität, die Resorption im Magen-Darm-Traktus, der Abbau im Körper, die Art und Geschwindigkeit der Ausscheidung, die Wirkung auf andere Nahrungsbestandteile und deren Abbauprodukte und schließlich die Wirkung auf die alimentäre Mikroflora geprüft werden.

### Prüfung der konservierenden Wirkung der Konservierungsmittel

Schwierig und zeitraubend ist auch die exakte Prüfung der technischen Wirkung eines Konservierungsmittels, die zur Feststellung der Mindest- und Höchstkonzentrationen, aber auch zur Klärung, ob ein Konservierungsmittel überhaupt für die Haltbarmachung der Lebensmittel geeignet ist und vor anderen den Vorzug verdient, unerlässlich ist<sup>32)</sup>. Bisher für die Prüfung der Konservierungsmittel gegen mikrobiell bedingte Veränderungen angewandte Verfahren, die beispielsweise einen Vergleich mit einem „Standardkonservierungsmittel“ wie Phenol, Ameisensäure, Formaldehyd bezeichnen, und bei denen die üblichen Testverfahren der Mikrobiologie unter Anwendung von Bouillon, Agar-Nährböden u. dgl. verwendet wurden, scheiden aus, da im natürlichen Milieu des Lebensmittels ganz andere Entwicklungsbedingungen für die Mikroorganismen bestehen und Bestandteile der Lebensmittel die konservierende Wirkung entscheidend zu beeinflussen vermögen.

Für die Wirkungsprüfung antimikrobiell wirksamer Konservierungsmittel ist es erforderlich, für jedes Konservierungsmittel jedes zu konservierende Lebensmittel gesondert zu untersuchen. Dem muß ein Studium der Verderbsvorgänge vorangehen, um die Mikroorganismen kennen zu lernen, die das Verderben des betr. Lebensmittels bedingen. Zu diesen Untersuchungen ist zunächst ein hinsichtlich  $p_H$ -Wert, Wassergehalt, Salzgehalt usw. „normales Lebensmittel“ zu verwenden, das bei einer bestimmten Lagerungstemperatur (z. B. 20° C) und Luftfeuchtigkeit aufbewahrt wird und spontan, d. h. durch Eigeninfektion, in Verderb übergeht. Sodann sind in weiteren Versuchsserien alle das Mikrobenwachstum beeinflussenden Faktoren ( $p_H$ -Wert,  $r_H$ -Wert, Wassergehalt, Salzgehalt, Temperatur, Zufälligkeiten der Spontaninfektion usw.) innerhalb der in der Praxis möglichen Grenzen zu variieren, um eine genügende Versuchsbreite zu gewährleisten.

Für die eigentlichen Konservierungsversuche züchtet man von den wichtigsten Verderbsregern Reinkulturen und geht wiederum von einem wenn möglich sterilen „Normallebensmittel“ aus, das für jede Versuchsserie mit einem bestimmten Testorganismus beimpft und mit abgestuften Mengen des Konservierungsmittels versetzt wird. In einem bestimmten Beobachtungszeitraum (etwa 4 Wochen) wertet man die Versuche aus, wobei festzustellen ist, in welchen Versuchsproben eben keine Organismenentwicklung mehr eingetreten ist. Eine quantitative Prüfung der Vermehrungsintensität der Organismen erscheint nicht erforderlich. — Durch Wiederholung der Versuchsserien

<sup>31)</sup> Konferenz der Gruppen „Lebensmittel“, „Ackerbau“ und „Feinchemikalien“ der Society of Chemical Industry am 27. u. 28. 9. 1951: Brit. med. J. 1951, 905; ref. Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 94, 200 [1952] u. 98, 84 [1954].

<sup>32)</sup> Vgl. *M. v. Scheihorn*, Arch. Mikrobiol. 19, 30 [1953].

mit allen eventuellen Verderbsregern, Variation der Aus-saatmengen der Testorganismen — die von großer Bedeutung für den Hemmeffekt sind — der Lagerungsbedingungen und der das Mikrobenwachstum beeinflussenden Faktoren des Lebensmittels in den praktisch vorkommenden und vertretbaren Grenzen läßt sich dann die notwendige Mindestmenge an Konservierungsmittel festlegen. Unter Anwendung eines Sicherheitsfaktors, der umso geringer gewählt werden kann, je breiter die betr. Versuchsreihen angesetzt wurden, läßt sich aus dieser Mindestmenge dann die Höchstmenge ableiten, die für das betr. Lebensmittel gesetzlich vorgeschrieben werden muß.

Nach dem genannten Versuchsplan werden z. Zt. von K. Raible<sup>33)</sup> an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München, systematische Untersuchungen über den Verderb und die Konservierung des flüssigen Eigelbs ausgeführt, um optimal wirkende Konservierungsmittel und die davon nötigen Mindestmengen aufzufinden und mit den Toxizitätswerten einerseits, den anderen bisher gebräuchlichen Konservierungsverfahren andererseits zu vergleichen.

Zu ergänzen wären die mikrobiologischen Versuche schließlich noch durch die Prüfung, ob durch Konservierungsmittel-Kombinationen bei dem betr. Lebensmittel eine Wirkungssteigerung und damit eine Verringerung der anzuwendenden Gesamtmenge möglich ist. Erfahrungen weisen darauf hin, daß dies in manchen Fällen zu erwarten ist. Jedoch zeigten Versuche von M. v. Schelhorn<sup>32), 34)</sup>, daß dies nicht immer der Fall ist und sogar Wirkungssenkungen bei bestimmten Kombinationen möglich sind.

Überblickt man den Umfang der Arbeiten zur Prüfung der technischen Wirkung eines Konservierungsmittels allein für ein einziges Lebensmittel, so wird verständlich, daß weder dem ehem. Reichsgesundheitsamt, noch der Lebensmittelindustrie entsprechende systematische Versuche im notwendigen Umfang möglich waren und man meist bei den Mengen geblieben ist, die sich in der Praxis für die Konservierung bewährt haben. Die genaue Kenntnis der Wirkungsintensität ist aber unerlässlich, um in Verbindung mit der toxikologischen Untersuchung ein Gesamтурteil über den Wert eines Konservierungsmittels im Vergleich mit anderen abgeben zu können. So kann bei starker baktericider Wirkung die anzuwendende Menge entsprechend niedrig gehalten und dementsprechend eine höhere toxische Wirkung in Kauf genommen werden, als es bei schwacher baktericider Wirkung der Fall wäre. Als maßgeblicher Richtsatz für die Beurteilung der Ergebnisse hat zu gelten, daß das Produkt

Anzuwendende Menge	$\times$	Gesundheits- schädlichkeit
-----------------------	----------	-------------------------------

möglichst niedrig liegen soll und daß ein Konservierungsmittel umso günstiger zu beurteilen ist, je kleiner der Wert für dieses Produkt ist.

### Zur Anerkennung der z. Zt. gebräuchlichen Konservierungsmittel

Betrachtet man unter den angeführten Gesichtspunkten die Liste der in der Deutschen Bundesrepublik gebräuchlichen Konservierungsmittel gegen mikrobiell bedingte Veränderungen (Tabelle 1), so ergibt sich als vordringliche Aufgabe, zunächst für diese Substanzen die noch fehlenden experimentellen Unterlagen zu erarbeiten, die dann zur definitiven Anerkennung oder aber zur Ausschaltung einzelner Stoffe führen müssen. Da aber bis dahin auf die chemische Konservierung nicht verzichtet werden kann, hat sich die „Kommission zur Prüfung der Lebensmittel-

<sup>33)</sup> K. Raible, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 99, H. 1 und folgende [1954].

<sup>34)</sup> M. v. Schelhorn, Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46, 132 [1950]; 47, 128 [1951].

konservierung“ der DFG entschlossen, an Hand der bisher vorliegenden toxikologischen und sonstigen Daten eine vorläufige Liste von Konservierungsmitteln gegen mikrobiell bedingten Verderb aufzustellen, in der unter dem Vorbehalt einer nochmaligen Nachprüfung diejenigen Konservierungsmittel aufgeführt sind, die mit größter Wahrscheinlichkeit in den üblicherweise angewandten und von der amt. Überwachung geduldeten Konzentrationen als unbedenklich und somit als „vorläufig dulbar“ angesehen werden können. Diese „vorläufige Liste“, die ebenfalls in der auf S. 20 erwähnten Resolution der Kommission niedergelegt ist, entspricht der von der „Kommission zur Prüfung des Lebensmittelarbstoffproblems“ für Lebensmittelarbstoffe aufgestellten „Liste B“, die diejenigen synthetischen Farbstoffe enthält, die „bis auf weiteres verwendet werden können, aber noch einiger Nachprüfungen bedürfen“<sup>35)</sup>.

Die „vorläufige Liste“ enthält:

- 1.) Benzoesäure,
- 2.) Natriumbenzoat,
- 3.) p-Oxybenzoesäureäthylester,
- 4.) p-Oxybenzoesäureäthylester (Natriumverbindung),
- 5.) p-Oxybenzoesäurepropylester,
- 6.) p-Oxybenzoesäurepropylester (Natriumverbindung),
- 7.) Hexamethylentetramin,
- 8.) Ameisensäure,
- 9.) Schweflige Säure,
- 10.) Kaliumsalze der Schwefligen Säure,
- 11.) Natriumsalze der Schwefligen Säure,
- 12.) Wasserstoffperoxyd,
- 13.) 8-Oxychinolin-kaliumhydrogensulfat (nur für Rauatabak).

Mit den übrigen Konservierungsmitteln der Tabelle 1 konnte sich die Kommission noch nicht ausführlicher befassen. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß ein Teil dieser Konservierungsmittel bei näherer Prüfung noch in die vorläufige Liste und später auch in die endgültige Liste eingereiht wird. Gegen einzelne der angeführten Konservierungsmittel bestehen allerdings so schwerwiegende Bedenken, daß sie wahrscheinlich in Zukunft für die Lebensmittelkonservierung ausscheiden und durch andere ersetzt werden müssen.

Daß dies im Prinzip möglich ist, beweisen umfangreiche Erfahrungen seit dem Jahr 1950 über die Konservierung von Krabben in Ostfriesland: An Stelle der bisher ganz allgemein zur Krabbenkonservierung verwandten, gesundheitlich nicht unbedenklichen Borsäure können auch Borsäure-freie Konservierungsmittel mit befriedigendem Erfolg angewandt werden.

### Übersicht und Gruppeneinteilung der gebräuchlichen Konservierungsmittel

Alle Bestrebungen zur endlichen Regelung der Konservierungsmittelfrage wären aber unvollständig, wenn sie sich nur mit den Konservierungsmitteln gegen mikrobiell bedingten Verderb befassen wollten, die nur eine relativ kleine Gruppe in der Gesamtzahl der Konservierungsmittel darstellen. Zieht man auch die Stoffe gegen physikalische, chemische und sonstige biologisch bedingte Veränderungen und die gegen Schädlingsbefall angewandten Stoffe sowie die der Konservierung dienenden milieustimulierenden Zusatzstoffe in Betracht, so wird die Zahl wesentlich größer.

Über den wirklichen Umfang der Verwendung dieser Konservierungsmittel im weiteren Sinne läßt sich nur schwer ein richtiges Bild erhalten. Die Herstellerfirmen gewähren meist keinen Einblick, die Analysenmethoden sind noch mangelhaft und man kann oft nicht beurteilen, ob z. B. erteilte Patente wirklich angewandt werden oder nur der Tarnung dienen. Sicher ist jedenfalls, daß die

<sup>35)</sup> Vgl. Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 96, 264 [1953]; daseist Tabelle 2, S. 266.

Zahl der vorgeschlagenen und angewandten Zusatzstoffe zu Lebensmitteln, besonders wenn man die Entwicklung der Lebensmittelindustrie im Ausland mit ins Auge faßt, sehr groß ist. So umfaßt eine an der „Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie“ geführte Kartei aller Lebensmittelzusätze gegen 800 verschiedene Substanzen, und zu ähnlichen Zahlen gelangt auch die „Food and Drug Administration“ in Washington (USA). Sie nennt 842 Substanzen oder Stoffgruppen, die für die Lebensmittelherstellung vorgeschlagen wurden, von denen 704 heute im Gebrauch sind. Nur bei 428 dieser letzteren wird die Unschädlichkeit, wie in dem 3. Jahresbericht des „Delaney-Ausschusses“<sup>36)</sup> mitgeteilt wird, definitiv anerkannt. In gleiche Richtung weist auch ein seit dem Jahr 1953 gültiger Erlass der Schwedischen Regierung, durch den die Verwendung von 164 Zusatzstoffen für Lebensmittel genehmigt wurde<sup>37)</sup>. — Von der Gesamtzahl aller Lebensmittelzusatzstoffe stellt naturgemäß ein überwiegender Anteil Konservierungsmittel im Sinne der eingangs gegebenen Definition dar.

Für zahlreiche dieser Stoffe wird es notwendig werden, streng zu prüfen, ob ihre Verwendung wirklich unentbehrlich ist und ob sie auch bei dauernder Aufnahme als unbedenklich angesehen werden können. Nach B. Oser<sup>27)</sup> ist für jeden Fall zu fordern, daß ein chemischer Zusatzstoff das Lebensmittel in irgendeiner Weise zu verbessern vermag, seinen Verderb hintanhält, die Versorgung mit suboptimal zur Verfügung stehenden Nährstoffen verbessert, oder für den „letzten Verbraucher“ einen ernährungsphysiologischen oder wirtschaftlichen Vorteil bietet.

Für die Einführung eines neuen Konservierungsmittels ist zu fordern, daß der betreffende Stoff einen nachweisbaren Fortschritt darstellt und daß er auf Grund seiner Eigenschaften geeignet ist, andere ebenfalls als unbedenklich anerkannte Konservierungsmittel zu ersetzen. Dieser von der „Kommission zur Prüfung der Lebensmittelkonservierung“ der DFG vertretene Grundsatz wurde auch von dem „Ausschuß Lebensmittelchemie der Arbeitsgemeinschaft der für das Gesundheitswesen zuständigen Minister“ anerkannt und in dem vorliegenden Gesetzentwurf verankert.

Einen Überblick über das Gesamtgebiet gibt die in Tabelle 2 wiedergegebene Klassifikation der Konservierungsmittel, in der zu den einzelnen Gruppen auswahlsweise einige Beispiele angeführt sind<sup>38)</sup>. Dabei sind ohne Streben nach Vollständigkeit nur solche Stoffe berücksichtigt, die für Konservierungszwecke vorgeschlagen wurden bzw. angewandt werden und denen auf Grund der Literatur, der vorliegenden wissenschaftlichen Gutachten und der verfügbaren Aktenunterlagen größeres Interesse zukommen dürfte, ohne daß ihre Aufzählung als Empfehlung oder als Hinweis auf eine gesetzliche Zulässigkeit in Deutschland oder im Ausland gewertet werden darf. Bei einem Teil der Beispiele dürfte eine Zulassung zur Konservierung bzw. Behandlung von Lebensmitteln in der Deutschen Bundesrepublik kaum in Frage kommen. Mehrere der in der Tabelle angeführten Stoffe oder Stoffgruppen (insbesondere A I 4, A I 6, C V 2, D I-III, E I 1)

<sup>36)</sup> Bericht des „Select Committee to Investigate the Use of Chemicals in Foods and Cosmetics“ (abgekürzt „Delaney-Ausschuß“); Chem. Engng. News 30, 2972 [1952].

<sup>37)</sup> Erlass der Schwedischen Regierung und des Reichskommerskollegiums über zulässige Zusätze für Lebensmittel vom 31. Oktober 1952; gültig ab 1. Jan. 1953; Verfassungsbestimmungen des Kommerskollegiums 1952, Nr. 13, Serie A; ref. Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 96, 36 [1953].

<sup>38)</sup> Bezuglich weiterer Beispiele sei verwiesen auf F. Kiermeier, diese Ztschr. 61, 19 [1949]; P. Hirsch: Chemische Konservierung von Lebensmitteln. Dresden und Leipzig: Th. Steinopff [1952]; M. B. Jacobs: Synthetic Food Adjuncts. New York, D. van Nostrand Co. [1947] sowie: Chemistry and Technology of Food and Food Products, Bd. III, S. 1936. New York, Interscience Publishers [1951].

werden nicht bestimmungsgemäß den Lebensmitteln selbst zugesetzt. Sie gelangen aber trotzdem bei ihrer üblichen Anwendung bisweilen in diese hinein und werden dann gemeinsam mit ihnen verzehrt. Wenn dies der Fall ist (nur dann!), sind die betr. Stoffe als „Konservierungsmittel“ entsprechend der eingangs gegebenen Definition zu betrachten.

#### A) Stoffe gegen mikrobiell bedingte Veränderungen

(Anwendung durch direkte Zugabe, konservierende Überzüge oder Beigabe zum Verpackungsmaterial)

- I. Stoffe zur Unterdrückung von Wachstum und Vermehrung (häufig mit synergistisch wirkenden Mitteln angewandt)
  - 1.) Anorganische Verbindungen  
(Beispiele: Borsäure, Schweflige Säure<sup>1)</sup>, Wasserstoffperoxyd, Kaliumbromat<sup>2)</sup>)
  - 2.) Organische Säuren und deren Derivate  
(Beispiele: Benzoesäure<sup>1)</sup>, p-Oxybenzoesäureester, p-Chlorbenzoësäure<sup>1)</sup>, Salicylsäure, Amelsensäure, Monochloressigsäure, Bromessigsäureester<sup>3)</sup>, Propionsäure<sup>1)</sup>, Dehydracetösäure, Sorbinsäure, Formaldehyd („Foromycen“<sup>4)</sup>))
  - 3.) Glykole, mehrwertige Alkohole, Phenole  
(Beispiele: Propylenglykol<sup>5)</sup>, phenyllierte und chlorierte Phenole („Dowicide“), Diphenyl, o-Oxydiphenyl)
  - 4.) Quarternäre Ammonium- und Pyridiniumbasen  
(Beispiele: Alkyldimethylbenzyl-ammoniumchloride („Zephiron“, „Roccal“))
  - 5.) Antibiotika und Sulfonamide<sup>6)</sup>  
(Beispiele: Subtilin<sup>7)</sup>, Streptomycin<sup>8)</sup>, Sulfathiazol)
  - 6.) Gasförmige und andere flüchtige Verbindungen  
(meist nach Anwendung sich verflüchtigend)  
(Beispiele: Athylen, Athylenoxyd, Methylbromid)
  - 7.) Sonstige Verbindungen  
(Beispiele: Hexamethylentetramin, Thioharnstoff<sup>9)</sup>, Polyamine („E-10“<sup>10)</sup>)).
- II. Stoffe zum Abfangen von Stoffwechselprodukten  
(Beispiele: Alkali- und Erdalkalisaüze, Phosphatgemische<sup>10)</sup>)

#### B) Stoffe gegen chemische Veränderungen

(Oxidationsvorgänge, Hydrolysen, Veresterungen, Polymerisationsvorgänge)

- I. Stoffe gegen Oxidationsvorgänge (Antioxydantien)

- 1.) Antioxydantien für Fette und Lipide (häufig gemeinsam mit „Aktivatoren“ angewandt)
  - a) Natürliche Stoffe<sup>11)</sup>  
(Beispiele: Hafermehlextrakte („Avenol“, „Avenex“), Tokopherole, Quercetin, Nordihydroguajaretsäure („NDGA“), Guajakharz)
  - b) Künstlich hergestellte oder veränderte Stoffe  
(Beispiele: Butyloxyanisol („BHA“), Octyl- und Decylglycolat, Hydrochinon, Pyrogallol, Brenzkatechin, Tetramethyl-thiuramdisulfid („TMTD“), Thio-diproplonsäure und deren Fettsäureester)
- 2.) Antioxydantien für sonstige Stoffe (besonders bei Obst und Gemüse angewandt)
  - a) gegen Verfärbungen  
(Beispiele: Ascorbinsäure und deren Ester (besonders Ascorbinsäure-palmitat), Citronensäure)
  - b) gegen Vitaminverluste  
(Beispiele: Thioharnstoff, D-Isoascorbinsäure)

- II. Stoffe gegen sonstige chemische Veränderungen  
(Beispiele: Alkalisch reagierende Na-Salze<sup>12)</sup>)

<sup>1)</sup> An Stelle der angegebenen Säuren werden auch bestimmte Salze derselben verwendet.

<sup>2)</sup> Zur Konservierung von Hartkäse und Schmelzkäse vorgeschlagen.

<sup>3)</sup> Zur Weinconservierung vorgeschlagen und bisweilen verwendet.

<sup>4)</sup> Als Zusatz zu Eis für Zwecke der Fischbeiseitung auf Fangschiffen der Hochseefischerei vorgeschlagen und (im Ausland) teilweise angewandt.

<sup>5)</sup> Besonders als Sprühmittel zur Luftentkeimung von Kühl- und Lagerhäusern angewandt.

<sup>6)</sup> Für zuckerreiche Säfte und als Zusatz zum Fischerei vorgeschlagen.

<sup>7)</sup> Zur Verminderung der Hitzeresistenz hitzeunempfindlicher Bakterien bei der Dosensterilisierung pflanzlicher Erzeugnisse.

<sup>8)</sup> Zur Milch- (auch Frauenmilch)-Konservierung vorgeschlagen.

<sup>9)</sup> Zur Konservierung ganzer Citrusfrüchte angewandt.

<sup>10)</sup> Zur Neutralisation der Milchsäure beim Säuern der Milch vorgeschlagen (in Deutschland nicht angewandt).

<sup>11)</sup> Unter „natürlichen Stoffen“ sind in der vorliegenden Tabelle auch solche in Pflanzen vorkommenden Stoffe (wie Nordihydroguajaretsäure) aufgeführt, die nicht als gebräuchliche Lebensmittel dienen oder aus solchen gewonnen werden und die daher an sich zu den „chemischen Stoffen“ im Sinne der in der Einleitung dieses Beitrages erwähnten Auslegung dieses Begriffes zu zählen sind.

<sup>12)</sup> Für sauren Rahm zur Butterherstellung zwecks Verhinderung der Entstehung unerwünschter Aromen vorgeschlagen.

### C) Stoffe gegen physikalische Veränderungen

- I. Stoffe gegen das Entmischen von Emulsionen und Suspensionen (Schutzkolloide, Dickungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren)
  - 1.) Natürliche Stoffe<sup>11)</sup>  
(Beispiele: Pektinstoffe, Lecithine, Gelatine, Alginäure<sup>1)</sup>, Agar-Agar, Tragant)
  - 2.) Künstlich hergestellte oder veränderte Stoffe  
(Beispiele: Methyl- und Äthylcellulosen („Tylosen“), Propylenglykolalkylate, Sorbit-Fettsäure-Polyoxyäthylen-Verbindungen („Tweens“))
- II. Stoffe gegen Kristallisierungsvorgänge  
(Beispiele: Polyvinylalkohol<sup>12)</sup>, Natriumalginat, Carboxymethylcellulose<sup>13)</sup>)
- III. Mittel gegen das Altbackenwerden von Brot und Gebäck  
(Beispiele: Citraconsäure, Sorbit-monostearat, Polyoxyäthylenstearat)
- IV. Festigungsmittel (gegen das Welchwerden pflanzlicher Konserverzeugnisse)  
(Beispiele: Calciumsulfat, Calciumcitrat, Kaliumalaun),
- V. Stoffe gegen Veränderungen des Wassergehaltes
  - 1.) Feuchthaltemittel  
(Beispiele: Glycerin, Propylenglykol, Calciumchlorid)
  - 2.) Tauch- und Sprühmittel  
(Beispiele: Glycerylmonostearat, Ölsäure, Pektinstoffe, Wachse, Harze, Paraffine, Polyvinylacetate, Calciumpropionat, Acetylcellulose).

### D) Stoffe gegen Schädlingsbefall, Pflanzenschutzmittel

- I. Saatbeizmittel und Fungizide  
(Beispiele: Quecksilber-Alkyolverbindungen, Chinone)
- II. Kontaktinsektizide  
(Beispiele: Dichlor-diphenyl-trichlormethylmethan („DDT“, „Gesarol“), Hexachlorcyclohexan („Lindane“), Thiophosphorsäureester („E 605“))
- III. Mittel gegen Nagetiere  
(Beispiele: Zinkphosphid, Thalliumsulfat, Thioharnstoffderivate, Fluorescinsäure, Cumarin-Derivate)

### E) Stoffe gegen sonstige Veränderungen

- I. Keimungshemmende Mittel
  - 1.) Mittel zur Unkrautbekämpfung  
(Beispiele: Heterauxin, 2,4-Dichlorphenoxy-essigsäure („Hedronal“))
  - 2.) Mittel gegen das Auskeimen pflanzlicher Lebensmittel  
(Beispiele:  $\alpha$ -Naphthyl-essigsäure-methylester<sup>14)</sup>, Phenylurethan, Isopropylphenylcarbamat, Chlornitrobenzole)
- II. Stoffe gegen das Welken frischer Pflanzen und Pflanzenteile  
(Beispiel: Mineralsalzgemische („Biosmon“)).

Tabelle 2  
Einteilung der Konservierungsmittel

<sup>13)</sup> Vorgeschlagen für Speiseöle.

<sup>14)</sup> Vorgeschlagen für Zuckerwaren.

<sup>15)</sup> Zur Verhinderung des Kelleraustriebs von Kartoffeln und Rüben.

## Neuere Bestrebungen im Ausland

Auch im Ausland bestehen gleiche Sorgen wie in Deutschland. In einer Reihe von Kulturstaten liegen gesetzliche Regelungen betr. Konservierungsmittel vor, die allerdings teilweise veraltet oder ungenügend sind und die in vieler Hinsicht voneinander abweichen. Zusammenfassende Übersichten hierüber geben die umfangreichen älteren Abhandlungen von *G. Riess* und *W. Ludorff*<sup>15)</sup> sowie eine neuere Arbeit von *B. Wurzschmitt*<sup>16)</sup>, auf die hier verwiesen sei.

Um einige neuere Entwicklungen zu erwähnen sei angeführt, daß in England im Januar 1951 beim „Food Standards Committee“ (Ministry of Food; Food Standards and Labelling Division) eine Kommission für chemische Konservierungsmittel für Lebensmittel geschaffen wurde<sup>17)</sup>, die unter Leitung von Prof. Dr. *E. C. Dodds* (London) steht, und die die Verwendung chemischer Konservierungsmittel (darunter Antioxydantien, bakterizide

<sup>15)</sup> *G. Riess u. W. Ludorff*, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. (Ges. u. VO.) 24, 49, 115 [1932].

<sup>16)</sup> *B. Wurzschmitt*, Chemiker-Z. 74, 479 [1950].

<sup>17)</sup> Preservatives Sub-Committee: Vgl. Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 94, 25 [1952].

und fungizide Stoffe, Stoffe gegen das Altbackenwerden von Brot, Stabilisatoren, Emulgatoren u. a.) zu überwachen und eine gesetzliche Regelung herbeiführen soll. Das Komitee hat im Mai 1953 einen Bericht über die Anwendung der Antioxydantien für Lebensmittel mit einer Reihe von Empfehlungen für eine kommende gesetzliche Regelung herausgegeben, der z. Zt. mit den interessierten Kreisen abgestimmt wird. — Im übrigen wird dort ein Zentrallaboratorium als notwendig angesehen<sup>18)</sup>, das eine Kartei aller chemischen Substanzen, deren Zusatz zu Lebensmitteln erlaubt ist, mit allen zugehörigen Angaben führen soll und die experimentelle Eignungsprüfung sowie die Auswertung aller Literaturangaben, Sachverständigen-gutachten u. dgl. vorzunehmen hat.

In USA obliegt der „Food and Drug Administration“ beim Department of Health, Education and Welfare“ (ehemals „Federal Security Agency“) in Washington und dort insbes. dem „Delaney-Ausschuß“<sup>19)</sup> die Prüfung und Zulassung der Konservierungsmittel. Das Ergebnis der experimentellen Untersuchungen wird im „Quarterly Bulletin of the Association of Food and Drug Officials of the United States“ publiziert<sup>20)</sup>. Auch hier sind die gesetzlichen Regelungen noch als unzureichend zu betrachten. Es wird angestrebt, daß vor Verwendung chemischer Verbindungen als Lebensmittelzusätze deren Unschädlichkeit durch den Antragsteller (nicht die Regierung) nachgewiesen werden muß.

In Österreich wurden im Rahmen der Neubearbeitung des amtlichen „Codex alimentarius Austriacus“ auch Normen für die chemischen Konservierungsmittel festgelegt, die heute fertig vorliegen und in Kürze erscheinen werden<sup>21)</sup>.

Auch für Spanien schließlich wurde eine neue gesetzliche Regelung als notwendig erkannt. Ein Entwurf, der die Anwendungsvorschriften und die zulässigen Konservierungsmittel und Konservierungsmittel-Höchstmengen für die einzelnen Lebensmittel enthält, wurde 1952 von *R. Casares* und *L. Villanúa*<sup>22)</sup> ausgearbeitet und der „I. Reunión“ der spanischen Lebensmittelchemiker vorgelegt. Der endgültige Wortlaut des Entwurfes eines „Gesetzes über den Gebrauch von Konservierungsmitteln für spanische Lebensmittel“ wurde nach Genehmigung durch die „Sociedad Española de Bromatología“ vor kurzem veröffentlicht<sup>23)</sup>.

## Aktuelle Einzelfragen

Diskutiert wird, ob die Abgabe von Salicylsäure in Packungen für die Zwecke der Konservierung im Haushalt befürwortet werden kann. Ausgedehnte pharmakologische Versuche<sup>24)</sup> beweisen, daß diese Säure nicht unbedenklich ist und unter bestimmten Umständen zu Schädigungen führen kann. In neueren Untersuchungen aus dem Pharmakologischen und dem Pathologischen Institut der Universität München<sup>25)</sup> konnte aber gezeigt werden, daß kleine Dosen Salicylsäure selbst bei lang dauernder Darreichung nicht toxisch wirken. Da die Salicylsäure nach einem Gutachten von *W. Kreienberg*<sup>26)</sup> gegenüber

<sup>18)</sup> Es sei besonders auf die umfassenden „Reports to the Association of Food and Drug Officials on Current Developments“ von *A. J. Lehmann* über „Chemicals in Foods“ (Quart. Bull. Assoc. Food Drug Officials U.S. 15, 122 [1952]) verwiesen.

<sup>19)</sup> Herr Bundesminister Dr. Frenzel (Wien) sei für die Überlassung der Unterlagen verbindlichst gedankt.

<sup>20)</sup> *R. Casares u. L. Villanúa*, Anal. Bromatología 4, 321 [1952].

<sup>21)</sup> „Proyecto de Reglamentación del Uso de Sustancias Conservadoras en los Alimentos Españoles“; Anal. Bromatología 5, 409 [1953].

<sup>22)</sup> Vgl. *O. Schlenk*: Die Salicylsäure. Berlin: W. Saenger [1947].

<sup>23)</sup> *A. Herz u. B. Stampfli*, Z. ges. exper. Medizin 118, 76 [1951].

<sup>24)</sup> *W. Kreienberg*: Gutachten über die geschmacklichen Wirkungen von Salicylsäure, Benzoesäure und Benzoesäure-Derivaten bei der haushaltmäßigen Konservierung von Obstsaften und Obstkomponenten vom 17. 10. 1953.

anderen Konservierungsmitteln erhebliche geschmackliche Vorteile bei der Konservierung von Obsterzeugnissen bietet und sich auch zur Oberflächenkonservierung unter Anwendung verhältnismäßig geringer Mengen bewährt hat, verdient die Frage ihrer Zulassung für Haushaltzwecke bei entsprechender Kennzeichnung erneut Beachtung.

Große wirtschaftliche Bedeutung besitzen Bestrebungen, die Haltbarkeit der Fische durch Zugabe bakterizider Stoffe zu dem Eis, das der Einlagerung der frisch gefangenen Fische auf den Fischdampfern dient, zu erhöhen. Da die Fangplätze der Hochseefischerei von den deutschen Küsten relativ weit entfernt liegen, muß mit einer Rückreisedauer der Fischdampfer von 7–8 Tagen gerechnet werden, so daß – bei einer Fangdauer von weiteren 7–8 Tagen – die zuerst gefangenen Fische bei ihrer Anlandung bereits 14–16 Tage lang tot sind. Da gerade nach dieser Zeit ein besonders starker Qualitätsabfall – gefolgt von einem raschen Verderben – einsetzt, würde eine Erhöhung der Haltbarkeit um nur einige Tage von großem Wert sein. Von den vorgeschlagenen zahlreichen Präparaten<sup>49)</sup> haben sich in Großversuchen unter amtlicher Aufsicht besonders „Foromycen“ und „E<sub>10</sub>“ bewährt. Ihr Zusatz in einer Konzentration von 0,1% zum Fischeis bedingt eine Haltbarkeitsverlängerung um 4 Tage.

Für die Zulassung derartiger Verfahren ist naturgemäß die Frage von Bedeutung, ob bzw. in welchem Ausmaß unter praktischen Verhältnissen ein Eindringen der bakteriziden Substanzen aus dem Schmelzwasser in das Fischinnere stattfindet und welche Umsetzungen mit den Bestandteilen (bes. Proteinen) des Fischfleisches stattfinden. An Hand der nachgewiesenen Mengen wird zu entscheiden sein, ob eine ständige Aufnahme so behandelten Fischfleisches als gesundheitlich unbedenklich angesehen werden kann.

Ähnliche Überlegungen gelten für die Anerkennung neuzeitlicher Eierkonservierungsverfahren, die auf der Begasung mit konservierenden Gasgemischen beruhen. Wie in Versuchen an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München, gezeigt werden konnte, ist bei derartigen Verfahren grundsätzlich mit einem wenn auch geringfügigem Eindringen der konservierenden Gasanteile durch die poröse Eischale in das Eiinnere zu rechnen, und es wird auch in diesem Fall letzten Endes zu entscheiden sein, welche sekundären Umsetzungen im Eiinnern stattfinden und ob die nachgewiesenen Mengen auch bei dauernder Aufnahme unbedenklich sind. Nach unseren bisherigen Erfahrungen dürften bestimmte Konservierungsverfahren dieser Art aussichtsreich sein.

Wichtig ist auch die Anwendung von Thioharnstoff zur Konservierung von Citrusfrüchten, die vielfach in den Erzeugungsländern üblich ist. Auch bei richtig geleiteter Ernte und Lagerung sowie einwandfreiem Transport verdirbt ohne Konservierung ein erheblicher Anteil der Früchte durch Schimmelbefall. Da nur sehr geringe Mengen des Konservierungsmittels in die Schale und das

Fruchtfleisch einzudringen vermögen, die weit unterhalb der Grenze der toxischen Dosen liegen, wird besonders zu prüfen sein, ob und unter welchen Bedingungen ein Inverkehrbringen entsprechend konservierter Früchte in Deutschland zugelassen werden kann, oder ob – wie in USA – ein entsprechendes Verbot auszusprechen ist. – Allerdings würde gerade die Konservierung von Fisch, Eiern und frischen Früchten einer der wichtigsten Grundforderungen der „Kommission zur Prüfung der Lebensmittelkonservierung“ der DFG widersprechen, wonach sog. „Grundlebensmittel“ sowie solche Lebensmittel, die in berechtigter Verbrauchererwartung als „frische Lebensmittel“ gekauft werden, grundsätzlich nicht konserviert werden sollen.

Als letztes der zahlreichen besonders aktuellen Einzelprobleme sei schließlich das Bestreben angeführt, an sich brauchbare Konservierungsmittel durch bessere, d. h. weniger toxische und/oder stärker konservierend wirkende zu ersetzen. In diesem Sinne verdienen neuere Versuche über die Sorbinsäure ( $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CH}=\text{CH—COOH}$ ) besonderes Interesse, die im Körper in derselben Weise wie Capronsäure zu Keto-Verbindungen abgebaut wird, und bei offenbar völliger physiologischer Harmlosigkeit<sup>50)</sup> eine starke antimikrobielle Wirkung, insbes. auf Kahmhefen und Schimmelpilze, entfaltet. Aus diesen Gründen wurde die Säure neuerdings auch durch die „Food and Drug Administration“ zur Haltbarmachung für bestimmte Fälle zugelassen. – Grundsätzlich wird man nach dem Leitsatz „das Bessere ist des Guten Feind“ nicht ruhen dürfen, neue Konservierungsvorschläge zu prüfen, wobei nicht eine Erhöhung der an sich schon übergroßen Anzahl von Konservierungsstoffen, sondern eine Beschränkung auf einen oder wenige Zusatzstoffe von wirklich guter Wirkung und gesicherter Unbedenklichkeit das ferne Ziel sein muß.

Mag nach dem Gesagten die Größe des Arbeitsgebietes sowohl hinsichtlich der Zahl der in Frage kommenden Verbindungen, als auch des Umfangs der in jedem Einzelfall notwendigen Arbeiten fast unübersehbar erscheinen, so sind doch in vielen Ländern Maßnahmen getroffen, um von Grund auf alle mit den Fragen der chemischen Konservierung zusammenhängenden Probleme zu bearbeiten. Es ist zu hoffen, daß über regionale lebensmittelrechtliche Bestrebungen hinaus der Weg zu einer gemeinschaftlichen Bearbeitung der für die Gesetzgebung erforderlichen Grundlagen gefunden werden kann, um in nicht zu ferner Zeit zu einer Regelung zu gelangen, die den volkswirtschaftlichen Bedürfnissen, wie den Erfordernissen zum gesundheitlichen Schutz des Verbrauchers in gleicher Weise Rechnung trägt.

Eingeg. am 15. April 1954 [A 577]

<sup>49)</sup> H. S. Deuel jr., Food Technol. 7, 381 [1953].

<sup>50)</sup> Vgl. W. Partmann, Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 94, 246 [1952].