

Ueber ein eigenthümliches Nahrungsmittel, nebst einigen Beobachtungen über darin angetroffene Fäulnissbasen.

Von

Carl Th. Mörner in Upsala.

(Der Redaction zugegangen am 14. December 1896.)

In gewissen Gegenden des nördlichen Schwedens herrscht ein eigenartiger Modus, Fische zu conserviren, die Bereitung von «Gährfisch» (schwed.: «surfisk»), unter welcher Collectivbenennung Producte, die aus verschiedenen Fischarten und nach in den Details wechselnden Methoden zugerichtet sind, zusammengefasst werden. Was für alle Arten des Gährfisches kennzeichnend ist, das sind theils der verhältnissmässig geringfügige Salzverbrauch bei dem Conserviren, theils der intensive, durchdringende Geruch der fertigen Waare, der den damit nicht Vertrauten unfreiwillig zurückweichen lässt.

Die grösste Verbreitung kommt dem Gährströmling zu, dessen Bereitung folgendermaassen geschieht:

Die frisch gefangenen Strömlinge werden ausgenommen und nach sorgfältiger Abspülung in hölzerne Tonnen gethan, ohne dicht gepackt zu werden, so dass in jedem Gefäss $\frac{1}{3}$ seines Volumens für die Gährungsgase übrig bleibt. Alte, vollgesättigte Strömlingslake, mit derselben Quantität Wasser verdünnt, wird daraufgegossen, bis sie die Strömlingsschicht gut bedeckt, worauf das Gefäss geschlossen und sorgfältig gedichtet wird. Wenn die Gefässe soweit fertig sind, werden sie ins Freie gebracht und längs einer Wand, die der Einwirkung

der Sonne fast den ganzen Tag ausgesetzt ist, aufgestapelt. Hier sollen sie 4—5 Wochen liegen bleiben, wobei der Fortgang der Gährung durch Oeffnen eines seitlich angebrachten kleinen Ventils controllirt wird. Wenn diese droht zu heftig zu werden, müssen die Gefässe in den Schatten oder nach einem kühleren Ort hingerollt werden, wo die Gährung wieder abnimmt. Wenn das beabsichtigte Gährungsstadium erreicht ist, dessen Beurtheilung eine Geschmacksfrage ist, werden die Gefässe geöffnet, und die fertige Waare wird in kleinere Gefässe zur Aufbewahrung verpackt.

Sorgfältig in dichte Fässer verpackt, ist der Gährströmling ziemlich haltbar; bekommt das Fass aber ein Leck, so dass die Lake ausläuft, oder ist es einmal schon geöffnet worden, dauert es nur wenige Wochen, bis die Waare unbrauchbar wird. Der Gährströmling wird roh oder gebraten gegessen. Wenn es sich um ein Nahrungsmittel von so exquisitem Geruch und Geschmack, wie sie dem Gährströmling eigen sind, handelt, ist es natürlich, dass die subjective Ansicht über seine Schmackhaftigkeit in zwei ganz entgegengesetzten Richtungen geht: manche — und sie repräsentiren in den Provinzen, wo dieses Nahrungsmittel selten vorkommt, die Mehrzahl — sehen den Gährströmling mit Abscheu an, andere essen ihn ausserordentlich gern, wenn auch zugestanden werden muss, dass diese erst nach kürzerer oder längerer Uebung dazu gekommen sind.

Dass der ausgeprägte Charakter des Gährströmllings von einer chemischen Veränderung des Rohstoffes, des frischen Strömllings, herrührt, und dass Bakterien dabei ihr Spiel treiben, liegt offen zu Tage; von der Art aber dieser Veränderung weiss man bis heute nichts, wesshalb ich eine eingehendere Untersuchung darüber angestellt habe.

Vorläufig möchte ich summarisch constatiren, dass der Gährströmlling oft in reichlicher Menge eine grösse Anzahl verschiedener Verbindungen, sowohl Säuren, Basen wie auch mehr indifferente Stoffe, enthält, die im frischen Rohmaterial nicht vorhanden sind, welche also den Processen, die während der Bereitung stattfinden, ihre Entstehung verdanken.

Es liegt nahe, die Frage aufzuwerfen, was dem Gährströmung seinen intensiven Geruch verleiht, eine Frage, die bei der Untersuchung leicht beantwortet wurde. Die Gasmischung, welche, wenn man den Deckel eines Gährströmung-Tönnchens durchbohrt, ausströmt, und welche ein ganzes Zimmer in einigen Sekunden zu verpesten vermag, enthält ausser *Kohlensäure* und *Schwefelwasserstoff*, von denen schon der letzte bekanntlich keinen besonders angenehmen Geruch besitzt, einen Stoff, *Methylmercaptan* (Methylsulhydrat CH_3SH), der mit Recht den Namen « primus inter pares », wenn es die Fähigkeit, das Riechorgan zu affiziren, gilt, verdient. Sowohl in dem spontan ausströmenden Gas, wie in einem durch die Gährströmungsmasse geleiteten Luftströme wurde Methylmercaptan in beträchtlichen Quantitäten nachgewiesen. Zum Absorbiren habe ich mich wie die meisten Forscher, die in der letzten Zeit diesen Stoff untersucht haben, einer Quecksilbercyanidlösung bedient, welche das Mercaptan als Quecksilberverbindung zur Ausfällung bringt, letztere wird dann in die gut krystallisirende, safrangelbe Bleiverbindung übergeführt. Zwei bei verschiedenen Gelegenheiten erhaltene Präparate der Bleiverbindung¹⁾ sind nach Trocknen über Schwefelsäure hinsichtlich des Bleigehaltes analysirt worden:

1. Angewandte Quantität: 0,2025 Gr.; Blei %: 67,65.

2. » » » 0,112 » : » » 68,27.

Für $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Pb}$ berechnet: 68,73 % Blei.

Eine andere Frage, deren Beantwortung man von einer chemischen Untersuchung erwarten kann, ist die, ob wohl der Gährströmung als eine faule Waare anzusehen ist oder nicht. Um uns eine Ansicht darüber zu bilden, wollen wir das Verzeichniss der Verbindungen, die — im frischen Rohstoffe nicht vorhanden — als Bestandtheile des Gährströmung nachgewiesen sind, ins Auge fassen. Ausser den oben erwähnten, bei gewöhnlicher Temperatur gasartigen Bestand-

¹⁾ Der Schmelzpunkt dieser Verbindung, worüber ich in der Literatur keine Angabe gefunden habe, wurde bei 162—163 ° C. liegend gefunden.

theilen, Methylmercaptan, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure habe ich u. A. die folgenden gefunden.

I. Säuren.

1. *Bernsteinsäure.* Ziemlich reichlich; in chem.-reinem krystallisirtem Zustand dargestellt.
2. *Flüchtige Säuren aus der Fettreihe.* Besonders reichlich vorhanden. Buttersäure sehr überwiegend; überdies Ameisensäure, Essigsäure und Valeriansäure nachgewiesen.
3. *Feste fette Säuren.* Auch reichlich vorhanden, offenbar von zerspaltelem Neutralfett herrührend.

II. Basen.

1. *Ammon.* Ueberaus reichlich; vorwiegend in Verbindung mit den flüchtigen fetten Säuren.

2. *Ptomaine.*

- a) *Methylamin.* Der positive Ausfall der Hoffmann'schen Carbylaminprobe hat das Vorhandensein dieses Amins wahrscheinlich gemacht, wenn auch die Menge allzu gering war, um seine Isolirung zu gestatten.

b) *Dimethylamin.*

c) *Trimethylamin.*

d) *Cholin.*

Sämmtlich in ziemlich reichlicher Menge. Isolirt und identificirt durch ihre gut krystallisirenden Doppelverbindungen mit Quecksilber- resp. Platinchlorid.

III. Indifferente Stoffe.

1. *Leucin.* Ziemlich reichlich (nicht aber Tyrosin).
 2. *Aethylalkohol.*
 3. *Aceton.*
- } Beide in sehr unbedeutender Menge.

Zwischen den zahlreichen Säuren und Basen herrscht annähernd Gleichgewicht, wie die Prüfung der Reaction gezeigt hat: die Lake hat, sowohl direct als nachdem sie durch Kochen von Kohlensäure befreit war, constant amphotere Reaction dargeboten.

Unter den oben erwähnten Bestandtheilen gehören die meisten zu derartigen Substanzen, die als typische Fäulnissproducte anerkannt sind, u. A. Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan, Bernsteinsäure, flüchtige Fettsäuren, Ammon und Ptomaine. Bei dieser Kenntniss lässt sich schwerlich leugnen, dass der Gährströmling einen Fäulnissprocess erlitten hat, womit jedoch nicht gesagt, dass dieser Fäulnissprocess, was die Details betrifft, mit demjenigen zu identificiren ist, welcher sich einstellt, wenn man z. B. frischen Strömling ohne besondere Vorsichtsmassregeln der Fäulniss überlässt.

Im Gegentheil, wenn man einen Blick auf die Bestandtheile des Gährströmlings wirft, überrascht das Nichtvorhandensein von u. A. *Indol*, *Scatol*, *Phenol*, *Putrescin* und *Cadaverin*, welche bei der gewöhnlichen Fäulniss angetroffen worden sind. Hier ergibt sich also ein wichtiger Unterschied, der uns berechtigt, darauf zu schliessen, dass der bei der Zubereitung des Gährströmlings stattfindende Fäulnissprocess nicht mit dem allgemein vorkommenden zu identificiren, sondern hinsichtlich der Endergebnisse einfach als eine Abkürzung desselben zu charakterisiren ist.

Obgleich zu einer definitiven Feststellung der Entstehung der erwähnten Abweichungen eine bakteriologische Untersuchung gehört, will ich, in Ermangelung einer solchen, einige der Möglichkeiten, an die man zuerst zu denken hat, auseinander setzen.

Zweifellos sind das Ansalzen, der Luftabschluss, die Anhäufung von Stoffwechselproducten Umstände, die einen normirenden resp. hindernden Einfluss auf die Thätigkeit der Bakterien ausüben können.

In Anbetracht dieser Verhältnisse scheint es nicht a priori nothwendig, das Vorhandensein einer Bakterie von mehr specieller Art als der gewöhnlichen Fäulnissbakterien anzunehmen, denn es ist klar, dass diese allgegenwärtigen Mikroorganismen Anfangs beim Einmachen hineinkommen, da ja keine Massregeln getroffen sind, um ihren Zutritt zu verhindern, wie auch keine absichtliche Einimpfung mit einer

specifischen Bakterie stattgefunden hat. Andererseits lässt sich u. A. die Möglichkeit denken, dass neben den gewöhnlichen Fäulnissbakterien auch eine mehr specifische Art sich in den Rohstoff eingemengt hat, wobei jene — vielleicht für die neuen Verhältnisse, in die sie gerathen sind, mehr empfindlich — bald aussterben oder wenigstens in ihrer Thätigkeit gehemmt werden, diese aber, mit grösserer Widerstandsfähigkeit ausgestattet, sich vermehren und die lebhaft chemische Umsetzung, welche die reichliche Menge von Stoffwechselprodukten unzweideutig angiebt, vermitteln¹⁾.

In diesen beiden oben erwähnten Fällen sind also die getroffenen Kautelen (Ansätzen und dichte Gefässe) nothwendige Bedingungen, wenn der mit der Bereitung beabsichtigte Zweck erreicht werden soll; nach der ersten Möglichkeit: um die Lebensthätigkeit der gewöhnlichen Fäulnissbakterien zu modifiziren, nach der anderen Alternative: um dieselbe ganz zu vernichten. Wenn diese Vorsichtsmassregeln nicht getroffen werden, tritt gewöhnliche Fäulniss ein, und die Waare bekommt einen auch dem Liebhaber unerträglichen Geruch; sie ist für Menschen nicht mehr geniessbar; eine Thatsache, die bald zum Vorschein kommt, wenn z. B. die Lake aus einem undichten Gährströmlingstönnchen ausläuft.

Hiermit in Zusammenhang dürften ein Paar vereinzelte Erfahrungen über den Schmelzpunkt und die Löslichkeit einiger bei diesen Untersuchungen erhaltenen Quecksilberchloridverbindungen zuletzt erwähnt werden.

Dimethylamin. Bei der Bearbeitung des Gährströmlings habe ich von diesem Amin zwei verschiedene Quecksilber-

¹⁾ Zum Vortheil dieser letzten Annahme dürfen ähnliche Erfahrungen (die gewöhnlichen Fäulnissprodukte in reichlicher Menge, aber das Nichtvorhandensein der Stoffe: Indol, Scatol und Phenol) in Fällen, wo es sich thatsächlich um specielle Bakterien-Arten handelte, z. B. die mit anäroben Bakterien (*B. spinosus*, *Bacillus liquefaciens magnus*) unternommenen Kulturversuche, deren Resultat Nencki und Sellitrenny publicirt haben (Monatsh. f. Chemie, Bd. 10, S. 506 und 908), erwähnt werden.

chloridverbindungen, die eine mit einem Molekül, die andere mit einem halben Molekül HgCl_2 , auf ein Molekül des Aminchlorids berechnet, bekommen.



Präp. 1. (57,39% Hg, 30,23% Cl; berechn. 56,78 resp. 30,16.)
Smp. 196° C.

Nach Umkrystallisiren gaben die zwei erhaltenen Fractionen einen Smp. von 198 resp. 197° C.



Präp. 1. (46,43% Hg, 32,69% Cl; berechn. 46,12 resp. 32,66.)
Smp. 232° C.

Durch Umkrystallisirung wurden zwei Fractionen mit Smp. 232 resp. 231° C. erhalten.

Präp. 2. Wurde nicht direct bei der Bearbeitung der Gährströmlingsbasen erhalten, sondern synthetisch durch Zusammenbringen berechneter Mengen von Dimethylaminchlorid und HgCl_2 dargestellt; die Verbindung zweimal umkrystallisirt. (46,28% Hg, 32,71% Cl.) Smp. 233° C.

Trimethylamin. Der erhaltenen Verbindung kam folgende Formel zu: $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl} + 2 \text{HgCl}_2$.

Präp. 1. (62,94% Hg, 27,67% Cl; berechn. 62,79 resp. 27,79.)
Smp. 112° C.

Cholin. Bei der Verarbeitung der Gährströmlingsbasen bot sich in reichlicher Menge die Verbindung des Cholins mit 6 Molek. HgCl_2 dar.

Präp. 1. (67,71% Hg, 25,72% Cl; berechn. 68,02 resp. 26,09.)
Smp. 242° C.

Löslichkeit¹⁾:

a) 8,571 Gr. gesätt. Lösung; Rückstand 0,127 Gr. = 1,48 : 100.

b) 11,386 » » » ; » 0,171 » = 1,50 : 100.

Präp. 2. Durch Umkrystallisiren des Präp. 1 erhalten. Smp. 243° C.

Löslichkeit:

a) 9,952 Gr. gesätt. Lösung; Rückstand 0,150 Gr. = 1,51 : 100.

b) 11,863 » » » ; » 0,174 » = 1,49 : 100.

¹⁾ Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nach Meyer's Verfahren (Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 8, S. 998) und bei + 19,5° C. angestellt. Die gesättigte Lösung wurde bei etwa + 60° C. bis auf ein Volumen von einigen wenigen chem. concentrirt, worauf das weitere Eintrocknen bis zum constanten Gewicht im Schwefelsäureexsiccator vor sich ging.

Zum Vergleich wurde dieselbe Verbindung des Cholins aus Eidotter dargestellt, wobei ein in den Sammlungen der hiesigen med.-chem. Institut befindliches, schönes Präparat der PtCl_4 -Verbindung (centimeterbreite, wohlausgebildete 6eckige Tafeln) als Ausgangsmaterial Anwendung fand.

Präp. 3. Smp. 242°C .

Löslichkeit:

16,702 Gr. gesätt. Lösung; Rückstand 0,240 Gr. = 1,46 : 100.

Präp. 4. Smp. 243°C .

Löslichkeit:

15,015 Gr. gesätt. Lösung; Rückstand 0,225 Gr. = 1,50 : 100.

Aus diesen sämtlichen Versuchen geht übereinstimmend hervor, dass diese Cholinverbindung, auf verschiedene Weise dargestellt, bei der erwähnten Temperatur ($+ 19,5^\circ \text{C}$.) eine Löslichkeit von etwa 1,50 : 100,00 besitzt. Ich habe diese Thatsache besonders hervorheben wollen wegen den widersprechenden Angaben über die Löslichkeit dieser Verbindung, die von Brieger¹⁾ und Gulewitsch²⁾ herrühren, indem jener behauptet, sie sei in Wasser annähernd unlöslich, dieser dagegen ihr eine Löslichkeit von 2,68 : 100,00 (bei $+ 19,5^\circ \text{C}$.) zuschreibt.

¹⁾ Brieger: «Weitere Untersuchungen über Ptomaine», Berlin 1885, S. 54.

²⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chem., Bd. 20, S. 287.