

kombinierten Meßdaten der 6 Sets lassen auf einen Kabeljau-Selektionsfaktor von etwa 3,3 schließen. Ein Vergleich dieses Wertes mit dem mittleren Selektionsfaktor von 3,15 aus jüngeren Schleppnetzversuchen des FFK "Solea" (BOHL und MIRANDA COLLAZOS, 1983; BOHL, unveröffentl.), bei denen die Plattfisch-Beifänge 80 kg/Hol kaum überschritten, erhärtet die bereits im Zusammenhang mit der Klieschenselektion gemachte Aussage, daß die Snurrewade wesentlich selektiver und somit deutlich bestandsschonender fischt als das Schleppnetz.

#### Zitierte Literatur:

- BOHL, H.: Selektionsdaten für Kliesche und Scholle aus Schleppnetzexperimenten im Seegebiet von Helgoland. Prot.FischTech. 8 (39): 304-356, 1964.  
BOHL, H.; MIRANDA COLLAZOS, C.: Erste Selektionsversuche in der winterlichen Kabeljaufischerei der Deutschen Bucht. Infn Fischw. 30(1): 34-40, 1983.

H. Bohl  
Institut für Fangtechnik  
Hamburg

### FISCH ALS LEBENSMITTEL

#### Behandlung von Fischfilets mit Phosphat-Lösungen

Weltweit haben sich in den letzten 20 Jahren ca. 30 Veröffentlichungen mit der Auswirkung von Phosphat-Behandlungen auf den Tropfverlust, die Textur und die sensorische Qualität von Fischerzeugnissen beschäftigt. Die meisten Arbeiten befassen sich mit TK-Filets, die gelagert und nach dem Auftauen weiterverarbeitet wurden, es gibt aber auch Untersuchungen über heißgeräucherte Ganzfische, eisgelagerte Filets (auch vorverpackt), zerkleinertes Fischfleisch oder geschälte Shrimps. Daß bei diesen Untersuchungen die Beurteilung der Auswirkung eines Tauchens in Phosphat-Lösungen durch die verschiedenen Untersucher unterschiedlich ausfällt, kann nicht überraschen, selten ist allerdings, daß auch nach mehr als 20 Jahren noch keine absolute Klarheit über den Effekt dieser Behandlungen besteht. Eine Ausnahme bildet die Erhöhung des Produktgewichtes durch das Tauchen, das auch nach dem Auftauen zumindestens zum Teil erhalten bleibt. Dieser Punkt bietet auch den Kritikern dieser Behandlungsmethode den Ansatzpunkt für ihr Argument, daß der Verbraucher ein Plus an Wasser (und Phosphat) zum Preis des Fischfilets bezahlen muß. Eine ausgewogene Betrachtungsweise muß und wird neben der Bewertung dieses Argumentes bei der ständig stattfindenden Diskussion der Berechtigung von Zusatzstoffen auch andere Gesichtspunkte hinzuziehen. Wichtig erschien uns hierbei die Zusammensetzung der aus den Filets abtropfenden Flüssigkeit zu sein: wir stellten uns also die Frage, ob Phosphate neben Wasser auch Protein, Peptide und Aminosäuren im Filet zurückhalten und damit zur Erhaltung der wertvollen Inhaltsstoffe des Fischfleisches beitragen, oder ob diese sogar in der verringerten Menge Abtropfflüssigkeit in erhöhter Konzentration auftreten.

Diese Frage wurde im Rahmen einer Abschlußarbeit für die Fachhochschule Hamburg bearbeitet; verwendet wurde dabei Schellfisch, der während der 115. Reise des FFS "Anton Dohrn" in die ostbritischen Gewässer und die nördliche Nordsee gefangen wurde und der 22 - 26 Stunden an Bord gelagert wurde, um mit Sicherheit die Totenstarre

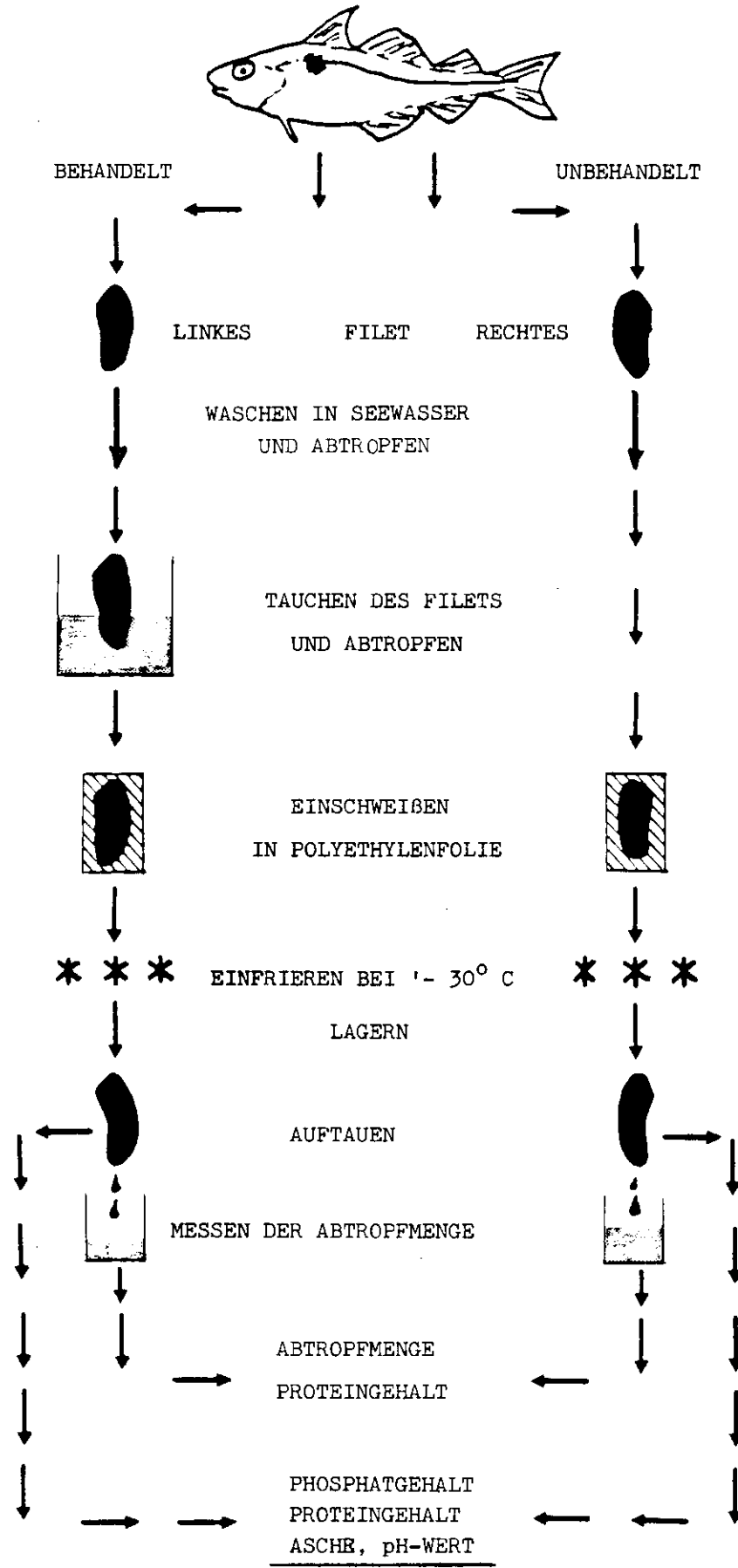


Abb. 1: Schema der Versuchsdurchführung

durchlaufen zu haben. Um den Einfluß der unterschiedlichen biologischen Kondition der einzelnen Fische möglichst auszuschalten, wurde jeweils das linke, enthäutete Filet getaucht, das rechte als Kontrollfilet unbehandelt gelassen: die Abbildung 1 zeigt den Untersuchungsgang schematisch.

Als Phosphate kamen sowohl Orthophosphate, als auch Di- bis Polyphosphate zum Einsatz, die mit ihren Bezugsquellen und Einsatzkonzentration in Tab. 1 aufgeführt sind. Eine Einstellung der pH-Werte erfolgte nicht, um aber einen Beitrag der sehr unterschiedlichen pH-Werte der Lösungen zu beobachteten Effekten nach Möglichkeit abschätzen zu können, wurden weitere Serien von Tauchversuchen ausgeführt, bei denen eine 3 %ige Phosphorsäure mit Kali- bzw. Natronlauge auf die pH-Werte 4, 6, 7, 8 und 12 eingestellt wurde.

Tab. 1: Verwendete Phosphate und ihre Lösungen (die Einwaagen wurden so gewählt, daß eine Konzentration von 3 und 8, bzw. 6 % des wasserfreien Phosphates erreicht wurde).

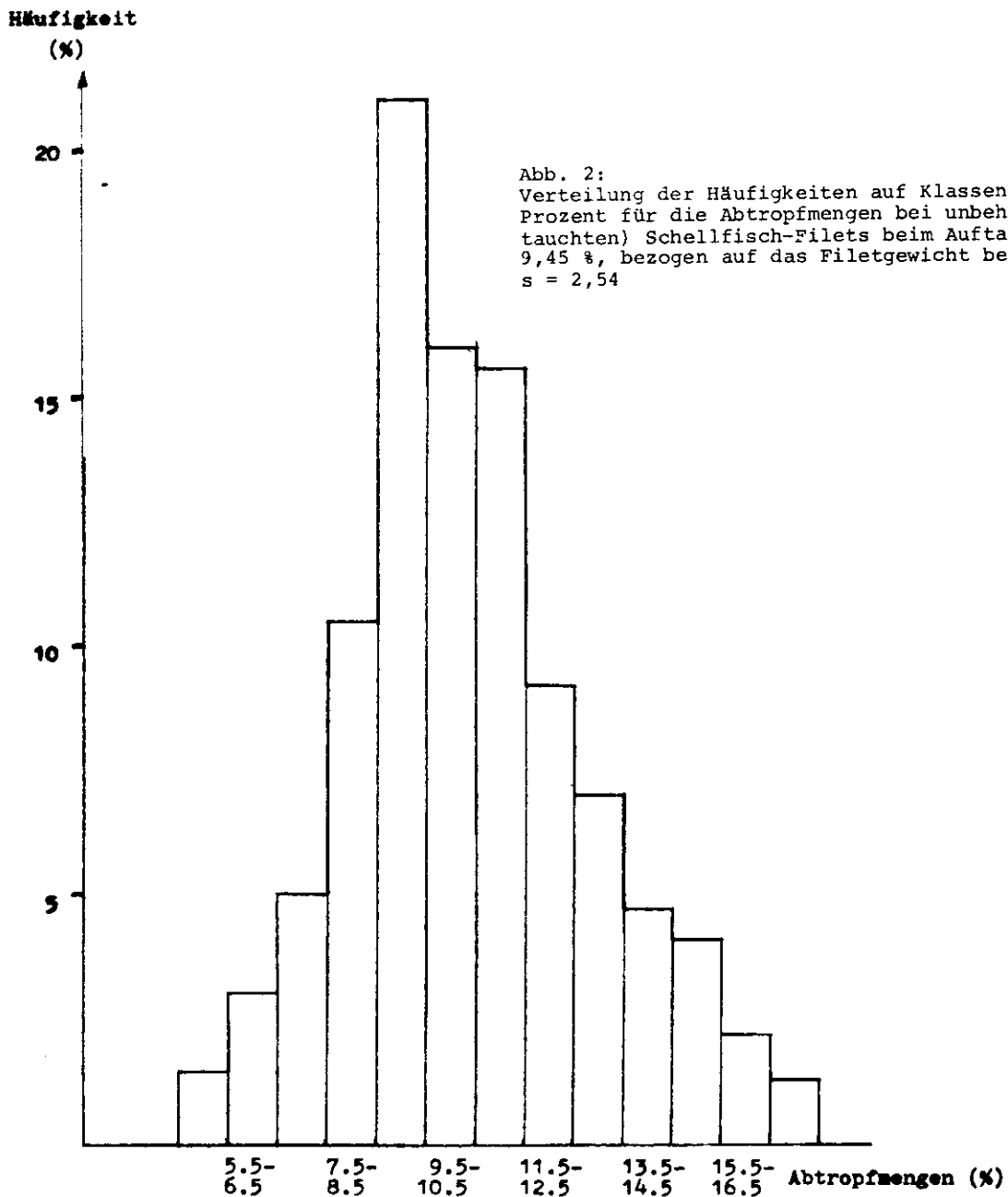
Phosphat	Lieferant	Qualität	Molarität bei		pH-Wert der Lösung vor dem Tauchen	
			3% w/v	8%w/v	3%w/v	8%w/v
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	Merck Nr. 6577	reinst	0.18	0.49	12.1	12.3
$(\text{NaPO}_3)_x$	Merck Nr. 6529	>98% $\text{NaPO}_3$ <0.02% $\text{Cl}^-$ z.A.	0.29	0.78	5.2	4.7
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Merck Nr. 6591		0.11	0.23 (6%)	10.0	10.1
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Sigma P8260		0.091	0.24	10.0	10.5
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Sigma T5883	≥95%	0.082	0.22	8.9	9.1
$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{13}$	Sigma H0505		0.049	0.13	6.8	-

Getaucht wurden pro Serie 12 - 15 Filets für 2 Minuten bei ca. 12 - 16°C und einem Verhältnis Fisch : Lösung von ca. 1 : 1, eingefroren in verschweißten Polyäthylenbeuteln und gelagert bei ca. - 30°C. Aufgetaut wurde durch Hängenlassen des noch verschlossenen Beutels bei ca. 20 - 23°C, wobei die Tropfflüssigkeit sich in einer Spitze des Beutels sammelte und der Fisch durch Klammerung des Beutels am Eintauchen in die Flüssigkeit gehindert wurde. Das Auftauende wurde durch leichtes Betasten der Filets bestimmt, die benötigte Zeit (z.B. 3 Stunden) variierte je nach Filetdicke. Die Menge Tropfflüssigkeit wurde durch Wägung festgestellt, wobei jeweils ein Betrag von 0,7 g als Korrektur für die im Beutel haftende Menge addiert wurde (diese Korrekturmenge war in Vorversuchen ermittelt worden).

Die Analysen auf Phosphor-Gehalt, Rohprotein (Kjeldahl) und Asche-Gehalt wurden nach laborüblichen Verfahren durchgeführt.

Tab. 2: Abtropfende Flüssigkeitsmengen und ihre prozentualen Unterschiede bei linksseitigen, getauchten Schellfisch-Filets und rechtsseitigen, nicht getauchten Filets. Die Angaben stellen Mittelwerte bei je 12 - 15 Filetpaaren dar. Die Signifikanz der Unterschiede wurde nach WILCOXON geprüft, es bedeutet NS = nicht signifikant, S' - S'' - S''' = signifikant mit 5 - 1 - 0,1 %iger Irrtumswahrscheinlichkeit. Mittlerer Tropfverlust aller ungetauchten Kontrollfilets = 9,93 % (430 Filets).

Verbindung	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{K}_3\text{PO}_4$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	$(\text{NaPO}_3)_x$	$(\text{NaPO}_3)_x$
Konzentration (wasserfreies Salz)											
in %	(3% $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	(3% $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	3	6	3	8	3	8	3	3	8
in mMol L <sup>-1</sup>	306	306	113	226	90.8	242	81.5	217	49	203	541
pH der Lösung (vor dem Tauchen)	8	8	10.0	10.0	10.0	10.5	8.9	9.1	6.8	5.2	4.7
Unterschied der Tropfmengen											
- in absoluten % (100% = Filetgewicht vor dem Frosten)	-2.7	-1.2	+1.5	-3.2	-2.3	-7.3	-1.8	-5.5	-1.2	+1.0	+1.5
- in relativen % (100% = prozentuale Tropfmenge der Kontrollprobe)	-23.1	-14.9	+16.0	-38.7	-24.4	-75.5	-23.8	-67.6	-11.2	+17.7	+10.8
- um den pH-Einfluß korrigierte relative %	-3.1	+5.1	+50.1	-4.6	+9.8	-37.9	-2.9	-39.8	+0.4	+18.0	+7.6
Signifikanz	S''	NS	NS	S'''	S'''	S'''	S''	S'''	NS	NS	NS

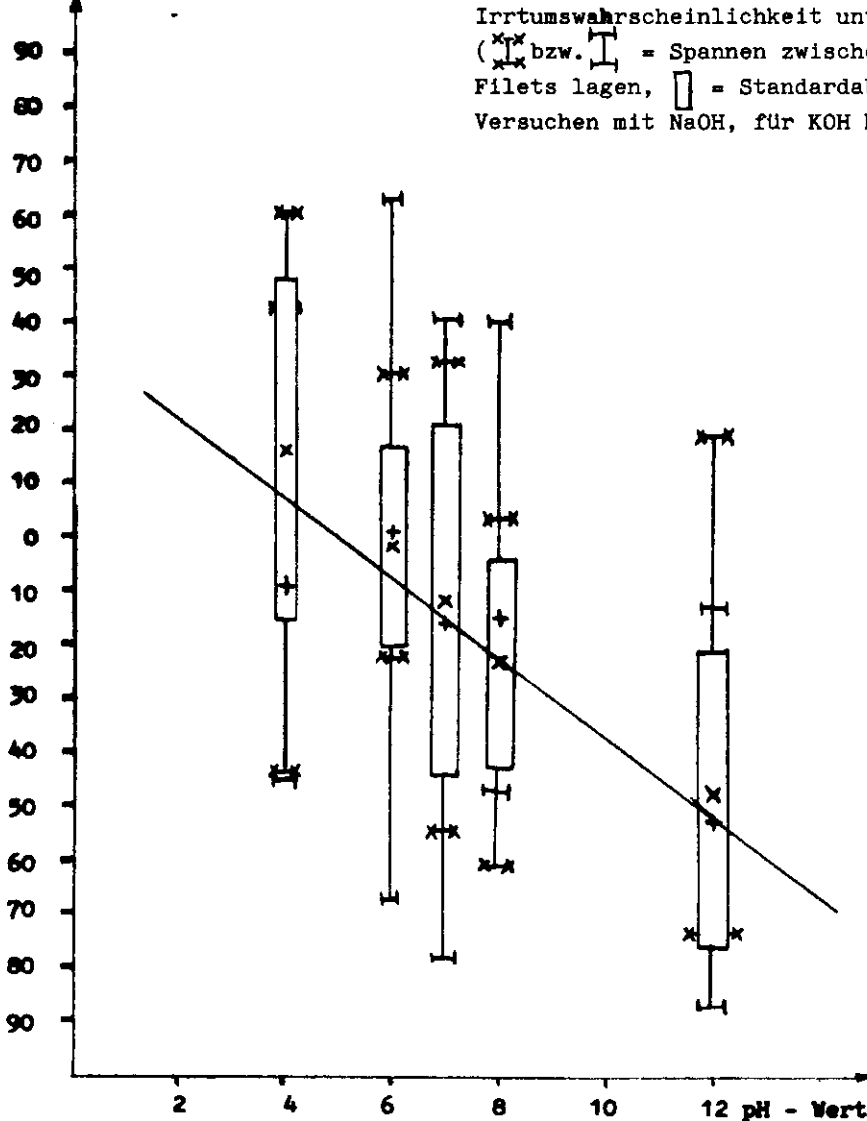


Die Ergebnisse der gewichtsmäßigen Feststellung der abtropfenden Mengen an Flüssigkeit beim Auftauen sind in Tab. 2 wiedergegeben, Abb. 2 zeigt ein Histogramm für die Streuung der Abtropfmengen bei den un-  
behandelten Kontrollen. Bei den pH-Messungen im homogenisierten Filet wurde bei allen Versuchen festgestellt, daß der pH-Wert in den Kontroll-  
proben und in den getauchten Proben bis auf die zweite Stelle nach dem  
Komma jeweils gleich waren: eine durchgehende Alkalisierung und damit  
Quellung des Fischfleisches kann also als Ursache für die Verminderung  
des Tropfverlustes nicht vorliegen. Dennoch zeigt eine parallel ange-  
setzte Versuchsreihe mit 0,306 M Phosphorsäure, die mit KOH bzw. NaOH  
auf pH-Werte zwischen 4 und 12 eingestellt wurde, daß ein deutlicher  
Einfluß des pH-Wertes auf die Menge an Abtropfflüssigkeit besteht  
(Abb. 3), so daß der pH-Wert der Tauchlösungen bei der Interpretation  
der Werte berücksichtigt werden muß.

Abb. 3: Abtropfmenge und pH-Wert: 0,306 M  $H_3PO_4$  wurde mit NaOH (x) bzw. KOH (+) auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Die Werte bei pH 4 - 7 sowie pH 8 (KOH) sind im WILCOXON-Test nicht signifikant, die Werte bei pH 12 signifikant unterschiedlich von der Kontrolle mit 0,1 %iger Irrtumswahrscheinlichkeit, der Wert bei pH 8 (NaOH) ist mit 1 %iger Irrtumswahrscheinlichkeit unterschiedlich.

(x bzw. +) = Spannen zwischen denen die Werte einzelner Filets lagen,  $\square$  = Standardabweichung s für die Werte aus Versuchen mit NaOH, für KOH haben die s vergleichbare Größe.

Tropfmenge aus den getauchten Filets (in %, prozentuale Tropfmenge der Kontrolle = 100%)



Die in Abb. 3 gezeigte Ausgleichsgerade 1. Ordnung für diese pH-Abhängigkeit hat die Gleichung (%) = - 7,05 (pH-Wert) + 36,35 (Korrelationskoeffizient 0,936). Folgt man nun der Annahme, daß die Meßwerte wenigstens in erster Näherung durch eine Addition eines auf einen unspezifischen pH-Einfluß zurückgehenden Betrages und eines für das fragliche, oligo bis polymere Phosphat spezifischen Betrages zustande kommen, so kann man aus dieser Gleichung für den jeweiligen pH-Wert der Tauchlösung geltenden Beträge errechnen, die von den jeweiligen Meßwerten abzuziehen sind, um einen Einblick in mögliche Beziehungen zwischen Struktur der Phosphate und Effekt zu bekommen (für die Bewertung der Wirkung in der Praxis ist dieses Vorgehen natürlich nicht zu verwenden). Tab. 2 enthält die sich so ergebenden Werte in der

letzten Zahlenreihe ("korrigierte, relative %"). Als spezifisch wirkende Phosphate bleiben bei dieser Betrachtungsweise nur  $K_4P_2O_7$  (8 %ig) und  $Na_5P_3O_{10}$  (3 und 8 %ig) übrig.

Für die chemischen Analysen der abtropfenden Flüssigkeit auf stickstoffhaltige Substanzen sowie der Filets auf Phosphat und Asche war eine Begrenzung der Probenzahl nötig. Ein Teil der Proben wurde deshalb zu einer Sammelmeng e vereinigt, die diejenigen Proben umfaßte, deren Tropfmeng e über dem Durchschnitt aller Proben lag, der andere Teil der Proben (die also unterdurchschnittlich wenig abtropften) wurden zu einer anderen Sammelmeng e vereinigt. Dies Verfahren sollte es ermöglichen, Zusammenhänge zwischen Tropfmeng e und Zusammensetzung der Tropfflüssigkeit bzw. Aufnahme des Filets an Phosphat zu erkennen. Bei der Analyse der Sammelproben konnten jedoch mit großer statistischer Sicherheit (Irrtumswahrscheinlichkeit unter 0,1 %) keine relevanten Unterschiede zwischen den unterdurchschnittlich und den überdurchschnittlich abtropfenden Proben entdeckt werden, so daß auf die Wiedergabe der einzelnen Meßwerte hier verzichtet wird.

Tab. 3: Analysenergebnisse für die unbehandelten, in Gruppen gesammelten Kontrollproben (Schellfisch-Filets, seegefrostet und aufgetaut).

	Filet		Abtropfflüssigkeit	
	Asche (%)	Rohprotein (%N x 6,25)	Phosphor (%)	Rohprotein (%N x 6,25)
Mittelwert	1.44	18.81	0.162	6.36
Standardabweichung	0.09	0.46	0.017	0.78
Spanne	1.32-1.67	17.83-19.60	0.123-0.209	4.46-7.79
Anzahl der Sammelproben	48	11	48	48
Anzahl der zu Sammelproben vereinigten Filets	216	-	216	216

In Tab. 3 ist jedoch die durchschnittliche Zusammensetzung aller unbehandelten Kontrollproben angegeben. In Tab. 4 die prozentuale Abweichung der Versuchsproben, die jedoch nicht auf die Durchschnittswerte von Tab. 3 bezogen wurde, sondern auf die Analysenwerte der für die einzelnen Serien erstellten Kontrollproben. Aus diesen Werten wird deutlich, daß

Tab. 4: Abweichungen der Analyseergebnisse für getauchte, gefrostete und aufgetaute Schellfisch-Filets von den Durchschnittswerten der zugehörigen Kontrollproben und Vergleich mit den Mengen an Abtropfflüssigkeit lt. Tab. 2 (alle Werte in %).

Tauchlösung	pH-Wert	Filet		Abtropfflüssigkeit	Verminderung der relativen Abtropfmenge laut Tab. 2	
		Asche	Phosphor		unkorrigiert	korrigiert
3% $H_3PO_4$ / NaOH	7	+2.9	+28.8	+10.0	>-10	>-10
"	8	+11.2	+41.1	-6.9	-23	>-10
"	12	+28.1	+62.1	-23.0	-47	>-10
3% $Na_4P_2O_7$	10	-13.4	-12.3	-21.9	>-10	+50
6% "	10.1	+15.2	+14.3	-16.9	-39	>-10
3% $K_4P_2O_7$	10.0	+13.1	+28.9	-11.0	-24	>-10
8% "	10.3	+38.9	+33.3	-39.3	-76	-38
3% $Na_5P_3O_{10}$	8.9	+15.8	+41.3	-49.9	-24	-24
8% "	9.1	+29.2	+89.1	-16.3	-68	-40
3% $Na_6P_6O_{18}$	6.8	-17.3	+14.5	-14.3	-11	>-10

1. der mittlere Phosphat-Gehalt durch das Tauchen erhöht wird (wobei aber der Rückschluß von einem Einzelbefund auf eine stattgefundene Tauchbehandlung aufgrund der Schwankungsbreite des natürlichen Phosphat-Gehaltes nicht möglich ist)

und

2. der Rohproteingehalt in den Abtropfflüssigkeiten durch alle Tauchbehandlungen vermindert wird. Obwohl diese Verminderung der Konzentration an stickstoffhaltigen Verbindungen in der Abtropfflüssigkeit für die Tauchlösungen  $K_4P_2O_7$  (8 %) und  $Na_5P_3O_{10}$  (3 %) einhergeht mit einer ebenfalls besonders ausgeprägten Verminderung der korrigierten, relativen Menge an Abtropfflüssigkeit, trifft der Umkehrschluß nicht zu, wie die Werte für 8 %ige  $Na_5P_3O_{10}$ -Lösung zeigen.

Der Anteil des gesamten ursprünglichen Rohproteins im Filet, der bei den einzelnen Tauchbehandlungen in den Abtropfflüssigkeiten verloren geht, kann wegen der an Bord gegebenen Bedingungen nur annähernd berechnet werden: er liegt für unbehandelte (ungetauchte) Filets zwischen 2,4 - 3,8 %, durch wirksame Tauchbehandlungen wird er auf 0,5 - 1 % gesenkt. Die Differenz von bis zu 3,3 % stellt eine bessere Verwertung der Ressource für die menschliche Ernährung dar. Inwieweit ein solches Vorgehen zu Produkten führt, in denen der Verbraucher auch in der gleichen Gewichtsmenge ein Mehr an Protein kaufen kann, muß in weiteren Untersuchungen geklärt werden.