

Ein schnelles und einfaches Verfahren zur Unterscheidung
zwischen ungefrosten und aufgetauten Aalen (Anguilla spec.)

Aufgetaute Fische bzw. Filets werden im Handel gelegentlich ohne entsprechende Kennzeichnung verkauft; häufig kann der Kunde nicht erkennen, ob es sich um Naffisch bzw. daraus hergestellte Filets handelt oder um Auftauware.

Im Institut für Biochemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Fischerei wurden daher in den letzten Jahren verschiedene physikalische und chemische Verfahren zur Differenzierung zwischen ungefrosten und aufgetauten Fischen und Filets erprobt, um für die Lebensmittelüberwachung geeignete Untersuchungsmethoden zur Verfügung zu stellen (1, 2, 3). Während man bei der Untersuchung von Filets auf die Bestimmung der Freisetzung von Enzymen, die im ungefrosten Muskel an Zellorganellen gebunden sind, angewiesen ist, empfiehlt sich bei Vorliegen von Ganzfisch die wesentlich einfacher und schneller durchführbare Messung des elektrischen Widerstandes gegenüber hochfrequenter Wechselspannung: dieser Widerstand wird durch Gefrier- und Auftauvorgänge sehr stark verringert (4).

Aufgrund einer gerichtlichen Anfrage zu einer Partie Aale untersuchten wir die Eignung der oben erwähnten Methoden bei Aalen.

Differenzierung durch enzymatische Verfahren

Hierbei wird die Aktivität lysomaler Enzyme (Lysosomen sind Zellorganellen, die eiweiß-, zucker-, fett- oder nucleinsäurespaltende Enzyme enthalten) im Preßsaft aus einem Filetstück gemessen. Die Gewinnung von Preßsaft stieß beim Aal jedoch auf große Schwierigkeiten, da diese Fischart ein sehr festes, fettreiches Fleisch besitzt; zur Bestimmung der freien, nicht partikelgebundenen, Enzymaktivität wurde daher klein geschnittenes Aalmuskelfleisch schonend mit einer Zuckerlösung, die die Lysosomen vor dem Aufplatzen schützen sollte, extrahiert (Krups 3-Mix, Pürrierstab). Außerdem wurde der Extraktionsrückstand (Sediment), der die gebundene, d. h. mit der Zuckerlösung nicht extrahierbare, Enzymaktivität enthielt, zur Ermittlung der Restaktivität mit einer Detergenzlösung behandelt (Sedimentextrakt). Es zeigte sich, daß die Extrakte gefrorener/aufgetauter Aale eine wesentlich höhere Enzymaktivität enthielten als die Extrakte aus Aalen, die frisch geschlachtet wurden (Tab. 1).

Tabelle 1:

| Untersuchte Aale | | Aktivitätsverhältnis (AV ₀ ; α-Glucosidase) |
|------------------|-----------------------|---|
| Anzahl | Zustand | |
| 9 | frisch geschlachtet | 0,25 ± 0,094 |
| | gefrosten/aufgetaut: | |
| 2 | 16 Tage TK-Lagerzeit | 0,75 ± 0,070 |
| 2 | 19 " | 0,80 ± 0,22 |
| 2 | 45 " | 1,11 ± 0,16 |
| 5 | 180 " | 3,40 ± 1,00 |
| 2 | 780 " | 3,24 ± 0,32 |
| 9 | unbestimmte Lagerzeit | 2,39 ± 0,65 |

Das Aktivitätsverhältnis ist definiert als Quotient der Enzymaktivität pro ml Extrakt bzw. Sedimentextrakt.

Später stellte sich allerdings heraus, daß schon nach kurzer Eislagerzeit in den Extrakten aus der Muskulatur frischer Aale eine ebenso große Enzymaktivität gefunden wird wie bei gefrosteten Aalen (Tab. 2): die Aktivitätsverhältnisse erlaubten dann keine Differenzierung mehr (6).

Tabelle 2:

| Behandlung der Aale | | Aktivitätsverhältnis (AV ₀ : α -Glucosidase) | |
|---------------------|-----------------|---|-----------------|
| Eislagerung | : Lagerzeit (h) | 0 | 0,21 - |
| | | 3 | 0,17 \pm 0,06 |
| | | 21 | 0,71 \pm 0,06 |
| | | 28 | 0,48 - |
| Gefrierlagerung | : Lagerzeit (d) | 2 | 0,75 - |
| | | 21 | 0,90 \pm 0,28 |
| | | 41 | 2,15 \pm 0,72 |
| | | 62 | 1,48 \pm 0,02 |
| | | 71 | 1,03 \pm 0,09 |

In der Tabelle sind jeweils die Mittelwerte mit Standardabweichungen aus der Untersuchung zweier Aale angegeben; die gefrosteten Aale lagerten bei -18°C.

Nach mehrtägiger Eislagerung der Aale lagen die AV₀-Werte für die α -Glucosidase zwischen 0,5 und 1,5. Da sich zahlreiche andere Fischarten (Kabeljau, Dorsch, Seelachs, Rotbarsch etc.), bei denen stets mit Muskelpreßsaft gearbeitet wurde, auch nach längerer Eislagerung (7) noch in frisches oder aufgetautes Material unterscheiden ließen, ist der Anstieg der Enzymaktivität im Aalmuskelextrakt wahrscheinlich auf eine Zerstörung der Lysosomen bei der Extraktion zurückzuführen. Offenbar sind die Lysosomen in der Muskulatur der ungefrosten, eisgelagerten Fische nach einigen Tagen so labil, daß sie zwar das relativ schonende Auspressen (durch hochtouriges Zentrifugieren), nicht aber die Extraktion (Krüps 3-Mix mit Pürrierstab) überstehen. Diese Schädigung der Lysosomen im Gewebe ist möglicherweise beim Aal aufgrund des niedrigen pH-Wertes seiner Muskulatur (pH 6,1 - 6,5) besonders ausgeprägt, sie konnte aber auch bei der entsprechenden Extraktion eisgelagerter Dorschfilets beobachtet werden (6).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß das enzymatische Meßverfahren zur Differenzierung ungefroster und aufgetauter Aale nicht geeignet ist, da das zu begutachtende Material beim Eintreffen im Untersuchungslabor sicherlich in der Regel mehrere Tage alt sein wird.

Differenzierung durch Messung des elektrischen Gewebewiderstandes

Zur Messung des elektrischen Gewebewiderstandes von Fischen wird das Torrymeter (GR International Electronics Ltd., Almondbank/Camberley) oder der Fischtester (Intellectron International Electronics, Hamburg) eingesetzt. Bei Naßfisch sinkt der Widerstand mit fortschreitendem Verderb der Fische (4), gefrostete und aufgetaute Fische ergeben bereits gleich nach dem Auftauen nur

sehr geringe Anzeigen oder sogar Nullwerte. Daher kann man Naßfische mit nicht zu langer Eislagerzeit von aufgetauten Fischen anhand der Torrymeter- oder Fischtesterwerte unterscheiden, wie am Beispiel der Forelle gezeigt wurde (3, 8). Diese Methode führte auch bei Aalen zum Erfolg (Tab. 3); der Fischtester ist dem Torrymeter durch seinen größeren Wertebereich, der die Unterschiede zwischen frischen und aufgetauten Fischen deutlicher anzeigt, überlegen (5). Nach 4-wöchiger Eislagerzeit lagen die Torrymeter- bzw. Fischtesterwerte der Aale noch bei 2,3 bzw. 7,6 (9).

Tabelle 3:

| Untersuchte Aale | | Torrymeter- werte | Fischtester- werte |
|------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Anzahl | Zustand | | |
| 9 | frisch geschlachtet | 13,5 ± 0,70 | 68 ± 6,3 |
| | gefrosten/aufgetaut: | | |
| 2 | 45 Tage TK-Lagerzeit | 2,3 ± 1,1 | 0,9 ± 1,2 |
| 5 | 180 " | 0,8 ± 0,5 | 0,3 ± 0,4 |
| 2 | 780 " | 2,3 ± 1,1 | 1,0 ± 1,4 |
| 9 | unbestimmte Lagerzeit | 1,9 ± 0,8 | 0,2 ± 0,6 |

An jedem Aal wurden entlang der Seitenlinie drei Fischtester- bzw. sechs Torrymeterwerte gemessen (5).

Vor der Verarbeitung werden die Aale entschleimt: dazu eignet sich das Bestreuen mit Fischereisalz oder Waschen mit einer Ammoniaklösung (2 l konzentrierte Ammoniaklösung auf 100 l Wasser). Anschließend werden die Fische zur Entfernung der Schleimreste und Entschleimungsmittel sorgfältig gewaschen. Durch diese Behandlung wird die elektrische Leitfähigkeit des Gewebes erhöht (9) und die Differenzierungsmöglichkeit zwischen "frischen" und aufgetauten Aalen eingeschränkt. Wir stellten jedoch fest, daß die Unterschiede zwischen ungefrosten, entschleimten Aalen und aufgetauten (entschleimten oder nicht entschleimten) Aalen noch so groß sind, daß die Erkennung aufgetauter Fische keine Schwierigkeiten bereitet (6) (Tab. 4).

Erst nach 4-wöchiger Eislagerung ließen sich ungefrosten Aale, entschleimt oder unbehandelt, nicht mehr von aufgetauten Aalen unterscheiden, so daß wir die Erkennung von aufgetauten Aalen durch Messung ihres elektrischen Widerstandes gegenüber hochfrequenter Wechselspannung als einfache und zuverlässige Meßmethode empfehlen können. Als Gerät eignet sich dabei nach unseren Erfahrungen insbesondere der Fischtester der Fa. Intellectron International Electronics.

Tabelle 4:

| Behandlung der Aale | | Torryster- werte | Fischtester- werte |
|--------------------------------------|-------------|---------------------|-----------------------|
| Salzentschleimung | | | |
| Eislagerzeit (d) | 0 (n = 22) | 4,7 ± 1,1 | 15,6 ± 2,1 |
| | 4 (n = 20) | 6,5 ± 0,7 | 22,9 ± 4,1 |
| | 7 (n = 18) | 5,8 ± 0,7 | 17,7 ± 3,1 |
| | 14 (n = 14) | 4,3 ± 0,6 | 14,5 ± 2,9 |
| | 21 (n = 10) | 3,5 ± 0,8 | 9,4 ± 4,6 |
| | 25 (n = 8) | 2,8 ± 0,9 | 10,8 ± 3,4 |
| | 28 (n = 6) | 2,6 ± 1,1 | 7,3 ± 2,4 |
| | 32 (n = 4) | 1,2 ± 1,2 | 4,0 ± 1,4 |
| Ammoniakalische Entschleimung | | | |
| | (n = 10) | 7,2 ± 0,7 | 10,2 ± 2,6 |
| Frosten / Auftauen | | | |
| (n = 10) keine Entschleimung | | 0,24 ± 0,32 | 1,3 ± 1,3 |

n gibt die Anzahl der untersuchten Aale an

Zitierte Literatur:

- (1) REHBEIN, H.: Enzymatische Verfahren zur Unterscheidung gefrosteter/ aufgetauter Filets von Naßfischfilets. *Inf. Fischw.* **26** (3/4): 113 - 119, 1979
- (2) REHBEIN, H.: Möglichkeiten der enzymatischen Differenzierung zwischen frischen und aufgetauten Fischfilets. *Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chemie* **33**: 122 - 124, 1979
- (3) REHBEIN, H.; AUST, M.: Einsatzmöglichkeiten des Torrysters und enzymatischer Analysenverfahren zur Untersuchung eisgelagerter Fische und Filets auf Auftauware. *Arch. Fischwiss.* **30** (2/3): 181 - 188, 1980
- (4) HENNINGS, CHR.: Ein neues elektronische Schnellverfahren zur Ermittlung der Frische von Seefischen. *Z. Lebensmittelunters. u. -Forsch.* **119**: 461 - 477, 1963
- (5) SCHRÖDER, D.: Differenzierung frischer und aufgetauter Aale durch enzymatische und physikalische Methoden. Abschlußarbeit. Fachhochschule Hamburg 1980
- (6) HINZ, A.: Einfluß technologischer Prozesse auf die Differenzierung und die Lagerfähigkeit von Aalen. Abschlußarbeit. Fachhochschule Hamburg 1982
- (7) REHBEIN, H.; KRESS, G.; SCHREIBER, W.: An enzymic method for differentiating thawed and fresh fish fillets. *J. Sci. Fd Agric.* **29**: 1076 - 1082, 1978
- (8) FRITTOLE, M.; RUGGERI, L.: Possibility of differentiation between thawed fish and refrigerated fresh fish. Note I: Experimental investigations on *Salmo irideus* frozen at -30°C. *Veterinaria ital.* **19**: 22 - 39, 1968

- (9) REHBEIN, H.; HINZ, A.: Vergleich physikalischer und chemischer Bestimmungsmethoden des Verderbs unbehandelter oder entschleimter Aale bei Eislagerung. Arch. Lebensmittelhyg. (im Druck)

H. Rehbein, A. Hinz u. D. Schröder
Institut für Biochemie und Technologie
Hamburg