

5. FISCH ALS LEBENSMITTEL

Über die Qualitätsbeurteilung von Fisch

(Auszug aus einem Referat, gehalten auf der WEFTA-Tagung in Hamburg)

Das Fischprotein erleidet bei Lagerung und Verderb Veränderungen, welche über die Stufen Proteine, Polypeptide, Peptide, Aminosäuren und deren Flüchtige Abbauprodukte verlaufen. Die bisherigen Arbeiten des Institutes bezogen sich zunächst ausschließlich auf die Aminosäuren und wurden dann auch auf die flüchtigen Abbauprodukte ausgedehnt. Zur vollständigen Beschreibung der Veränderungen des Proteins ist es notwendig, die Untersuchungen auch auf die oben erwähnten Zwischenstufen des Proteinabbaues auszudehnen.

a) Aminosäuren

Frühere, von V. MEYER durchgeführte papierchromatographische Arbeiten gestatten nur einen Einblick hinsichtlich der qualitativen Zusammensetzung des Aminosäuren-

gemisches. Für eine tiefgreifende Beurteilung der sich beim Abbau des Fischproteins abspielenden Vorgänge wurden daher eingehende quantitative Untersuchungen unter Verwendung der Ionenaustauscherchromatographie mit dem Gerät UNICHROM der Fa. Beckman durchgeführt. Als Beurteilungskriterium für den Qualitätszustand wird die relative Verschiebung innerhalb des Aminosäurenspektrums der freien Aminosäuren, enthalten im Alkoholextrakt von Fischfleisch, herangezogen. Um mit Sicherheit ein vom frischen Zustand abweichendes Verhalten zu erkennen, wurde die Über- bzw. Unterschreitung weitgefaßter Grenzwerte der relativen Zusammensetzung der Gruppe der freien Aminosäuren als Kriterium gewählt. Dabei ergab sich, daß nur einige wenige Aminosäuren für eine derartige Beurteilung ausreichende Abweichungen aufweisen.

Bei Kabeljau und Dorsch wurden bei besonders ausgesuchter Ware folgende Aminosäuren ermittelt, deren relative Anteile mengenmäßig eine Rolle spielen: Anserin, Kreatinin, Taurin, \mathcal{L} -Alanin, Glycin, β -Alanin. Ein Sinken des Anserinwertes unter 23 % relativ sowie ein Ansteigen des Wertes von \mathcal{L} -Alanin über 13 % rel. würde z.B. auf eine Qualitätsverminderung schließen lassen.

In weiteren Arbeiten wurde untersucht, wie sich die quantitative Zusammensetzung der Gruppe der freien Aminosäuren im Laufe definierter Lagerbedingungen ändert. Zur Untersuchung kam Rotbarschfilet. Die Veränderungen des Spektrums der freien Aminosäuren wurden durch Analysen nach 3, 7, 10, 24 und 28 Tagen verfolgt. Bei Kreatinin tritt eine sehr deutliche Verminderung mit der Zeit ein, auch bei Glycin und \mathcal{L} -Alanin fallen die Werte allmählich ab; jedoch nur bei Kreatinin ist diese Erniedrigung der Werte mit der Zeit markant genug, um eine derartige Bestimmung zur analytischen Bewertung der Qualität auszunützen. Die bisherigen Untersuchungen wurden an Filet durchgeführt, das aus den Fischen sofort nach dem Fang auf See oder nach Bezug frisch vom Fischmarkt hergestellt wurde. Da mit anderen Verhältnissen gerechnet werden muß, wenn die Ganzfische vor der Filetierung lagern, wurde Rotbarschfilet untersucht, dessen Ganzfische vor der Filetierung 9 - 18 Tage eisgelagert worden waren. Die erhaltenen Ergebnisse sind von den bisher geschilderten Untersuchungen gänzlich verschieden. Wie Abb. 1 demonstriert, sind in diesem Falle neben Kreatinin noch eine Reihe anderer Aminosäuren durch markante Änderungen gekennzeichnet:

1. Lysin, Harnstoff, Histidin und Sarcosind nehmen deutlich ab,
2. \mathcal{L} -Alanin, Glycin und Äthanolamin nehmen zu,
3. bei Kreatinin und Prolin wird zunächst eine Zunahme und später eine Abnahme beobachtet.

Die Zunahme von Glycin und \mathcal{L} -Alanin zeigt, daß während der Eislagerung des Ganzfisches ein Abbau des Proteins - wohl durch bakterielle Einwirkung - stattgefunden hat, der deutlich schneller verläuft, als der weitere Abbau dieser Aminosäuren zu kleineren Bruchstücken.

Analoge Untersuchungen, wie zuletzt beim Rotbarsch beschrieben, werden bei allen übrigen wirtschaftlich interessanten Nutzfischen durchgeführt, um "Indikator-Aminosäuren" zu finden, welche sich bei lagerungsbedingten Einflüssen in Abhängigkeit von der Zeit stark ändern und somit zur Qualitätsbeurteilung herangezogen werden können.

b) Flüchtige Aromastoffe

Zunächst wurden die Methoden der Aromagewinnung und Anreicherung auf ihre Anwendbarkeit auf die Probleme des Fisches untersucht. Im einzelnen wurden herangezogen:

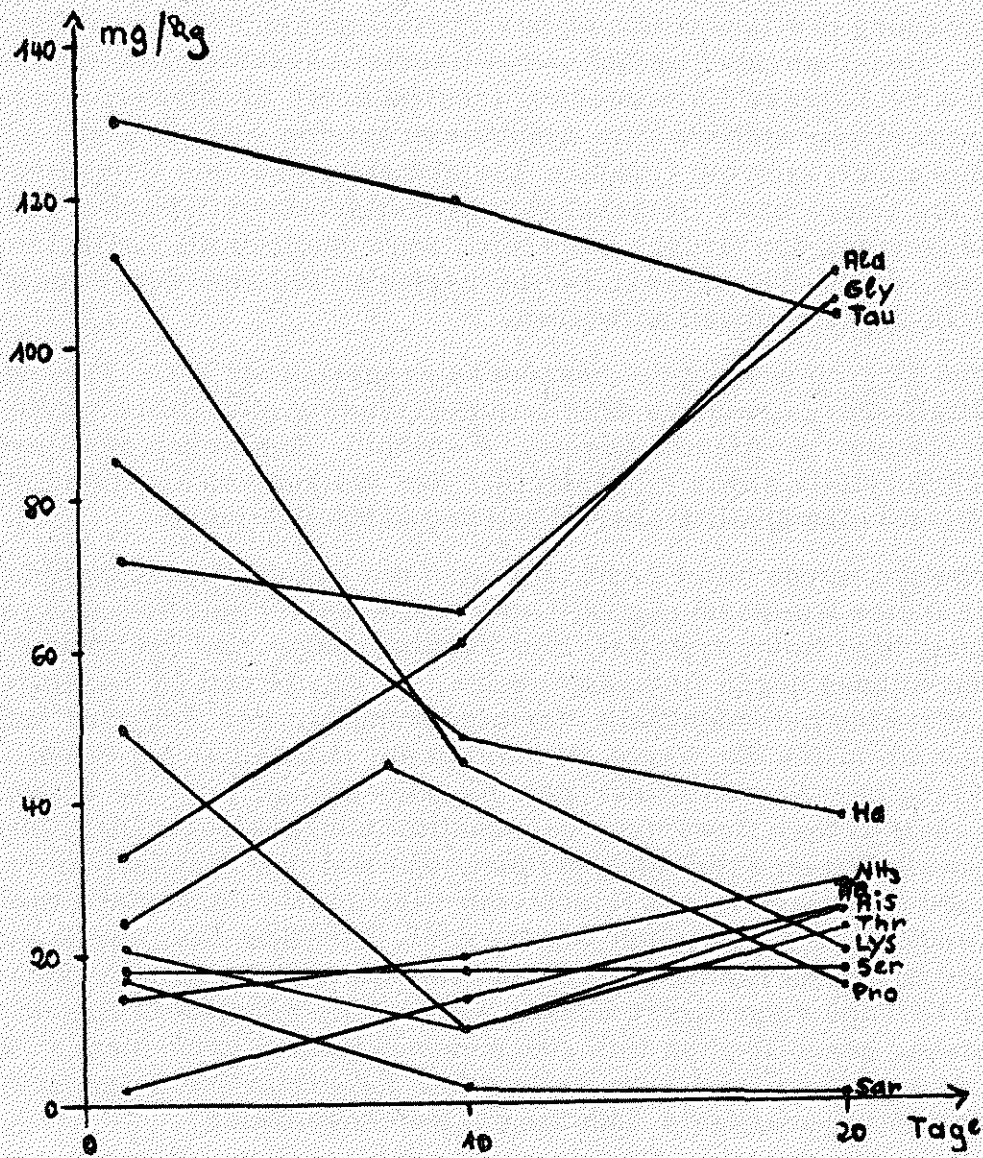


Abb. 1 Lagerungsbedingte Veränderungen der freie Aminosäuren bei Ganzfisch (Rotbarsch)

Wasserdampfdestillation, Vakuumdestillation, Hochvakuumtieftemperatur-Destillation, Sammeln von Gasen durch Verdrängen von Sperrflüssigkeiten, Spülen mit Stickstoff, Tiefkühlkondensation, Umpumpen durch Absorptionslösungen, Adsorption an feste Adsorbentien, präparative Gaschromatographie.

Je nach spezieller Fragestellung wird man den einen oder anderen Weg zur Anreicherung des Head-space-Gases beschreiten. Wir haben mit einer Hochvakuum-Tieftemperatur-Destillation gute Erfahrungen gesammelt. Die Adsorption an feste Adsorbentien eignet sich nur zur Anreicherung eines Aromagemisches und weniger zur Differenzierung einzelner Stoffgruppen.

Für die Gaschromatographie des Gesamtaromas verwenden wir meist Carbowax 1000. Bemerkenswert ist das Auftreten von sehr markanten Peaks innerhalb der ersten Minute.

Da die flüchtigen Aromastoffe verschiedenen Stoffgruppen angehören können (Aldehyde, Ester, Alkohole, Carbonsäuren, Sulphide, Thiole, Disulphide und Amine), ist vor einer endgültigen Identifizierung einzelner Peaks eine Zuordnung zu diesen Substanzgruppen zweckmäßig. Diese Zuordnung erfolgt nach Abtrennung der jeweiligen Peaks durch präparative Gaschromatographie durch Reaktionsgaschromatographie mit für die einzelnen Stoffgruppen charakteristischen Reagenzien. Dabei wird zunächst ermittelt, ob Absorption in HC 1 erfolgt, weil hierdurch sofort eine gewisse Gruppeneinteilung vorgenommen werden kann

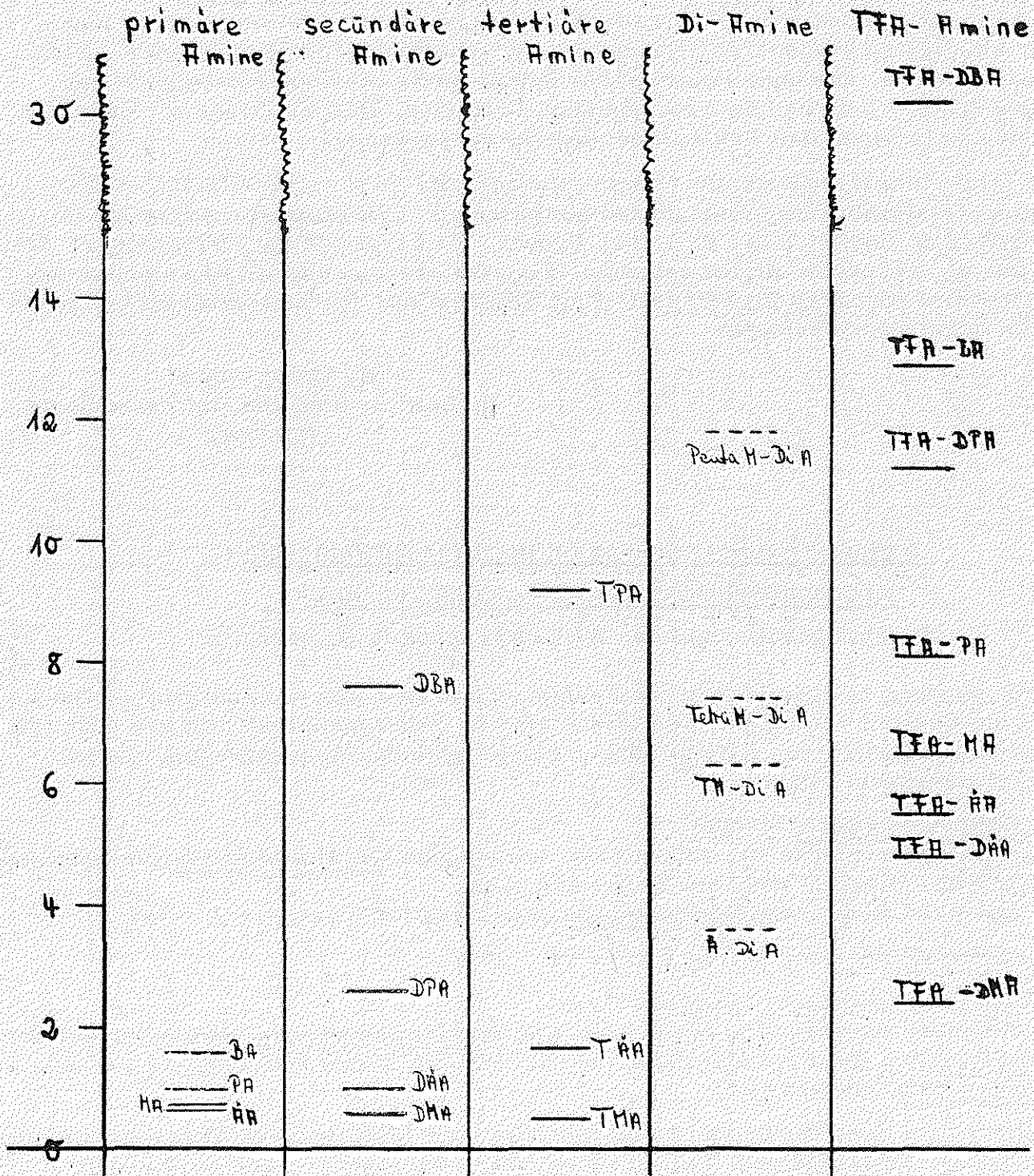


Abb. 2 Gaschromatogramme von Aminen auf Chromosorb 103; Freie Amine

Mit anderen spezifischen Reagenzien wird eine Zuordnung des Peaks auf die noch verbleibenden Substanzgruppen weiter eingeengt. So lassen sich z.B. Thiole erkennen, wenn Absorptionen in HCl und HgCl_2 positiv verlaufen. Zur Identifizierung der einzelnen Substanzen innerhalb einer Substanzgruppe werden die Retentionsindices nach KOVATS verwendet. Auch die Differenz der RI bei 2 verschiedenen stationären Phasen kann in Zweifelsfällen Aufklärung geben.

c) Gaschromatographie von Aminen

Mit der Gaschromatographie der Amine haben wir uns auch in Hinblick auf ihre Bedeutung im Zusammenhang mit der TVB-Analytik besonders beschäftigt. Carbowax 1000, Amin 220, Dofax 9N9, Pennwalt 223 und Chromosorb 103 waren neben anderen die wichtigsten stationären Phasen, die zur Chromatographie der freien Amine eingesetzt wurden. Die hohe Polarität der Amine sowie die hohe Flüchtigkeit der niedrigen Glieder bereiten hier methodische Probleme. Deshalb haben wir ebenfalls die Trennung in Form der Trifluoracetylamine herangezogen.

Abb. 2 zeigt einen Vergleich der Gaschromatographie freier und trifluoracetylierter Amine. Untersuchungen mit diesen Methoden am TVB-Komplex zeigen ein unterschiedliches Verhalten der einzelnen Proben. Es werden je nach Frischegrad der Probe bis zu 13 einzelne Amine gefunden. Eine Differenzierung zwischen primären, sekundären und tertiären Aminen kann über Reaktion mit Trifluoressigsäureanhydrid und salpetriger Säure erfolgen.

H. Trommsdorff
Institut für Biologie und Technologie
Hamburg