Online: 06. 03. 2009 DOI: 10.3220/Infn56_1-18_2009

Herstellung und Zusammensetzung von asiatischen Fischsaucen

Production and composition of Asian fish sauces

Ute Ostermeyer, Carsten Meyer und Reinhard Schubring

Max Rubner-Institut, Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel, Institut für Sicherheit und Qualität bei Milch und Fisch, Institutsteil Fisch, Palmaille 9, 22767 Hamburg ute.ostermeyer@mri.bund.de, carsten.meyer@mri.bund.de

Abstract

Fish sauce belongs to the most important condiments in Southeast Asian cuisine. It is a clear, amber to reddish liquid with an intensive smell. Fish sauce is used instead of salt for nearly each meal.

Asian fish sauce is made from anchovies and other small fish. For the traditional process whole fresh fish are mixed with salt in the ratio 1:1 to 6:1 in wooden, clay or concrete tanks at tropical temperatures for 6 to 18 months. The liquefaction of the fish tissue is due to the action of endogenous enzymes in fish and exogenous enzymes from bacteria. During the fermentation amino acids, peptides and a lot of other substances are built, which are responsible for the characteristic aroma and flavour of these sauces.

You can buy pure fish sauce, diluted fish sauce and fish sauce made from other types of animals like mussels, prawns and squids. In single Asian countries there are different national standards for the quality of fish sauces. In order to get a general idea of these products we have bought 16 fish and two oyster sauces from the retail trade in Hamburg and analyzed them with physical, chemical, sensory and microbiological methods.

Kurzfassung

Fischsauce gehört zu den wichtigsten Würzsaucen in der südostasiatischen Küche. Es ist eine klare, bernsteinfarbene bis rötlichbraune, sehr intensiv riechende Flüssigkeit. Sie wird anstelle von Salz verwendet und daher fast zu jedem Essen gereicht.

Zur Herstellung von Fischsaucen werden hauptsächlich Anchovis und ähnliche kleine Fische verwendet. Bei der traditionellen Herstellung werden die ganzen Fische mit Meersalz in einem Holzfass, Tongefäß oder Betontank im Verhältnis 1:1 bis 6:1 gemischt. Während der anschließenden 6 – 18 Monate dauernden Lagerung bei tropischen Temperaturen bauen sich die Gewebeproteine durch fischeigene Enzyme und Mikroorganismen ab. Bei diesem mehrmonatigen Fermentationsprozess entstehen die für den Geschmack wichtigen Aminosäuren, Peptide und Aromastoffe. Es gibt neben reiner Fischsauce, auch verdünnte Fischsauce und Fischsaucen aus anderen Tieren wie Muscheln, Garnelen und Tintenfische.

In den einzelnen asiatischen Ländern gibt es unterschiedliche nationale Qualitätsstandards. Um diese Produktgruppe näher kennen zu lernen, haben wir 16 Fisch- und 2 Austernsaucen aus dem Einzelhandel (Hamburg) mit physikalischen, chemischen, sensorischen und mikrobiologischen Verfahren untersucht.

Einführung

Als Würzsaucen bezeichnet man verschiedenartige Saucen, die nicht direkter Bestandteil eines Gerichtes sind, sondern getrennt hergestellt und beim Kochen oder erst bei Tisch verwendet werden.

Sie lassen sich in 2 Gruppen einteilen:

1. Stark aromatische, meist dünnflüssige Extrakte, die aus eiweißhaltigen Rohstoffen oft durch mehrjährige Reifung entstehen und nur in kleinen Mengen verwendet werden. Der Eiweißabbau erfolgt auf natürlichem oder chemischem Wege (Tabelle 1).

2. Mildere und oft sämige Saucen, die einem Gericht eher löffelweise zugegeben werden (z.B. Ketchup oder Mayonnaise)

Fischsaucen gehören zu den ältesten Würzsaucen. Sie wurden bereits vor mehr als 2000 Jahren von den Römern und Griechen hergestellt.

Während in Europa lediglich noch kleine Mengen von der auf gesalzenen Sardellen basierenden Worcestershiresauce produziert werden (Schubring und Rehbein 2007), beläuft sich die jährliche Produktion

Tabelle 1: Würzsaucen
Table 1: Condiments

Produkt (Herkunft)	Bestandteile	Herstellung
Fischsauce (Südostasien)	Fisch , Salz, Wasser	Seit 2000 Jahren
Maggi-Würze (Schweiz / Deutschland)	Weizenkleber, Hefeextrakt	Seit 1886
Sojasauce (Asien: vor allem Japan, China, Indonesien)	Sojabohnen (in den japanischen Saucen mit Weizen), Wasser, Salz	Seit 2500 Jahren
Tabascosauce (USA)	Scharfe Chilisauce (Essig, Chilies, Salz)	Seit 1868
Worcestershiresauce (England)	Essig, Melasse, Zucker, Salz, Sardellen , Tamarindenextrakt, Zwiebeln, Knoblauch, usw.	Seit 170 Jahren
Worcestersauce	Basis Sojasauce und viele weitere Zutaten	-

von Fischsaucen in Asien auf hunderte Millionen von Litern, die von circa 300 Millionen Menschen konsumiert werden. Im Jahre 2005 wurden allein in Thailand circa 300 Millionen Liter und in Vietnam circa 100 Millionen Liter Fischsauce produziert. 75 % der thailändischen Gesamtmenge ist für den lokalen Markt und 25 % für den Export bestimmt. Zur Zeit ist Thailand der größte Fischsaucenexporteur. Im Jahr 2001 wurden 373 Tonnen thailändische Fischsauce nach Deutschland exportiert (Wongkhalaung 2004). Vietnamesische Fischsaucen werden bei uns im Handel nur selten angeboten. Circa 1 % des Weltfischfangs wird zu Fischsauce verarbeitet (Gildberg et al. 2007).

Fischsauce gehört zu den wichtigsten Würzsaucen in der südostasiatischen Küche. In Thailand beträgt der durchschnittliche tägliche Verbrauch 20 ml pro Person (Wongkhalaung 2004). Sie wird anstelle von Salz verwendet. Fischsauce verstärkt den Geschmack eines Gerichts, ohne dabei ein Fischaroma zu hinterlassen. Außerdem stellt sie für viele Menschen eine wichtige Proteinquelle mit vorteilhaften bioaktiven Eigenschaften dar.

Herstellung

Fischsauce (Abbildung 1) ist eine klare, bernsteinfarbene bis rötlich-braune, sehr intensiv riechende Flüssigkeit. Sie wird durch Vermischen von ganzen Fischen und Salz in einem Holzfass, Tongefäß oder Zementtank hergestellt. Während der anschließenden Lagerung bauen sich die Gewebeproteine enzymatisch ab. Bei diesem mehrmonatigen Fermentationsprozess entstehen die für den Geschmack wichtigen Aminosäuren, Peptide und Aromastoffe

(Lopetcherat et al. 2001; Thongthai und Gildberg 2005; Virulhakul 2000; Wongkhalaung 2004).

Es gibt fünf Faktoren, die die Qualität und Zusammensetzung von Fischsaucen beeinflussen:

- Fischart und ihre Qualität
- Qualit\u00e4t des verwendeten Salzes
- Verhältnis Fisch:Salz
- Fermentationsbedingungen
- Zusatzstoffe

Fischart

Zur Herstellung von asiatischer Fischsauce werden überwiegend Anchovis (*Stolephorus* spp.), Sardinen (*Sardinella* spp.) und indische Makrelen (*Rastrelliger* spp.) verwendet. Aber auch andere Fischarten kommen zum Einsatz (Tabelle 2). Es werden kleine, pelagische Fische bevorzugt, da große Fische auch anderweitig verzehrt werden und deshalb zu teuer sind und unter Umständen bei der Reifung zu faulen beginnen. Für eine erfolgreiche Fermentation müssen die Fische möglichst frisch sein und einen ausreichend hohen Gehalt an proteolytischen Enzymen aufweisen. Die verwendete Fischart und ihr Reifestadium bestimmen den Stickstoffgehalt und damit den Nährwert der daraus erzeugten Fischsauce (Thongthai und Gildberg 2005; Virulhakul 2000; Wongkhalaung 2004).

Die Fische werden gewöhnlich mit Ringwaden von kleinen Fischerbooten gefangen. Wegen der Verknappung des Rohmaterials müssen die Fischer mit ihren Booten immer weiter hinaus auf das Meer fahren. Wenn die Fische dann nicht ausreichend gekühlt oder gesalzen werden, leidet die Qualität der angelandeten Rohware.

Qualität des verwendeten Salzes

Die Körnung (fein oder grob) und die Reinheit des Salzes bestimmen die Qualität der Fischsauce mit. Gewöhnlich wird kein Steinsalz, sondern an der Sonne getrocknetes Meersalz verwendet. Dieses enthält neben Natriumchlorid, auch andere Salze (z. B. MgSO₄, CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, CaSO₄), Sand und Schwermetalle. Die Reinheit des Salzes beeinflusst die Diffusionsgeschwindigkeit des Salzes in das Fischfleisch. Es ist vorteilhaft, möglichst reines Salz zu verwenden (Wongkhalaung 2004).

Verhältnis Fisch:Salz

Der gewaschene, ganze Fisch wird im Verhältnis von 1:1 bis 6:1 mit Salz gemischt (Tabelle 2). Die Konzentration des Salzes ist abhängig von der Größe und Qualität der Fische, sowie dem gewünschten Geschmack des fertigen Erzeugnisses (Thongthai und Gildberg 2005; Wongkhalaung 2004).

Das Salz wirkt wasserentziehend und hemmt oder stoppt das Wachstum vieler normalerweise in Fisch vorkommender Verderbsorganismen. Lediglich halotolerante und halophile Bakterien können bei den vorliegenden Salzkonzentrationen wachsen. Die halotoleranten Bakterien (z.B. Clostridien, Micrococci, Staphylococci) benötigen kein Salz zum Wachstum, sie können aber bis zu einem Salzgehalt von 10 % noch wachsen. Bei den halophilen Mikroorganismen unterscheidet man zwischen moderat halophilen und extrem halophilen. Zur ersten Gruppe gehören Pseudomonas, Achromobacter, Micrococcus, Bacillus, Coryneforme etc. Sie brauchen 3-25 % NaCl zum Wachstum. Die zweite Gruppe ist die Familie der Halobacteriaceaen, die mindestens

12 % NaCl benötigen. Einige der Bakterien gelangen mit dem Salz in die Fischsauce.

Der Salzgehalt hat auch Einfluss auf die enzymatische Aktivität. Die Proteasen werden durch hohe Salzkonzentrationen signifikant gehemmt. Dies ist vermutlich der Hauptgrund, warum die Fermentation des Fischfleisches so langsam erfolgt.

Eine schnelle und gründliche Mischung von Fisch und Salz ergibt Produkte von besserer Qualität. Dafür wurden bereits spezielle Maschinen entwickelt, die 1 Tonne Fisch innerhalb von 10 Minuten mit Salz mischen können.

Fermentationsbedingungen

Das traditionelle Verfahren zur Herstellung von Fischsaucen ist relativ einfach durchzuführen. Der ganze, frische Fisch wird mit Salz vermischt und bei tropischen Temperaturen (30–40°C) 6-18 Monate gelagert. Während dieser Zeit wird das Fischprotein und Fett durch fischeigene und bakterielle Enzyme zu Aminosäuren und kurzkettigen, löslichen Peptiden, sowie einer Vielzahl von Aromastoffen abgebaut. Ein Teil der Aromastoffe wird auch auf nicht-enzymatischem Wege gebildet.

Normalerweise fermentieren kleine pelagische Fischarten schneller als große Grundfische. Dies wird auf einen höheren Gehalt an proteolytischen Enzymen und einen geringeren Gehalt an schwer verdaubaren Binde-gewebsproteinen in den kleinen Fischen

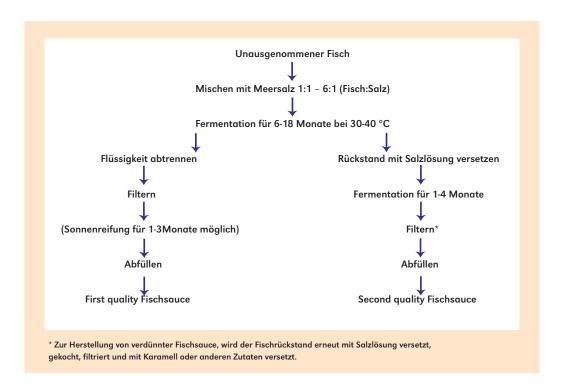


Abbildung 1: Flussdiagramm zur Herstellung von Fischsauce (Lopetcharat et al. 2001; Chaveesuk et al. 1993; Jiang et al. 2007)

Figure 1: Flow diagram for the production of fish sauce (Lopetcharat et al. 2001; Chaveesuk et al. 1993; Jiang et al. 2007)

Tabelle: 2: Herstellung von Fischsaucen in verschiedenen asiatischen Ländern (Lopetcharat et al. 2001; Virulhakul 2000; Thongthai und Gildberg 2005)

Table 2: Production of fish sauces in different Asian countries (Lopetcharat et al. 2001; Virulhakul 2000; Thongthai und Gildberg 2005)

Land	Handelsname	Fischarten kommerziell genutzt	Fisch:Salz- Verhältnis	Fermentationsdauer
Vietnam, Kambodscha	Nuoc Mam Phu Quoc*	Stolephorus spp. Rastrelliger spp. Engraulis spp. Decapterus spp. u.a.	3:1 - 3:2	3 -12 Monate
Thailand	Nam pla	Stolephorus spp. Rastrelliger spp. Sardinella spp. Cirrhinus spp.	1 - 5:1	5 -12 Monate
China	Yeesui Yu-lu	Sardinella spp. Engraulis pupapa	3:1 - 4:1	3 -12 Monate
Indien, Pakistan	Colombocure	Rastrelliger spp. Cybium spp. Clupea spp.	6:1	12 Monate
Indonesien	Ketjapikan	Stolephorus spp. Clupea spp. Leiognathus	6:1	6 Monate
Japan	Shottsuru	Astroscopus japonicus Clupea pilchardus	5:1	6 Monate
Korea	Aekjeot	Astroscopus japonicus Engraulius japonica	3 – 4:1	12 Monate
Malaysia	Budu	Stolephorus spp.	3 – 5:1	3 -12 Monate
Philippinen	Patis	Stolephorus spp. Clupea spp. Decapterus spp. Leiognathus spp.	3 -4 :1	3 -12 Monate

zurückgeführt. Fischmuskel und vor allem das Blut enthalten Enzym-inhibitoren. Dies sind Serumproteine, die pankreatische Enzyme (Trypsin, Chymotrypsin, Elastase) hemmen. Der Einfluss dieser Inhibitoren während der Fischsaucenproduktion ist noch unbekannt (Thongthai und Gildberg 2005).

Das Ende der Fermentation wird bestimmt durch Farbe, Geruch, Geschmack und Klarheit der entstandenen Flüssigkeit. Diese wird dann im Wesentlichen nur noch gefiltert und abgefüllt und stellt die höchste Qualitätsstufe dar. Der Rückstand kann dann noch 2-4 mal mit gesättigter Salzlösung extrahiert und für kurze Zeit fermentiert werden. Dabei entstehen die Saucen von geringerer Qualität. Eine Tonne Fisch ergibt circa 500 Liter first-grade nam pla und 1000 Liter nam pla von geringerer Qualität (Wongkhalaung 2004).

Beschleunigung der Fermentation

Es wurden bereits viele Versuche durchgeführt, um die lange Fermentationszeit zu verkürzen (Chaveesuk et al.

1993; Thongthai und Gildberg 2005; Yongsawatdigul et al. 2007). Dies gelingt auf unterschiedliche Art und Weise:

• Erhöhung der Fermentationstemperatur:

Die Temperatur ist normalerweise vom Klima abhängig und liegt im südostasiatischen Raum über 30 °C. Eine Erhöhung der Temperatur führt zur Verkürzung der Fermentationszeit.

• Einsatz von Säuren:

Der Fermentationsprozess kann durch Hydrolyse der Proteine mit Salzsäure und anschließender Neutralisation mit Soda oder Natronlauge deutlich beschleunigt werden. Dabei können jedoch aus Fettresten kanzerogene Nebenprodukte wie Chlorpropanole (z.B. 3-MCPD) entstehen.

pH-Wert-Änderung:

Natürlicherweise erfolgt die Fermentation unter schwach sauren Bedingungen. Hier liegt jedoch nicht das pH-Optimum aller Fischproteasen. Durch pH-Wechsel kann eine umfassende Proteinhydrolyse erreicht werden.

• Senkung der Kochsalzkonzentration:

Die Proteaseaktivitäten sind erhöht bei niedriger Kochsalzkonzentration.

Zusatz von Enzymen:

Der Fermentationsprozess kann durch Zusatz von enzymreichen Fischeingeweiden und/oder kommerziellen Enzymen (wie Proteasen oder Collagenasen) beschleunigt werden (Klomklao et al. 2006; Fu et al. 2008). Geeignete Proteasen müssen salz- und säuretolerant sein.

Einsatz von Mikroorganismen

· Zusatz von Aminosäuren:

Ein Zusatz von Histidin beschleunigte die Fermentation, ohne dass gleichzeitig die Histaminmenge anstieg (Sanceda et al. 1996).

Nicht immer führen diese Verfahren zu Fischsaucen mit dem gewünschten Geruch und Geschmack.

Zusatzstoffe

Die Verwendung von Zusatzstoffen zu Würzmitteln wird in der Zusatzstoff-Zulassungs-Verordnung geregelt. Vielen Fischsaucen wird vor dem Abfüllen noch Zucker und / oder Zuckercouleur zugesetzt. Die Verwendung von Süßstoffen ist nicht zulässig, wohl aber die Verwendung von z.B. Glutamat oder Sorbin- und Benzoesäure bei entsprechender Kenntlichmachung.

Die meisten Fischsaucenproduzenten wenden auch heute noch traditionelle Herstellungsverfahren an. Der Zusatz von Starterkulturen oder von Enzymen zur Verkürzung der Fermentationszeit wird selbst bei der kommerziellen Fischsaucenproduktion noch nicht allgemein vorgenommen. Andererseits werden aber moderne Maschinen zum Mischen, Filtern, Abfüllen und Verpacken bei der industriellen Produktion intensiv genutzt. Diese Maschinen müssen wegen des hohen Salzgehaltes sehr korrosionsbeständig sein.

Früher wurden Fischsaucen in Glasflaschen oder Tonkrügen abgefüllt. Heute ist man überwiegend zu den leichteren und nicht zerbrechlichen Plastikflaschen übergegangen (Wongkhalaung 2004).

Handelsnamen

Fischsaucen haben in den verschiedenen asiatischen Staaten unterschiedliche Namen (Tabelle 2). Die Bezeichnung der Fischsaucen ist oft irreführend. Es gibt beispielsweise Fischsaucen mit einem abgebildeten Thunfisch, Tintenfisch oder Auster, die aber keines der abgebildeten Tiere enthalten, sondern lediglich Qualitätsgrade darstellen sollen. Man findet im Handel auch Fischsaucen mit einem vietnamesischen Namen, obwohl sie in Thailand produziert werden. Der einzige mittlerweile geschützte Name ist "Phu Quoc" (http://www.american.edu/TED/vietnam-fish-sauce.htm).

Die Fischsauce mit diesem Namen muss auf der vietnamesischen Insel Phu Quoc aus Anchovis und Salz einer bestimmten Region hergestellt und abgefüllt worden sein.

Man unterscheidet bei den Fischsaucen verschiedene Stärken:

- reine Fischsauce
- verdünnte Fischsauce
- Fischsauce aus anderen Tieren wie z. B. Muscheln, Garnelen und Tintenfische

Sie enthalten unterschiedlich viel Fisch pro Liter fertige Sauce. In Vietnam wird die Qualität der Saucen auf den Flaschen in Graden angegeben: 20°, 25° und 35° korrelieren mit Proteingehalten von 10-11 %, circa 12 % und über 15 %. (Stute et al. 2002)

Haltbarkeit

Geöffnet und gekühlt gelagert, ist Fischsauce bis zu 1 Jahr haltbar. Ungeöffnet sollen Fischsaucen bis zu 3 Jahre haltbar sein. Es ist vorteilhaft, sie an einem dunklen und kühlen Ort zu lagern (http://www.pichaifishsauce.com).

Qualitätsstandards

In den einzelnen asiatischen Ländern gibt es bislang unterschiedliche nationale Standards (Tabelle 3). Aus diesem Grunde soll von der Codex Alimentarius Kommission ein neuer Standard für Fischsaucen erarbeitet werden.

In Thailand gibt es 2 Standards für nam pla:

- 1. der obligatorische Standard von der Thai Food and Drug Administration (FDA), Ministry of Public Health (Minimalanforderungen)
- 2. der freiwillige Industriestandard des Thai Industrial Standards Institute (TISI), Ministry of Industry

Fischsauce wird hauptsächlich von kleinen und mittleren Unternehmen produziert. Für Großunternehmen gelten auch allgemeine Qualitätsstandards wie GMP, HACCP und ISO 9002. Bei kleineren Firmen werden Hygienemaßnahmen oft vernachlässigt, was sich dann auf die Qualität der Erzeugnisse niederschlägt.

Zukünftige Trends

Tropische Anchovis als Rohmaterial werden allmählich knapp. Während die Fischressourcen abnehmen, steigt aber die Nachfrage an Fischsaucen. Deshalb werden immer mehr Versuche unternommen, auch ansonsten wenig genutzte Fischarten, Kaltwasserspezies und Abfallprodukte der Fischindustrie zu verwenden, ohne

Tabelle 3: Qualitätsstandards (Wongkhalaung 2004)
Table 3: Quality standards (Wongkhalaung 2004

	Pure Fischsauce	Verdünnte Fischsauce	Grade 1	Grade 2	Reine Fischsauce
	Thai FDA STD	Thai FDA STD	Thai TISI STD	Thai TISI STD	Codex Entwurf*
NaCl (g/L)	> 200	> 200	> 230	> 230	> 200
Gesamtstickstoff (GN) (g/L)	> 9	> 4	>20	> 15	> 10
Aminosäure-Stickstoff (AN) (g/L)	I	I	10	7,5	I
Aminosäure-Stickstoff (%) (AN / GN) x 100	40 – 60	I	I	I	> 40
Glutaminsäure / GN	0,4 - 0,6	0,4 - 1,3	0,4-0,6	0,4 - 0,6	0,4 - 0,6
pH-Wert	I	ı	5,0 - 6,0	5,0 - 6,0	5 - 6
Histamin (mg/100 g)	I	ı			< 40
Rel. Dichte bei 27 °C	I	I	1,2	1,2	ı
Farbe, Geruch, Geschmack	charakteristisch	charakteristisch	I	I	charakteristisch
Klarheit	klar, keine Trübstoffe abgesehen von natürlichem Sediment < 0,1 g/L	klar, keine Trübstoffe abgesehen von natürlichem Sediment < 0,1 g/L	I	I	klar und frei von Sediment
Zusatzstoffe					Die Verwendung
Farbstoffe	keine künstlichen Farbstoffe außer Karamell	keine künstlichen Farbstoffe außer Karamell	keine künstlichen Farbstoffe außer Karamell	keine künstlichen Farbstoffe außer Karamell	der Zusatzstoffe soll dem Codex
Konservierungsstoffe	ı	ı	nicht zulässig	nicht zulässig	Standard für Zusatzstoffe
Süßstoffe	keine künstlichen Süßstoffe, nur Zucker	keine künstlichen	ı	I	entsprechen

dabei den typischen Fischsaucengeschmack und -geruch zu verlieren (Thongthai und Gildberg 2005; Taira 2007; Gildberg et al. 2007).

In Norwegen werden jährlich größere Mengen an Klippfisch (Baccalao) wegen Produktionsfehlern (Gaping, Verfärbungen, bakteriellen Infektionen etc.) vernichtet. Sie können wegen des hohen Salzgehaltes nicht zu Fischmehl verarbeitet werden. Deshalb versucht man aus diesen gesalzenen Fischen, Fischsaucen herzustellen (Pedersen et al. 1999).

Darüber hinaus wird versucht, Saucen zu entwickeln, die einen niedrigeren Kochsalzgehalt und einen höheren Aminosäuregehalt aufweisen. Man arbeitet ferner an einer Verbesserung der Bedingungen nach dem Fang der Fische, Verkürzung der Fermentationszeit, Verbesserung der Verpackung und weiteren Qualitätsstandards.

Lebensmittelrechtliche Aspekte

Es sind schon mehrfach lebensmittelrechtliche Beanstandungen von Fischsaucen in Deutschland vorgenommen worden, z.B. wegen des

Nachweises von kanzerogenen Chlorpropanolen,

- wie 3-Monochlorpropan-1,2-diol (3-MCPD) oder 1,3-Dichlorpropanol (1,3-DCP). Diese Verbindungen entstehen nur bei einer Säurehydrolyse, nicht aber bei einer enzymatischen Hydrolyse von Proteinen. Der Höchstwert für 3-MCPD von 0,05 mg/kg Trockenmasse gilt bislang nur für Sojasauce und hydrolysiertes Pflanzenprotein. Fischsauce ist bislang nicht geregelt (VO (EG) Nr. 466/2001 in der Fassung vom 29.11.2005). Es wurden wiederholt Überschreitungen dieses Höchstwertes festgestellt. (Amtliche Lebensmittelüberwachung Hessen 2003 und 2004; Chemische und Veterinäruntersuchungsamt
- Nachweises von nicht kenntlich gemachten Konservierungsstoffen (Amtliche Lebensmittelüberwachung Sachsen-Anhalt 2005)

Karlsruhe 2003)

Ein weiteres Problem ist der teilweise hohe Gehalt an biogenen Aminen. Erst kürzlich wurde eine Fischsauce mit einem Gehalt von 547 mg/kg Histamin beanstandet (RASFF vom 1. Oktober 2008).

- Bei einer thailändischen Untersuchung von 549
 Fischsaucen aus 10 Fabriken in der Zeit von 1998-99
 enthielten 26 % der Proben weniger als 200 mg/kg
 und 74 % mehr als 200 mg/kg Histamin. 85 % der
 Proben enthielten zwischen 100 und 600 mg/kg,
 wenige darunter und darüber und ganz wenige über
 1000 mg/kg (Brillantes et al. 1999 und 2001).
- Bei einer deutschen Untersuchung von 45 Fischsaucen konnte, neben einer Reihe andeder biogener Amine;

vom Histamin 0-729 mg/kg nachgewiesen werden (Stute et al. 2002). Die FAO und WHO hat eine Höchstgrenze von 200 mg/kg in Fischprodukten festgelegt. In Canada dürfen maximal 200 mg und in den USA maximal 500 mg Histamin/Liter Fischsauce enthalten sein. Europa hat bislang lediglich Höchstwerte für frische Fische (200 mg/kg) und enzymatisch gereifte Fischerzeugnisse (400 mg/kg) (Commission Regulation (EC) No 1441/2007) festgesetzt.

Zusammensetzung

Um einen Überblick über die Qualität der hier im Handel erhältlichen asiatischen Fischsaucen zu bekommen, wurden 16 Fisch- und 2 Austernsaucen im Jahr 2007 aus dem Einzelhandel (Hamburg) mit mikrobiologischen, physikalischen, sensorischen und chemischen Verfahren untersucht.

Mikrobiologische Untersuchungen

Normalerweise hat der für die Herstellung von Fischsaucen verwendete Fisch bereits die Totenstarre durchlaufen und befindet sich in den frühen Stadien des Verderbs. Die anfängliche Keimzahl wird angegeben mit > 10⁵ bis > 10⁸ cfu/g. Das Salzen der ganzen Fische hat einen nachteiligen Effekt auf die meisten endogenen Mikroorganismen. Die nicht-halophilen Mikroorganismen sterben bereits innerhalb der ersten Tage der Fermentation, während die halotoleranten mehrere Wochen und die halophilen Bakterien schließlich mehrere Monate überleben (Thongthai und Gildberg 2005; Virulhakul 2000).

In Fischsaucen können verschiedene Bakterien bestimmt werden, Hefe und Pilze sind aber in der Regel nicht nachweisbar. Die Zusammensetzung der Mikroflora ist von vielen Faktoren abhängig, wie der Jahreszeit, der Fischart, dem Fangplatz, dem Transport der Fische, der Reinheit des Salzes.

Die meisten nachgewiesenen Mikroorganismen verfügen über Gelatinase- und Protease-Aktivitäten. Die mikrobiellen proteolytischen Aktivitäten spielen bei der Fischsaucenfermentation aber nur eine geringe Rolle, wenn man von der Bildung der Geschmacksstoffe absieht. Durch Bakterien kann, vor allem bei niedrigen Kochsalzgehalten (< 20 %), eine Transformation der Aminosäuren von der fischeigenen L-Form zur D-Form herbeigeführt werden (Thongthai und Gildberg 2005; Abe et al. 1999).

Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen

Bei der mikrobiologischen Untersuchung der Fischund Austernsaucen überraschten die niedrigen



Abbildung 2: Überblick über die untersuchten Fisch- (1-5; 8-18), Austern- (6,7) und Sojasaucen (19,20) (Probe 1-links, Probe 20-rechts)

Figure 2: Overview of the analyzed fish (1-5; 8-18), oyster (6,7) and soy sauces (19,20) (Sample 1-left, sample 20-right)

Gesamtkeimzahlen (höchstens 10⁴). Es handelte sich überwiegend um Bacillus- und Lactobacillus-Arten. Halophile Bakterien waren nicht nachweisbar. In drei Proben konnten Pseudomonaden in ungefährlichen Konzentrationen nachgewiesen werden.

Physikalische Untersuchungen

Die Farbe gilt als Qualitätsmerkmal für Fischsaucen. Sie ist das Ergebnis der nicht-enzymatischen Bräunung, auch als Maillard-Reaktion bekannt. Maillard-Produkte entstehen, wenn reduzierende Zucker (wie Ribose aus z.B. ATP) mit Aminosäuren, Peptiden oder Proteinen gemeinsam vorkommen. Diese Reaktion führt zu braunen Pigmenten, den Melanoidinen, deren Gehalt durch die Messung der Absorption verdünnter Fischsaucenproben bei 420 nm photometrisch ermittelt werden kann (Dissaraphong et al. 2006). Die Farbe einer Fischsauce kann durch Zusatz von Zuckercouleur, vor allem bei den schlechteren Qualitäten, korrigiert werden.

Ergebnisse der Farbmessungen

1.) Instrumentelle Farbmessung an Fischsaucen Einen Überblick über die Farbe der einzelnen Saucen vermittelt Abbildung 2. Es wird deutlich, dass sich die einzelnen Saucen farblich merklich unterschieden, von nahezu tiefschwarz bis zu rotbraun waren Farbabstufungen zu erkennen.

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Farbmessungen für die einzelnen Saucen ihren fotografisch ermittelten Farbbildern gegenübergestellt. Die Messungen wurden mit einem spektralen Farbmessgerät spectro pen® (Dr. Lange, Düsseldorf) durchgeführt: L* (schwarz-weiß Komponente, Helligkeit), a* (+ rot zu – grün Komponente), b* (+ gelb zublau Komponente), C* (Buntheit). Ferner wurden die Farbdifferenzen (ΔE^*) zwischen den Saucen (bezogen auf die Sauce Nr. 1) errechnet.

Es fällt auf, dass die Messwerte (L*, a*, b*) nicht sehr stark differieren, die Farbe der Saucen aber trotzdem visuell recht unterschiedlich wahrgenommen werden. Dieses wird auch durch die Farbdifferenzen verdeutlicht, die generell über 1 liegen und somit als visuell unterscheidbar einzuordnen sind.

In der Literatur finden sich nur wenige Angaben über Farbmessungen, die an Fischsaucen durchgeführt wurden. In der Regel wird eine sensorische Bewertung der Farbe vorgenommen. Hjalmarsson et al. (2007) präsentieren eine fotografische Darstellung.

Kolorimetrische Farbbestimmungen von Fischsaucen beschreiben lediglich Lopetcharat und Park (2002), die an Anchovissaucen Farbbestimmungen mit einem ColourQuest Hunter colorimeter durchführten. Allerdings weisen ihre Ergebnisse (L* = 58.24, a* = 20.17, b* = 71.80) daraufhin, dass sie die Messungen im Transmissionsmodus durchgeführt haben müssen. Mit einem Hunter Lab instrument (Colour Flex, Hunter Associates Laboratory, Verginia, USA) bestimmten Klomklao et al. (2006) die Farbe der von ihnen aus Sardinen unter Zusatz von Milz und Salz in unterschiedlicher Höhe hergestellten Fischsaucen. Auch hier führte eine geringe Schichthöhe der Saucen weitgehend zu Transmissionsmessungen, wodurch ein Vergleich mit den hier berichteten Ergebnissen nicht möglich ist.

2.) Messung der nicht-enzymatischen Bräunung

Zur Bestimmung der Intensität der nicht-enzymatischen Bräunung (Melanoidingehalt) wurde die Absorption verdünnter Proben bei 420 nm photometrisch ermittelt. Die Werte waren vergleichbar hoch. Nur bei den Proben, denen laut Zutatenverzeichnis Invertzuckersirup (Probe 5), oder Zuckercouleur (Proben 7 und 18) zugesetzt wurde, sind zum Teil deutlich höhere Absorptionen gemessen worden (Abbildung 3).

Tabelle 4: Farbwerte (mittels spectro pen® gemessen; n=10; Schichtdicke der Saucen = 3,4 cm), Farbdifferenzen (△E*) und Farbbilder (von den Oberflächen der einzelnen Saucen) Tabel 4: CIELab values (measured with spectro pen $^{\oplus}$; n=10; thickness of the sauce = 3,4 cm), colour differences (ΔE^*) and colour images (of the surface of the single sauces)

Jan	Fischsauce	<u>*</u> _	*5	•	ပံ	* ✓
	Thailändische Fischsauce	3,68	1,73	1,48	2,31	
	Thailändische Fischsauce	5,97	3,42	4,38	5,61	4,06
	Thailändische Fischsauce	4,92	2,23	0,92	2,50	2,53
	Thailändische Fischsauce	4,64	3,00	3,19	4,44	2,34
	Thailändische Fischsauce	10,93	7,13	11,92	13,90	13,81
	Austernsauce	3,00	1,34	0,74	1,58	1,08
	Austernsauce	2,92	1,23	0,34	1,38	1,46
	Thailändische Fischsauce	3,04	2,83	1,78	3,41	1,31
	Thailändische Fischsauce	4,22	4,30	2,66	5,08	2,88
	Thailändische Fischsauce	2,84	2,88	2,05	3,56	1,53
	Thailändische Fischsauce	4,55	3,53	4,18	5,50	3,40
	Thailändische Fischsauce	3,60	3,27	3,02	4,53	2,18
	Thailändische Fischsauce	4,80	4,27	3,74	5,75	3,59
	Thailändische Fischsauce	2,58	1,74	1,64	2,46	1,11
	Vietnamesische Fischsauce	2,57	2,54	96'0	2,75	1,47
	Südkoreanische Fischsauce	3,89	3,17	2,65	4,17	1,86
	Vietnamesische Fischsauce	1,45	0,39	0,27	09'0	2,87
	Chinesische Fischsauce	1,28	0,71	- 0,04	0,82	3,02
	Helle Sojasauce	1,73	1,10	- 0,27	1,21	2,69
	Sojasauce	2,16	0,42	- 0,32	99'0	2,70

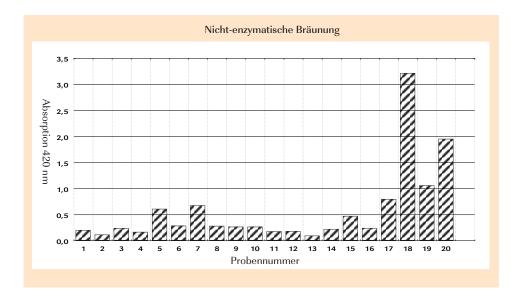


Abbildung 3: Messung der Bräunungsintensität der untersuchten Fisch- (1-5; 8-18), Austern- (6,7) und Sojasaucen (19-20) Figure 3: Measurement of the browning intensity of the investigated fish (1-5; 8-18), oyster (6,7), and soy sauces (19-20)

Darüber hinaus entstehen bei der Maillard-Reaktion auch viele flüchtige Verbindungen, die oft aromawirksam sind, sowie eine Reihe von Geschmacksstoffen.

Sensorische Untersuchungen

Das Aroma von Fischsaucen wird beschrieben als eine Mischung von ammoniakalisch, käsig und fleischig (Sanceda et al. 1986). Der ammoniakalische Geruch wird hervorgerufen durch Ammoniak, Amine (z.B. Trimethylamin) und andere Stickstoff-haltige Verbindungen. Der käsige Geruch entsteht durch niedermolekulare flüchtige Fettsäuren, wie Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Isobutansäure. Diese Säuren entstehen beim mikrobiellen Abbau von Aminosäuren, neben Ammoniak und Kohlenstoffdioxid. Der an Fleisch erinnernde Geruch beruht auf einer Vielzahl flüchtiger Verbindungen verschiedener Oxidationsvorgänge.

Neben diesen Verbindungen tragen die kurzkettigen Peptide und freien Aminosäuren zum spezifischen Geschmack der Fischsaucen bei (Park et al. 2002 a, b). Glutamat ist mitverantwortlich für den Umami-Geschmack.

Ergebnisse der sensorischen Untersuchungen

Ziel der sensorischen Untersuchungen war zunächst, den typischen Geruch und Geschmack von Fischsaucen festzustellen, um ein passendes Vokabular zur sensorischen Beschreibung des Produktes zu finden.

Bei fast allen Proben dominierte als erster Geruchseindruck ein käsiges Aroma. Gleichzeitig wurde schwächer noch eine süßliche, fischige, säuerliche oder nach Brot oder Brühe riechende Note festgestellt. Wegen der hohen Salzgehalte war der erste Geschmackseindruck erwartungsgemäß salzig. Als weitere Geschmacksnoten wurden bei fast allen Saucen umami und süßlich genannt. Hinsichtlich der Fehler wurden die Saucen von den einzelnen Prüfern zum Teil recht unterschiedlich bewertet (Schröder 2007).

Chemische Untersuchungen

Eine Zusammenstellung der Analysenergebnisse aller chemischen Untersuchungen befindet sich in Tabelle 9.

pH-Wert

Der mittlere pH-Wert der untersuchten 16 Fischsaucen lag bei 5,6 (min 5,0 - max 6,4). Dem in den Qualitätsstandards geforderten Wert von 5,0 - 6,0 wird in der überwiegenden Anzahl der Saucen entsprochen. Die beiden thailändischen Austernsaucen waren etwas saurer. Ihr pH-Wert betrug 4,7.

Wassergehalt

Der Wasseranteil lag bei den Fischsaucen zwischen 60 und 72 % (Mittelwert: 65 %) und bei den Austernsaucen bei 59 und 78%.

Kochsalz

Die Kochsalzkonzentration der Fischsaucen schwankte zwischen 16,2 und 23,9 %. Im Mittel (21,3 %) erreichten sie den in den Standards geforderten Gehalt von mindestens 200 g NaCl/l. Die Austernsaucen enthielten deutlich weniger Salz, nur 7,5 bzw. 11,9 %.

Tabelle 5: Rohproteingehalte der untersuchten Saucen *Table 5: Protein values of the analyzed sauces*

Herkunftsland	Angaben laut Zutaten- Verzeichnis	Rohprotein (N x 6,25) %	Gesamt- Stickstoffgehalt g/kg	Entspricht dem Standard
Thailand	68 % Fisch	6,8	10,9	Thai FDA*,Codex
Thailand	63 % Fisch	5,4	8,6	Thai FDA**
Thailand	Fisch	6,1	9,8	Thai FDA*
Thailand	68 % Fisch	9,0	14,4	Thai FDA*, Codex
Thailand	11 % Fisch	4,6	7,4	Thai FDA**
Thailand	77 % Fisch	10,8	17,3	Thai FDA*, TISI**, Codex
Thailand	70 % Fisch	10,7	17,1	Thai FDA*, TISI**, Codex
Thailand	30 % Fisch	10,6	17,0	Thai FDA*, TISI**, Codex
Thailand	68 % Fisch	10,4	16,6	Thai FDA*, TISI**, Codex
Thailand	27 % Fisch	9,2	14,7	Thai FDA*, Codex
Thailand	48 % Fisch	3,8	6,1	Thai FDA**
Thailand	30 % Fisch	10,0	16,0	Thai FDA*, TISI**, Codex
Vietnam	Fisch	17,8	28,5	Thai FDA*, TISI*, Codex
Vietnam	33 °	17,5	28,0	Thai FDA*, TISI*, Codex
China	Fisch, Na-Glutamat	3,2	5,1	Thai FDA**
Süd-Korea	Na-Glutamat, Fisch	7,1	11,4	Thai FDA*, Codex

FDA * (reine Fischsauce), FDA** (verdünnte Fischsauce), TISI* (Grade 1, Tabelle 3), TISI** (Grade 2, Tabelle 3)

Fett

Fett war in allen Fisch- und Austernsaucen nicht bestimmbar.

Zucker

In allen thailändischen Fisch- und Austernsaucen waren mehr oder weniger große Mengen Zucker enthalten. Dies entsprach auch - bis auf eine Ausnahme - den Angaben im Zutatenverzeichnis. In den Fischsaucen aus Vietnam, China und Süd-Korea waren hingegen nur Spuren an Zucker feststellbar.

Rohproteingehalt

Der Rohproteingehalt, der von uns untersuchten Fischsaucen, lag zwischen 3 und 18 % (Tabelle 5). Er stimmt damit weitgehend mit den Literaturangaben von 5 bis 17 % (W/V) überein (Thongthai und Gildberg 2005). Ein Rückschluss von den Angaben über den Fischanteil im Zutatenverzeichnis auf den Rohproteinund damit auf den Gesamtstickstoffgehalt war nicht möglich.

Der Gesamtstickstoff aller thailändischen Fischsaucen entsprach den Minimalanforderungen der Thai FDA Standards und einige auch den Anforderungen für Grade 2 gemäß dem Thai TISI Standard. Lediglich die beiden vietnamesischen Fischsaucen entsprachen bzgl. des Gesamtstickstoffgehaltes den gehobenen Ansprüchen des Thai TISI Standards für Grade 1 Saucen. Bei drei der thailändischen Saucen handelte es sich offensichtlich um verdünnte Fischsaucen.

Aminosäuren

Bei der Fermentation werden Proteine durch fischeigene Enzyme und Mikroorganismen in Aminosäuren, kurzkettige Peptide sowie weitere Proteinabbauprodukte umgewandelt (Lopetcharat et al. 2001; Thongthai und Gildberg 2005). Trypsin, Chymotrypsin und andere Verdauungsenzyme sind hauptsächlich für die Hydrolyse der Proteine verantwortlich. Trypsin und Chymotrypsin sind, als alkalische Proteasen, in neutralem Milieu aktiv, während Cathepsine saure Bedingungen benötigen. Der pH-Wert sinkt im Laufe der Fermentation von neutralem pH zu pH 5 ab. Deshalb sind in der ersten Phase der Fischsaucengewinnung Trypsin und Chymotrypsin für die Proteinhydrolyse verantwortlich, während nach pH-Wert-Senkung Cathepsine den Proteinabbau übernehmen.

Normalerweise beträgt der Hydrolysegrad des Fischproteins in einer fertigen Fischsauce 40 bis 70 %. Das Fischprotein wird somit weitgehend, aber nicht vollständig hydrolysiert.

Die Aminosäuren der Fischsauce entsprechen den Aminosäuren des Fischfleisches. Eine Fischsauce von hoher Qualität ist gekennzeichnet durch einen hohen Gehalt an essentiellen Aminosäuren wie Lysin, Valin, Leucin, Histidin, Threonin, Isoleucin, Phenylalanin und Methionin (sortiert nach abnehmender Häufigkeit). Die 3 häufigsten Aminosäuren in Fischsaucen sind Glutaminsäure, Lysin und Asparaginsäure. Sie machen circa 40 % der Gesamtaminosäuremenge aus. Valin,

Leucin und Isoleucin machen zusammen circa 15 % aus (Thongthai und Gildberg 2005).

Daneben enthalten Fischsaucen auch Taurin, eine Nichtprotein-Komponente, die vermutlich aus Cystein oder Cystin gebildet wird. Dem Taurin werden positive funktionelle Eigenschaften zugeschrieben.

Es sollte geprüft werden, ob diese Angaben auch auf die in Deutschland erhältlichen Produkte übertragen werden können.

Ergebnisse der eigenen Untersuchungen

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Aminosäuren erfolgte mit Hilfe der HPLC. Die Ergebnisse, die in Tabelle 6 zusammengestellt sind, entsprechen weitgehend den Literaturangaben. Gemäß den thailändischen Qualitätsstandards soll der Glutaminsäuregehalt bezogen auf den Gesamtstickstoffgehalt zwischen 0,4 und 0,6 bzw. bei verdünnten Fischsaucen zwischen 0,4 und 1,3 liegen. Einigen Saucen wurde ganz offensichtlich Glutamat zugesetzt, auch wenn dies nicht (immer) im Zutatenverzeichnis aufgeführt wurde.

Andere Stickstoff-haltige Verbindungen

In Fischsaucen sind auch bedeutende Mengen an bioaktiven Peptiden enthalten (Thongthai und Gildberg 2005). Circa 20 % des Gesamtstickstoffgehaltes liegt in Form von Oligopeptiden vor.

Die Hälfte des löslichen Stickstoffs, der in der fertigen Fischsauce gefunden wird, stammt nach Literaturangaben aus Verbindungen wie Nucleosiden und den entsprechenden Basen, Kreatin und Kreatinin, neben Ammoniak und verschiedenen Aminen. Die Konzentration der Nucleoside zusammen mit den Purin- und Pyrimidin-Basen liegt bei 300 mg/100 ml, wovon 1/3 Hypoxanthin ist. Kreatin und Kreatinin liegen zusammen ebenfalls in Konzentrationen von 300 mg/100 ml vor. Ammoniak und die Amine führen zum Anstieg des pH-Wertes und tragen zum stechenden Aroma und Geschmack von Fischsaucen bei (Thongthai und Gildberg 2005).

Flüchtige Amine

Die Konzentrationen in den von uns untersuchten Fisch- und Austernsaucen an Mono- (MMA), Di- (DMA), Trimethylamin (TMA) und Trimethylaminoxid (TMAO) sowie der Gesamtgehalt an flüchtigen stickstoffhaltigen Verbindungen ist in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Bestimmung dieser Verbindungen gehört zu den gebräuchlichsten analytischen Verfahren bei Qualitätsuntersuchungen von Fisch und Fischerzeugnissen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass Mono-, Di- und Trimethylamin nur einen kleinen Anteil an der TVB-N-Menge ausmachen. Der überwiegende Anteil der TVB-N-Fraktion wird Ammoniak sein, das als Nebenprodukt bei dem Eiweißabbau und der Aminosäurehydrolyse während der Fermentation freigesetzt wird und für das charakteristische Fischsaucenaroma mitverantwortlich ist (Thongthai und Gildberg 2005).

Biogene Amine

Rotfleischige pelagische Fische wie Sardine und Anchovies, die gewöhnlich für die Herstellung von Fischsauce verwendet werden, enthalten eine große Menge an freiem Histidin. Bakterien können in Fischen postmortal durch enzymatische Decarboxylierung aus Histidin Histamin bilden. Neben Histamin kommen auch andere biogene Amine wie Tyramin, Tryptamin, Putrescin, Cadaverin, Spermidin und Spermin vor. Die Gehalte an biogenen Aminen in Fischsaucen schwanken deutlich (Stute et al. 2002; Tsai et al. 2006; Brillantes et al. 2002). Sie hängen vermutlich von der verwendeten Fischart und den Bedingungen nach dem Fang ab. Höhere Gehalte an biogenen Aminen werden in erster Linie auf eine schlechte Qualität des Rohfisches zurückgeführt. Die Histamingehalte steigen während der ersten 2-4 Wochen der Lagerung an, solange der Fisch noch nicht mit Salz gesättigt ist. Ein hoher Salzgehalt hemmt das Wachstum der Mikroorganismen, die Histidin zu Histamin umsetzen.

Fischsaucen niedriger Qualität enthalten besonders viel Putrescin und Cadaverin. Im Gegensatz zum Histamin sind diese beiden biogenen Amine an sich toxikologisch nicht bedeutend, sie erzeugen aber einen unangenehmen Geruch (Stute et al. 2002). Außerdem verstärken sie die Wirkung des Histamins, in dem sie die Histamin-abbauenden Enzyme hemmen (Yongsawatdigul et al. 2007).

Die Histamingehalte der von uns untersuchten Fischsaucen (Tabelle 8) lagen zwischen 12 und 496 mg/kg. Die Werte lagen somit weitgehend unterhalb des im Codex-Entwurf geforderten Höchstwertes von 400 mg/kg. Neben Histamin waren auch andere biogene Amine (Cadaverin, Putrescin, Tyramin) in mehr oder weniger großen Konzentrationen anzutreffen.

Organische Säuren

Fischsaucen enthalten eine Mischung verschiedener organischer Säuren (C_2-C_{10}). Die unverzweigten Säuren werden aus den Fischlipiden gebildet. Die verzweigten Säuren entstehen aus verzweigten Aminosäuren (Sanceda et al. 2003).

Milchsäure und Essigsäure machen etwa die Hälfte aller kurzkettigen Säuren aus. Auch Pyroglutaminsäure wird in größeren Mengen gefunden, während Bernstein-, Ameisen-, Zitronen- und Äpfelsäure in geringen Mengen vorliegen (Thongthai und Gildberg 2005). Die Gesamtmenge an organischen Säuren steigt mit der Fermentationsdauer an und nimmt gegen Ende der Fermentation wieder ab (Wongkhalaung 2004). Zusammen mit anderen Strecker-Abbauprodukten von Aminosäuren wie Aldehyde, Alkohole und Ester, führen diese organischen Säuren zusammen mit gelöstem Kohlenstoffdioxid zur Senkung des pH-Wertes und zum käsigen Aroma der Fischsaucen (Thongthai und Gildberg 2005).

Tabelle 6a: Aminosäuregehalte der einzelnen thailändischen Fischsaucen Table 6a: Amino acid contents of the single thai fish sauces

Thailändische Fischsaucen / Thai fish sauces	ucen / T	hai fish	sances												
Saucen-Nummer	-	71	m	4	េ	œ	6	10	£	12	6	4	Mittelwert	<u>Μ</u>	Max
Aminosäure (mg/g)													g/gm	g/gm	6/6m
Asparaginsäure	4,67	2,02	1,88	3,44		6,95	7,75	7,2	5,4	9,6	0,94	5,7	4,3	ı	7,75
Glutaminsäure	5,83	4,23	14,8	3,06	0,5	8'6	11,2	6'6	8,8	10,3	10,5	11,25	8,3	0,5	14,8
Asparagin		1					ı						·	ı	,
Histidin	2,32	1,06	1,72	1,66	,	3,44	4,68	3,04	2,53	2,84	68'0	2,6	2,2	ı	4,68
Serin	2,16	9'0	0,83	0,38	0,4	2,99	2,68	3,03	1,82	2,03	0,34	1,94	1,6	0,38	3,03
Arginin*	2,0	2,5	1,89	5,44	0,2	7,25	7,7	7,25	6,3	5,80	1,32	6,25	4,5	0,2	7,7
Glycin	2,05	7,1	8′0	2,44	0,4	3,55	3,6	3,38	2,98	2,65	95'0	2,94	2,7	0,4	7,1
Threonin*	2,99	1,65	1,33	3,5	0,2	4,6	5,45	4,71	4,18	3,94	0,93	4,4	3,2	0,2	5,45
Taurin	0,49	0,39	1,04	8,0	2,1	66'0	1,15	98'0	6'0	0,92	0,23	6'0	6'0	0,23	2,1
Alanin	4,29	2,79	2,85	4,56	0,92	7,25	7,75	7,55	6,65	6,35	1,64	6,85	2,0	0,92	7,75
Methionin*	2,18	1,64	1,63	2,32	1	2,53	2,1	2,43	2,44	2,57	98'0	2,59	1,9	ı	2,59
Valin*	3,88	2,61	2,6	4,84	0,3	6,1	6,2	5,95	5,3	4,96	1,42	5,4	4,1	0,3	6,2
Phenylalanin*	2,48	1,94	1,83	2,68	1	3,61	3,7	3,62	3,38	3,23	1,08	3,38	2,6	ı	3,7
Isoleucin*	3,63	2,96	2,99	3,04	0,2	3,64	3,66	3,58	3,31	3,33	1,46	3,46	2,9	0,2	3,66
Leucin*	5,64	4,89	5,12	3,76	0,4	4,35	4,39	4,27	3,98	4,45	2,4	4,5	4,0	0,4	5,64
Lysin*	7,21	4,24	3,76	9,34	0,2	11,85	12,6	11,45	10,35	10,1	2,7	10,9	6'2	0,2	12,6
Summe (mg/g)	51,82	40,62	45,07	51,26	5,82	78,9	84,61	78,22	68,32	69,07	27,27	72,76	56,1	8,0	84,6
Aminosäureanteil am Rohprotein (%)	9/	75	74	57	13	73	79	74	99	75	72	73	67	13	79
Glutaminsäuregehalt / Gesamtstickstoffgehalt	0,53	0,49	1,51	0,21	0,07	0,57	0,65	0,58	0,53	0,70	1,72	0,70	69'0	0,07	1,72
Aminosäure*: essentiell oder semiessentiell	iessentiell														

Tabelle 6b: Aminosäuregehalte der einzelnen Fisch- und Austernsaucen aus anderen Ländern Table 6b: Amino acid contents of the single fish and oyster sauces from other countries

Herkunftsland	Vietnam	Vietnam	Süd-Korea ¹	China ¹	Austern- sauce	Austern- sauce
Aminosäure (mg/g)						
Asparaginsäure	14,2	14,9	4,2	0,97		0,15
Glutaminsäure	16,9	17,1	5,48	5,5	2,7	0,32
Asparagin	-	-	-	-		-
Histidin	6,0	5,5	1,06	0,35		1,2
Serin	6,3	6,0	0,1	0,26		0,19
Arginin	13,4	9,7	2,92	1,0		0,28
Glycin	5,9	7,0	2,58	0,66		0,1
Threonin	8,9	8,5	2,64	0,65		0,13
Taurin	1,4	1,38	1,72	0,14		0,38
Alanin	13,2	13,2	5,02	1,26		0,22
Methionin	3,8	3,55	2,04	0,2		-
Valin	9,3	9,4	3,80	1,2		0,18
Phenylalanin	4,98	5,0	2,58	0,8		0,17
Isoleucin	3,76	3,55	2,98	1,4		0,16
Leucin	3,8	3,5	4,34	2,3		0,26
Lysin	21,5	20,8	7,82	1,8		0,26
Summe mg/g	133,34	129,08	48,98	18,49	2,7	3,9
Aminosäureanteil am Rohprotein (%)	75	74	69	58	45	20
Glutaminsäuregehalt/ Gesamtstickstoffgehalt	0,59	0,61	0,48	1,08	2,81	0,1

Tabelle 7: Gehalte an flüchtigen Aminen, angegeben als mg Stickstoff / 100 g Fischsauce Table 7: Contents of volatile amines reported as mg nitrogen / 100 g fish sauce

Herkunftsland der Fischsaucen	TVB-N mg/100g	MMA-N mg/100g	DMA-N mg/100 g	TMA-N mg/100g	TMAO-N mg/100g
Thailand (n=12) (Min – Max)	184 (32 – 255)	1,4 (0,4 - 4,7)	1,6 (0,4 - 10,3)	3,9 (1,3 – 7,3)	n.n. – n.b.
Vietnam (n=2) (Min – Max)	355 (336 – 373)	0,4 (0,3 - 0,4)	1,4 (0,8 – 1,9)	7,4 (6,7 – 8,0)	0,5 (0,4 - 0,5)
China (n=1)	84	0,6	0,4	1,0	n.n.
Süd-Korea (n=1)	244	2,1	4,4	18,8	2,2
Austernsaucen (n=2) (Min – Max)	16 (9 – 23)	n.b.	0,8 (0,7 - 0,9)	n.b.	n.n.
n.n. = nicht nachweisb	ar, n.b. = nicht bestim	mbar			

Tabelle 8: Biogene Amine in Fisch- und Austernsaucen Table 8: Biogene amines in fish and oyster sauces

Biogenes Amin (mg/kg)	Thailand Fischsaucen n=12	Vietnam Fischsaucen n=2	China Fischsauce n=1	Süd-Korea Fischsauce n=1	Austernsaucen n=2
Tyramin (Min-Max)	79 (n.n. – 154)	188 (127– 248)	13	129	n.n.
Cadaverin (Min-Max)	99 (11 – 193)	157 (55 – 260)	15	54	n.n.
Putrescin (Min-Max)	199 (20 – 361)	363 (245 – 482)	42	110	(0 - 2,1)
Histamin (Min-Max)	191 (12 – 375)	322 (204 – 441)	20	496	(0 - 21,6)
Agmatin (Min-Max)	10 (n.n. – 20)	28 (21 – 36)	n.n.	n.n.	n.n.
Spermidin(Min-Max)	12 (n.n. – 21)	25 (23 – 26)	n.n.	17	(0 - 4,2)
Spermin (Min-Max)	21 (n.n. – 163)	60 (16 – 103)	n.n.	120	n.n.
Summe (Min-Max)	611 (53 – 1123)	1143 (901 – 1385)	90	926	-
n.n. = nicht nachweisbar					

In den von uns untersuchten Fischsaucen lagen die Essigsäuregehalte zwischen 0,07 und 0,38 g/100 g. Lediglich eine Fischsauce, der laut Zutatenverzeichnis Essigsäure zugesetzt worden war, enthielt 1,08 g/100 g. Die Austernsaucen enthielten dagegen nur Spuren an Essigsäure. Die Milchsäuregehalte lagen im gleichen Konzentrationsbereich. In allen Proben konnte neben I-Milchsäure auch D-Milchsäure bestimmt werden.

Zu den flüchtigen organischen Säuren gehören Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure und Valeriansäure. Sie können durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und als Summe titrimetrisch ermittelt werden.

Der Gesamtgehalt an freien flüchtigen Säuren lag bei den untersuchten Fischsaucen zwischen 0,1 und 0,5 g/100 g. Der Gehalt war erwartungsgemäß nur bei der Fischsauce höher, der Essigsäure zugesetzt worden war. Die Austernsaucen enthielten deutlich weniger freie flüchtige Säuren.

DNA und Nukleotide

In keiner Fischsauce konnten bislang Nucleotide bestimmt werden, was vermuten lässt, dass die Nucleotide während der Fermentation vollständig zu Nucleosiden und Basen abgebaut werden (Park et al. 2001). Erwartungsgemäß war auch die DNA soweit abgebaut, dass keine Produkte mittels Polymerase-Kettenreaktion erzielt werden konnten.

Mineralstoffe

Die empfohlene tägliche Aufnahmemenge an Jod beträgt 150 μg / Person. Der mittlere Jodgehalt der Fischsaucen liegt zwischen 19,5 und 21,0 mg/ Liter, so dass 20 ml Fischsauce die Tagesdosis an Jod abdeckt. Die minderwertigen Fischsaucen enthalten jedoch nur 0,75 – 1,59 mg Jod /Liter. Dies reicht nicht aus, um den Tagesbedarf an Jod zu decken.

Daneben sind große Mengen an Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen, Mangan und Phosphor enthalten. Fischsaucen enthalten 50 mg Magnesium und circa 3 mg Eisen/100 ml (Thongthai und Gildberg 2005; Wongkhalaung 2004).

Vitamine

Fischsaucen sind reich an Vitamin B_{12} . Thailändische Fischsaucen enthalten durchschnittlich 1,91 μ g Vitamin $B_{12}/100$ ml (Thongthai und Gildberg 2005).

Zusatzstoffe

Außerdem werden noch Karamell und andere Zuatzstoffe zugesetzt, um die Farbe und Geschmack zu verbessern. Den minderen Qualitäten wird oft Glutamat zugesetzt, um den Stickstoffgehalt zu erhöhen und den Qualitätsstandards zu genügen.

Zusammenfassung

Unsere Untersuchungen ergaben (Tabelle 9), dass alle Saucen mikrobiologisch unauffällig waren. Neben einem zumeist käsigen Aroma wiesen sie einen stark salzigen, oft süßlichen Umami-Geschmack auf. Die Fischsaucen unterschieden sich teilweise sehr deutlich in ihrer Farbe.

Die pH-Werte und Kochsalzkonzentrationen fast aller Fischsaucen entsprachen den Qualitätsstandards. Der Gesamtstickstoff aller thailändischen Fischsaucen entsprach den Minimalanforderungen für reine oder verdünnte Saucen laut Thai FDA Standards. Lediglich die beiden vietnamesischen Fischsaucen wurden den gehobenen Ansprüchen im Thai TISI Standard für Grade 1 Sauce gerecht.

Der Hydrolysegrad der Proteine lag bei den Saucen zwischen 50 – 80 %. Die 4 häufigsten Aminosäuren waren Glutaminsäure, Lysin, Alanin und Arginin. Einigen Saucen wurde ganz offensichtlich das für den Umami-Geschmack verantwortliche Glutamat zugesetzt, auch wenn dies nicht (immer) im Zutatenverzeichnis aufgeführt wurde.

Tabelle 9: Zusammenstellung der Ergebnisse verschiedener chemischer Untersuchungen Table 9: Summary of the results of the different chemical investigation

		The least Eleaborate	Viotage Fischer	China	Süd-Korea	Mittelwerte	Austern-
Untersuchungsparameter	Bestimmungs-Verfahren	n=12	n=2	Fischsauce n=1	Fischsauce n=1	Fischsaucen n=16	saucen n=2
pH-Wert (Min-Max)	nach 1:10 Verdünnung	5,5 (5,0 - 6,1)	5,9	5,1	6,4	5,6	4,7
Wasser (%) (Min-Max)	16 h 105 °C mit Seesand vermischt	65 (60 – 72)	61	70	69	65	69
NaCl (%) (Min-Max)	Argentometrisch	21,1 (16,2 – 22,6)	20,7	22,8	23,9	21,3	9,7
Fett (%)	Smedes	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Zucker (g Glukose/100 ml) (Min-Max)	Dubois	4,8 (1,2 - 12,4)	0,2	0,3	0,2	3,7	13,7
Rohprotein (%) (Min-Max)	Kjeldahl (N x 6,25)	8,1 (3,8 - 10,8)	17,7	3,2	7,1	8,9	1,3
Aminosäuren (g/100g) (Min-Max)	HPLC nach Vorsäulenderivatisierung mit OPA	5,6 (0,6 – 8,5)	13,1	1,8	4,9	6,4	0,3
TVB-N (mg/100 g) (Min-Max)	§ 64-Methode	184 (32 – 255)	355	84	244	203	16
Biogene Amine (mg/kg) (Min-Max) davon: Histamin (mg/kg) (Min-Max)	HPLC	611 (53 - 1123) 191 (12 - 375)	1143 (901 – 1385) 322 (204 – 441)	90	926 496	665 216	(n.n. – 28) (n.n. – 22)
Gesamtgehalt an freien flüchtigen Säuren (g Essigsäure/100 g) (Min-Max)	Titrimetrisch nach Wasserdampfdestillation	0,45 (0,09 - 1,58)	0,14	0,24	0,41	0,40	0,06
Essigsäure (g/100 g) (Min-Max)	Enzymatisch	0,29 (0,07-1,08)	0,11	0,17	0,27	0,26	0,03
D-/L-Milchsäure (g/100 ml) (Min-Max)	Enzymatisch	0,22 (0,07-0,34)	0,52	0,08	0,26	0,25	0,09
n.n. = nicht nachweisbar							

Die Histamingehalte lagen zwischen 12 und 496 mg/kg. Die Werte waren somit weitgehend unterhalb des im Codex-Entwurf geforderten Höchstwertes von 400 mg/kg. Neben Histamin waren auch andere biogene Amine in mehr oder weniger großen Konzentrationen anzutreffen. Die Hauptkomponente der freien flüchtigen Säuren war die Essigsäure.

Danksagung

Allen Kollegen und Kolleginnen des Max Rubner-Institutes, Institutsteil Fisch, danke ich für die sorgsame Durchführung der Analysen.

7itierte Literatur

Abe, H.; Park, J.-N.; Fukumoto, Y.; Fujita, E.; Tanaka, T.; Washio, T.; Otsuka, S.; Shimizu, T.; Watanabe, K., 1999: Occurrence of D-amino acids in fish sauces and other fermented fish products. Fisheries Science 65: 637-641

Bericht des Landesamtes für Verbraucherschutzes Sachsen-Anhalt, 2005: 60

Brillantes, S.; Paknoi, S.; Totakien, A., 2002: Histamine formation in fish sauce production. J Food Science 67: 2090-2094

Brillantes, S., 1999: Histamine in fish sauce – health and safety considerations. Infofish International 4: 51-56

Brillantes, S.; Samosorn, W.; 2001: Determination of histamine in fish sauce from Thailand using a solid phase extraction and HPLC. Fisheries Science 67: 1163-1168

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Karlsruhe, 2003: Chlorpropanole in Fischsaucen. www.untersuchungsaemter-bw.de

Chaveesuk, R.; Smith, J.P.; Simpson, B.K., 1993: Production of fish sauce and acceleration of sauce fermentation using proteolytic enzymes. J Aquatic Food Product Technology 2: 59-77

Dissaraphong, S.; Benjakul, S.; Visessanguan, W., Kishimura, H., 2006: The influence of storage conditions of tuna viscera before fermentation on the chemical, physical and microbiological changes in fish sauce during fermentation. Bioresource Technology 97: 2032-2040

Ergebnisse der amtlichen Lebensmittelüberwachung in Hessen für das Jahr 2003: 114-115

Ergebnisse der amtlichen Lebensmittelüberwachung in Hessen für das Jahr 2004: 118-120; 178

Fu, X.T.; You, S.G.; Kim, S.M., 2008: Characterization of a salt-tolerant acid protease produced by Bacillus Megaterium KLP-98 and its potential as a fermentation starter for the manufacture of fish sauce. J Food Biochemistry 32: 279-298

Gildberg, A.; Wichaphon, J.; Lertsiri, S.; Assavanig, A.; Sørensen, N.K.; Thongthai, C., 2007: Chemical and organoleptic comparison of fish sauce made from cold water species and typical Thai fish sauce. J Aquatic Food Product Technology 16: 31-42

Jiang, J.-J.; Zeng, Q.-X.; Zhu, Z.-W.; Zhang, L.-Y., 2007: Chemical and sensory changes associated Yu-lu fermentation process – A traditional Chinese fish sauce. Food Chemistry 104: 1629-1634

Klomklao, S.; Benjakul, S.; Visessanguan, W.; Kishimura,

H; Simpson, B.K., 2006: Effects of the addition of spleen of skipjack tuna (Katsuwonus pelamis) on the liquefaction and characteristics of fish sauce made from sardine (Sardinella gibbosa). Food Chemistry 98: 440-452

Lopetcharat, K.; Choi, Y.J.; Park, J.W.; Daeschel, M.A., 2001: Fish sauce products and manufacturing: a review. Food Reviews International 17: 65-88

Park, J.-N.; Fukumoto, Y.; Fujita, E.; Tanaka, T.; Washio, T.; Otsuka, S.; Shimizu, T.; Watanabe, K.; Abe, H., 2001: Chemical composition of fish sauces produced in southeast and east Asian countries. J Food Composition and Analysis 14: 113-125

Park, J.-N.; Watanabe, T.; Endoh, K.-I.; Watanabe, K.; Abe, H., 2002a: Taste-active components in a Vietnamese fish sauce. Fisheries Science 68: 913-920

Park, J.-N.; Ishida, K.; Watanabe, T.; Endoh, K.-I.; Watanabe, K.; Murakami, M.; Abe, H., 2002b: Taste effects of oligopeptides in a Vietnamese fish sauce. Fisheries Science 68: 921-928

Pedersen, G., Skjerdal, O.T., 1999: Utilisation of waste from the salt fish industry in production of fermented fish sauce and other possible products. Proceedings of the 29th WEFTA Meeting in Thessaloniki, 392-394

Sanceda, N.G.; Kurata, T.; Arakawa, N., 1986: Study on the volatile compounds of fish sauces – shottsuru, nampla and noucman. Agric Biol Chem 50: 1201-1208

Sanceda, N.G.; Kurata, T.; Arakawa, N., 1996: Accelerated fermentation process for the manufacture of fish sauce using histidine. J Food Science 61: 220-225

Sanceda, N.G.; Suzuki, E.; Kurata, T., 2003: Branched chain amino acids as source of specific branched chain volatile fatty acids during the fermentation process of fish sauce. Amino Acids 24: 81-87

Schröder, U., 2007: Dem Fischsaucenaroma auf der Spur. DLG Lebensmittel Test 4: 16-17

Schubring, R.; Rehbein, H., 2007: Fisch und Muscheln - Natürliche funktionelle Lebensmittel. Forschungsreport Ernährung - Landwirtschaft - Verbraucherschutz Heft 35: 27-29

Stute, R.; Petridis, K.; Steinhart, H.; Biernoth, G., 2002: Biogenic amines in fish and soy sauces. Eur Food Res Technol 215: 101-107

Taira, W.; Funatsu, Y.; Satomi, M.; Takano, T.; Abe, H., 2007: Changes in extractive components and microbial proliferation during fermentation of fish sauce from underutilized fish species and quality of final products. Fisheries Science 73: 913-923

Thongthai, C.; Gildberg, A., 2005: Asian fish sauce as a source of nutrition. In: Asian functional foods. Hrsg.: Shi,J; Ho, C.-T.; Shahidi, F., Taylor & Friends, Kapitel 9: 215-265

Tsai, Y.-H.; Lin, C.-Y.; Chien, L.-T.; Lee, T.-M.; Wei, C.-I.; Hwang, D.-F., 2006: Histamine contents of fermented fish products in Taiwan and isolation of histamine-forming bacteria. Food Chemistry 98: 64-70

Virulhakul, P., 2000: The processing of Thai fish sauce. Infofish International 5: 49-53

Wongkhalaung, C., 2004: Industrialization of Thai fish sauce (Nam Pla). In: Industrialization of indigenous fermented foods. Hrsg.: Steinkraus, K.H., Marcel Dekker Verlag, Kapitel 13: 647-705

Yongsawatdigul, J.; Rodtong, S.; Raksakulthai, N., 2007: Acceleration of Thai fish sauce fermentation using proteinases and bacterial starter cultures. J Food Science 72: M382-M390