

9. REHBEIN, H.; OEHLENSCHLÄGER, J.: Möglichkeiten und Grenzen der chemisch-analytischen Differenzierung zwischen den drei Rotbarscharten S. marinus, S. mentella und S. viviparus. Allg. Fischw. Ztg. 35 (im Druck).
10. LUNDSTROM, R. C.: Fish species identification by thin layer polyacrylamide gel isoelectric focusing: collaborative study. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 63: 69 - 73, 1980

H. Rehbein
Institut für Biochemie und Technologie
Hamburg

Senkung des Fluoridgehaltes im Krill durch Behandlung mit Säuren

Nach Bekanntwerden des Vorkommens hoher Mengen von Fluorid im Exoskelett des Krills (1, 2) stellte sich die Frage, wie bei der Gewinnung von Nahrungsmitteln aus Krill ein möglichst geringer Fluoridgehalt im Endprodukt sichergestellt werden kann.

Hierfür bieten sich zwei grundsätzlich verschiedene Verfahrensweisen an

- mechanische Entfernung jeglicher Schalenreste
- Herauslösen des Fluorids.

Die mechanische Entfernung von Schalenresten hat wegen der Migration des Fluorids ins Körperinnere (2, 3) möglichst bald nach dem Fang zu erfolgen. Neben der Gewinnung reinen Schwanzfleisches mit einer Schälmaschine ist hierfür auch ein Abtrennen der Schalenreste aus Rohfarce in einer Dekanter-Zentrifuge möglich. Die resultierende, fluoridarme Farce kann dann durch Wärmeeinwirkung (z. B. Mikrowelle) koaguliert und weiterverarbeitet werden (3).

Mit Kochfarce, die von uns bisher als Zwischenprodukt bei der Verarbeitung bevorzugt wurde (4), läßt sich dagegen eine ausreichende mechanische Schalenabtrennung nicht mehr durchführen, ein "Auswaschen" der Farce durch geeignete Lösungen schien dagegen eine aussichtsreiche Möglichkeit zur Senkung des Fluoridgehaltes zu sein.

Basierend auf Vorversuchen mit sauren und alkalischen Lösungen wurden im folgenden vor allem Säuren, insbesondere Genußsäuren, aber auch einige Komplexbildner für Fluorid und Calciumsalze auf ihre Eignung, Fluorid zu eliminieren, an Rohkrill, Kochkrill und Kochkrillfarce geprüft.

1. Rohkrill

In ersten Versuchen wurde aufgetauter und homogenisierter Rohkrill mit Lösungen verschiedener Konzentrationen behandelt und der im Rückstand verbliebene Fluoridanteil bestimmt. Wie die auszugsweise in Tabelle 1 wiedergegebenen Ergebnisse erkennen lassen, wird durch Graham'sches Salz der Fluoridgehalt erst bei sehr hohen Konzentrationen reduziert. Säuren entfernen dagegen bereits in geringen Konzentrationen sehr effektiv Fluorid aus Homogenisaten, wobei von den organischen Säuren Zitronensäure wirksamer ist als Essigsäure. Der Rückstand war bei Zitronensäure farblich nahezu unverändert, während bei

Tab. 1: Senkung des Fluoridgehaltes in Rohkrillhomogenisat

(Einw.: 5 g, mit Ultraturrax homogenisiert, 30 min bei 20°C in 100 g Lösung gerührt, 30 min bei 3000 rpm zentrifugiert).

Die Prozentangaben für die Fluoridreduzierung geben die Differenz zwischen den Konzentrationen in unbehandeltem Rohkrill (1,18 g F⁰/kg = 100 %) und behandeltem Krill an (beides bezogen auf Trockensubstanz).

Waschlösung	dest. Wasser	Kochsalz	Ammoniumchlorid	Graham'sches Salz	Essigsäure	Zitronensäure	Phosphorsäure	Salzsäure
Konzentration (%)		3	1	1	1	0,1	0,1	0,1
Fluoridreduzierung (%)	-23	-23	-34	-55	-75	-96	-97	-97
Anfangs/End-pH		6,0/6,4	5,1/6,5	5,1/5,4	2,7/3,5	2,8/4,6	2,9/3,7	1,9/3,9
Konzentration (%)		5		2	2	0,5	0,5	0,5
Fluoridreduzierung (%)		-27		-70	-94	-97	-95	-95
Anfangs/End-pH		5,7/6,3		5,0/5,3	2,6/3,4	2,4/3,4	1,9/2,6	1,1/2,1
Konzentration (%)				4	4	1	1	1
Fluoridreduzierung (%)				-89	-94	-96	-85	-96
Anfangs/End-pH				5,0/5,4	2,4/3,3	2,3/3,4	1,7/2,2	0,6/1,6

Tab. 2: Senkung des Fluoridgehaltes im Rohkrill (ganze Tiere) bei Raumtemperatur

(Mengenverhältnis Krill:Lösung = 1:9 w/w, der Krill enthielt 1,7 g F⁰/kg Trs.).

Berechnung wie bei Tab. 1.

Waschlösung Behandlung	Zitronensäure, 1 %			Phosphorsäure, 0.5 %			Salzsäure, 0.1 %		
	Zeit (min)	Fluoridreduzierung (%)	Anfangs/End-pH	Zeit (min)	Fluoridreduzierung (%)	Anfangs/End-pH	Zeit (min)	Fluoridreduzierung (%)	Anfangs/End-pH
Tauchen	2	-34	2,3/3,1	2	-30	1,9/2,9	2	-33	1,8/2,5
	5	-44	2,3/2,9	5	-22	1,9/3,0	5	-28	1,8/2,3
	30	-47	2,3/3,3	-	-	- / -	30	-25	1,8/3,5
	60	-64	2,3/3,9	-	-	- / -	60	-29	1,8/4,5
Rühren	2	-34	2,3/3,3	2	-26	1,9/3,0	2	-30	1,8/3,0
	5	-55	2,3/3,2	5	-48	1,9/3,1	5	-36	1,8/2,8
	30	-62	2,3/3,6	-	-	- / -	30	(-17) ¹⁾	1,8/4,6
	60	-54	2,3/3,5	-	-	- / -	60	(-8) ¹⁾	1,8/4,3

1) nur geringer Rückstand, stark deformierte Tiere.

Tab. 3: Senkung des Fluoridgehaltes im Rohkrill (ganze Tiere) durch Kochen
(Bedingungen wie in Tab. 2, Nachwaschen mit ca. 100 ml destilliertem Wasser).

Konzentration (%)	Zeit (min)	Fluoridreduzierung (%)	Anfangs/End-pH	Konzentration (%)	Zeit (min)	Fluoridreduzierung (%)	Anfangs/End-pH	Konzentration (%)	Zeit (min)	Fluoridreduzierung (%)	Anfangs/End-pH
Zitronensäure				Phosphorsäure				Eisen (III)-chlorid			
0,5	2	-55	2,6/4,2	0,5	2	-48	1,9/4,2	0,5	5	-47	2,2/3,3
0,5	5	-59	2,6/4,2	0,5	5	-20	1,9/4,4	1	5	-44	2,0/2,7
1	2	-58	2,3/3,6	1	2	-89	1,7/2,6	Aluminiumsulfat			
1	5	-61	2,3/3,7	1	5	-85	1,7/2,6				
2	2	-65	2,2/3,1	Salzsäure				0,5	5	-27	3,8/4,6
2	5	-67	2,2/3,2					1	5	+1	3,7/4,8
4	2	-70	2,0/2,9	EDTA ¹⁾							
4	5	-88	2,0/2,8								
6	2	-80	2,0/2,7	0,1	2	-22	1,8/4,6	0,5	5	-68	4,8/5,6
6	5	-93	2,0/2,7	0,1	5	-28	1,8/4,7	1	5	-75	4,7/5,5

1) Ethylendinitrilotetraessigsäure Dinatriumsalz

Tab. 4: Fluoridgehalte in Kochkrillfarce

Je 2,5 kg aufgetauter Rohkrill (0° C ± 2° C) in 12 l Lösung kochen, 5 min abtropfen, 10 min tauchen in 12 l Leitungswasser (ca. 12° C), Farceherstellung mit Baader 694 mit 1,3 mm-Trommelbohrung (Rohkrill mit durchschnittl. 1,9 g F⁶/kg Trs., 15 % Rohprotein, 3 % Fett).

Behandlung		Fluoridgehalte (g/kg Trs.) im Fleisch ¹⁾ von			Fluoridgehalte (g/kg Trs.)		
Lösung	Kochzeit (min)	Rohkrill ²⁾	Kochkrill (vor d. Tauchen)	Kochkrill (nach d. Tauchen)	in der Farce	in den anfallenden Schalen	
Leitungswasser	4	0,28	0,36	0,33	1,03	7,45	
Zitronensäure	0,5%	4	0,12	0,35	0,33	0,96	5,27
	1%	4	0,13	0,56	0,49	1,01	3,08
	2%	4	0,30	0,55	0,49	1,04	3,89
Grahamsches Salz	1%	4	0,29	0,42	0,46	0,84	6,21
Zitronensäure	1%	6	0,35	0,58	0,52	1,13	2,84
	2%	6	0,31	0,56	0,49	0,92	3,20
Grahamsches Salz	1%	6	0,28	0,33	0,41	0,97	5,90

1) manuell von den Schalen abgetrennt

2) zum Vergleich: Fluoridgehalt im Muskelfleisch von frischem Rohkrill: 0,07 g/kg Trs. (5)

Salz- und Phosphorsäure gleicher Konzentration ein veränderter, ausgelaugt wirkender Rückstand verblieb.

Werden statt des homogenisierten Materials ganze Tiere verwendet, so sinkt das Ausmaß der Fluoridentfernung erheblich ab: durch unbewegte Lösungen (Tauchen des Krills) werden bei Raumtemperatur rd. 25 - 65 % des Fluorids entfernt, durch gerührte Lösungen ca. 30 - 65 % (Tab. 2). Beim Kochen sind es bis 93 % (Tab. 3), wobei das zurückbleibende Material durch 1%ige Phosphorsäure bereits stark verändert wurde. Dies trifft auch für höher konzentrierte Zitronensäurelösungen (ca. ab 4 %) zu. Eisen(III)chlorid dürfte nur aufgrund des sauren pH-Wertes seiner Lösungen wirken, Aluminiumsulfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ist nahezu wirkungslos: eine Komplexierung des Fluorids als $[\text{MeF}_6]^{3-}$ findet offensichtlich nicht statt.

Der Komplexbildner EDTA wirkt im Gegensatz zum Graham'schen Salz bereits bei geringeren Konzentrationen. Insgesamt ist aber Zitronensäure als eine auch lebensmittelrechtlich zugelassene Genußsäure ein offensichtlich geeignetes Mittel zur Fluoridentfernung.

Beim Vergleich der Werte aus Tabelle 2 und 3 mit denen der Tabelle 1 darf die Entfernung von 23 % des Fluorids aus dem Homogenisat durch Wasser (ohne Zusatz) nicht auf die Versuche mit ganzem Krill übertragen werden.

2. Herstellung von Farce aus säurebehandeltem Krill

Da letztlich erst die Kochkrillfarce das interessierende Zwischenprodukt für die Herstellung von Lebensmitteln ist, wurde jeweils eine größere Menge Krill in Zitronensäurelösungen gekocht, in kaltem Wasser getaucht und anschließend mit dem Grätenseparator Baader 694 zu Farce verarbeitet. Zum Vergleich wurde mit Graham'schen Salz behandelter Krill analog eingesetzt. Wie die in Tabelle 4 enthaltenen Ergebnisse zeigen, ist der Fluoridgehalt im Fleisch vom Kochkrill im Vergleich mit dem vom Rohkrill stets höher. Ferner resultiert eine Farce, deren Fluoridgehalt bei keinem der angewendeten Kochverfahren gegenüber einer üblichen Wasserkochung wesentlich reduziert ist: zwar wird aus den Krillschalen durch 1 - 2 %ige Zitronensäure das Fluorid zu ca. 50 % eluiert, gleichzeitig steigt aber der Fluoridgehalt im Muskelfleisch um den gleichen Prozentsatz an. Diese Befunde zeigen, daß hier im Unterschied zu den Ergebnissen mit Krillhomogenisat, wo die natürlichen Körperstrukturen völlig zerstört sind, bei den intakten Tieren neben dem Herauslösen aus den Schalen ein unerwünschtes Eindringen von Fluorid zusammen mit der Zitronensäure in den Krillkörper stattfindet.

3. Behandeln von Farce

Als weitere Möglichkeit wurde versucht, das Fluorid aus wie üblich gewonnener Kochkrillfarce mit Zitronensäure gleicher Konzentration wie in Tabelle 3 angegeben, herauszulösen. Dabei wurden bei Versuchen im Labormaßstab stark schwankende Werte für die entfernte Fluoridmenge erhalten, die von ca. 30 - 90 % variierten; offensichtlich übten sowohl das Ausgangsmaterial als auch die Verfahrensweise einen starken Einfluß auf das Ergebnis aus. Gleich wie weit der Fluoridgehalt verringert wird: das zurückbleibende Material wirkt strohig, zeigt nur noch geringe Wasserbindung und ist im Geschmack verändert. Sein direkter Einsatz für die Weiterverarbeitung zu Le-

bensmitteln an Stelle unbehandelter Kochfarce dürfte mit den bisher erarbeiteten Verfahrensweisen nicht möglich sein.

4. Zusammenfassung

Die durchgeführten Versuche zeigen, daß eine Reduzierung des Fluoridgehaltes durch Behandlung von Rohkrill und Krillprodukten mit Säurelösungen prinzipiell möglich ist. Betrachtet man das eigentliche Ziel, nämlich die Herstellung eines Lebensmittels, so muß jedoch festgestellt werden, daß eine intensive Bearbeitung möglicher Verfahren zur Fluoridentfernung notwendig sein dürfte, ehe man vom Vorliegen einer Problemlösung sprechen kann.

Zitierte Literatur:

- (1) SOEVIK, T.; BRAEKKAN, O.R.: Fluoride in Antarctic Krill (Euphausia superba) and Atlantic Krill (Meganyctiphanes norvegica). J. Fish. Res. Bd Can. 36: 1414 - 1416, 1979
- (2) CHRISTIANS, O.; LEINEMANN, M.: Untersuchungen über Fluor im Krill (Euphausia superba Dana). Inf. Fischw. 27 (6): 254 - 260, 1980
- (3) CHRISTIANS, O.; LEINEMANN, M.; MANTHEY, M.: Neue Erkenntnisse über den Fluoridgehalt im Krill (Euphausia superba Dana). Inf. Fischw. 28 (2): 70 - 72, 1981
- (4) SCHREIBER, W.; FLECHTENMACHER, W.; CHRISTIANS, O.: Die Verarbeitung von Krill zu Lebensmitteln. Hamburg: Bundesforschungsanstalt f. Fischerei 1981. 215 S.
- (5) BOONE, R.; MANTHEY, M.: The anatomical distribution of fluoride within various body segments and organs of Antarctic Krill (Euphausia superba Dana). Arch. FischWiss. 34 (1) (im Druck)

M. Manthey und W. Schreiber
Institut für Biochemie und Technologie
Hamburg

Auftauen tiefgefrorener Blöcke von Makrelenlappen in fließendem Wasser:

Wasser- und Energieverbrauch, Gewichts- und Eiweißverluste

Bei den thermischen Verfahren zum Auftauen von tiefgefrorenem Fisch wird die Wärmeenergie durch Konvektion mittels Wasser oder Luft auf die Oberfläche übertragen, von der sie durch Wärmeleitung ins Fischinnere gelangt. Die Wärmeleitfähigkeit des gefrorenen Materials ist ca. dreimal größer als im nichtgefrorenen Zustand, so daß der kritische Temperaturbereich zwischen ca. -1°C und -5°C beim Auftauen wesentlich langsamer durchlaufen wird als beim Tiefgefrieren. Als Folge sind die äußeren Partien eines Blocks längere Zeit der relativ hohen Temperatur des Auftaumediums (bis 20°C) ausgesetzt. Dieser Nachteil kann durch Auftauen im Teilvakuum in Gegenwart von Wasserdampf vermieden werden: Temperaturen bis 10°C sind so erreichbar (1, 2), meist wird aber zur Zeitersparnis bei Temperaturen von ca. 20°C gearbeitet.