

## FISCH ALS LEBENSMITTEL

### Untersuchungen über Fluor im Krill (*Euphausia superba dana*)

Die von Soevik und Braekkan 1979 (1) veröffentlichten unerwartet hohen Fluorgehalte im Krill und die Schlußfolgerung, daß diese eine Nutzung des Krills für die menschliche Ernährung ausschließen, unterbrachen abrupt unsere bisherigen Entwicklungsarbeiten zur Erschließung dieser wertvollen Nahrungsquelle und verlangten eine völlige Neuorientierung und die grundsätzliche Überlegung, ob weitere Forschungsarbeiten in dieser Richtung überhaupt sinnvoll sind.

Eigene Untersuchungen an verschiedenen Krillproben konnten die Ergebnisse von Soevik und Braekkan bestätigen. Nach einer in der Industrie gebräuchlichen Methode (2), bei der das aus Proben durch 0,1 m Salpetersäure herausgelöste Fluorid unter Zugabe von Pufferlösung mit einer selektiven  $F^{\ominus}$ -Elektrode potentiometrisch bestimmt wird, wurden 15 Rohkrillproben, die auf der 2. Antarktis-Expedition gefangen wurden und sich hinsichtlich Fangzeiten, Größen und Art der Mageninhalte unterschieden, untersucht.

Die gefundenen Fluoridwerte lagen zwischen 1111 - 1900 mg  $F^{\ominus}$ /kg in der Trockenmasse mit einem Mittelwert  $\bar{x}$  = 1532 mg  $F^{\ominus}$ /kg und einer Standardabweichung  $s$  = 239 und bestätigen in ihrer Größenordnung somit die von Soevik und Braekkan angegebenen Werte von 1330 - 2400 mg  $F^{\ominus}$ /kg für Ganzkrill bezogen auf fettfreie Trockenmasse. Weitere Untersuchungen sowohl des reinen Muskelfleisches als auch der Schalen führten jedoch zu unterschiedlichen Ergebnissen. Während Soevik und Braekkan im reinen Muskelfleisch Fluoridgehalte von 570 - 750 mg/kg TS (TS = Trockensubstanz) und in den Schalen 3000 - 4260 mg/kg TS fanden, ergaben unsere Untersuchungen wesentlich niedrigere Fluoridwerte im Muskelfleisch, 80 - 360 mg/kg TS und deutlich höhere in den Schalen. Schalenfraktionen, die durch einen Separationsvorgang während der Produktion zur Abtrennung der Schalen vom Krillfleisch gewonnen wurden, mit einem Anteil von 45 % reinen Schalen in der Trockensubstanz lagen in ihren Fluoridwerten bei 9000 mg/kg und Schalen, die durch eine KOH-Behandlung vom Krillfleisch befreit wurden, bei 14.000 mg/kg.

Da zunächst angenommen werden mußte, daß diese Unterschiede methodisch bedingt sein könnten, wurde ein Vergleichsmuster gefriergetrockneter Kochkrillfarce von Dr. Oelschläger (3), Universität Hohenheim, Institut für Tierernährung, nach der von ihm entwickelten Verbandsmethode der LUFA (4) sowie von Dr. Oppermann von den Hamburger Aluminiumwerken (5) nach verschiedenen Methoden auf Fluor untersucht. Alle ermittelten Fluoridwerte deckten sich mit unseren gefundenen Werten und lagen bei 1000 mg/kg.

Nach den Literaturangaben greift Fluor in den Fett- und Kohlehydratstoffwechselprozeß durch Enzymhemmung ein (6). Darum schien es biologisch unerklärlich, daß das Muskelfleisch des Krills mit so hohen Fluormengen belastet ist, zumal das Körpereiweiß anderer Lebewesen sowohl terrestrischer als auch mariner Art nur Bruchteile dieser gefundenen Fluorwerte aufweisen.

Diese Überlegungen führten zu der Frage, ob nach Absterben des Tieres eine Fluorverlagerung von den Schalen in das Muskelfleisch stattfindet, die in der lebenden Zelle durch den dort bestehenden Enzymregulationsmechanismus verhindert wird.

Während der 2. Antarktis-Expedition 1977/78 wurde Probenmaterial gesammelt, das, wenn auch ursprünglich für andere Versuche vorgesehen, für diese Untersuchungen insofern geeignet war, als es sowohl Rohkrill als auch zentrifugierten Rohkrill und abzentrifugierte Körpersäfte nach unterschiedlichen Lagerzeiten vor der Verarbeitung bzw. Einfrostung an Bord enthielt. Da aber lediglich eine beschränkte Menge noch zur Verfügung stand, konnten die Versuche nur im beschriebenen Rahmen durchgeführt werden.

In Tabelle 1 sind die Fluoridgehalte von Körpersäften, die von Rohkrill mit Vorlagerzeiten von 1, 4 1/2 und 9 Stunden gewonnen wurden, wiedergegeben. Hiernach erhöht sich der Fluoridgehalt der Körpersäfte erheblich und erreicht nach 9 Stunden fast das Doppelte seines Anfangswertes.

Tab. 1: Fluoridgehalte von abzentrifugierten Körpersäften nach unterschiedlichen Vorlagerzeiten des Rohkrills (mg F<sup>⊖</sup>/kg TS) <sup>x</sup>

Vorlagerzeit	Nr. der Probe			
	1	2	3	$\bar{x}$
1 h	62	75	76	71
4 1/2 h	84	-	-	84
9 h	120	135	-	127

<sup>x</sup> TS = Trockensubstanz

Für Untersuchungen der Fluorwanderung während der Gefrierlagerung in die Körpersäfte des Rohkrills wurde eine Rohkrillprobe nach 2 Jahren Lagerung aufgetaut und der Körpersaft abgeschleudert. Zum Vergleich stand ein Muster des unmittelbar nach dem Fang gewonnenen Körpersaftes vom selben Rohkrillfang zur Verfügung. Die Fluorbestimmungen der beiden abzentrifugierten Körpersäfte zeigen nach der Gefrierlagerung eine erhebliche Fluoranreicherung (Tab. 2).

Tab. 2: Fluoridgehalte in abzentrifugierten Körpersäften vor und nach der Gefrierlagerung (-30°C) des Rohkrills

	mg F <sup>⊖</sup> /kg FS <sup>x</sup>	mg F <sup>⊖</sup> /kg TS
an Bord abzentrifugierter Körpersaft 0 Std. Lagerzeit	8	45
nach Gefrierlagerung abzentrifugierter Körpersaft ca. 2 Jahre Lagerzeit bei -30°C	42	212

<sup>x</sup> FS = Feuchtsubstanz

Der Fluoridgehalt der Körpersäfte erhöht sich in diesem hier untersuchten Fall während zweijähriger Gefrierlagerung um das Fünffache.

Die Untersuchungen einer weiteren Probengruppe, die aus Rohkrill und zentrifugiertem Rohkrill nach 0 und 5 Stunden Vorlagerzeit des Rohkrills sowie aus Dämpfkrill, hergestellt aus zentrifugiertem Rohkrill, bestand, zeigten nach zwei Jahren Gefrierlagerung unterschiedliche Fluoridgehalte im manuell herausgelösten Muskelfleisch (Tab. 3). Auffallend ist zunächst, daß die Fluoridgehalte vom Muskelfleisch der zentrifugierten Rohkrillproben deutlich niedriger liegen, als die der unzentrifugierten Proben und weiter ist festzustellen, daß die Vorlagerzeit beim unzentrifugierten Rohkrill keinen Einfluß auf den Fluoridgehalt des Muskelfleisches hat, beim zentrifugierten Rohkrill jedoch zu einer Erhöhung des Fluorgehaltes führt.

Bemerkenswert ist der sehr viel niedrigere Fluoridgehalt des Muskelfleisches vom Dämpfkrill im Vergleich zu dem vom Rohkrill.

Tab. 3: Fluoridgehalte vom Muskelfleisch nach unterschiedlichen Behandlungen des Rohkrills (mg/kg)

Vorlagerzeit	mg F <sup>⊖</sup> / kg					
	Muskelfleisch aus Rohkrill		Muskelfleisch aus zentrifugiertem Rohkrill		Muskelfleisch von Dämpfkrill hergestellt aus zentrifugiertem Rohkrill	
	in FS	in TS	in FS	in TS	in FS	in TS
0-2 h	75	260	40	138	20 <sup>x</sup>	75
5 h	70	270	55	190	-	-

<sup>x</sup> = errechnet

In einer anderen, hier nicht im unmittelbaren Zusammenhang stehenden Versuchsreihe wurde festgestellt, daß durch Waschen von reinen Schalen in einer 2 %igen Zitronensäurelösung der Fluoridgehalt von 11.500 mg/kg auf 3200 mg/kg gesenkt werden konnte. Inwieweit auch Fluorid im Muskelfleisch durch eine ähnliche Behandlung entfernt werden kann, wurde untersucht und führte zu folgenden Ergebnissen. In Tabelle 4 sind die Fluoridgehalte von Ganzkrill und herausgelöstem Muskelfleisch nach einer 2minütigen Tauchung in einer 2 %igen Zitronensäurelösung neben den Fluoridwerten der unbehandelten Proben wiedergegeben. Hierbei zeigte sich, daß die Behandlung des Muskelfleisches mit Zitronensäurelösung den Fluoridgehalt erheblich senkt und bei dem Muskelfleisch des zentrifugierten Rohkrills mit kurzer Vorlagerzeit in Bereiche führt, die auch bei Speisefischen vorgefunden werden, hingegen die Behandlung beim Ganzkrill nur eine unerhebliche Reduzierung zur Folge hat. Das anschließend aus dem behandelten Rohkrill herausgelöste Muskelfleisch weist die gleichen Fluoridwerte auf wie das unbehandelte Muskelfleisch (Tabelle 4).

Tab. 4: Fluoridgehalt von Ganzkrill und Muskelfleisch in Abhängigkeit der Vorlagerzeit des Rohkrills und einer Behandlung mit Zitronensäurelösung (mg F<sup>e</sup>/kg)

Behandlung		Ganzkrill unbehandelt	Ganzkrill 2 min in 2%iger Zitronensäurelösung getaucht	Muskelfleisch unbehandelt	Muskelfleisch 2 min in 2%iger Zitronensäurelösung getaucht	Muskelfleisch aus 2 min in 2%ige Zitronensäurelösung getauchtem Ganzkrill
Probenart						
Rohkrill	FS	275	340	75	17	80
Vorlagerzeit 0 - 2 h	TS	1185	1330	260	68	.
zentrifugierter Rohkrill	FS	375	.	40	5	.
Vorlagerzeit 0 - 2 h	TS	1290	.	138	20	.
Rohkrill	FS	305	245	70	30	75
Vorlagerzeit 5 h	TS	1290	1170	270	120	.
Schleuderrohkrill	FS	510	305	55	16	45
Vorlagerzeit 5 h	TS	1780	1450	190	64	.

Um festzustellen, ob das Fluor im Muskelfleisch bereits in einer gelösten Form vorliegt, wurde Rohkrill sowohl in destilliertem Wasser als auch in einer Zitronensäurelösung, die komplexgebundenes Fluorid freisetzt und in eine lösliche Form überführt (Camman (7) ), getaucht (Tab. 5).

Tab. 5: Fluoridgehalte vom Muskelfleisch aus Rohkrill nach 2 Jahren Gefrierlagerung (-30°C) nach Tauchbehandlung mit destilliertem Wasser und Zitronensäurelösung (mg F<sup>e</sup>/kg TS)

Tauchbehandlung (2 min)	mg F <sup>e</sup> /kg TS
unbehandelt	336
dest. Wasser	250
Zitronensäurelösung 2 %ig	77

Dieser Versuch zeigt, daß zumindest ein Teil des Fluorids in gelöster Form vorliegt und etwa 3/4 des Fluoridgehaltes im unbehandelten Muskelfleisch unter den hier gewählten Versuchsbedingungen durch Zitronensäurelösung herausgelöst wird.

Da die Befunde dieser Untersuchungen die Vermutung einer Fluorwanderung im abgestorbenen Krillkörper aus den Schalen in die Körpersäfte bzw. das Muskelfleisch zulassen, sollte nun ermittelt werden, in welchem Maße an Bord abzentrifugierte Körpersäfte Fluoride aus einer ebenfalls an Bord bei der Separierung von Dämpfkrill angefallenen Schalenfraktion zu lösen vermag.

95 g abzentrifugierter Körpersaft wurde mit 5 g einer Schalenfraktion folgender Zusammensetzung aufgemischt:

H <sub>2</sub> O	58 %
Rohprotein	19.8 %
Schalen	18.9 %
mg F <sup>O</sup> /kg TS	8600

5 g Einwaage enthalten 2.9 g Trockensubstanz.

Nach der Bestimmung des Fluoridgehaltes vom Schleudersaft wurden die Schleudersaft-Schalenaufmischungen bei 4°C im Kühlschrank gehalten und nach 16 Stunden, 3, 7 und 11 Tagen der Saft abfiltriert und auf Fluorid untersucht.

In Tabelle 6 sind die Fluoridgehalte der abfiltrierten Körpersäfte nach den verschiedenen Einwirkungszeiten angegeben.

Tab. 6: Fluoridverlagerung von Krillschalen in abzentrifugierte Körpersäfte in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit

Einwirkungszeit	Fluorgehalt des Filtrates in mg/kg				
	0 h	16 h	3 d	7 d	11 d
filtrierter Körpersaft aus Körpersaft/ Schalenfraktion	8	28	35	47	55

Innerhalb von 11 Tagen erhöht sich der ursprüngliche Fluoridgehalt des Körpersaftes durch Abgabe von Fluorid aus der Schalenfraktion um etwa das Fünffache. Damit wiederholt sich der bereits in Tabelle 1 und 2 mit Zahlen belegte Vorgang einer Anreicherung des Fluorids in den Körpersäften.

In Tabelle 7 sind die Fluoridmengen, die aus der Schalenfraktion in die Körpersäfte abgegeben wurden, sowohl in mg als auch in Prozent, bezogen auf die Fluoridmenge von 24.9 mg durch die Schalenfraktion angegeben. Die angegebene Menge von 24.9 mg errechnet sich aus dem Fluoridgehalt der Schalenfraktion mit 8900 mg/kg TS und der Einwaage von 5 g FS mit einer TS von 2.9 g.

Tab. 7: Abgegebene Fluoridmenge in mg und Prozent aus der Schalenfraktion in die Körpersäfte

	Einwirkungsdauer				
	0 h	16 h	3 d	7 d	11 d
aus der Schalenfraktion gelöstes F <sup>⊖</sup> in mg	0	2.0	2.5	3.7	4.5
aus der Schalenfraktion gelöstes F <sup>⊖</sup> in % bezogen auf die eingegebene F <sup>⊖</sup> - Menge der Schalenfraktion	0	8.0	10.0	14.8	18.0

Nach diesen Werten hat sich nach 11 Tagen ca. 1/5 des in der Schalenfraktion befindlichen Fluors in den Körpersäften gelöst.

### Diskussion

Wenn auch nur in beschränktem Umfange zwei Jahre altes Probenmaterial, das ursprünglich für andere Versuchszwecke gesammelt worden war, zur Verfügung stand, konnte doch gezeigt werden, daß post mortem Fluorwanderungen im Krilltier zwischen Schale, Muskelfleisch und Körpersäften stattfinden. Schon wenige Stunden nach Absterben des Krilltieres ist eine erhebliche Fluoranreicherung im Körpersaft (Tab. 1 u. 2) zu beobachten, die sich offenbar auch während der Gefrierlagerung und dem nachfolgenden Auftauen fortsetzt.

Die Ergebnisse führen weiterhin zu der Annahme, daß die zwischen Schale und Muskelfleisch befindlichen Körpersäfte den Transport des Fluorids aus der Schale in das Muskelfleisch beeinflussen (Tab. 3 bzw. 4), da das Muskelfleisch von nichtzentrifugiertem Rohkrill nach 2jähriger Frostlagerung fast den doppelten Fluoridgehalt aufweist wie das Fleisch aus sofort zentrifugiertem Rohkrill. Erfolgt das Abschleudern jedoch erst nach fünfständiger Vorlagerung, kann anscheinend mehr Fluor in das Fleisch eintreten, wie in der wesentlich geringeren Differenz deutlich wird.

Offenbar wird die Fluoridwanderung durch die Separierung der Körpersäfte mit sofort anschließender Hitzedenaturierung des Krillfleisches unterbrochen oder zumindestens stark eingeschränkt, da in diesem Falle auch nach einer zweijährigen Frostlagerung Fluoridwerte im Muskelfleisch gefunden wurden, die in den Fluoridbereich anderer mariner Lebewesen hineinführen. Inwieweit diese geringen Fluoridwerte auf die Koagulation des Muskeleiweißes oder auf die Inaktivierung der Enzyme, die den Fluoridtransport eventuell begünstigen, zurückzuführen sind, bleibt Untersuchungen mit frischem Krillmaterial an Bord vorbehalten. Die Körpersäfte sind jedoch in der Lage, auch aus Schalenfraktionen von gedämpftem Krill erhebliche Mengen an Fluor zu lösen (Tab. 7).

Die Waschung mit einer Zitronensäurelösung, die ein Lösen des Fluorids aus dem schalenfreien Muskelfleisch bewirkt, führt zu keinem Erfolg, wenn das Muskelfleisch noch von Schalen eingeschlossen ist, d. h. bei der Waschung von Ganzkrill. Hier verhindern offenbar die Schalen den Eintritt der Zitronensäure-

relösung in das Muskelfleisch und die hohe Fluorkonzentration der Schale die Herauslösung des geringen Fluoridanteiles aus dem Muskelfleisch aufgrund des mangelnden Diffusionsgefälles.

Diese Ergebnisse müssen durch Untersuchungen an frischem Krillmaterial an Bord bestätigt werden. Sie weisen jetzt jedoch schon darauf hin, daß es weniger auf die Entfernung bzw. Reduzierung des Fluorids durch Auswaschung oder ähnliche chemische Verfahren ankommt, sondern vielmehr auf die Verhinderung einer Kontamination des Fleisches mit Fluorid durch die Schale, welches durch technologische Maßnahmen, wie sofortiges Abzentrifugieren der Körpersäfte, weitgehende Entfernung der Schalen und eventuelle sofortige Koagulation bewirkt werden könnte.

Die Schlußfolgerung von Soevik und Braekkan, Krill als Nahrungsmittel wegen der hohen Fluoridwerte auszuschließen, gilt zweifelsohne aufgrund ihrer Untersuchungen an gefriergelagertem Krill. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen lassen jedoch vermuten, daß das native Muskelfleisch des Krills lediglich Fluoridkonzentrationen enthält, die im oberen Bereich anderer mariner Lebewesen liegen und somit eine Nutzung des Krilleiweißes für die menschliche Ernährung zulassen.

#### LITERATUR:

- (1) SOEVIK, T.; BRAEKKAN, O. R. : Fluoride in Antarctic Krill (Euphausia superba) and Atlantic Krill (Meganyctiphanes norvegica). J. Fish. Res. Board Can., 36: 1414 - 1416, 1979
- (2) Alusuisse Zürich, unveröffentlichte Analysenvorschrift, Analytische Standard-Methoden Umweltschutz 1976, Potentiometrische F-Bestimmung im Pflanzenmaterial.
- (3) OELSCHLÄGER, W., Universität Hohenheim, Institut für Tierernährung. (Persönliche Mitteilung 1980)
- (4) Methodenbuch III, Chemische Futtermitteluntersuchungen, Melsungen: Verlag Neumann-Neudamm 1976.
- (5) OPPERMAN, G., Hamburger Aluminiumwerke. (Persönliche Mitteilung 1980)
- (6) UNDERWOOD, E. J. : Trace Elements in Human and Animal Nutrition. New York: Academic Press, 1977
- (7) CAMMAN, K. : Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1973, S. 72

O. Christians u. M. Leinemann  
Institut für Biochemie und Technologie  
Hamburg