

FISCH ALS LEBENSMITTEL

Chemische Analysen von Krill- und Fischprodukten der deutschen
Antarktis-Expedition 1975/76: Methoden und erste Ergebnisse

Probenumfang

Aus den Fängen des FMS "Weser" wurden während des Löschens anteilig 196 Stichproben in Form von Originalgebinden gezogen.

Davon entfielen auf:

Rohkrill	133	Stichproben
Kochkrill	7	"
Kochkrillfarce x)	15	"
Rohkrillfarce x)	17	"
<i>Notothenia rossi marmorata</i> (Antarktischer Marmorbarsch)	24	"

Dazu kommen über 1000 Proben, die an Bord des Forschungsschiffes "Walther Herwig" für Untersuchungen an Land vorbereitet wurden. Es handelt sich dabei um Material aus den einzelnen Hols und der verschiedenen Verarbeitungsstadien.

Methoden

Um das gesamte Probenmaterial in nicht allzu langer Zeit aussagefähig untersuchen zu können, wurden zunächst geeignete Analysenmethoden ausgewählt.

Die Trockensubstanz wird durch Trocknen bei 70°C im Vakuum während einer Zeit von 16 Std. (über Nacht) bestimmt. Unter diesen Bedingungen wird Gewichtskonstanz erreicht und auffällige, farbliche und geruchliche Veränderungen werden vermieden.

Wird dagegen in Luft bei 105°C bzw. 120°C 16 Std. (über Nacht) getrocknet, so treten erhebliche farbliche und geruchliche Veränderungen an der Substanz auf, die nicht einheitlich verlaufen.

Beispiele zur Trockensubstanz

Probenmaterial: Rohkrillfarce
(Chiffre des Musters: K 5/18-4 Hol 246)

<u>Bedingungen I</u>	<u>Ergebnisse I</u>	
70°C, Vakuum	Wert A	21,66 %
16 Std. (Gewichtskonstanz)	Wert B	21,66 %
	Mittelwert	21,66 %
<u>Bedingungen II</u>	<u>Ergebnisse II</u>	
105°C, Luft	Wert A	20,38 %
16 Std. (Gewichtskonstanz)	Wert B	20,47 %
	Mittelwert	20,43 %
<u>Bedingungen III</u>	<u>Ergebnisse III</u>	
120°C, Luft	Wert A	19,03 %
16 Std. (Gewichtskonstanz)	Wert B	19,41 %
	Mittelwert	19,19 %

x) Trennung mittels Baader Grätenseparator 694, Bohrungen der Trommel 1,3 mm \emptyset , in Schalen und Farce

Auswertung - Trockensubstanz

Differenz	70° Vakuum	
zu	105° Luft	5,67 %
Differenz	105° Luft	
zu	120° Luft	5,72 %
Differenz	70° Vakuum	
zu	120° Luft	11,39 %

Diese Werte lassen deutlich den Einfluß von Luft und höheren Temperaturen erkennen. Substanzveränderungen und -verluste werden bei 70°C unter Luftabschluß vermieden.

Eine zur Trockensubstanzermittlung an Bord geeignete Methode soll an dieser Stelle erwähnt werden. Es handelt sich um die Methode nach Hübschen (1), bei der das Wasser als azeotropes Gemisch mit Xylol überdestilliert und dann volumetrisch abgelesen wird. Wir machten mit dieser Methode gute Erfahrungen und vermieden das problematische Wiegen kleiner Mengen an Bord.

Bei der Bestimmung des Aschegehaltes müssen bei der Methodenauswahl sowohl eine unvollständige Veraschung des stark eiweißhaltigen Materials (bei z. B. 500°C) als auch Verluste an Chloriden (z. B. bei 800°C) bei allerdings kurzer Veraschungszeit berücksichtigt werden.

Unter Anlehnung an Arbeiten anderer Autoren wählten wir eine Temperatur von 500°C bei einer auf 16 Stunden ausgedehnten Veraschungszeit. Wir erzielten so eine einwandfreie Veraschung, mußten aber feststellen, daß z. B. Magnesiumchlorid hierbei bereits quantitativ in Magnesiumoxyd übergeht und zu entsprechenden Chloridverlusten in der Asche führt. Da Mg Cl₂ jedoch nur in geringer Menge zu erwarten ist, hielten wir an diesem Veraschungsverfahren fest.

<u>Mittlerer Aschegehalt</u>	<u>Rohkrill</u>	<u>Kochkrill</u>	<u>Notothenia rossi marmorata</u>
(5 Muster)	2,26 %	2,83 %	0,94 %

An anorganischen Ionen wurde nur Chlorid als Träger des Salz- und ggf. Bittergeschmacks einzeln aus der Substanz nach der Methode von Mohr bestimmt. Die Suspension der Untersuchungsprobe wurde dabei mit Kaliumferrocyanid und Zinksulfat vorher geklärt bzw. enteiweißt.

<u>Mittlerer Chloridgehalt</u>	<u>Rohkrill</u>	<u>Kochkrill</u>	<u>Notothenia rossi marmorata</u>
(5 Muster)	0,90 %	1,38 %	0,15 %
(berechnet als NaCl)	(1,48 %)	(2,28 %)	(0,24 %)

Der wichtigste Bestandteil des Krill, das Protein, wurde über den Stickstoffgehalt nach der Methode von Kjeldahl unter Zugrundelegung eines Umrechnungsfaktors von 6,25 bestimmt. Chitin soll getrennt bestimmt und die Proteingehalte entsprechend dem Stickstoffanteil des Chitins korrigiert werden.

Der Ammoniakgehalt der erhaltenen Kjeldahl-Aufschlüsse wurde nach Zugabe von Formalin (2) und Umsetzung zu Hexamethylentetramin titrimetrisch ermittelt: diese Methode ist schneller als die Destillation und vermeidet die Gefahr von Verlusten an Ammoniak.

Die gute Übereinstimmung beider Methoden mögen die folgenden Werte belegen:

		Protein "Destillation"	Protein "Formalin"
Rohkrill	Wert A	13,13 %	13,06 %
	Wert B	13,19 %	13,31 %
	Mittelwert	13,16 %	13,19 %
Kochkrill	Wert A	13,37 %	13,23 %
	Wert B	13,53 %	13,61 %
	Mittelwert	13,45 %	13,42 %
Notothenia rossi marmorata	Wert A	15,41 %	15,09 %
	Wert B	15,36 %	15,58 %
	Mittelwert	15,39 %	15,34 %

Bei der Auswahl der aussagefähigsten Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes wurden die Beobachtungen von A. C. Giese (3) zugrunde gelegt, der festgestellt hatte, daß die übliche Extraktion mit Diäthyläther bei Invertebraten zu geringeren Ausbeuten führt als eine Extraktion mit Chloroform und Methanol.

Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, verglichen wir die Ergebnisse von Extraktionen mit Petroläther mittels des Soxleth'schen Extraktionsaufsatzes, die Extraktion mit Perchloräthylen bei Raumtemperatur (ohne Aufschluß mit Ammoniak) und die Extraktion mit Methanol und Chloroform in der Modifikation nach Winter (4).

Um qualitative Veränderungen der Fette bei den einzelnen Extraktionsverfahren festzustellen, wurden die zugehörigen Jodzahlen bestimmt (Methode von J. J. A. Wijs; JUPAC II.0.7.3).

Ergebnisse Fett:

Rohkrill

(Mittelwert von 4 Doppelbestimmungen; analog 4 Muster)

Fett (Soxleth, Petroläther)	Fett (Perchlor- äthylen)	Fett (Chloroform Methanol)
2,67 %	1,78 %	3,05 %
JZ 143	JZ -	JZ 156

Kochkrill

(Mittelwert aus 4 Doppelbestimmungen; analog 4 Muster)

Fett (Soxleth, Petroläther)	Fett (Perchlor- äthylen)	Fett (Chloroform Methanol)
3,02 %	2,43 %	3,51 %
JZ 116	JZ -	JZ 144

Notothenia

rossi marmorata

	Fett (Soxleth, Petroläther)	Fett (Perchlor- äthylen)	Fett (Chloroform Methanol)
Wert A	4,80 %	5,57 %	5,62 %
Jodzahl A	128	142	155

	Fett (Soxleth Petroläther)	Fett (Perchlor- äthylen)	Fett (Chloroform Methanol)
Wert B	12,05 %	11,64 %	11,88 %
Jodzahl B	141	147	147

Die Perchloräthylenextraktion liefert, wie ersichtlich, beim Krill die niedrigsten Werte und erwies sich arbeitsaufwendiger als die Petroläther- und Chloroform-Methanol-Extraktion. Das lange Kochen in Gegenwart von Luft-sauerstoff wirkt sich bei der Petrolätherextraktion teilweise recht deutlich auf die Jodzahl aus (Umsetzung von Doppelbindungen mit Luftsauerstoff).

Aus Fischfleisch extrahieren alle drei Lösungsmittel nahezu gleiche Gehalte an Fett, so daß hier sowohl die eine als auch die andere Methode eingesetzt werden kann.

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse und des Zeitbedarfs wählten wir sowohl für Krill als auch für Fisch die Extraktion mit Chloroform/Methanol, um die Lipide quantitativ unter schonenden Bedingungen zu erfassen.

Literatur:

- (1) HÜBSCHEN, L.: Neues Gerät zur Wasserbestimmung nach der Destillationsmethode. Z. Lebensmittelunters. u. -Forsch. 111: 371 - 373, 1959/1960
- (2) SEIBEL, W.; BOLLING, H.: Theoretische Grundlagen und praktische Einsatzmöglichkeiten der Formoltitration bei der Proteinbestimmung in Getreideprodukten. Getreide Mehl 10; 5 - 8, 1960
- (3) GIESE, Arthur, C.: Some methods for study of the biochemical constitution of marine invertebrates. Oceanogr. Mar. Biol. 5: 159 - 186, 1967
- (4) WINTER, Erwin: Über ein neues Verfahren zur Bestimmung und Untersuchung von Fetten in Lebensmitteln. Z. Lebensmittelunters. u. -Forsch. 123: 205 - 210, 1963/64