

**Aluminiumgehalte in essbaren Anteilen von Meeresfischen, Krebs-
und Weichtieren sowie in Fischereierzeugnissen**

Aluminium contents in the edible parts of Sea fish, crustacean and molluscan
shellfish and in fishery products

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereiches Chemie der
Universität Hamburg

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1995 bis Dezember 2000 unter der Leitung von Professor Dr. Dr. H. Steinhart am Institut für Biochemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Fischerei angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. H. Steinhart
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker

Tag der mündlichen Prüfung: 06. August 2001

DANKSAGUNGEN

An dieser Stelle möchte ich mich insbesondere bei Herrn Prof. Dr. J. Oehlenschläger für die Überlassung des Themas und die gute Unterstützung bei dieser Arbeit bedanken.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. H. Steinhart für das Interesse und die Leitung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dannecker danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Recht herzlichst möchte ich Herrn H.-J. Knaack, Herrn D. Bridgeman, Frau I. Bagge und Frau T. Pieplow für die Unterstützung, u.a. bei der Probennahme, und deren Hilfs- und Kooperationsbereitschaft danken.

Des weiteren möchte ich mich bei Herrn G. Domanski und Herrn Dr. M. Eberle von der Fa. Norda Lysell für die freundliche und offene Hilfsbereitschaft, für die Kooperation bei der Herstellung und die Bereitstellung zahlreicher Heringsdauerkonserven bedanken.

Meiner lieben Mutter danke ich für ihre Unterstützung und die Korrekturlesung des Manuskriptes.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Å	Armstrong, 1 Å = 1 m ⁻¹⁰
ADP	Adenosin-Di-Phosphat
aq.	aqua
ATP	Adenosin-Tri-Phosphat
BG	Bestimmungsgrenze
CD	Compact Disc
dest.	destilliert
DLG	Deutsch-Landwirtschaftliche-Gesellschaft
EDTA	Ethylen-Diamin-Tetra-Acetat
ET-GFAAS	Electrothermal-Graphite-Furnace-Atomic-Absorption-Spectrometry
FFS	Fischereiforschungsschiff
HDPP	High Density Poly-Propylene
HDPE	High Density Poly-Ethylene
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
kWh	Kilowattstunde
µL, mL, L	Mikroliter, Milliliter, Liter (Volumeneinheiten)
µg, mg, g, kg, t	Mikrogramm, Milligramm, Gramm, Kilogramm, Tonne (Gewichtseinheiten)
MHD	Mindesthaltbarkeitsdatum
Mrd.	Milliarde
NWG	Nachweisgrenze
p.A.	per Analyse
PP	Polypropylene
ppb	part per billion (z.B. µg/kg)
ppm	part per million (z.B. mg/kg)
rpm	rounds per minute
RSD	Relative Standard Deviation (relative Standardabweichung)
SD	Standard Deviation (Standardabweichung)
STPF	Stabilised Temperature Platform Furnace
THGA	Transversely Heated Graphite Atomiser
TM	Trockenmasse
WHO	World Health Organisation

VERWENDETE GEFAHRSTOFFE

Salpetersäure 65% (HNO₃), suprapur und p.A.

ätzend, korrodierend

R: 35; S: 23-26-36/37/39-45

1.09967 Titrisol[®] Aluminiumstandard von Merck (c(Al) = 1,000 g ± 0,002 g L⁻¹) Aluminiumchlorid in H₂O (AlCl₃ aq.)

R: -; S: -

Aluminium-Standard-Lösung: Kaliumaluminiumsulfat-12-hydrat KAl(SO₄)₂ 12 H₂O in bi-dest. H₂O

R: -; S: -

Palladium Modifier: Palladiumnitrat Pd(NO₃)₂ in HNO₃ ca. 15% (c(Pd) = 10,0 g ± 0,2 g L⁻¹)

ätzend, korrodierend

R: 34; S: 26-36/37/39-45

Magnesium Modifier: Magnesiumnitrat-6-Hydrat Mg(NO₃)₂ 6 H₂O in bi-dest. H₂O (c(Mg) = 10,0 g L⁻¹)

brandfördernd

R: 8; S: 24/25

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Vorkommen, Eigenschaften und Bedeutung von Aluminium	1
1.2	Problematik von Aluminium in Verbindung mit verschiedenen Krankheiten des Menschen	2
1.3	Analytik von Aluminium	7
2	PROBLEMSTELLUNG	9
2.1	Methodenentwicklung zur Bestimmung von Aluminium in Fisch und Fischereierzeugnissen mittels mikrowellen-aktiviertem Sauerstoffplasmaaufschluss und anschließender ET-GFAAS	9
2.2	Bestimmung von Aluminiumgehalten im essbaren Anteil aquatischer Lebewesen	10
2.3	Untersuchung der Aluminiumgehalte von Fischdauerkonserven unterschiedlichen Alters unter dem Aspekt einer Aluminiummigration	11
2.4	Aluminiumbestimmung von in Aluminiumfolie gegrillten und gebackenen Fischfilets	12
3	PUBLIKATIONEN	13
3.1	Determination of aluminium in the edible part of fish by GFAAS after sample pretreatment with microwave activated oxygen plasma	13
3.2	Aluminium content in edible parts of seafood	19
3.3	Aluminiumgehalte im verzehrbaren Anteil von Fischdauerkonserven während Langzeitlagerung bei Raumtemperatur	27
3.4	Aluminium contents of canned herring products during 30 months storage at ambient temperature	36
3.5	Aluminium levels of fish fillets baked and grilled in aluminium foil	50

4	DISKUSSION	56
4.1	Material und Methodik (Analysengang)	56
4.1.1	Mineralisation	56
4.1.2	Messung des Aluminiumgehaltes mittels ET-GFAAS in Anlehnung an das STPF-Konzept	59
4.2	Statistik	65
4.2.1	Maßnahmen zur Vermeidung einer Aluminiumkontamination	65
4.2.2	Regelkarten für die statistische Prozesskontrolle	65
4.2.3	Linearität, Präzision, Empfindlichkeit, Nachweis- und Bestimmungsgrenze des Messverfahrens (ET-GFAAS)	67
4.2.4	Wiederfindung	71
4.3	Auswertung und Ergebnisse	73
4.3.1	Aluminiumgehalte im essbaren Anteil von Meeresfischen und anderen aquatischen Lebewesen	73
4.3.2	Aluminiumgehalte im verzehrbaren Anteil von Fischdauerkonserven während Langzeitlagerung bei Raumtemperatur	76
4.3.3	Aluminiumgehalte der Inhalte von Heringskonserven während 30-monatiger Lagerung bei Raumtemperatur	79
4.3.4	Aluminiumgehalte von in Aluminiumfolie gebackenen und gegrillten Fischfilets	87
5	ZUSAMMENFASSUNG	89
6	SUMMARY	94
7	LITERATUR	99
	ANHÄNGE	108
A	PUBLIKATIONEN (Posterverträge, Vorträge, Publikationen)	108
B	LEBENS LAUF	110

1 EINLEITUNG

1.1 Vorkommen, Eigenschaften und Bedeutung von Aluminium

Aluminium ist nach Sauerstoff und Silizium das dritthäufigste Element sowie das häufigste Metall in der Lithosphäre. Aufgrund seines unedlen Charakters kommt Aluminium ausschließlich in gebundener und schwerlöslicher Form natürlich vor, zumeist in zahlreichen sauerstoffhaltigen Verbindungen. Abgesehen vom Kryolith (Na_3AlF_6) handelt es sich dabei in erster Linie um Sauerstoffverbindungen, wie Korund oder einige Mischoxide (Spinell, Türkis), und insbesondere um silikatische Mineralien, wie Feldspat, Glimmer, Tone, Zeolithe und Permutite, um nur einige zu nennen.

Obwohl die elektrolytische Aluminiumgewinnung aus rotem Bauxit, das etwa 55-65% Aluminiumoxid (Al_2O_3) neben Eisenoxid u.a. enthält, einen hohen Energieverbrauch (14-15 kWh/kg Al) erfordert, wird Aluminium aufgrund seiner Eigenschaften im großen Maßstab produziert. Einige der bevorzugten Eigenschaften sind: effektive Barriere gegen Gase, Feuchtigkeit, Aromen, Öl und Licht, geschmacklos bzw. geschmacksneutral, korrosions- und hitzebeständig, exzellente thermische und elektrische Leitfähigkeit, gute mechanische Eigenschaften und Verformbarkeit sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen, leicht mögliche Kombination mit anderen Materialien (z.B. mit Papier und Plastik), dekorative Erscheinung und kompatibel mit Druckprozessen, niedriges spezifisches Gewicht von $2,7 \text{ g/cm}^3$, wiederverwertbar bzw. recycelbar (CHRISTEN, 1985; NEUMÜLLER, 1979; SCHMIDT, 1984).

Aluminium wird in erster Linie wegen seines geringen Gewichtes in Legierungen (Duraluminium, Hydronalium) im Flugzeug-, Schiff- und Fahrzeugbau eingesetzt. Des Weiteren spielt Aluminium in Form von z.B. Dosen und Folie in der Verpackungsindustrie eine wichtige Rolle und ist als Bestandteil von alltäglichen Gebrauchsgegenständen, wie CD's oder Jenaer Glas, oder auch als Bestandteil von Zement allgegenwärtig.

Aluminiumverbindungen haben aufgrund ihrer adstringierenden, adsorbiven und pH-Wert regulierenden Eigenschaften einen weitreichenden Einsatzbereich. So sind sie in zahlreichen Kosmetika, wie Deodorantien, Pudern oder auch in Zahnpflegemitteln, zu finden. In Lebensmitteln werden sie als Lebensmittelzusatzstoffe, z.B. Aluminiumsulfat (E520), Alaun (E522), saures Natrium-Aluminiumphosphat (E541) oder verschiedene Aluminiumsilikate (E554, E555, E556, E558, E559), zur Verbesserung der Lebensmitteleigenschaften eingesetzt.

Im pharmazeutischen und medizinischen Bereich werden Aluminiumverbindungen in Antacida, z.B. gegen Sodbrennen, in Ionenaustauscherharzen bei der Behandlung der Hyperphosphatämie zur Verhütung der Kalzifikation bei chronischer Niereninsuffizienz, in acetylsalicylhaltigen Schmerzmitteln als Puffer oder auch in adstringierend wirkenden Mitteln u.a. zur Wunddesinfektion oder in Rachenspülungen eingesetzt. Angesichts geschätzter Bauxitreserven von mehr als 12,5 Mrd. t und der Möglichkeit Aluminium wieder zu verwerten dürfte der Aluminiumproduktion und damit verbunden seinem Einsatz in zahlreichen Industriebereichen auch zukünftig nichts im Wege stehen (BECKER und OVERHOFF, 1980; FEY und OTTE, 1985).

1.2 Problematik von Aluminium in Verbindung mit verschiedenen Krankheiten des Menschen

Aluminium galt bislang aufgrund seiner schlechten biologischen Verfügbarkeit und seiner bedeutungslosen Rolle in bezug auf biologische Funktionen für die menschliche Ernährung als unbedeutendes Element. Aber durch negative Umwelteinflüsse, hervorgerufen durch eine stark progressive Industrialisierung, wurde Aluminium aus schwerlöslichen Verbindungen teilweise herausgelöst und in gelöster bzw. verfügbarer Form (Al^{3+} aq.) in biologische Kreisläufe vermehrt eingetragen. Der Einsatz von Aluminiumsalzen zur Fällung von Phosphaten in Kläranlagen hat zusätzlich den Aluminiumgehalt in Gewässern erhöht (RICKENBACHER, 1984; SRINIVASAN et al., 1999; WALKER, 1992).

So haben sich in den letzten Jahren aus zahlreichen Untersuchungen die Meldungen gehäuft, die Aluminium mit toxischen Wirkungen sowohl bei Pflanzen als auch bei Fischen und Menschen in Verbindung bringen. Ein durch anthropogene Einflüsse (z.B. saurer Regen) verursachter niedriger pH-Wert in Gewässern hat einen beachtlich steigenden Anteil an wasserlöslichem Aluminium zur Folge und kann zu toxischen Wirkungen bei Pflanzen (HAUG und VITORELLO, 1997; PLIETH et al., 1999) oder bei Fischen (BAKER und SCHOFIELD, 1982; BIRCHALL et al., 1989; DRISCOLL et al., 1980; EXLEY et al., 1997; GARRUTO et al., 1997; MEINELT et al., 1996) führen.

Ein niedriger pH-Wert einhergehend mit einem erhöhten Aluminiumgehalt in Gewässern hatte Schäden und Strukturveränderungen an den Kiemen sowie eine Steigerung der Schleimhautproduktion bei verschiedenen Süßwasserfischen zur Folge.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass diese Aluminium/Säure-Intoxikationen stets mit zu niedrigen Kalziumgehalten im Wasser gekoppelt waren und zu verringerten Kalziumkonzentrationen im Blut der Fische führte. Dieser Kalziummangel verringerte wiederum die Fähigkeit der Fische befruchtungsfähige Eier zu entwickeln (MEINELT et al. 1996).

Beim Menschen werden am häufigsten neurologische Krankheiten, wie die Enzephalopathie (ALFREY et al., 1976; ALFREY, 1997; GANROT, 1986; MEIRI et al. 1992) und die Alzheimer's Krankheit (ARMSTRONG et al., 1996; BJORKSTEN, 1982; BORENSTEIN GRAVES et al., 1990; JOHNSTONE, 1992; KASA et al., 1995; KURODA et al., 1995; LAMB, 1995; LUKIW, 1997; MARCUS et al., 1992; MARTYN, 1990; PERL, 1985; ZAPATERO et al.; 1995; ZATTA et al., 1988), genannt, des Weiteren wird aber auch die Knochenerkrankung Osteomalazie (BLUMENTHAL und POSNER, 1984; BOYCE et al., 1982; BUSHINSKY et al., 1995; HODSMAN et al., 1982; SUZUKI et al., 1995; WOODSON, 1998) mit Aluminium in Verbindung gebracht.

Die alimentäre Aluminiumaufnahme erfolgt beim Menschen in erster Linie über organische Komplexe, z.B. durch die in Lebensmitteln vorkommenden organischen Säuren, wie Aminosäuren, Zitronen- oder Milchsäure. In solchen Komplexen kann gebundenes Aluminium die Lipid-Protein-Membranen passieren, in den Blutkreislauf gelangen und möglicherweise Stoffwechselfvorgänge beeinflussen (SHUPING, 1996).

Obwohl die Aluminiumabsorption durch die Nahrung von derart inkorporierten Aluminium über den Magen-Darmtrakt für gewöhnlich mit 1-3% (RICKENBACHER, 1984; TAYLOR et al., 1998; TREPTOW und ASKAR, 1984) sehr niedrig ist und bei Menschen mit normaler Nierenfunktion Aluminium nahezu vollständig über den Urin oder die Faeces ausgeschieden wird, kommt es dennoch bei bestimmten Personengruppen zu einer hohen Aluminiumaufnahme.

Hierbei erfolgt die Aluminiumaufnahme allerdings nicht durch Lebensmittel, sondern auf anderen Wegen, wie bei Arbeitern aus Aluminiumhütten auf respiratorischem Wege oder bei urämischen Hämodialyse-Patienten auf direktem Weg ins Blut. Dabei kommt nach Inkorporation in den Organismus der Anreicherung im Hirngewebe eine besondere Bedeutung zu.

Untersuchungen an Arbeitern aus Aluminiumhütten, die einer chronischen Inhalation von Aluminiumstaub ausgesetzt waren, ergaben eine bis um den Faktor 20 erhöhte Aluminiumkonzentration im Gehirn, welche neben einer Lungenfibrose mit einer progressiven Hirnkrankheit (Enzephalopathie) einherging.

Bei urämischen Hämodialyse-Patienten, die zur Verhinderung eines zu hohen Serumphosphatspiegels mit aluminiumhaltigen und phosphatbindenden Antacida behandelt werden und denen gelöstes Aluminium in großen Mengen ins Serum verabreicht wird, lagen die Aluminiumgehalte in Muskeln, Sehnen und Gehirnen im Vergleich zu Kontrollpersonen signifikant höher. Als Folge wird das sogenannte Hämodialyse-Enzephalopathie-Syndrom mit einer Aluminiumintoxikation in Verbindung gebracht. So führen aluminiumhaltige Dialysierflüssigkeiten zu einem erhöhten Aluminium-Serumspiegel und sind für die gehäuft auftretende, progressive Hirnkrankheit bei Dialyse-Patienten verantwortlich (SCHMIDT und GRUNOW, 1991).

Eine der diskutierten pathologischen Wirkungen beruht darauf, dass Aluminium im menschlichen Organismus mit einigen Proteinen, Glykosiden, Polynukleotiden oder mit Polyphosphatverbindungen, wie Adenosin-Tri-Phosphat, stabile Komplexe bilden kann. So gilt beispielsweise Transferrin als der hauptsächliche Carrier von Aluminiumionen im Blutplasma bzw. im menschlichen Körper (GANROT, 1986; MACDONALD und MARTIN, 1988; SCHMIDT und GRUNOW, 1991). Diese Komplexbildungen oder Konkurrenzreaktionen mit essentiellen Elementen können eine Inhibierung von lebenswichtigen, enzymatischen Stoffwechselfvorgängen bewirken.

Ein Vergleich der Ionenradien einiger wichtiger essentieller Elemente, wie Magnesium, Zink oder Eisen, mit Aluminium zeigt, in Abhängigkeit der Koordinationszahl, eine gewisse Übereinstimmung, wobei alle Radien zwischen 0,4 und 0,7 Å liegen. Eine Substitution von diesen Elementen durch Aluminium ist deshalb nicht auszuschließen. Hier wird insbesondere die Inhibierung von Magnesium-abhängigen Reaktionen durch Aluminium diskutiert, zumal gerade Magnesium in verschiedenen biochemischen Zellvorgängen, einschließlich der Phosphat-Transfer-Reaktionen (z.B. $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} + \text{P} + \text{Energie}$) eine wichtige Rolle spielt.

Die selektive Neurotoxizität von Aluminium wird deshalb als Konsequenz einer Aluminiumkonzentrationserhöhung im Nervengewebe angesehen oder geht mit einer erhöhten Sensitivität von Magnesium-abhängigen Reaktionen im Nervengewebe durch Inhibierung einher. Als Beispiele von Inhibierung durch Aluminium bei Magnesium-abhängigen Enzymen gelten u.a. Hexokinase, Phosphat-Transfer-Enzyme und Acetylcholin (GANROT, 1986; MACDONALD und MARTIN, 1988).

Obwohl der kausale Zusammenhang des Aluminiums mit Erkrankungen, wie der Alzheimer's Krankheit oder der Osteomalazie, noch nicht als nachgewiesen gilt, erhielt die Frage nach der gesundheitlichen Unbedenklichkeit des Aluminiums beim Menschen eine neue Diskussionsgrundlage.

So ist nicht von ungefähr gemäß Trinkwasserverordnung von 1998 in Deutschland ein Grenzwert für Aluminium von $0,20 \pm 0,04 \text{ mg Al L}^{-1}$ im Trinkwasser festgelegt worden (Anlage 4 (zu §3), Abschnitt III (Grenzwerte für chemische Stoffe), lfd. Nr. 8).

Zudem gilt im Gegensatz zu den Erkrankungen Osteomalazie und Alzheimer's Krankheit ein kausaler Zusammenhang zwischen Aluminium und der Dialyse-Demenz (Enzephalopathie) als gesichert.

Im allgemeinen existieren für Menschen viele mögliche Wege einer Aluminiumaufnahme, z.B. über Medikamente (Antacida), Lebensmittel, Trinkwasser und industriell bedingte Umweltbelastungen (Staub). Bei der Aufnahme von Aluminium spielen Lebensmittel eine zentrale Rolle. Dabei weisen viele Lebensmittel (Obst, Gemüse, Fleisch, Geflügel) niedrige Aluminiumgehalte ($< 1 \text{ mg kg}^{-1}$ Frischsubstanz) auf. Nur wenige, insbesondere getrocknete Lebensmittel, wie Kräuter, Gewürze oder Tee, haben Aluminiumgehalte mit teilweise weit über 100 mg kg^{-1} Frischsubstanz (GREGER, 1985; JORHEM und HAEGGLUND, 1992; PENNINGTON, 1987; SCHMIDT und GRUNOW, 1991; TREIER und KLUTHE, 1988; TREPTOW und ASKAR, 1987).

Durch Zugabe von aluminiumhaltigen Lebensmittelzusatzstoffen können die Aluminiumgehalte in Lebensmitteln deutlich erhöht sein. In den USA führte beispielsweise der Einsatz von ca. 1,8 Millionen kg Aluminium über Lebensmittelzusatzstoffe u.a. als Bestandteile von Backpulver und vor allem als pH-Regulatoren für den Verbraucher 1982 zu einer zusätzlichen Aluminiumaufnahme von durchschnittlich über 20 mg pro Tag (GREGER, 1985).

In Deutschland sind gemäß Zusatzstoff-Zulassungsverordnung (1998) nur wenige Aluminiumverbindungen, wie E520 Aluminiumsulfat, E541 Natriumaluminiumphosphat, E559 Aluminiumsilikat (Kaolin) oder auch reines Aluminium E173, beschränkt auf einige Lebensmittel (z.B. feine Backwaren, Hart- und Schmelzkäse, Kaugummi) als Lebensmittelzusatzstoffe mit festgelegten Höchstmengen zugelassen. Diese führen allerdings aufgrund ihrer Mengenbeschränkungen nur zu einer wesentlich geringeren zusätzlichen Aluminiumaufnahme.

Werden Lebensmittel in Aluminiumdosen, -kochgeschirr oder auch in Aluminiumfolie zubereitet, hergestellt und/oder gelagert, können die Aluminiumgehalte infolge einer Aluminiummigration im Vergleich zu den rohen Lebensmitteln bis auf mehr als das 10fache ansteigen (AIKOH und NISHIO, 1996; BAXTER et al., 1989; BRUNNER et al., 1999; GREGER, 1985; GREGER et al., 1985; JAGANNATHA und RADHAKRISHNAMURTY, 1990; LIONE, 1984; LIUKKONEN-LILJA und PIEPPONEN, 1992; MOODY et al., 1990; PENNINGTON, 1987; RAJWANSHI et al., 1997 und 1999; SCHMIDT und GRUNOW, 1991; SERUGA et al., 1994 und 1997; SEVERUS, 1989; SHUPING, 1996; TAKEDA et al., 1998a, 1998b und 1999; TAYLOR, 1991; TENNAKONE et al., 1988; TREIER und KLUTHE, 1988; TREPTOW und ASKAR, 1987; WATANABE und DAWES, 1988).

Die tägliche Aluminiumaufnahme beträgt im Durchschnitt bei normalen Ernährungsgewohnheiten zwischen 2 und 10 mg Al pro Tag. Sie kann allerdings stark schwanken und Werte bis zu 100 mg Al pro Tag erreichen (GREGER, 1985; LIUKKONEN-LILJA und PIEPPONEN, 1992; PENNINGTON, 1987; SCHMIDT und GRUNOW, 1991; TREIER und KLUTHE, 1988; TREPTOW und ASKAR, 1987).

Die Firma BAADER Nordischer Maschinenbau, Lübeck, Weltmarktführer in der Herstellung von Fischverarbeitungsmaschinen, ging in den letzten Jahren immer mehr davon ab, Aluminiumteile innerhalb der Verarbeitungsmaschinen einzusetzen. Deshalb wurden diese durch Teile aus rostfreiem Stahl ersetzt, um den direkten Kontakt zwischen Maschinenteilen aus Aluminium und Fisch zu vermeiden. Hintergrund dieser präventiven Maßnahme war die durch Seewasser verstärkt auftretende Korrosion der Aluminiumteile, die zu erhöhten Aluminiumgehalten im verarbeiteten Fisch führen kann.

Da die Diskussionen, in denen Aluminium mit den oben erwähnten Krankheiten in Verbindung gebracht wird, anhalten, rückt Aluminium immer wieder in das öffentliche Interesse, wenn in Lebensmitteln hohe Aluminiumgehalte auftreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn Lebensmittel mit Bedarfsgegenständen aus Aluminium in Berührung kommen. Als Beispiele sind in diesem Zusammenhang auf Aluminiumblechen gebackene Laugenbrezel (Hamburger Morgenpost vom 30.05.1997) und in Aluminiumfolie gegrillte Fischfilets (Blinker 11/2000) erwähnt.

1.3 Analytik von Aluminium

Eine für Metalle in der Spurenanalytik ($\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich) verbreitete Messmethode ist die elektrothermische Graphitofen-Atom-Absorptions-Spektrometrie ET-GFAAS (JORHEM und HAEGGLUND, 1992; LOPEZ et al., 2000; MÜLLER et al., 1995 und 1998; SERUGA et al., 1994 und 1997; SLAWIN, 1986; TAHAN et al., 1995; WINNEFIELD et al., 1993; XU et al., 1993; YANG et al., 1994). Dabei besticht diese Messmethode u.a. durch ihre einfache Handhabung, geringe Betriebskosten (vergleichsweise zu ICP-MS oder ICP-OES) sowie durch ihre hohe Empfindlichkeit und Selektivität.

Alternative Messmethoden zur Aluminiumbestimmung, die in verschiedenen anderen Arbeiten Anwendung finden, sind beispielsweise:

- ICP-AES (OES) oder ICP-MS (COEDO et al., 1996; FAIRMAN et al., 1998; LYON et al., 1995; OWEN et al., 1995; SUN et al., 1997)
- photometrische Aluminiumbestimmung in erster Linie als Alizarin-Farblack (CHAMSAZ et al., 2000; KLAUS und QUADE, 1979; LITVINA et al., 1995)
- fluorometrische Detektion als Aluminium-Lumogallion-Komplex nach Auftrennung über HPLC (FAIRMAN et al., 1998; HOCH, 1999; LEE et al., 1996; RAGGI et al., 1999)
- die voltammetrische Aluminiumbestimmung (GANG et al., 1999; LO BALBO et al., 1998; MADER et al., 1996; Metrohm Application Bulletin, Nr. 131/1 d und 186/1 d; SHUPING et al., 1998)

Für die Messung der Aluminiumgehalte in festen Lebensmittelproben mittels ET-GFAAS war eine aufwendige Probevorbereitung notwendig.

Innerhalb dieser Probevorbereitung ist die Entfernung organischer Bestandteile bzw. eine möglichst vollständige Trennung von Aluminium und der organischen Matrix, wie sie in essbaren Anteilen verschiedener aquatischer Lebewesen (Fische, Krebs- und Weichtiere), in Inhalten verschiedener Fischkonserven und von in Aluminiumfolie zubereiteten Filets vorliegt, ein wichtiger Schritt.

Dabei werden in der Literatur verschiedene Methoden zur Mineralisation beschrieben, z.B. die trockene Veraschung bei niedrigen Temperaturen und anschließender Extraktion von Aluminium mit einer gesättigten EDTA-Lösung von Knochenproben (SMEYERS-VERBEKE und VERBEELEN, 1985), die trockene Veraschung im Ofen bei 450°C (MÜLLER et al., 1995 und 1998) und bei 550°C (XU et al., 1993) sowie ein Nassaufschluss im offenen System mit konzentrierter Salpetersäure und Wasserstoffperoxid von verschiedenen Lebensmitteln (JORHEM und HAEGGLUND, 1992; LOPEZ et al., 2000; MÜLLER et al., 1995) oder ein in geschlossenen Gefäßen unter Hochdruck und Einsatz konzentrierter Säuren und Wasserstoffperoxid durchgeführter Mikrowellenaufschluss von Fischproben, anderen Meerestieren und von Inhalten verschiedener Fischkonserven (SUN et al., 1997; TAHAN et al., 1995; YANG et al., 1994).

Eine vielversprechende und leicht zu handhabende Alternative zur Veraschung von organischen Proben war die Anwendung eines Plasmaveraschers (KAISER et al., 1971; OEHLENSCHLÄGER, 1994). Die Probeveraschung mittels Plasmaverascher erfolgte dabei in einem geschlossenen System innerhalb eines durch ein Mikrowellenfeld aktiviertes Sauerstoffplasma mit definiertem Sauerstoffdruck unter Vakuum bei niedrigen Temperaturen (<300°C) und ohne die Anwendung weiterer Chemikalien.

2 PROBLEMSTELLUNG

Aufgrund möglicher toxischer Wirkungen von Aluminium (Enzephalopathie, Alzheimer's Krankheit, Osteomalazie) ist die Untersuchung des Aluminiumgehaltes von Meeresfischen, Krebs- und Weichtieren sowie von Fischereierzeugnissen, insbesondere solchen, die in Aluminiumdosen verpackt im Handel angeboten werden, und von in Aluminiumfolie zubereiteten Lebensmitteln von Interesse.

2.1 Methodenentwicklung zur Bestimmung von Aluminium in Fisch und Fischereierzeugnissen mittels mikrowellen-aktiviertem Sauerstoffplasmaaufschluss und anschließender ET-GFAAS

Zur Bestimmung des Aluminiumgehaltes der untersuchten Proben (Meeresfische, Krebs- und Weichtiere, Inhalte verschiedener Fischkonserven, in Aluminiumfolie zubereitete Filets) sollte eine Methode entwickelt werden, die richtige und reproduzierbare Ergebnisse liefern und die für den Routinebetrieb geeignet sein sollte.

Mineralisation:

Der Aufschluss von schwerlöslichen, anorganischen Aluminiumverbindungen, z.B. einigen Silikaten, gestaltet sich als sehr schwierig und ist nur unter Anwendung von bestimmten Bedingungen möglich. Dazu werden häufig, neben hohen Drücken und Temperaturen, konzentrierte anorganische Säuren oder Kombinationen aus Säuren und Wasserstoffperoxid eingesetzt. Die Aufschlussmethode in einem durch ein Mikrowellenfeld aktiviertem Sauerstoffplasma unter Vakuum von derartigen Proben, wie Fisch und Fischereierzeugnissen, fand bislang zur Veraschung keine Anwendung und gilt als eine neue Methode innerhalb der Probevorbereitung bei der Aluminiumbestimmung der untersuchten Proben. In diesem Zusammenhang bedarf es einer genauen Überprüfung des Mineralisations-schrittes, um eine Inhomogenität der Aschelösungen und somit falsche Ergebnisse auszuschließen. Aus diesem Grund sollten folgende Aufgaben bearbeitet werden:

- Überprüfung des Aschegehaltes
- Ermittlung von Wiederfindungsraten

Kontamination:

Unter dem Aspekt der hohen Kontaminationsgefährdung musste gewährleistet werden, dass über den gesamten Zeitraum der Probemessungen keine Kontamination vom ubiquitär vorkommenden Aluminium auftrat. Aus diesem Grund sollte folgendes beachtet und durchgeführt werden:

- soweit wie möglich Einsatz von Kunststoffgefäßen (aus PP, HDPE) und suprapur Chemikalien
- geeignete Reinigungsprozedur für benutztes Equipment
- Anlegen einer Regelkarte

Messung mittels ET-GFAAS:

Die Messung der Aluminiumgehalte der Probeaschelösungen sollte mittels ET-GFAAS durchgeführt werden. Um bei der Messung ein optimales Peakflächensignal mit möglichst wenig störenden Interferenzen und somit richtige und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, sollte unter Einbeziehung des STPF-Konzeptes (Konzept zur interferenzfreien Graphitrohrfen-AAS) folgendes bearbeitet werden:

- Optimierung des Temperatur-Zeit-Programms am ET-GFAAS
- Minimierung der Interferenzen durch Einsatz geeigneter Modifier in ihrer Art und Menge
- Bestimmung einiger wichtiger Kennzahlen: Linearität, Präzision, Empfindlichkeit sowie Nachweis- und Bestimmungsgrenze

2.2 Bestimmung von Aluminiumgehalten im essbaren Anteil aquatischer Lebewesen

Da nur wenige Literaturdaten (von wenigen Spezies, geringe Probezahlen) über Aluminiumgehalte in essbaren Anteilen von Meerestischen und anderen aquatischen Lebewesen zu Verfügung stehen, sollten zahlreiche Proben, insbesondere Filets verschiedener Meerestische, auf ihren Aluminiumgehalt untersucht werden. Hierzu sollten zusätzlich verschiedene Parameter, die womöglich einen Einfluss auf den Aluminiumgehalt haben und einen Aufschluss auf eine Aluminiumakkumulation geben könnten, berücksichtigt werden:

- unterschiedliche Fanggebiete
- verschiedene Lebensweisen (pelagisch, auf dem Grund lebend, Nahrungsspektrum, Stellung in der Nahrungskette etc.) und Fettgehalte
- unterschiedliche Organe
- unterschiedliches Alter bzw. verschiedene Größenklassen von einigen Fischspezies

2.3 Untersuchung der Aluminiumgehalte von Fischdauerkonserven unterschiedlichen Alters unter dem Aspekt einer Aluminiummigration

Untersuchungen über den Aluminiumgehalt in Lebensmitteln, die in Aluminiumdosen hergestellt und gelagert wurden, sind bislang in der Literatur nur sporadisch und wenig detailliert beschrieben worden. Über den Aluminiumgehalt von Fischdauerkonserven, insbesondere von über 5 Jahre alten Konserven, lässt sich fast überhaupt kein Datenmaterial ausfindig machen. Des Weiteren sind detaillierte Aluminiumbestimmungen von Heringskonserven, bei denen Herstellungs- und Lagerbedingungen bekannt waren, noch nicht durchgeführt worden.

Mit den zur Verfügung stehenden Fischdauerkonserven aus vergangenen Lagerversuchen der sechziger, siebziger und achtziger Jahre (Tropenexportprüfungen, Qualitätsprüfungen aus laufenden Produktionen, Prüfungen für die DLG, Versuchsmaterial für Sensoriklehrgänge) des Institutes für Biochemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Fischerei sowie neueren Proben aus den neunziger Jahren vom Hersteller oder aus dem Handel, sollten folgende Aufgaben bearbeitet werden:

- Aluminiumbestimmungen der Inhalte von Fischdauerkonserven unterschiedlichen Alters, getrennt in Filets und den entsprechenden Zubereitungen, wie den Saucen oder Cremes
- regelmäßige Bestimmung der Aluminiumgehalte von Heringskonserven (Heringsfilets in Currysauce und Heringsfilets in Tomatencreme) sowie von Currysauce und Tomatencreme, die ebenfalls unter bekannten Bedingungen in Aluminiumdosen hergestellt und gelagert wurden

Das Ziel war, mit Hilfe der gewonnenen Ergebnisse, Rückschlüsse auf eine mögliche Aluminiummigration von der Aluminiumdose in das Lebensmittel sowie Rückschlüsse über das Verhalten der Aluminiumionen innerhalb des Gefüges Aluminiumdose, Sauce und Filet u.a. in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, wie der Lagerdauer, dem Trockenmasse- und Fettgehalt oder dem pH-Wert, ziehen zu können.

2.4 Aluminiumbestimmung von in Aluminiumfolie gegrillten und gebackenen Fischfilets

Da Aluminiumfolie in den Verbraucherhaushalten, z.B. bei der Verpackung oder Zubereitung von Lebensmitteln, weitverbreitet ist und häufig Anwendung findet, sollten folgende Aufgaben Bestandteil dieser Arbeit sein:

- Bestimmung der Aluminiumgehalte von den Ausgangsmaterialien: von Magerfischfilets (Kabeljau, Seelachs), von Filets mittelfetter Rotbarsche, von Filets fettreicher Makrelen, von Zwiebelringen und von einer Würzmischung
- Bestimmung der Aluminiumgehalte von in Aluminiumfolie gebackenen Kabeljau-, Seelachs-, Rotbarsch- und Makrelenfilets mit und ohne Zutaten (Essig und Kochsalz) zubereitet
- Bestimmung der Aluminiumgehalte von in Aluminiumfolie gegrillten Kabeljau-, Rotbarsch- und Makrelenfilets mit und ohne Zutaten (Zwiebelringe und Würzmischung) zubereitet

Durch diese Versuchsreihe sollten u.a. Rückschlüsse auf einen möglichen Aluminiumübergang aus der Folie in die Filets gezogen werden können. Dabei sollte der Einfluss der Temperatur (backen - grillen) sowie der des pH-Wertes (Essigzugabe), aber auch ein möglicher Einfluss, resultierend aus unterschiedlichen Fettgehalten der Filets verschiedener Fischarten, auf die Aluminiummigration von der Folie in das Lebensmittel durch die Bestimmungen der Aluminiumgehalte näher untersucht werden. Um den Verbrauchergewohnheiten besser gerecht zu werden, sollte ein Teil der gegrillten Filets mit Zwiebelringen und einer Würzmischung zubereitet werden. Dadurch konnte zusätzlich nach Bestimmung der Aluminiumgehalte der Einfluss dieser Zutaten auf den Aluminiumgehalt derart zubereiteter Filets untersucht werden.

3 PUBLIKATIONEN

3.1 Determination of aluminium in the edible part of fish by GFAAS after sample pretreatment with microwave activated oxygen plasma

Fresenius J Anal Chem (1999) 364: 599–604

© Springer-Verlag 1999

TECHNICAL NOTE

R. Ranau · J. Oehlenschläger · H. Steinhart

Determination of aluminium in the edible part of fish by GFAAS after sample pretreatment with microwave activated oxygen plasma

Received: 7 December 1998 / Revised: 14 February 1999 / Accepted: 24 February 1999

Abstract An analytical method for the determination of aluminium in the edible part of fish was developed using a new pre-treatment method in a microwave activated oxygen plasma and graphite furnace atomic absorption spectrometry. The linearity of the calibration line as well as of different standard addition lines were very good within the measurement area of 0–60 µg Al/L. The recovery with spiked ocean perch fillet was good. The unsatisfactory recovery of aluminium with the reference-material (mussel tissue) may be due to high quantities of insoluble aluminium-silicates. An installed quality-control-card indicated that the method showed no significant fluctuation as well as contamination over the complete analysis time. The limit of detection calculated as 3 times the standard deviation of the blank absorbance divided by the slope of the calibration line was 1 µg Al/L.

Introduction

Although aluminium is the most abundant metal in the earth's crust, it shows a low bioavailability and it is still questionable if aluminium has biological functions. Acid rains cause partial dissolution of soil aluminium leading to an increase in the aluminium concentration in natural waters and biological systems. Recent reports associated aluminium with several skeletal [osteomalacia: 1–3, 31, 32] and neurological disorders [encephalopathy: 4–7, Alzheimer's disease: 8–13] in humans. It was suggested that exposure to aluminium might present a hazard to health. Therefore the interest in aluminium related to human health in-

creased in the last years. Many possible sources of aluminium intake by the human body, e.g. drugs, foods, drinking water, industrial exposure, exist. Food is one of the routes by which the normal intake of aluminium occurs, therefore the examination of aluminium-contents in different foodstuff is necessary. An analytical method for the determination of aluminium in fish tissue was developed using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). The methods usually employed for the determination of aluminium at part per billion levels (µg/kg) are GFAAS [14–20], and, more recently, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [21–22]. Analysis of solid food usually requires a pre-treatment step to make AAS determination possible. For biological materials different sample preparation methods have been proposed, e.g. aluminium-extraction with ethylenediaminetetraacetic acid [23], dry digestion and wet acid digestion techniques [16], and the high-pressure closed-vessel acid digestion [17, 20–21]. The here used digestion in an activated oxygen plasma is a new pre-treatment for the aluminium determination in food. The application of this digestion under vacuum, assisted by low temperature microwave heating, offers a promising alternative. The decomposition with plasma asher has some benefits, as: no use of chemicals, no contamination by chemicals, simultaneous mineralisation of up to 40 samples, complete destruction of the organic matrix, simple handling and cleaning [24–25]. However, the plasma asher cannot decompose all inorganic aluminium-components completely, and the ashing time is long, mainly depending on the fat content of the sample. It is generally difficult to measure traces of aluminium in biological and food samples. Several authors [21, 26] reported difficulties in the digestion of insoluble aluminium compounds. Even the mineralisation with nitric acid and hydrogen peroxide (HNO₃/H₂O₂) in a microwave-based closed system resulted in low recoveries of aluminium because of incomplete digestion. The content of insoluble and inorganic aluminium components in the edible part of fish is very low. Therefore the proposed method is usable for the aluminium determination in the edible part of fish. The method was validated

R. Ranau (✉) · J. Oehlenschläger
Federal Research Centre for Fisheries,
Institute of Biochemistry and Technology,
Palmaille 9, D-22767 Hamburg, Germany

H. Steinhart
Institute of Biochemistry and Food Chemistry,
University Hamburg, Grindelallee 117,
D-20146 Hamburg, Germany

by establishing adequate requirements for performance criteria, such as linearity, accuracy, precision, and the detection limit.

Method and experimental

Procedure

The frozen samples were freeze dried in a FINN-AQUA LYOVAC GT 2 freeze-dryer (parameters: ambient temperature 15–25 °C, vacuum 5–10 Pa, duration at least 48 h). The freeze dried samples were finely ground and homogenised with an agate-ball-mill (Fritsch, Idar-Oberstein, Germany) and kept in high-density polyethylene bags at room-temperature in an exsiccator until analysis. Approximately 1 g (weight dependent on aluminium concentration) of lyophilised sample was weighted into petri-dishes. The petri-dishes were put in a plasma asher chamber for mineralisation (power supply 400–420 W, vacuum 60–90 Pa, oxygen partial pressure $2.0\text{--}2.5 \cdot 10^5$ Pa). After the adequate mineralisation the remaining ash was dissolved with nitric acid (0.2%, w/w) and transferred quantitatively into a polypropylene volumetric flask (volume depended on aluminium concentration). For the measurement of the aluminium concentration 20 μL aliquots of diluted ash-solutions were injected into the graphite tubes of the electrothermal graphite furnace atomic absorption spectrometer.

Equipment

Plasma asher (Plasma Prozessor 200-G, Technics Plasma GmbH, München, Germany). The mineralisation of the samples was performed in a closed low temperature microwave oxygen plasma

processor system equipped with a high performance pump. The parameters were: analyst-selectable power supply 400–420 W, vacuum 60–90 Pa, oxygen partial pressure $2.0\text{--}2.5 \cdot 10^5$ Pa and duration of decomposition 96–120 h.

Atomic absorption spectrometry

A Perkin Elmer Model 4100ZL atomic absorption spectrometer with Zeeman-background correction equipped with transversely heated graphite atomiser (THGA) was used for the aluminium determination. Pyrolytically coated graphite tubes and pyrolytic graphite platform were used. The instrument settings and furnace programmes for analysis of aluminium have been described in Table 1. The two drying steps and extended drying times ensured the complete drying prior to the ashing steps. Further the conditions of the time-temperature program ensured a long lifetime of the graphite tube (about 800 firings) and the program resulted in an optimal peak area signal (Fig. 1A, B). Samples and standards were diluted with two modifiers (Table 1) using the AS-70 autosampler. The use of the modifiers and the two ashing steps ensured complete removal of interfering compounds and stabilised the aluminium-ions (Pd-Al). The light source was a single element hollow cathode lamp whose operating parameters (current and spectral bandwidth) were those recommended by the manufacturer. Argon was employed in the graphite furnace as external and internal gas, and the flow of the latter was interrupted during atomisation.

Reagents/Chemicals

Standard. Aluminium solutions in 0.2% (w/w) nitric acid containing 0 (blank), 5, 10, 20, 30, 40, and 60 $\mu\text{gAl/L}$ were prepared from a Titrisol concentrate containing 1000 mgAl/L (Merck, Darmstadt,

Table 1 Recommended instrument settings and furnace programme

AAS-Instrument	Perkin Elmer AAS 4100ZL, THGA, AS 70			
Al-hollow cathode lamp	current 25 mA			
Wavelength	309.6 nm			
Bandwidth	0.7 nm			
Sample volume	20 μL			
Measurement area	0–60 $\mu\text{g Al/L}$			
Matrix modifier	1. 5 $\mu\text{g Pd}(\text{NO}_3)_2$ 2. 3 $\mu\text{g Mg}(\text{NO}_3)_2$			
Detection limit (3σ)	1 $\mu\text{g Al/kg}$			
Characteristic mass	15 $\mu\text{g}/0.0044 \text{ A s}$			
Sensitivity	30 $\mu\text{g Al/L} \approx \text{A s } 0.180$			
Signal	Peak area			
Background compensation	with inverse longitudinal Zeeman-effect			
Temperature programme				
Step	T [°C]	Ramp [s]	Hold [s]	Gas flow [mL/min]
1a. Dry	110	1	20	250
1b. Dry	130	5	30	250
2a. Ash	800	5	10	250
2b. Ash	1500	5	15	250
3a. cool down	1010	1	10	250
3b. cool down	20	1	10	250
4. Atomise	2300	0	5	0 (read)
5. Cleaning	2400	1	3	250
Purge gas	Argon			

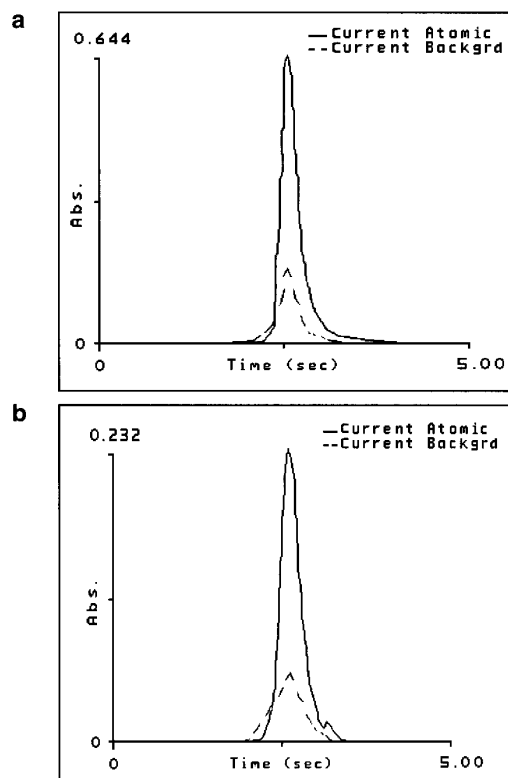
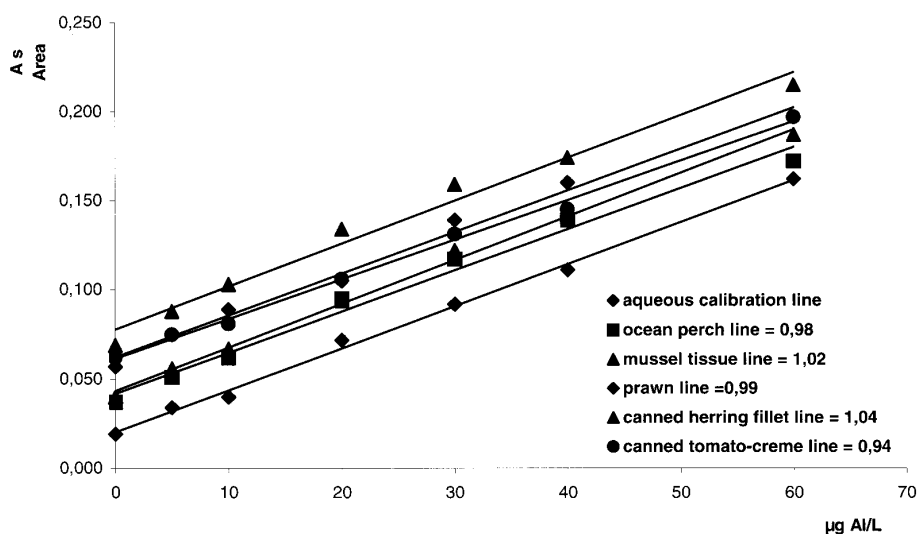


Fig. 1 Peak signal from a standard solution 30 $\mu\text{g Al/L}$ (20 μL), b from canned herring fillet (20 μL)

Fig. 2 Comparison and the slope ratios of different standard addition lines over the aqueous calibration line



Germany). Nitric acid (65% w/w, suprapur, Merck) of highest purity was used for the preparation of the standards and for the digestion, while for labware cleaning, analytical reagent grade nitric acid (65% w/w, pro analysi, Merck) was used. De-ionized water ($\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ resistance) used for the preparation of all solutions was obtained from a NANOpure II water purification system (Sybron/Barnstead, Boston, Massachusetts, USA) and contained no detectable Al. The matrix modifiers were 1. Palladium nitrate solution ($c(\text{Pd}) = 10.0 \pm 0.2 \text{ g/L Pd}(\text{NO}_3)_2$ in nitric acid (15% w/w), Merck) and 2. Magnesium nitrate solution ($c(\text{Mg}) = 10.0 \text{ g/L}$ in nitric acid, Perkin Elmer) prepared by dissolving in de-ionized water (1:10) and stored in pre-cleaned polypropylene container.

Cleaning

To avoid contamination from the containers, polypropylene vessels (flask, volumetric flask), high density polyethylene (HDPE) bottles and further plastic equipment (beakers, autosampler cups, spoon, removable tips, tweezers) were used. They were cleaned by soaking into 2% (w/w) nitric acid (pro analysis grade) for > 24 h followed by soaking in de-ionized water for > 24 h. After this cleaning procedure all cleaned vessels and equipment were dried and kept in aluminium-free containers until use. This avoided an aluminium contamination through room dust.

Standard reference material

The accuracy and the recovery of the aluminium determination was checked by the reference material CRM No 278 mussel tissue (*Mytilus edulis*) from the Commission of the European Communities, Community Bureau of Reference, Luxembourg and by the analysis of aluminium-spiked muscle tissue from ocean perch (*Sebastes marinus*). The aluminium addition was performed by pipetting different amounts of two different aluminium solutions (A and B) before freeze-drying. The recovery was monitored with these two in-house muscle tissue quality control pools. In regular intervals the aluminium content was determined and the recovery checked. The aluminium concentrations of the two different pools were:

A. aluminium Titrisol solution from Merck ($c = 1.000 \pm 0.002 \text{ gAl/L}$): 4.2, 8.4, 17.0, 27.8, 35.4, 73.6, 83.6 and 95.8 $\mu\text{g Al/g}$ dry matter (DM)

B. alum ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) solution ($c = 1.0014 \text{ gAl/L}$): 3.1, 6.6, 10.4, 18.2, 26.3, 38.9, 49.8 and 71.1 $\mu\text{g Al/g}$ DM

Results and discussion

To check the linearity of the calibration line within the measurement area of 0–60 $\mu\text{g Al/L}$ and possible matrix interference, the slope of the aqueous calibration line and a standard addition line were compared. The method of additions has been performed with digests of fresh fillet of ocean perch, mussel tissue, prawns and canned herring fillets in tomato-creme. Figure 2 shows the calibration line and the standard addition lines. The injection volumina were: A. aqueous calibration line: 10 μL standard and de-ionized water +5 μL modifier I+3 μL modifier II; B. standard addition line: 10 μL standard and sample +5 μL modifier I+3 μL modifier II.

The slope ratios of the standard addition line over the aqueous calibration line were 0.98 (ocean perch fillet), 1.02 (mussel tissue), 0.99 (prawns) and 1.04 (canned herring) and 0.94 (canned tomato-creme), respectively. For none of these digests a statistically significant difference in slope between the calibration line and the standard addition line could be found and no significant matrix effects were observed. The linearity within the measurement area of 0–60 $\mu\text{g Al/L}$ was very satisfying ($R^2 = 0.99\text{--}1.00$). Therefore the aluminium determination of all investigated samples was performed by a direct calibration against aqueous standard solutions.

The accuracy was evaluated by recovery experiments and by the analysis of certified standard reference materials. In Table 2, the results obtained for the reference material mussel tissue (Commission of the European community, Community bureau of reference, Luxembourg, No 278) are given, together with the indicative values based on results obtained by laboratory I and II.

Mussels are known to filter and accumulate sediment which can contain high quantities of acid insoluble ingredients, for example aluminosilicates. Therefore it is not possible to mineralise the acid insoluble components of the

Table 2 Comparison of the analytical results obtained for the aluminium content of Standard Reference Material CRM No 278 mussel tissue (*Mytilus edulis*) from the Commission of the European Communities, Community Bureau of Reference. Values given in SRM are only indicative, not certified, based on results obtained by laboratory I and II

Analytical procedure	Found \pm St.Dev. $\mu\text{g Al/g dry wt}$	Repli- cates
Laboratory I: Digestion $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; ICP	71.9 ± 1.1	4
Laboratory II: Dry ashing; diss. in HF/HClO_4 ; ICP	68.6 ± 1.0	5
Exp. results: plasma ashing; diss. in HNO_3 , ETAAS	42.8 ± 0.7	5

mussel tissue with the plasma asher system completely. For aluminium determination the use of hydrofluoric acid in sample preparation has been proposed because incomplete digestion, which might occur in the presence of siliceous material [21, 27, 28, 33]. It can be assumed, that the aluminium ion will be mineralised into the heavy soluble α -aluminium oxide under the condition in the plasma asher (combustion with activated oxygen). The formation of γ -aluminium oxide, however, is more probable by the low mineralisation temperature 300°C in the activated oxygen stream. The γ -aluminium oxide, however, is soluble in diluted acids. Only above 500°C the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ changes its structure from the spinell- to the high-temperature-modification, the so-called korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), respectively. Therefore the plasma asher mineralisation is suitable for the quantitative aluminium determination from organic material without siliceous ingredients.

Fig. 3 Al-spiked ocean perch fillet. Al addition with Merck Titrisol solution before freeze drying

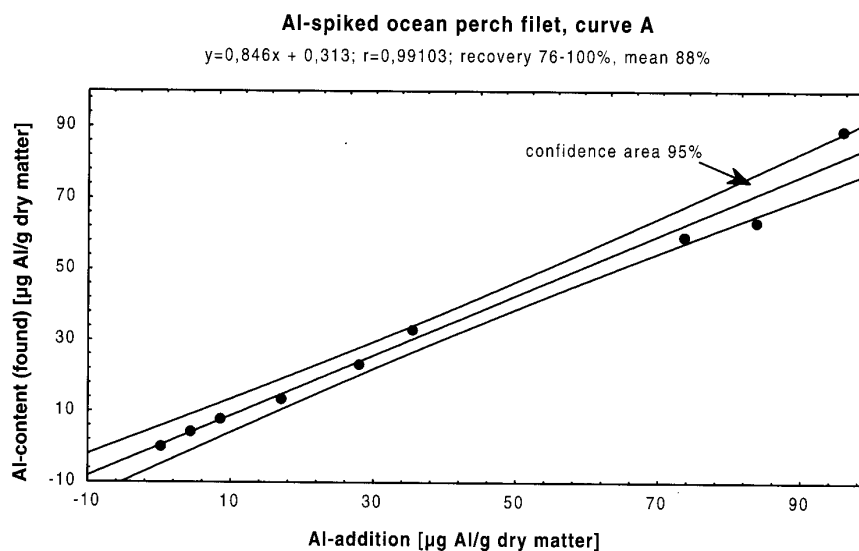
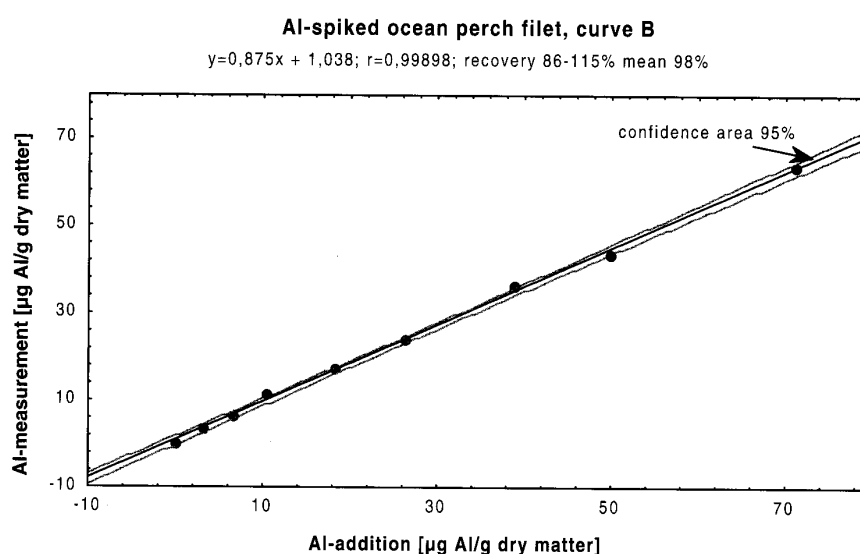


Fig. 4 Al-spiked ocean perch fillet. Al addition with alum ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$) solution before freeze drying



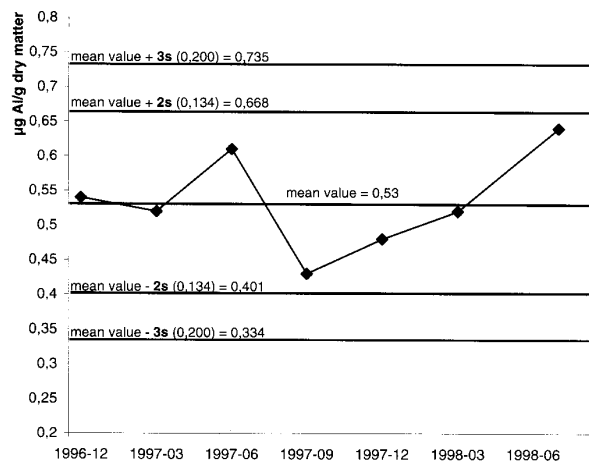


Fig. 5 Quality control card 1: Al concentrations in identical samples processed from ocean perch fillet. 7 Al-determinations in regular intervals within 1½ year

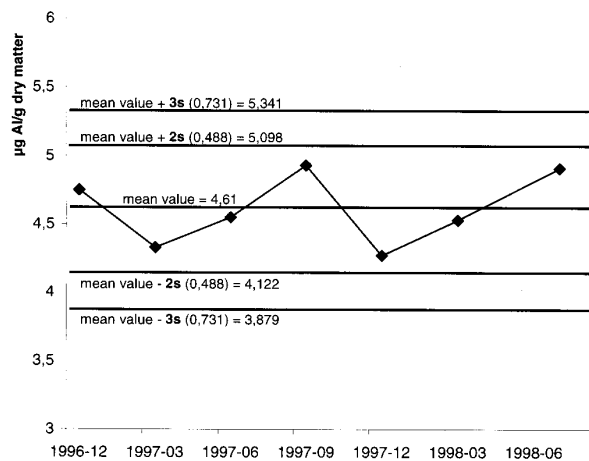


Fig. 6 Quality control card 2: Al concentrations in identical samples of Al-spiked ocean perch fillet. 7 Al-determinations in regular intervals within 1½ year

In Figs. 3 and 4 the results from the two in-house muscle tissue quality control pools are shown.

The two recovery experiments were performed with ocean perch fillet. For both quality control pools, eight different aliquots of an aluminium Titrisol solution and of an alum solution were spiked, digested and prepared as described previously.

The good recoveries of both quality control pools confirmed the previous hypothesis that the organic-bound aluminium mineralises to soluble compounds, in first instance to γ - Al_2O_3 . This indicated the effectiveness of the plasma-asher digestion and GFAAS measurement of aluminium in the edible part of fish.

For the control of the contamination two quality-control-cards were applied. For this purpose the aluminium contents of ocean perch fillet and Al-spiked ocean perch

fillet were determined in regular intervals and the aluminium content was checked within a defined confidence area (mean value \pm 2 s (double standard deviation)). Figures 5 and 6 show the aluminium concentrations of the ocean perch fillet and of the Al-spiked ocean perch fillet. The determinations of the aluminium concentrations were performed seven times within 1½ year.

During 1½ year no significant aluminium contamination was observed. All results of the two ocean perch samples with different aluminium concentrations (normal and spiked) were within the defined confidence area (mean \pm 2 s). The relative standard deviation of both aluminium concentrations (low and high) indicated that the precision was better than 5%. Nevertheless, frequent monitoring of the whole procedure is necessary for the aluminium determinations at the microgram per litre levels.

The limit of detection is defined as 3 times the standard deviation of the blank absorbance divided by the slope of the calibration line [29]. It was calculated from the absorbance of each standard solution blank to be $< 1 \mu\text{g Al/L}$. By taking into account the sample weight (max. 1 g) and the dilution used (25 mL), the detection limit in the dried ocean perch fillet was approximately $0.03 \mu\text{g Al/g}$ on a dry weight basis.

Conclusion

The proposed method has an important impact in simplifying the analysis of aluminium in tissues of different fish. The analysis handling is practicable by using the plasma asher. Oxygen, nitric acid and de-ionized water are the only reagents used for sample digestion. The results of the recovery experiments indicated that no contamination has occurred during the whole procedure. Therefore, without further treatments, a direct calibration against aqueous solutions was possible. These advantages, combined with a low detection limit, indicated the usefulness of the method for the aluminium determination in a wide variety of fish tissues. The method has been successfully applied for the determination of aluminium in fish tissue.

References

1. Blumenthal NC, Posner AS (1984) *Calcif Tissue Int* 36:439–441
2. Boyce BF, Elder HY, Elliot HL, Fogelman I, Fell GS, Junors BJ, Beastall G, Boyle IT (1982) *Lancet* 2:1009–1013
3. Bushinsky DA, Sprague SM, Hallegot P, Girod C, Chabala JM, Levi-Setti R (1995) *J Bone Miner Res* 10:1988–1997
4. Meiri H, Banin E, Roll M, Rousseau A (1992) *Prog Neurobiol* 40:89–121
5. Ganrot PO (1986) *Environ Health Perspect* 65:363–441
6. Alfrey AC, Legendre GR, Kaehny WD (1976) *New Engl J Med* 294:184–188
7. Alfrey AC (1997) *Dialysis Encephalopathy. Mineral and Metal Neurotoxicology*, eds M. Yasui, M.J. Strong, K. Ota, M.A. Verity, CRC Press, Inc 1997, pp 127–136
8. Armstrong RA, Winsper SJ, Blair JA (1996) *Dementia* 7:1–9
9. Johnstone T (1992) *Can Med Assoc J* 146:431–432
10. Lamb BT (1995) *Nat Genet* 9:4–6
11. Martyn CN (1990) *Environ Geochem Health* 12:169–171

12. Perl DP (1985) *Environ Health Perspect* 63:149–153
13. Zapatero MD, Garcia de Jalon A, Pascual F, Calvo ML, Escanero J, Marro A (1995) *Biol Trace Elem Res* 47:235–240
14. Slavin W (1986) *J Anal At Spectrom* 1:281–285
15. Winnefeld K, Schröter H, Weiland G (1993) *GIT Fachz Lab* 37:989–990
16. Müller M, Anke M, Illing H, Hartmann E (1995) *GIT Fachz Lab* 39:795–796
17. Yang Q, Penninckx W, Smeyers-Verbeke J (1994) *J Agric Food Chem* 42:1948–1953
18. Seruga M, Grgic J, Mandic M (1994) *Z Lebensm Unters Forsch* 198:313–316
19. Seruga M, Grgic J, Grgic Z, Seruga B (1997) *Z Lebensm Unters Forsch* 204:221–226
20. Tahan JE, Sanchez JM, Granadillo VA, Cubillan HS, Romero RA (1995) *J Agric Food Chem* 43:910–915
21. Sun DH, Waters JK, Mawhinney TP (1997) *J Agric Food Chem* 45:2115–2119
22. Lyon TDB, Cunningham C, Halls DJ, Gibbons J, Keating A, Fell GS (1995) *Ann Clin Biochem* 32:160–166
23. Smeyers-Verbeke J, Verbeelen D (1985) *Clin Chem* 31/7: 1172–1174
24. Oehlenschläger J (1994) *Balt Sea Environ Proc No* 58:85–91
25. Kaiser G, Tschöpel P, Tölg G (1971) *Fresenius Z Anal Chem* 253:177–179
26. Beyer J, Sandvik M, Hylland K, Fjeld E, Egaas E, Aas E, Skare JU, Goksoyr A (1996) *Aquat Toxicol* 36:75–98
27. Schelenz R, Zeiller E (1993) *Fresenius J Anal Chem* 345:68–71
28. Zunk B (1990) *Anal Chim Acta* 236:337–343
29. IUPAC (1978) *Spectrochim Acta* 33B:272
30. Becker K, Nölke P, Hermann-Kunz E, Krause C, Schenker D, Schulz C (1990) *Umwelt-Survey 1990/91 Band III: Im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit*
31. Suzuki M, Hirasawa Y, Tanizawa T (1995) *Clin Nephrol* 44: S51-S55
32. Hodsman AB, Sherrard DJ, Alfrey AC, Ott S, Brickman AS, Miller NL, Maloney NA, Coburn JW, (1982) *J Clin Endocrinol Metab* 54: 539–544
33. Müller I (1998) *At Spectrosc* 19:45–47

3.2 Aluminium content in edible parts of seafood

Eur Food Res Technol (2001) 212:431–438

© Springer-Verlag 2001

ORIGINAL PAPER

Reiner Ranau · Jörg Oehlenschläger · Hans Steinhart

Aluminium content in edible parts of seafood

Received: 26 July 2000 / Revised version: 4 October 2000

Abstract Samples of the edible parts of different fish species and of crustacean and molluscan shellfish were collected in the North Sea, the Barents Sea, the Baltic Sea, the Northeast Atlantic, and in Greenland waters. Most of the aluminium concentrations in fillets of lean and fatty fish were lower than 0.2 mg Al/kg wet weight. Exceptions were the aluminium concentrations in fillets of fish caught near an aluminium smelting plant (up to 1 mg Al/kg wet weight). Presumably a connection between the aluminium content in sea water and the fish fillets is responsible for this. The investigations of fillets of saithe, haddock, and cod with different lengths (age) showed that the aluminium levels decreased with increasing length, however, the decrease was not significant. An aluminium accumulation in muscle tissue with increasing age could not be detected. A comparison between fillets and different organs of cod showed higher aluminium concentrations in organs, especially in gills. The aluminium intake via gills, which are in continuous contact with the ambient water, is responsible for this. In the edible part of crustacean and molluscan shellfish higher aluminium concentrations (up to 5 mg Al/kg wet weight) were detected. The different feed spectrum and metabolism of these species seem to be responsible for

the higher aluminium accumulation in marine crustacean and molluscan shellfish.

Keywords Aluminium contents · Seafood · Fish fillets

Introduction

The high level of industrialisation and some of its negative consequences, such as acid rains, leads to an increase in the aluminium concentration in natural waters and biological systems. Aluminium has a low bioavailability, therefore it was until recently common opinion that aluminium does not present a hazard to health. However, the elevated concentration of dissolved aluminium-ions (Al^{3+}) in water may lead to uptake by plants and marine species and thereby entry of aluminium into the food chain.

Recent reports associated aluminium with several skeletal (osteomalacia: [1–3]) and neurological disorders (Alzheimer's disease: [8–13]) in humans. On account of the findings from dialysed uremic patients, who receive large amounts of orally administered aluminium-containing phosphate-binding gels or have been exposed to aluminium-contaminated dialysate for controlling serum phosphorus levels, it seems that aluminium is responsible for another neurological disorder: encephalopathy or dialysis dementia, [4–7]. Therefore, in uremic patients the total body aluminium concentration is greatly increased and brain aluminium levels have increased, similarly.

Therefore, the public interest for aluminium has been increased in the last decades. Seafood (fish, molluscan and crustacean shellfish) are regarded as being a healthy and tasty food for humans. The human consumption of seafood in Europe has increased in the past years. Therefore, more knowledge about the contents of aluminium in different marine species is necessary; particularly since the available literature does not

Reiner Ranau (✉) · J. Oehlenschläger
Federal Research Centre for Fisheries,
Institute of Biochemistry and Technology, Palmaille 9,
22767 Hamburg, Germany
e-mail: ranau.ibt@bfa-fisch.de
Tel.: +49-40-38905271
Fax: +49-40-38905262

H. Steinhart (✉)
Institute of Biochemistry and Food Chemistry,
University of Hamburg, Grindelallee 117,
20146 Hamburg, Germany
e-mail: steinhart@lc.chemie.uni-hamburg.de
Tel.: +49-40-428384356
Fax: +49-40-428384342

432

contain much information about aluminium levels in marine food. An analytical method for the determination of aluminium in fish tissues and muscle of molluscan and crustacean shellfish was developed using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), [14, 16, 18–21, 26].

Table 1a Instrument settings for aluminium determination by AAS

AAS-Instrument	Perkin Elmer AAS 4100ZL, THGA, AS 70
Al-hollow cathode lamp	current 25 mA
Wavelength	309.6 nm
Bandwidth	0.7 nm
Sample and standard volume	20 µl
Measurement area	0–60 µg Al/L
Matrix modifier	1. 5 µg Pd(NO ₃) ₂ 2. 3 µg Mg(NO ₃) ₂
Detection limit (3σ)	1 µg Al/kg
Characteristic mass	15 pg/0.0044 A s
Sensitivity	30 µg Al/L ≡ A s 0.180
Signal	Peak area
Background compensation	with inverse longitudinal Zeeman-effect

Materials and methods

Samples of different marine species were collected onboard the German fishery research vessel “Walter Herwig III” in different areas of the Northeast Atlantic, North Sea, Baltic Sea, Barents Sea, Greenland waters, and in the coastal waters of Norway near Stavanger. The edible parts of fish (muscle tissue), of crustaceans (abdominal muscle), and of cephalopods (tubes and tentacles)

Table 1b Furnace programme for aluminium determination by AAS

Temperature programme				
Step	T (°C)	ramp (s)	hold (s)	gas flow (mL/min)
1a. Dry	110	1	20	250
1b. Dry	130	5	30	250
2a. Ash	800	5	10	250
2b. Ash	1500	5	15	250
3a. cool down	1010	1	10	250
3b. cool down	20	1	10	250
4. Atomize	2300	0	5	0 (read)
5. Cleaning	2400	1	3	250
Purge gas		Argon		

Table 2 Aluminium contents in fillets of different fish species caught in open North Sea: in mg Al/kg wet weight, categorised in lean, fatty and flat fish

	n	Aluminium content (mg Al/kg wet weight)		
		mean ± SD	min.	max.
lean fish (fat content <1.5%)				
Cod (<i>Gadus morhua</i>)	10 ^[a] + 10 ^[b]	0.076 ± 0.038	0.033	0.192
Pollack (<i>Pollachius pollachius</i>)	5 ^[a] + 1 ^[b]	0.046 ± 0.024	0.021	0.089
Saithe (<i>Pollachius virens</i>)	5 ^[a] + 10 ^[b]	0.099 ± 0.040	0.032	0.155
Haddock (<i>Melanogrammus aeglefinus</i>)	5 ^[a] + 8 ^[b]	0.162 ± 0.099	0.034	0.349
Whiting (<i>Merlangius merlangus</i>)	2 ^[a]	0.069 ± 0.002	0.067	0.070
Ling (<i>Molva molva</i>)	8 ^[a] + 1 ^[b]	0.067 ± 0.044	0.037	0.180
Hake (<i>Merluccius merluccius</i>)	9 ^[a]	0.056 ± 0.023	0.025	0.088
Anglerfish (<i>Lophius piscatorius</i>)	5 ^[a] + 2 ^[b]	0.078 ± 0.037	0.032	0.131
John Dory (<i>Zeus faber</i> L.)	1 ^[a]	0.101		
fatty fish (fat content >1.5%)				
Spurdog, greyfish (<i>Squalus acanthias</i> L.) fillet	6 ^[a]	0.114 ± 0.054	0.055	0.189
Spurdog, greyfish (<i>Squalus acanthias</i> L.) rolled strips	3 ^[a]	0.166 ± 0.064	0.106	0.233
Mackerel (<i>Scomber scombrus</i> L.)	4 ^[a] + 6 ^[b]	0.074 ± 0.024	0.040	0.102
Scad (<i>Trachurus trachurus</i> L.)	10 ^[a]	0.102 ± 0.031	0.057	0.149
Herring (<i>Clupea harengus</i>) dry matter 20.7%	4 ^[b]	0.278 ± 0.017	0.265	0.301
Herring (<i>Clupea harengus</i>) dry matter 30.0%	5 ^[a] + 5 ^[b]	0.098 ± 0.026	0.064	0.148
Anchovy (<i>Engraulis encrasicolus</i> L.)	1 ^[b]	0.159		
Greater sandeel (<i>Hyperoplus lanceolatus</i>)	1 ^[b]	0.086		
Conger (<i>Conger conger</i>)	5 ^[a]	0.080 ± 0.016	0.064	0.105
(Striped) catfish (<i>Anarhichas lupus</i>)	4 ^[a]	0.052 ± 0.028	0.033	0.094
flat fish				
Plaice (<i>Pleuronectes platessa</i>)	15 ^[a] + 2 ^[b]	0.102 ± 0.044	0.048	0.176
Dab (<i>Limanda limanda</i>)	5 ^[b]	0.110 ± 0.046	0.061	0.176
Flounder (<i>Platichthys flesus</i>)	2 ^[a]	0.101 ± 0.018	0.088	0.113
Lemon sole (<i>Microstomus kitt</i>)	8 ^[a] + 1 ^[b]	0.064 ± 0.024	0.040	0.111
Sole (<i>Solea vulgaris</i>)	2 ^[a]	0.065 ± 0.012	0.056	0.073
Witch (<i>Glyptocephalus cynoglossus</i>)	1 ^[a]	0.108		
Turbot (<i>Psetta maxima</i>)	6 ^[a]	0.088 ± 0.057	0.042	0.177
Halibut (<i>Hippoglossus hippoglossus</i>)	1 ^[a]	0.095		

^[a]Singlesamples.

^[b]Pooled samples: n = 5–10 fishes of similar length (± 3 cm), all samples determined in duplicate.

were prepared from freshly slaughtered specimens, deep-frozen onboard and stored at -30°C until further treated in the laboratory on land. In the laboratory, the deep-frozen samples were freeze-dried without further treatment. The freeze-dried samples were finely ground in a ball mill and kept in high-density polyethylene bags at room temperature and at low humidity until analysed. Up to 1 g (weight depending on the aluminium concentration) of lyophilised sample portions was weighed into silica petri dishes. The petri dishes were put in the chamber of a plasma asher for mineralisation. The decomposition method used mineralised the samples in a microwave-activated oxygen plasma under vacuum without the addition of chemicals. After the complete mineralisation the remaining ash was dissolved with dilute nitric acid and transferred quantitatively into a polypropylene volumetric flask (volume depending on the aluminium concentration). For the measurement of the aluminium concentration, 20 μL aliquots of diluted ash solutions were injected into the graphite tubes of the electrothermal graphite furnace atomic absorption spectrometer.

Equipment

Plasma asher (*Plasma Prozessor 200-G*, Technics Plasma GmbH, München, Germany)

The mineralisation of the samples was performed in a closed, low-temperature microwave oxygen plasma processor system equipped with a high performance pump.

Atomic absorption spectrometry (*Perkin Elmer Bodenseewerk, Überlingen, Germany*)

A Perkin Elmer Model 4100ZL atomic absorption spectrometer with Zeeman-background correction equipped with a transversely heated graphite atomiser (THGA) was used for the aluminium determination. Pyrolytically coated graphite tubes fitted with a pyrolytic graphite platform were used. The instrument settings and furnace programmes for analysis of aluminium are described in Tables 1a and 1b.

The two drying steps and extended drying times ensured the complete drying prior to the ashing steps. Further the conditions of the time-temperature programme ensured a long lifetime of the graphite tube (about 800 firings) and the programme resulted in an optimal peak area signal. Samples and standards were diluted with two modifiers (Table 1a) using the AS-70 autosampler. The use of the modifiers and the two ashing steps ensured complete removal of interfering compounds and stabilised the aluminium ions (Pd-Al). The light source was a single element hollow cathode lamp, whose operating parameters (current and spectral bandwidth) were those recommended by the manufacturer. Argon was employed in the graphite furnace as external and internal gas, and the flow of the latter was interrupted during atomisation. For more details, see reference [14].

Reagents/Chemicals

Standard

Aluminium solutions in 0.2% (w/w) nitric acid containing 0 (blank), 5, 10, 20, 30, 40, and 60 μg Al/L were prepared from a Titrisol concentrate containing 1000 mg Al/L (Merck, Darmstadt,

Table 3 Aluminium contents in fillets of different fish species caught in open Northeast Atlantic: in mg Al/kg wet weight, categorised in lean, fatty and flat fish

	n	Aluminium content (mg Al/kg wet weight)		
		mean \pm SD	min.	max.
lean fish (fat content <1.5%)				
Pollack (<i>Pollachius pollachius</i>)	1 ^[a]	0.042		
Saithe (<i>Pollachius virens</i>)	5 ^[a]	0.058 \pm 0.024	0.026	0.093
Haddock (<i>Melanogrammus aeglefinus</i>)	1 ^[b]	0.132		
Whiting (<i>Merlangius merlangus</i>)	5 ^[a]	0.088 \pm 0.051	0.033	0.164
Blue whiting (<i>Micromesistius poutassou</i>)	5 ^[a]	0.058 \pm 0.008	0.051	0.071
Blue ling (<i>Molva dipterygia</i>)	8 ^[a]	0.051 \pm 0.011	0.041	0.076
Torsk, tusk (<i>Brosme brosme</i>)	5 ^[a]	0.100 \pm 0.023	0.084	0.140
Forkbeard (<i>Phycis blennoides</i>)	1 ^[a] + 1 ^[b]	0.055 \pm 0.005	0.051	0.058
Hake (<i>Merluccius merluccius</i>)	5 ^[a]	0.064 \pm 0.022	0.042	0.091
Roundhad rat tail (<i>Coryphaenoides rupestris</i>)	5 ^[a]	0.127 \pm 0.040	0.090	0.178
Anglerfish (<i>Lophius piscatorius</i>)	5 ^[a]	0.052 \pm 0.006	0.047	0.062
Greater argentine (<i>Argentina silus</i>)	5 ^[a]	0.091 \pm 0.016	0.075	0.114
Rat fish (<i>Chimaera monstrosa</i>)	1 ^[b]	0.083		
fatty fish (fat content >1.5%)				
Spurdog, greyfish (<i>Squalus acanthias</i> L.) fillet	3 ^[a]	0.087 \pm 0.028	0.055	0.105
Herring (<i>Clupea harengus</i>) dry matter 31.9%	3 ^[a]	0.132 \pm 0.038	0.098	0.173
Redfish, ocean perch (<i>Sebastes</i> spp.)	5 ^[a] + 2 ^[b]	0.096 \pm 0.022	0.065	0.125
Rockfish (<i>Helicolenus dactylopterus</i>)	1 ^[b]	0.062		
flat fish				
Plaice (<i>Pleuronectes platessa</i>)	4 ^[a]	0.069 \pm 0.019	0.045	0.089
Dab (<i>Limanda limanda</i>)	4 ^[a]	0.073 \pm 0.013	0.054	0.083
Megrim (<i>Lepidorhombus whiffiagonis</i>)	5 ^[a]	0.087 \pm 0.014	0.064	0.100
Lemon sole (<i>Microstomus kitt</i>)	4 ^[a]	0.054 \pm 0.015	0.035	0.067
Witch (<i>Glyptocephalus cynoglossus</i>)	4 ^[a]	0.085 \pm 0.046	0.039	0.131
Long rough dab (<i>Hippoglossoides platessoides</i>)	1 ^[a]	0.074		
Greenland halibut (<i>Reinhardtius hippoglossoides</i>)	5 ^[a] + 2 ^[b]	0.138 \pm 0.072	0.058	0.272
Halibut (<i>Hippoglossus hippoglossus</i>)	5 ^[a]	0.030 \pm 0.006	0.021	0.036

^[a]Single samples.

^[b]pooled samples: n = 5–10 fishes of similar length (± 3 cm), all samples determined in duplicate.

434

Germany). Nitric acid (65% w/w, Suprapur, Merck) of highest purity was used for the preparation of the standards and for the digestion, while for labware cleaning, analytical reagent grade nitric acid (65% w/w, pro analysi, Merck) was used. De-ionized water ($\geq 318 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ resistance) used for the preparation of all solutions was obtained from a NANOpure II water purification system (Sybron/Barnstead, Boston, Massachusetts, USA) and contained no detectable aluminium. The used matrix modifiers were: 1) palladium nitrate solution [$c(\text{Pd}) = 10.0 \pm 0.2 \text{ g/L Pd}(\text{NO}_3)_2$ in nitric acid (15% w/w), Merck] and 2) magnesium nitrate solution [$c(\text{Mg}) = 10.0 \text{ g/L}$ in nitric acid, Perkin Elmer] prepared by dissolving in de-ionized water (1:10) and stored in pre-cleaned polypropylene containers.

Cleaning

To avoid contamination from the containers, polypropylene vessels (flask, volumetric flask), high density polyethylene (HDPE) bottles, and further plastic equipment (beakers, autosampler cups, spoon, removable tips, tweezers) were used. They were cleaned by soaking in 2% (w/w) nitric acid (pro analysis grade) for >24 h followed by soaking in de-ionized water for >24 hours. After this cleaning procedure all cleaned vessels and equipment were dried and kept in aluminium-free containers until use. This avoided an aluminium contamination through room dust.

Table 4 Aluminium contents in fillets of different fish species caught in open Barents Sea, Greenland waters and Baltic Sea: in mg Al/kg wet weight, categorised in lean, fatty and flat fish

	n	Aluminium content (mg Al/kg wet weigh)		
		mean \pm SD	min.	max.
lean fish (fat content <1.5%)				
Barents Sea				
Cod (<i>Gadus morhua</i>)	5 ^[a]	0.061 \pm 0.010	0.048	0.075
Arctic cod (<i>Boreogadus saida</i>)	1 ^[a]	0.191		
Haddock (<i>Melanogrammus aeglefinus</i>)	1 ^[a] + 1 ^[b]	0.051 \pm 0.018	0.038	0.063
Blue whiting (<i>Micromesistius poutassou</i>)	1 ^[a] + 1 ^[b]	0.102 \pm 0.011	0.094	0.110
Greenland waters				
Blue ling (<i>Molva dipterygia</i>)	2 ^[a]	0.043 \pm 0.008	0.037	0.048
Torsk, tusk (<i>Brosme brosme</i>)	1 ^[a]	0.056		
Baltic Sea West of Bornholm				
Cod (<i>Gadus morhua</i>)	9 ^[a]	0.111 \pm 0.052	0.055	0.195
Whiting (<i>Merlangius merlangus</i>)	5 ^[a]	0.144 \pm 0.032	0.115	0.183
Baltic Sea East of Bornholm				
Cod (<i>Gadus morhua</i>)	4 ^[a]	0.295 \pm 0.044	0.236	0.330
fatty fish (fat content >1.5%)				
Barents Sea				
Capeline (<i>Mallotus villosus</i>)	2 ^[b]	0.272 \pm 0.055	0.233	0.311
Redfish, ocean perch (<i>Sebastes</i> spp.)	4 ^[a]	0.115 \pm 0.038	0.059	0.147
(Striped) catfish (<i>Anarhichas lupus</i>)	7 ^[a]	0.094 \pm 0.036	0.050	0.135
(Spotted) catfish (<i>Anarhichas minor</i>)	7 ^[a]	0.055 \pm 0.023	0.031	0.097
Greenland waters				
Redfish, ocean perch (<i>Sebastes</i> spp.)	13 ^[a] + 6 ^[b]	0.069 \pm 0.025	0.041	0.136
(Striped) catfish (<i>Anarhichas lupus</i>)	5 ^[a]	0.053 \pm 0.009	0.044	0.067
(Spotted) catfish (<i>Anarhichas minor</i>)	4 ^[a]	0.064 \pm 0.007	0.057	0.070
Baltic Sea West of Bornholm				
Mackerel (<i>Scomber scombrus</i> L.)	5 ^[a]	0.117 \pm 0.026	0.094	0.155
Herring (<i>Clupea harengus</i>)	5 ^[a] + 5 ^[b]	0.110 \pm 0.026	0.072	0.147
Anchovy (<i>Engraulis encrasicolus</i> L.)	1 ^[a]	0.182		
Sprat (<i>Sprattus sprattus</i>)	5 ^[b]	0.173 \pm 0.043	0.114	0.212
Baltic Sea East of Bornholm				
Sprat (<i>Sprattus sprattus</i>)	3 ^[b]	0.113 \pm 0.020	0.096	0.135
flat fish				
Barents Sea				
Long rough dab (<i>Hippoglossoides platessoides</i>)	3 ^[b]	0.076 \pm 0.024	0.049	0.095
Greenland waters				
Greenland halibut (<i>Reinhardtius hippoglossoides</i>)	4 ^[a]	0.118 \pm 0.024	0.092	0.150
Halibut (<i>Hippoglossus hippoglossus</i>)	6 ^[a]	0.062 \pm 0.020	0.037	0.083
Baltic Sea West of Bornholm				
Dab (<i>Limanda limanda</i>)	5 ^[a]	0.166 \pm 0.057	0.110	0.250
Flounder (<i>Platichthys flesus</i>)	4 ^[a]	0.158 \pm 0.069	0.088	0.251
Turbot (<i>Psetta maxima</i>)	4 ^[a]	0.170 \pm 0.025	0.142	0.191
Baltic Sea East of Bornholm				
Plaice (<i>Pleuronectes platessa</i>)	4 ^[a]	0.128 \pm 0.012	0.115	0.141

^[a]Single samples.

^[b]Pooled samples: n=5–10 fishes of similar length ($\pm 3 \text{ cm}$); all samples determined in duplicate.

Results and discussion

The aluminium contents in fillets of different fish species, caught in the open North Sea, are presented in Table 2. The fish species were subdivided in three categories: lean, fatty and flat fish species. Each sample was analysed at least in duplicate. All values are given in mg Al/kg wet weight.

The aluminium levels in individual species varied within a considerable range. The majority of fish (lean, fatty, flat) species contained aluminium contents close to 0.1 mg Al/kg wet weight. The aluminium concentrations in fillets of different fish species caught in different locations (Northeast Atlantic, Barents Sea, Greenland waters, Baltic Sea) were of the same order (Tables 3 and 4).

All figures, given in Tables 2–4, are of comparable magnitude. The fat content or the differing trophic levels or the different mode of life (e.g., ground or pelagic fish) of fish species seem to have no effects on the aluminium levels. At first sight the catch locations also have no influence on the aluminium levels; however, some fish fillets as shown in Table 5 contained significantly more aluminium. These specimens were caught in the coastal waters of Stavanger/Norway near Skudeneshavn. The fish with the highest aluminium levels were caught approximately 40 km North of Skudeneshavn near an aluminium smelting plant.

Aluminium levels of fish caught near that aluminium smelting plant were significant higher; especially, the aluminium contents of haddock (*Melanogrammus aeglefinus*) was high (up to 0.9 mg Al/kg wet weight). Obviously a connection between the aluminium content in sea water and fish fillets is present. Possibly the different mode of life (pelagic or ground fish) and different feeding spectra of these fish species caught near that aluminium smelting plant seem to influence the aluminium contents, especially the aluminium contents of ground fishes such as cod (*Gadus morhua*), pollack (*Pollachius pollachius*), haddock (*Melanogrammus aeglefinus*), and ling (*Molva molva*).

The correlation between the aluminium contents and the length (age) of saithe (*Pollachius virens*), haddock (*Melanogrammus aeglefinus*), and cod (*Gadus morhua*) caught in the North Sea were investigated.

The highest aluminium levels were found in fillets of haddock, ranging from 0.14 (>55 cm) to 0.35 (27–30 cm) mg Al/kg wet weight. The aluminium levels of cod fillets ranged from 0.06 (80–89 cm) to 0.19 (40–49 cm) mg Al/kg wet weight and the lowest aluminium contents were found in fillets of saithe, ranging from 0.10 (69–72 cm) to 0.15 (37–40 cm) mg Al/kg wet weight. The aluminium contents of all fish fillets scattered around the calculated graph considerably. The aluminium contents generally decreased with increasing length and the slopes of the linear functions were negative. Therefore, it seems that there is no alumi-

Table 5 Aluminium contents in fillets of different fish species caught in coastal waters of Stavanger/Norway: in mg Al/kg wet weight, categorised in lean, fatty and flat fish

	n	Aluminium content (mg Al/kg wet weight)		
		Mean ± SD	min.	max.
near Skudeneshavn				
lean fish (fat content <1.5%)				
Cod (<i>Gadus morhua</i>)	2 ^[a]	0.131 ± 0.003	0.129	0.133
Pollack (<i>Pollachius pollachius</i>)	2 ^[a]	0.091 ± 0.013	0.082	0.100
Saithe (<i>Pollachius virens</i>)	2 ^[b]	0.082 ± 0.019	0.068	0.095
Haddock (<i>Melanogrammus aeglefinus</i>)	7 ^[a]	0.151 ± 0.050	0.070	0.226
Whiting (<i>Merlangius merlangus</i>)	5 ^[a]	0.134 ± 0.056	0.074	0.221
Ling (<i>Molva molva</i>)	5 ^[a]	0.099 ± 0.016	0.081	0.118
Torsk, tusk (<i>Brosme brosme</i>)	6 ^[a]	0.108 ± 0.019	0.081	0.128
fatty fish (fat content >1.5%)				
Mackerel (<i>Scomber scombrus</i> L.)	8 ^[a]	0.101 ± 0.062	0.035	0.200
(Striped) catfish (<i>Anarhichas lupus</i>)	1 ^[a]	0.225		
flat fish				
Dab (<i>Limanda limanda</i>)	2 ^[b]	0.128 ± 0.025	0.110	0.145
Akrehamn (app. 50 km north of Skudeneshavn)				
lean fish (fat content <1.5%)				
Cod (<i>Gadus morhua</i>)	3 ^[a]	0.295 ± 0.093	0.199	0.385
Pollack (<i>Pollachius pollachius</i>)	3 ^[a]	0.281 ± 0.143	0.195	0.446
Haddock (<i>Melanogrammus aeglefinus</i>)	4 ^[a] + 2 ^[b]	0.936 ± 0.196	0.664	1.232
Ling (<i>Molva molva</i>)	3 ^[a]	0.285 ± 0.017	0.271	0.304
fatty fish (fat content >1.5%)				
Mackerel (<i>Scomber scombrus</i> L.)	2 ^[a]	0.078 ± 0.029	0.057	0.098
Horneel (<i>Belone belone</i>)	2 ^[b]	0.161 ± 0.002	0.159	0.162

^[a]Single samples.

^[b]Pooled samples: n=5–10 fishes of similar length (±3 cm), all samples determined in duplicate.

436

nium accumulation in fillets with age. The linear function (aluminium content as a function of length) for cod had the greatest negative slope (-0.0233). The negative slope of the linear function of haddock was -0.0142 and the lowest negative slope (-0.0022) was found for the linear function for saithe. The trends (confidence area 95%) were significant; however, the significance's were on a low level.

Investigations of different organs of cod caught in the North Sea showed higher aluminium contents in organs (Table 6) compared to fillets. The highest aluminium levels were found in gills, which are in continuous contact with the ambient water. Meinelt et al. [24] reported similar results for fish (*Phoxinus phoxinus*) exposed to elevated aluminium concentrations. The aluminium levels were increased in liver, kidneys and especially in gills (up to a factor of 10).

While all fillets of lean and fatty fish investigated showed aluminium contents lower than 1 mg Al/kg wet weight, the amount of aluminium in the muscle of other marine species such as crustacean and molluscan shell-

fish was significantly higher. In Table 7 aluminium contents of different marine shellfish species caught in different locations (Barents Sea, Greenland Waters, North Sea, Northeast Atlantic) are reported.

It is known that in muscles of marine species like mussels or snails higher concentrations of metals (e.g., copper, zinc) are found than in fish fillets. Probably the other trophic level and metabolism of these species is responsible for the higher metal accumulation in marine shellfish species.

In Table 8 some aluminium levels of fish and other marine species reported in the literature are summarised.

The aluminium levels of Baltic herring, cod, mackerel and prawns reported by Jorhem and Haeggund [16] are in good agreement with the aluminium levels presented here. But the majority of the other reported aluminium levels were higher than the present levels. The information contained in the corresponding references was not detailed enough (information about the catch location was lacking or insufficient, results were based

Table 6 Aluminium contents in different organs of cod: in mg Al/kg wet weight

Organs	n	Aluminium content (mg Al/kg wet weight)		
		mean \pm SD	min.	max.
Liver	2 ^[a]	0.215 \pm 0.012	0.206	0.223
Gill	2 ^[b]	0.628 \pm 0.009	0.621	0.634
Heart	2 ^[b]	0.448 \pm 0.130	0.356	0.540
Spleen	1 ^[b]	0.290		
Kidney	1 ^[b]	0.355		
Brain	2 ^[b]	0.443 \pm 0.229	0.281	0.605
Gonad (female)	6 ^[a]	0.063 \pm 0.042	0.030	0.132

^[a]Single samples.

^[b]Pooled samples: n = 5–10 fishes of similar length (± 3 cm), all samples determined in duplicate.

Table 7 Aluminium contents in the edible part of different marine shellfish species: in mg Al/kg wet weight

	n	Aluminium content (mg Al/kg wet weight)		
		mean \pm SD	min.	max.
Marine species				
Barents Sea				
Deep sea shrimps (<i>Pandalus borealis</i>) ^[c]	2 ^[b]	1.013 \pm 0.344	0.769	1.256
Octopus (<i>Eledone cirrosa</i> Lam.)	2 ^[a]	1.312 \pm 0.181	1.184	1.440
Greenland waters				
Deep sea shrimps (<i>Pandalus borealis</i>) ^[c]	3 ^[b]	1.021 \pm 0.061	0.960	1.082
North Sea				
Norway lobster (<i>Nephrops norvegicus</i>) ^[c]	11 ^[b]	2.410 \pm 0.757	1.538	3.730
Squid (<i>Loligo</i> spp.)	6 ^[a]	0.205 \pm 0.087	0.111	0.352
Snail (<i>Buccinum undatum</i>)	6 ^[a]	4.067 \pm 1.533	2.023	6.202
Mussel (<i>Mytilus edulis</i>)	2 ^[a]	4.950 \pm 1.636	3.793	6.107
Crab (<i>Cancer pagurus</i> L.) claw	4 ^[a]	3.392 \pm 1.456	2.162	5.434
Northeast Atlantic				
Deep sea shrimps (<i>Pandalus borealis</i>) ^[c]	2 ^[b]	1.253 \pm 0.441	0.941	1.565
Squid (<i>Loligo</i> spp.)	1 ^[a]	0.210		
Octopus (<i>Eledone cirrosa</i> Lam.)	1 ^[a]	0.247		

^[a]Single samples.

^[b]pooled samples: n = 5–10 marine species.

^[c]Guts removed quantitatively, all samples determined in duplicate.

on only a few samples). Therefore a comparison between the results reported here and those presented in literature is difficult and the reliability of the results published earlier is not sufficient because of the few samples investigated.

Due to the progressive improvement of analytical techniques (mineralisation, GFAAS or ICP-MS) and

the laboratory equipment (clean-room with dust filter, Teflon or plastic equipment and Suprapur reagents) from year to year, generally, a tendency can be established that the recently reported aluminium contents are lower than the majority of the older reported aluminium contents.

Table 8 Aluminium contents of fish and other marine species in different references: in mg Al/kg wet weight, except Ref. [15] (values on dry weight basis)

Ref.	marine species	n	Aluminium content (mg Al/kg wet weight)		
			mean \pm SD	min.	max.
[15]	Codfish		6.99 \pm 0.66		
[15]	Flounder		3.53 \pm 0.78		
[15]	Lobster		7.80 \pm 0.64		
[15]	Oyster		606 \pm 9		
[15]	Sea scallops		23.0 \pm 1.9		
[15]	Shrimp		151 \pm 1		
[15]	Squid		3.95 \pm 0.37		
[16]	Baltic herring	1	0.085		
[16]	Cod	1	0.086		
[16]	Mackerel	1	0.027		
[16]	Prawns	1	1.3		
[17]	Perch (<i>Perca fluviatilis</i>)		<2		
[17]	Pikeperch (<i>Lucioperca lucioperca</i>)		<2		
[17]	Baltic herring fillets (<i>Clupea harengus membras</i>)		<2		
[17]	Baltic herring with bones (<i>Clupea harengus memb.</i>)		<2		
[17]	Sprat (<i>Sprattus sprattus</i>)		<2		
[17]	Salmon (<i>Salmo salar</i>)		4		
[17]	Rainbow trout (<i>Salmo gairdnerii</i>)		3		
[17]	Whitefish (<i>Coregonus</i> sp.)		<2		
[17]	Bream (<i>Abramis</i> sp.)		<2		
[17]	Pike (<i>Exos lucius</i>)		<2		
[17]	Eel (<i>Anguilla</i> sp.)		2		
[17]	Cod (<i>Gadus morhua</i>)		<2		
[17]	Flounder (<i>Platichthys flesus</i>)		<2		
[17]	Redfish frozen (<i>Sebastes</i> sp.)		2		
[17]	Shrimp canned	2	<2		
[17]	Mussels canned in water		60		
[18]	Cod	6	0.35 \pm 0.06	<0.30	0.44
[18]	Flounder	12	0.55 \pm 0.20	0.32	0.84
[19]	Sea shrimp	1	14.930		
[20]	Rosefish, redfish		1.2 \pm 0.5	0.7	1.9
[20]	Herring fillet (1991)		2.5 \pm 1.8	0.9	5.6
[20]	Herring fillet (1988)		4.9 \pm 1.7	2.1	7.6
[20]	Trout fresh		3.5 \pm 1.6	1.5	5.8
[20]	Mackerel fillet		4.2 \pm 1.6	2.4	7.3
[20]	Sardines		5.5 \pm 1.8	2.2	7.2
[21]	Herring (baked)	2		0.1	0.5
[21]	Salmon (cooked)	2		0.1	0.2
[21]	Trout (baked)	2		0.1	0.1
[21]	River eel (baked)	2		0.6	0.6
[21]	Sea eel (baked)	2		0.1	0.2
[21]	Cod (cooked)	2		0.1	0.5
[21]	Turbot (baked)	2		0.4	0.5
[21]	Plaice (baked)	2		<0.1	0.1
[21]	Sole (raw)	1	0.2		
[21]	Sole (baked)	3		0.1	0.4
[22]	Cod (cooked)		0.4		
[23]	Cod (frozen)	3	0.35	<0.30	0.44
[23]	Haddock (frozen)	1	<0.1		
[23]	Flounder (raw)	6	0.55	0.32	0.84
[23]	Sole (frozen)	1	<0.1		
[23]	Snail (raw)	1	98.9		
[23]	Crayfish	1	23.9		

Conclusion

The aluminium levels of all investigated fillets of lean and fatty fish species were lower than 1 mg Al/kg wet weight. Investigations of fillets of saithe, haddock and cod with different lengths (ages) showed that there was no aluminium accumulation in fillet with increasing age. A comparison between fillets and different organs of cod showed higher aluminium concentrations in organs, especially in gills. Probably the main aluminium intake over the gills, which are in continuous contact with the ambient water, plays a significant role in this connection.

In the edible part of crustacean and molluscan shellfish higher aluminium concentrations (up to 5 mg Al/kg wet weight) were detected. The different feed spectrum and metabolism of these species seems to be responsible for the higher aluminium accumulation in marine crustacean and molluscan shellfish.

The majority of aluminium levels reported earlier in literature were higher than the present results. But the results reported were rather old and generally the information about aluminium levels in fresh marine species was poor and not detailed enough. Therefore it is necessary that more investigations are performed in order to get results which are statistically sound.

A comparison with the provisional tolerable daily intake of 1 mg aluminium/kg body weight per day established by WHO in 1989 [25] indicated that the aluminium content of the edible part of aquatic food does not play a significant role in daily intake via food. Thus, a high consumption of fish is not a risk to health.

References

- Blumenthal NC, Posner AS (1984) *Calcif Tissue Int* 36:439-441
- Boyce BF, Elder HY, Elliot HL, Fogelman I, Fell GS, Junors BJ, Beastall G, Boyle IT (1982) *The Lancet* 2:1009-1013
- Bushinsky DA, Sprague SM, Hallegot P, Girod C, Chabala JM, Levi-Setti R (1995) *Journal of Bone and Mineral Research* 10:1988-1997
- Meiri H, Banin E, Roll M, Rousseau A (1992) *Progress in Neurobiology* 40:89-121
- Ganrot PO (1986) *Environmental Health Perspectives* 65:363-441
- Alfrey AC, Legendre GR, Kaehny WD (1976) *The New England Journal of Medicine* 294:184-188
- Alfrey AC (1997) *Dialysis Encephalopathy. Mineral and Metal Neurotoxicology*. In: Yasui M, Strong MJ, Ota K, Verity MA (eds) CRC Press Inc, pp 127-136
- Armstrong RA, Winsper SJ, Blair JA (1996) *Dementia* 7:1-9
- Johnstone T (1992) *Can Med Assoc J* 146:431-432
- Lamb BT (1995) *Nature Genetics* 9:4-6
- Martyn CN (1990) *Environmental Geochemistry and Health* 12:169-171
- Perl DP (1985) *Environmental Health Perspectives* 63:149-153
- Zapatero MD, Garcia de Jalon A, Pascual F, Calvo ML, Escanero J, Marro A (1995) *Biological Trace Element Research* 47:235-240
- Ranau R, Oehlenschläger J, Steinhart H (1999) *Fresenius J Anal Chem* 364:599-604
- Sun D-h, Waters JK, Mawhinney TP (1997) *J Agric Food Chem* 45:2115-2119
- Jorhem L, Haegglund G (1992) *Z Lebensm Unters Forsch* 194:38-42
- Nuurtamo M, Varo P, Saari E, Koivistoinen P (1980) *Acta Agriculturae Scandinavica Suppl* 22:77-87
- Sullivan DM, Kehoe DF, Smith RL (1987) *J Assoc Off Anal Chem* 70:118-120
- XU GS, Jin RP, Zhang ZW, Zhang WQ, Ren DL, Chen J, Huang GW (1993) *Biomedical and Environmental Sciences* 6:319-325
- Müller M, Anke M, Illing-Günther H (1998) *Food Chem* 61:419-428
- Yang Q, Penninckx W, Smeyers-Verbeke J (1994) *J Agric Food Chem* 42:1948-1953
- Greger JL (1985) *Food Technology* 39:73-78
- Pennington JAT (1987) *Food Additives and Contaminants* 5:161-232
- Meinelt T, Stüber A, Krüger R, Steinberg C (1996) *Fischer & Teichwirt* 1/1996:5-8
- Becker K, Nöllke P, Hermann-Kunz E, Krause C, Schenker D, Schulz C (1990) *Umwelt-Survey 1990/91 Band III: Im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit*
- Delves HT, Suchak B, Fellows CS (1989) *Aluminium in Food and the Environment*. In: Massey R, Taylor D (eds) Royal Society of Chemistry, special publication No. 73, pp 52-67

3.3 Aluminiumgehalte im verzehrbaren Anteil von Fischdauerkonserven während Langzeitlagerung bei Raumtemperatur

Archiv für Lebensmittelhygiene 51, 129–152

Nr. 6

Aluminiumgehalte im verzehrbaren Anteil von Fischdauerkonserven während Langzeitlagerung bei Raumtemperatur

R. RANAU^{1,2}, J. OEHLENSCHLÄGER¹, H. STEINHART²¹ Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Institut für Biochemie und Technologie² Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie der Universität Hamburg

Einleitung

Aluminium ist das drithäufigste Element in der Lithosphäre und liegt dort in erster Linie als Korund oder in Aluminosilikaten vor. Die Lithosphäre bietet von daher enorme Aluminiumressourcen. Während der fortschreitenden Industrialisierung der letzten 100 Jahre nahm die Wichtigkeit bzw. die wirtschaftliche Nutzung von Aluminium stark zu. Aufgrund seiner besonderen Eigenschaften gewann Aluminium sowohl in vielen Industriebereichen als auch im privaten Haushalt immer mehr an Bedeutung. So nimmt das Aluminium aufgrund der im Folgenden aufgeführten Eigenschaften u. a. auch in der Verpackungsindustrie einen großen Stellenwert ein:

- undurchlässig u.a. für Gase, Feuchtigkeit, Aromen, Öl und Licht
- geschmacklos bzw. geschmacksneutral und korrosionsbeständig
- gute mechanische Eigenschaften und Verformbarkeit bei niedrigen und hohen Temperaturen
- leicht mögliche Kombination mit anderen Materialien, z.B. mit Papier und Plastik
- dekorative Erscheinung und kompatibel mit Druckprozessen
- niedriges spezifisches Gewicht von 2.7 g/cm³
- wiederverwertbar

Aluminiumdosen sind in verschiedenen Formen, Aufmachungen und mit unterschiedlichsten Inhalten als Verpackungsmaterial von Lebensmitteln aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Als Beispiele hierfür seien Getränke wie Bier, Erfrischungsgetränke oder Mineralwässer, aber auch Heringsfilets in unterschiedlichen Zubereitungen genannt. Bei einem jährlichen Verzehr von 14,9 kg Fisch und Fischwaren pro Kopf der deutschen Bevölkerung in 1998 stellte der Marktanteil von Konserven und Marinaden mit rund einem Drittel den größten Teil innerhalb der Produktpalette dar (FISCH-INFORMATIONSZENTRUM, 1999) und verdeutlicht eindrucksvoll, dass in Aluminiumdosen verpackte Heringsfilets in verschiedenen Zubereitungen ein beliebtes Lebensmittelerzeugnis in Deutschland sind.

Aluminium galt bislang aufgrund seiner schlechten biologischen Verfügbarkeit und seiner bedeutungslosen Rolle in bezug auf biologische Funktionen für die humane Ernährung als unbedeutendes Element. Zum einen liegt Aluminium in der Natur ausschließlich in gebundener und schwer löslicher Form vor und zum anderen kann Aluminium als gelöstes und geladenes Ion nicht die Lipid-Protein-Membranen des Zwölffingerdarms durchdringen und ins Blut gelangen und ist deshalb in dieser Form über den humanen Verdauungsprozess nicht verfügbar. Wird Aluminium allerdings in organischen Komplexen, z. B. durch die in Lebensmitteln vorkommenden organischen Säuren wie Zitronen- oder Milchsäure, gebunden, kann Aluminium die Membranen passieren, in den Blutkreislauf gelangen und Stoffwechselreaktionen beeinflussen (SHUPING, 1996). Eine der diskutierten negativen Wirkungen sind Konkurrenzreaktionen von Aluminium mit anderen Elementen (Magnesium, Calcium, Eisen) und die darauf beruhende Inhibierung lebenswichtiger Stoffwechselfvorgänge (MACDONALD und MARTIN, 1988).

In aktuellen Veröffentlichungen wird Aluminium deshalb mit verschiedenen humanen Knochen- (Osteomalazie: BLUMENTHAL und POSNER, 1984; BOYCE et al., 1982; BUSHINSKY et al., 1995) und neurologischen Erkrankungen (Alzheimer's Krankheit: ARMSTRONG et al., 1996; JOHNSTONE, 1992; LAMB, 1995; MARTYN, 1990; PERL, 1985; ZAPATERO et al., 1995) in Zusammenhang gebracht. Obwohl der kausale Zusammenhang des Aluminiums mit diesen Erkrankungen noch nicht als nachgewiesen gilt, erhielt die Frage nach der gesundheitlichen Unbedenklichkeit des Aluminiums beim Menschen eine neue Diskussionsgrundlage. Bei Dialysepatienten, welche mit aluminiumhaltigen und phosphat-bindenden Gelen behandelt werden, wurde in zahlreichen Fällen eine weitere neurologische Erkrankung, Enzephalopathie oder Dialyse-Demenz (ALFREY

et al., 1976; ALFREY, 1997; GANROT, 1986; MEIRI et al., 1992), festgestellt. Dabei wurden bei Dialysepatienten, denen gelöstes Aluminium in großen Mengen direkt ins Serum verabreicht wird, stark erhöhte Aluminiumgehalte sowohl im Serum als auch im Gehirn bestimmt. Im Gegensatz zu den anderen genannten Erkrankungen wie der Osteomalazie oder der Alzheimer's Krankheit gilt in diesem Fall ein kausaler Zusammenhang zwischen Aluminium und der Dialyse-Demenz als gesichert.

Im allgemeinen existieren für den Menschen viele mögliche Wege einer Aluminiumaufnahme, wie z. B. über Medikamente (Antacida), Lebensmittel, Trinkwasser, industriell bedingte Umweltbelastungen (Staub). Lebensmittel spielen für die normale tägliche Aluminiumaufnahme eine besondere Rolle und gelten als hauptsächlichste Aufnahmequelle. Dabei müssen bei der Aufnahme von Aluminium durch Lebensmittel neben dem natürlichen Aluminiumgehalt auch aluminiumhaltige Lebensmittelzusatzstoffe, sowie durch Migration ins Lebensmittel gelangtes Aluminium aus Aluminiumdosen, -kochgeschirr oder auch Aluminiumfolie berücksichtigt werden.

Aus diesem Grund sind bereits einige Arbeiten (AIKOH und NISHIO, 1996; BAXTER et al., 1989; BRUNNER et al., 1999; GREGER, 1985; GREGER et al., 1985; JAGANNATHA und RADHAKRISHNAMURTY, 1990; LIONE, 1984; LIUKKONEN-LILJA und PIEPPONEN, 1992; MOODY et al., 1990; PENNINGTON, 1987; RAJWANSHI et al., 1997, 1999; SERUGA et al., 1994, 1997; SEVERUS, 1989; SHUPING, 1996; TAKEDA et al., 1998, 1999; TAYLOR, 1991; TENNAKONE et al., 1988; TREIER und KLUTHE, 1988; TREPTOW und ASKAR, 1987; WATANABE und DAWES, 1988) über das Thema der Aluminiummigration oder über erhöhte Aluminiumgehalte von in Kochgeschirr, Dosen oder Folie zubereiteten oder hergestellten und gelagerten Lebensmitteln veröffentlicht worden. Dabei herrscht bei den Ergebnissen und Schlussfolgerungen große Übereinstimmung darüber, dass Aluminium aus den jeweiligen Bedarfsgegenständen wie Kochgeschirr, Dosen oder Folien in das Lebensmittel migriert, wobei die Intensität der Migration von einigen Faktoren wie der Temperatur, dem pH-Wert, der Dauer des Kontaktes, sowie von der Zusammensetzung des Lebensmittels (Zucker, Salz, Proteine, organische Säuren, Ionen) abhängt. Hierbei kommt organischen Säuren (Zitronen-, Milch-, Wein-, Oxalsäure) und bestimmten Anionen (OH⁻, F⁻) aufgrund der Bildung von stabilen Komplexen mit Aluminium bei der Aluminiummigration von Aluminium-Bedarfsgegenständen in das Lebensmittel eine wichtige Rolle zu. In Tab. 1 sind dazu einige Ergebnisse aus verschiedenen Arbeiten aufgeführt, wobei u. a. die Migration von Bedarfsgegenständen aus Aluminium in dafür eigens angelegte Lösungen, wie Säurelösungen unter Fluoridzugabe, bei unterschiedlichen Bedingungen untersucht wurden.

Wie der Tab. 1 zu entnehmen ist, sind die Aluminiumgehalte in einigen Lebensmitteln oder Lösungen beachtlich. Allerdings sind die Ergebnisse bzw. die erhöhten Aluminiumgehalte mitunter sehr unterschiedlich. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass jede Versuchsreihe über die Migration von Aluminium unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurde, d. h. keine Versuchsreihe der anderen gleicht. Dabei unterscheiden sich die Versuchsbedingungen z. B. in der Art des zu untersuchenden Bedarfsgegenstandes (Topf, Pfanne, Folie, Dose) und deren Eigenschaften, wie der Legierung und der Oberfläche (neu, gebraucht, lackiert), in der Zusammensetzung des zu untersuchenden Lebensmittels oder der zu untersuchenden Lösung, im pH-Wert oder in der Temperatur und Dauer der Hitzeeinwirkung. In diesem Zusammenhang lassen sich die unterschiedlichen Ergebnisse erklären, zumal die genannten Bedingungen bzw. Faktoren einen großen Einfluss auf die Migration des Aluminiums haben.

Die Untersuchung der Aluminiumgehalte der verzehrbaren Anteile von handelsüblichen Fischdauerkonserven unterschiedlichen Alters

Dezember 2000

Archiv für Lebensmittelhygiene 51, 129–152

Tab. 1: Literaturwerte über Aluminiumgehalte und deren Erhöhungen von in Bedarfsgegenständen aus Aluminium gelagerten oder behandelten Lebensmitteln oder dafür angesetzte Lösungen

Ref.	Aluminium-Bedarfsgegenstand	Bedingungen	Aluminiumanstieg im Lebensmittel (Anfangs- → Endkonzentration)
AIKOH und NISHIO 1996	Dose	erhöhte Al-Gehalte im Vergleich zu Leitungswasser	Bier: Dose 3.8 x/Flasche 2.1 x Cola: Dose 3.4 x/Flasche 1.1 x Fanta Orange: Dose 3.2 x/Flasche 0.9 x
BAXTER et al. 1989	Topf	pH 4.4, kochen pH 3.2, kochen 30 min kochen	Tomatenhomogenat: 0.5 → 3.3 ppm Al Rhababer: 1.0 → 11.3 ppm Al 1% Zitronensäurelsg.: 1.2 → 14.7 ppm Al
BRUNNER et al. 1999	Folie	gebacken bei 180 °C 25 min, pH 6.5-6.9	Heilbutt, Zugabe von 3 % Salz und 5 % Zitronensaft: Faktor 15
GREGGER et al. 1985	Bratpfanne Topf	10 min braten 180 min kochen	Kabeljau: 0.35 → 0.47 ppm Al geschälte Tomaten: 0.10 → 57.10 ppm Al
GREGGER 1985	Topf	wenige min erhitzt 3 h kochen > 10 min kochen	Tomaten: 0.2-3.0 ppm Al Tomatensauce: 57 ppm Al Wasser: ≈ 0.015 ppm Al
JAGANNATHA RAO und RADHAKRISHNAMURTY 1990	Utensilien Aluminium-Blei-Legierung	je 30 min bei Raumtemperatur 0.1 n Weinsäurelösung: 0 ppm F → 9.3 ppm Al; 8 ppm F → 20.9 ppm Al 0.1 n Zitronensäurelösung: 0 ppm F → 10.4 ppm Al; 8 ppm F → 19.3 ppm Al je 6 h bei Raumtemperatur 5 % Lemonensaft: 0 ppm F → 9.8 ppm Al; 8 ppm F → 21.3 ppm Al 5 % Orangensaft: 0 ppm F → 8.9 ppm Al; 8 ppm F → 18.4 ppm Al 5 % Tomatensaft: 0 ppm F → 9.0 ppm Al; 8 ppm F → 19.0 ppm Al	
LIONE 1984 LIUKKONEN-LILJA und PIEPPONEN 1992	Topf Tetrapack (PE besch) Dose lackiert neuer Topf alter Topf Folie alter Topf	2 h kochen pH 3-4 pH 3-4 pH 6.2 pH 3.2, 30 min erhitzt gebacken, bis Siedepunkt erh. 30 min erhitzt	Tomatensauce: 32 ppm Al Orangensaft: 0 Cola, Sprite: 0 Haferbrei: 0 Rhabarbersuppe: Faktor 23 höher als frischer Rhabarber Forellenfilet homogenisiert: 0 Leitungswasser: 0.54-1.20 ppm Al Leitungswasser: 11-13 ppm Al
MOODY et al. 1990	Folie (24 cm ²)	je 30 min kochen 2 mM Zitronensäurelösung (pH 3.1): 16.0 mg Al/L; + 1 mg F/L → 19.6 mg Al/L; + 20 mg F/L → 70.6 mg Al/L; 2 mM Na ₂ CO ₃ -Lösung (pH 10.6): 49.7 mg Al/L; + 1 mg F/L → 51.8 mg Al/L; + 20 mg F/L → 55.5 mg Al/L bi-destilliertes Wasser (pH 5.5): n. n.; + 1 mg F/L → 0.16 mg Al/L; + 20 mg F/L → 4.30 mg Al/L	
PENNINGTON 1987	Topf, Pfanne Bratpfanne Folie konditionierter Topf neuer Topf Topf Topf Topf Topf	gedünstet gebraten roh, gefroren gegart gekocht gekocht gekocht 2 h gekocht gekocht, über Nacht gestanden gekocht	Tomaten: 3500 % Kabeljau: 18 % Flunder: 27 % Flunder: 42 % Tomaten: 220 % Tomaten: 3000 % Tomatensauce: > 10000 % Tomaten: 2300 % Tomaten: 4800 % Fischsuppe: 240 %
RAJWANSHI et al. 1999	Stück Folie (6 inch ² , 0.06 inch dick)	über Nacht in Lösung, danach 10 min erhitzen, jeweils + 10 ppm F, pH 2	wäßrige Essigsäure: 29ppm; wäßrige Zitronensäure: 30ppm; wäßrige Oxalsäure: 138ppm; wäßrige Weinsäure: 25ppm Al; niedrigste Al-Gehalte bei pH 4 keine Fluoridzugabe
SERUGA et al. 1994	Dose (0.33 l)	erhöhter Al-Gehalt nach 1 Jahr Lagerung bei Raumtemperatur	Cola: 1453 % (pH 2.85) Orangenlimonade: 2446 % (pH 2.80) Lemonenlimonade: 1392 % (pH 2.86) Tonicwater: 1482 % (pH 2.84)
SERUGA et al. 1997	Dose (0.33 l)	Vergleich Dosen- Flaschenbiere, pH- Werte 3.9-4.4	50-130 % und nach 1 Jahr Lagerung bei Raumtemperatur 80-133 % mehr Al im Dosenbier

(Fortsetzung nächste Seite)

Tab. 1: Literaturwerte über Aluminiumgehalte und deren Erhöhungen von in Bedarfsgegenständen aus Aluminium gelagerten oder behandelten Lebensmitteln oder dafür angesetzte Lösungen (Fortsetzung)

Ref.	Aluminium-Bedarfsgegenstand	Bedingungen	Aluminiumanstieg im Lebensmittel (Anfangs- → Endkonzentration)
SEVERUS 1989	Folie lackierte Aludose	gefroren, gekühlt, gebacken 22 Monate Lag.	Flunder nicht zubereitet: 0.55 ppm Al Flunder zubereitet: 0.70 ppm Al Apfelsaft: 1.3 → 9.4 mg Al/l
TAKEDA et al. 1998	Folie	30 min 95 °C	0.5 % Zitronensäure: 4.4-14.6 ppm Al 4% Essigsäure: 24.4-37.6 ppm Al
TAYLOR 1991	unbeschichteter Topf	10 min kochen	500 ml dest. Wasser: 143 µg Al 500 ml Leitungswasser: 5923 µg Al 225 g Rhabarber in 200 ml Leitungswasser: 13115 µg Al
TENNAKONE et al. 1988	reines Aluminium: Stück 2.5 x 0.5 x 0.2cm	pH 3, 10 min erhitzt, Zugabe von Fluorid	wäßrige Zitronensäurelösung: 0 ppm F → 4.5 ppm Al; + 100 ppm F → 99 ppm Al
TREPTOW und ASKAR 1987	Gefäß	kochen 12 h warmhalten	Kaffee (leicht sauer): 0.88 mg Al/Tasse 1.18 mg Al/Tasse
WATANABE und DAWES 1988	Pfanne (Al-pan)	pH 1, 10 min erhitzen	wäßrige Oxalsäurelösung: 0.02 → 8.01 mM Al

wurde mit Hilfe der elektrothermischen Graphitrohr-Atom-Absorptions-Spektrometrie (ET-GFAAS) (BRUNNER et al., 1999; DELVES et al., 1989; HEWITT et al., 1990; MAGALHAES et al., 1999; RANAU et al., 1999; SERUGA et al., 1994, 1997, SULLIVAN et al., 1987; WANG et al., 1991; XIAO-QUAN et al., 1988; YANG et al., 1994) bestimmt, um eine mögliche Erhöhung des Aluminiumgehaltes bzw. Migration von Aluminium in Abhängigkeit der Lagerdauer bei Raumtemperatur zu dokumentieren.

Material und Methodik

Aus vergangenen Lagerversuchen (Tropenexportprüfungen, Qualitätsprüfungen aus laufenden Produktionen, Versuchsmaterial für Sensoriklehrgänge) des Institutes für Biochemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Fischerei standen für die Aluminiumbestimmung zahlreiche Fischdauerkonserven aus den sechziger, siebziger und achtziger Jahren zur Verfügung. Neuere Proben aus den neunziger Jahren wurden teilweise direkt beim Hersteller bezogen oder aus dem Handel erworben. Obwohl bei einigen älteren Proben die zur Verfügung stehende Probenanzahl n , insbesondere für eine bessere statistische Absicherung, begrenzt war, geben die Aluminiumgehalte der untersuchten Fischdauerkonserven dennoch einen guten Überblick über eine lange Lagerperiode von über 30 Jahren und deckten somit einen weit- und ausreichenden Zeitraum ab. Zur Untersuchung wurden die Inhalte der Fischdauerkonserven, in erster Linie Heringsfilets in verschiedenen Zubereitungen, weitestgehend getrennt und die Aluminiumgehalte der jeweiligen Bestandteile bestimmt. Bei den in Öl befindlichen Filets wurde nur der Aluminiumgehalt von den entsprechenden Filets bestimmt. Bei den anderen Proben folgte die Gefriertrocknung nach Trennung der Proben in Heringsfilets und Sauce und darauf die Homogenisierung mittels Achat-Kugelmühle, Stahlgewebezerhacker oder mit Mörser und Pistill. In Abhängigkeit des erwarteten Aluminiumgehaltes wurden 50–500mg Probe in Quarz-Petri-Schalen eingewogen und in einem geschlossenen System mineralisiert. Die Mineralisation erfolgte dabei bei niedrigen Temperaturen (< 300 °C) in einem durch Mikrowellen aktivierten Sauerstoffplasma unter Vakuum (< 1 mbar) ohne den Einsatz von weiteren Chemikalien. Die Probeaschen wurden im Anschluß daran in verdünnter Salpetersäure aufgenommen (Volumen abhängig vom Aluminiumgehalt) und die Aluminiumgehalte der Lösungen mit einem elektrothermischen Graphitrohrfen-Atom-Absorptions-Spektrometer von Perkin-Elmer (4100ZL) mit Zeeman-Untergrundkompensation gemessen.

Zum Einsatz kamen bei der AAS-Bestimmung pyrolytisch beschichtete Graphitrohre, die im Inneren mit einer pyrolytisch beschichteten Graphitplattform ausgestattet waren, auf die zur Messung jeweils 20

µL Standard- oder Probelösung, sowie 5 und 3 µL der Modifizierlösungen mit dem AS-70 aufgebracht wurden. Weitere Messparameter und Einstellungen des AAS-Gerätes, sowie das Temperatur-Zeit-Programm sind in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 2: Einstellungen des AAS 4100ZL von Perkin Elmer und das Temperatur-Zeit-Programm zur Bestimmung von Aluminium

AAS-Gerät	Perkin Elmer AAS 4100ZL, THGA, AS 70			
Al-Hohlkathodenlampe	Strom 25 mA			
Wellenlänge	309.6 nm			
Spalt	0.7 nm			
injizierte Volumina (Probe, Standard)	20 µl			
Meßbereich	0-60 µg Al/l			
Matrix-Modifizier	1. 5 µg Pd(NO ₃) ₂ 2. 3 µg Mg(NO ₃) ₂			
Nachweisgrenze (3σ)	1 µg Al/kg			
charakteristische Masse	15 µg/0.0044 A s			
Sensitivität	30 µg Al/l = A s 0.180			
Signal	Integrierte Peakflächen			
Untergrundkompensation	mit inversen longitudinalen Zeeman-Effekt			
Temperaturprogramm	T	Aufheizzeit	Haltezeit	Gasfluss
Schritt	[°C]	[s]	[s]	[ml/min]
1a. Trocknung	110	1	20	250
1b. Trocknung	130	5	30	250
2a. Veraschung	800	5	10	250
2b. Veraschung	1500	5	15	250
3a. herunterkühlen	1010	1	10	250
3b. herunterkühlen	20	1	10	250
4. Atomisierung	2300	0	5	0
				(messen)
5. ausheizen	2400	1	3	250
verwendetes Gas	Argon			

Aus den in Tab. 2 aufgeführten Bedingungen resultierte sowohl ein optimales, über die Peakflächen berechnetes Absorptionssignal (wenig Untergrund, gute Sensitivität), als auch eine lange Nutzungsdauer der Graphitrohre (über 800 Injektionen).

Dezember 2000

Archiv für Lebensmittelhygiene 51, 129–152

Zur Vermeidung einer Aluminiumkontamination wurden weitestgehend Suprapur-Chemikalien und Kunststoffmaterialien, in erster Linie aus hochverdichtetem Polyethylen oder -propylen, zur Analyse eingesetzt. Alle Materialien wurden für mindestens 24 h in 2 %iger Salpetersäure und anschließend in bi-distillierten Wasser gereinigt und nach Trocknung bis zum Einsatz in geschlossenen Behältnissen aufbewahrt, um eine mögliche Aluminiumkontamination über die Luft zu vermeiden. Weitere Informationen über die Aluminiumbestimmung können RANAU et al., 1999, entnommen werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die in Tab. 3 angegebenen Aluminiumgehalte, in mg Al/kg Frischsubstanz, beziehen sich jeweils auf die in Öl gelagerten Heringsfilets bzw. Sardinen, Sardellen oder Sprotten, die weitestgehend vom Öl abgetrennt wurden.

(Bei den in Öl gelagerten Filets von Heringen, Sardinen, Sardellen oder Sprotten ist ein Aluminiumeintrag aus weiteren Doseninhalten, wie dem pflanzlichen Öl oder Salz, in die Filets als gering einzustufen. Wie der Tab. 3 zu entnehmen ist, erscheinen erst ab einer Lagerdauer von über zehn Jahren signifikant erhöhte Aluminiumgehalte im Fischanteil. Die Aluminiumgehalte stiegen, in bezug auf die Aluminiumgehalte von Filets der entsprechenden fangfrischen Fische aus der Nordsee, nach 16 Jahren Lagerung bei Raumtemperatur um den Faktor 16 und bei 36 Jahre gelagerten Filets um den Faktor 512. Gleichaltrige Fischdauerkonserven bzw. Doseninhalte, die nicht in Aluminiumdosen sondern in Weißblechdosen hergestellt und gelagert wurden, wiesen im Vergleich niedrigere Aluminiumgehalte auf. Obwohl die Inhalte dieser Produkte nicht in Aluminiumdosen lagerten, waren ihre Aluminiumgehalte dennoch um den Faktor 5 bis 7, in bezug auf die Gehalte von Filets fangfrischer Fische, erhöht, wobei sich die Aluminiumgehalte trotz unterschiedlicher Lagerzeiten von 6, 16 und 34 Jahren nur unwesentlich unterschieden. Dabei resultierten die erhöhten Aluminiumgehalte wahrscheinlich durch einen mehr oder weniger starken Aluminiumeintrag während der Verarbeitung

und Herstellung dieser Fischdauerkonserven. So könnte möglicherweise während der Herstellung durch Kontakt zwischen Maschinentteilen aus Aluminium und Doseninhalt, Aluminium in die Filets bzw. Sardinen, Sardellen und Sprotten übergegangen sein. Desweiteren könnten Verarbeitungsschritte, wie Auftauen, Dämpfen und Sterilisieren, während des Herstellungsprozesses vom tiefgefrorenen Filet bis hin zum fertigen Produkt einen Einfluss, z. B. durch Wasseraustritt bzw. Trockenmassezunahme der Filets, auf den Aluminiumgehalt gehabt haben. Bei den bis zu 10 Jahre in Aluminiumdosen gelagerten Heringen, Sardinen und Sprotten waren die Aluminiumgehalte bis zu einem Faktor 8 erhöht. Sie setzten sich demnach unwesentlich von den Aluminiumgehalten der Heringe, Sardinen und Sprotten ab, die in Dosen aus anderem Material (z. B. Weißblech) hergestellt und gelagert wurden. Der erhöhte Aluminiumanstieg resultiert daher wahrscheinlich, wie bereits erwähnt, aus Aluminiumkontaminationen oder beruht auf physikalischen Einflüssen während der Herstellung. Erst bei weit über 10 Jahre gelagerten Produkten zeigt sich ein signifikanter Anstieg des Aluminiumgehaltes, der dann wahrscheinlich aus einer Aluminiummigration resultiert. Neben der Lagerdauer spielt bei der Migration vermutlich auch die Qualität der Dosenlackierung (Fehlstellen) eine wichtige Rolle. Insgesamt gesehen waren die Aluminiumgehalte von in Öl gelagerten Doseninhalten im Vergleich zu Aluminiumgehalten von Doseninhalten mit höherem Wassergehalt und niedrigeren pH-Werten nur unwesentlich erhöht. In diesem Zusammenhang haben wahrscheinlich eine schwache Migration der Aluminiumionen im öligen Medium, sowie die Anwesenheit von komplexierenden Substanzen, wie organische Säuren, und der pH-Wert einen großen Einfluss.

Wie in Tab. 4 dargestellt, waren die Aluminiumgehalte von Inhalten verschiedener anderer Fischdauerkonserven stark erhöht. Dabei handelte es sich um Fischdauerkonserven, in denen Filets in Zubereitungen, insbesondere in Saucen (Tunken) wie Tomatensauce, über einen Zeitraum von 10 bis 36 Jahren bei Raumtemperatur gelagert wurden.

Tab. 3: Aluminiumgehalte von in Öl gelagerten Filets verschiedener Fischdauerkonserven: in mg Al/kg Frischsubstanz

Fischdauerkonserven	n ¹	Aluminiumgehalte [mg Al/kg Frischsubstanz]			
		Mittelwert ± SD	min.-max.	Lagerdauer [Jahre]	Anstieg ² Faktor
Filets in Öl					
Heringsfilets in Öl von 1964	3	51.18 ± 8.65	42.20-59.47	36	512
Heringsfilets in Öl von 1964	4	32.28 ± 2.62	29.87-34.98	33	323
geräucherte Heringsfilets in Öl von 1967-1972	5	0.76 ± 0.31	0.37-1.06	30-33	8
Heringsfilets in Öl von 1971	1	6.91		29	69
geräucherte Makrelenfilets in Öl von 1976	1	8.31		24	104
Heringsfilets in Öl von 1978	1	10.20		19	102
geräucherte Makrelenfilets in Öl von 1983	1	1.33		16	17
geräucherte Makrelenfilets in Öl von 1984	2	1.31 ± 0.44	1.00-1.61	16	16
Bücklingsfilets in Öl von 1984	2	0.27 ± 0.01	0.26-0.28	16	3
Sprotten in Öl von 1989	1	1.08		8	8
Heringsfilets in Öl von 1992	6	0.51 ± 0.14	0.36-0.72	8	5
Sardellenfilets in Öl von 1991	1	0.55		6	3
Brisling in Öl von 1993	2	0.33 ± 0.04	0.30-0.35	4	2
Bücklingsfilets in Öl von 1993	1	0.22		4	2
Sardinen in Öl von 1995	3	1.18 ± 0.33	0.84-1.50	3	7
Sardinen in Öl	3	1.27 ± 0.18	1.06-1.40	2-4	7
Brisling in Öl (Sardinen ohne Kopf)	3	0.23 ± 0.10	0.15-0.35	2-4	1
Schillerlocke in Öl von 1996	2	0.23 ± 0.00	0.23	2	1
geräucherte Makrelenfilets in Öl von 1996	3	0.23 ± 0.02	0.22-0.25	2	3
Bücklingsfilets in Öl von 1996	3	0.30 ± 0.09	0.21-0.39	2	3
Bücklingsfilets in Öl von 1996	2	0.22 ± 0.06	0.18-0.26	2	2
ger. Pfeffer-Makrelenfilets in Öl von 1996	2	0.31 ± 0.08	0.25-0.37	2	4
ger. Pfeffer-Makrelenfilets naturell in Öl 1996	2	0.26 ± 0.14	0.16-0.36	2	3
Sardinen in Öl von 1998	2	1.43 ± 0.06	1.38-1.47	1	8
keine Aluminiumdosenproben					
Brisling in Öl von 1963	2	0.84 ± 0.23	0.67-1.00	34	5
Bücklingsfilets in Öl von 1984	3	0.67 ± 0.04	0.63-0.70	16	7
geräucherte Sprotten in Öl von 1991	1	0.67		6	5

¹n Doppelbestimmungen

²Anstiegsfaktor, bezogen auf den Aluminiumgehalt von den Filets der entsprechenden fangfrischen Heringe 0.10 mg Al/kg Frischsubstanz

Tab. 4: Aluminiumgehalte von Inhalten, getrennt in Filets und Saucen, verschiedener Fischdauerkonserven (Lagerdauer bei Raumtemperatur 10 bis 36 Jahre): in mg Al/kg Frischsubstanz

Fischdauerkonserven	n ¹	Aluminiumgehalte [mg Al/kg Frischsubstanz]			
		Mittelwert ± SD	min.-max.	Lagerdauer [Jahre]	Anstieg ² Faktor
Filets in verschiedenen Zubereitungen					
Heringsfilets in Tomatensauce von 1961					
Heringsfilets	3	162.42 ± 8.21	155.44-171.46	36	1624
Tomatensauce	3	94.84 ± 18.88	78.49-115.51	36	
Hering in Tomatensauce von 1965					
Heringsfilets	2	330.09 ± 30.58	308.47-351.71	33	3301
Tomatensauce	2	210.62 ± 20.78	195.93-225.32	33	
Hering in Tomatensauce von 1966					
Heringsfilets	4	285.37 ± 12.55	270.45-301.07	34	2854
Tomatensauce	4	195.51 ± 21.23	165.10-210.63	34	
Heringsfilets	5	286.99 ± 3.30	284.18-291.90	31	2870
Tomatensauce	5	178.98 ± 4.63	173.85-183.59	31	
Hering in Tomatensauce von 1966					
Heringsfilets	1	304.47		31	3045
Tomatensauce	1	153.52		31	
Kieler Küstencocktail von 1970					
Heringsfilets	1	227.60		29	2276
Schaschlik-Sauce	1	135.75		29	
Kieler Regatta-Frühstück von 1970					
Heringsfilets	1	71.25		29	713
Senfcreme	1	22.69		29	
Holsteiner Jägerstolz von 1974					
Heringsfilets	3	118.89 ± 25.42	93.87-144.69	26	1189
Pilz-Sauce	3	70.68 ± 14.47	59.12-86.92	26	
Holsteiner Sonnenglut von 1973					
Heringsfilets	3	222.35 ± 19.72	209.21-245.02	25	2224
Schaschlik-Sauce	3	129.75 ± 16.35	114.46-146.97	25	
Holsteiner Brise von 1974					
Heringsfilets	1	221.25		25	2212
Tomaten-Sauce	1	140.37		25	
Holsteiner Schlemmerteller von 1974					
geräucherte Heringsfilets	2	8.20 ± 1.30	7.27-9.12	24	82
keine Sauce, lediglich Zutaten wie Pilze, Gewürzgurke und Paprika, die nicht analysiert wurden					
Holsteiner Nixenkuß von 1975					
Heringsfilets	1	37.57		24	376
Mixpickles-Sauce	1	13.97		24	
Holsteiner Feuerwerk von 1976					
Heringsfilets	2	289.70 ± 10.96	281.95-297.45	23	2897
Paprika-Sauce	2	114.30 ± 0.34	114.06-114.54	23	
Heringsfilets	1	261.14		21	2611
Paprika-Sauce	1	109.35		21	
Holsteiner Küstenperle von 1976					
Heringsfilets	2	304.78 ± 21.42	289.64-319.92	21	3048
fruchtige Joghurt-Zubereitung	2	239.06 ± 29.32	218.32-259.79	21	
Hering in Zwiebelmarinade von 1982					
Heringsfilets	1	31.17		18	312
Zwiebelmarinade	1	6.84		18	
Hering in Tomatencreme 1986					
Heringsfilets	1	5.50		13	55
Tomatencreme	1	1.53		13	
Hering in Pfeffercreme von 1986					
Heringsfilets	1	17.43		13	174
Pfeffercreme	1	12.35		13	
Hering in Tomatensauce 1987 (leichte Linie)					
Heringsfilets	1	19.95		12	200
Tomatensauce	1	16.55		12	
Hering in Sahne-Meerrettich-Creme 1988					
Heringsfilets	1	3.07		11	31
Sahne-Meerrettich-Creme	1	0.74		11	
Bratstäbchen in Aufguß von 1986					
Bratstäbchen (aus Süßwasserfisch)	1	5.80		11	
Aufguß	1	2.56		11	
Hering Zwiebelmarinade 1989 (leichte Linie)					
Heringsfilets	1	21.82		10	218
Zwiebelmarinade	1	6.55		10	
Neunaugen im Aufguß von 1987					
Neunaugen	1	1.85		10	
Aufguß	1	1.82		10	

¹n Doppelbestimmungen²Anstiegsfaktor bezogen auf den Aluminiumgehalt von den Filets der entsprechenden fangfrischen Heringe 0.10 mg Al/kg Frischsubstanz

Dezember 2000

Archiv für Lebensmittelhygiene 51, 129–152

(Wie aus den in Tab. 4 angegebenen Faktoren, die den Anstieg des Aluminiumgehaltes im Fischfilet dokumentieren, zu ersehen ist, sind die Aluminiumgehalte bis zu einem Faktor von 3300 deutlich erhöht. Bei derart hohen Gehalten ist eine Aluminiummigration aus der Dose in das Lebensmittel die einzig mögliche Erklärung. Beim Umfang und der Intensität der Aluminiummigration waren, wie bereits erwähnt, Faktoren wie pH-Wert und Zusammensetzung der Doseninhalte, Qualität der Lackierung, Temperatur und Lagerdauer von großer Bedeutung. Auffällig war zudem, dass die Aluminiumgehalte der

jeweiligen Saucen stets niedriger waren, als die der Filets. Wahrscheinlich war dafür eine bessere und stärkere Komplexbildung oder Bindung der Aluminiumionen in die Proteine der Heringsfilets verantwortlich, die einen Anstieg des Aluminiumgehaltes in den Heringsfilets begünstigte. Bei bis zu 5 Jahre alten Proben waren die Verhältnisse der Aluminiumgehalte noch umgekehrt, d. h. die Aluminiumgehalte der Saucen waren höher als die der jeweiligen Fischfilets (Tab. 5).

Tab. 5: Aluminiumgehalte von Inhalten, getrennt in Filets und Saucen, verschiedener Fischdauerkonserven (Lagerdauer <1 bis 5 Jahre bei Raumtemperatur): in mg Al/kg Frischsubstanz

Fischdauerkonserven	n ¹	Aluminiumgehalte [mg Al/kg Frischsubstanz]			
		Mittelwert ± SD	min.-max.	Lagerdauer [Jahre]	Anstieg ² Faktor
Filets in verschiedenen Zubereitungen					
Heringsfilets in Tomatensauce von 1993					
Heringsfilets	4	3.48 ± 0.22	3.16-3.66	5	35
Tomatencreme	4	3.18 ± 0.65	2.58-3.76	5	
Kabeljaurogen aus der Tube von 1995					
gemischter Inhalt	1	0.76		3	
Heringsfilets „China“ von 1996					
Heringsfilets	4	0.68 ± 0.09	0.57-0.77	2	7
feurige Sauce mit Gemüse	4	2.43 ± 0.08	2.32-2.49	2	
Heringsfilets in Sahne-Meerrettich-Cr. 1996					
Heringsfilets	3	0.43 ± 0.06	0.37-0.49	2	4
Sahne-Meerrettich-Creme	3	1.09 ± 0.27	0.89-1.40	2	
Heringsfilets in Senf-Dill-Creme von 1996					
Heringsfilets	2	0.38 ± 0.16	0.27-0.49	2	4
Senf-Dill-Creme	2	2.65 ± 0.57	2.25-3.06	2	
Heringsfilets in Paprikacreme von 1996					
Heringsfilets	2	0.69 ± 0.09	0.63-0.75	2	7
Paprikacreme	2	1.36 ± 0.02	1.35-1.38	2	
Heringsfilets „Mexiko“ von 1996					
Heringsfilets	3	0.99 ± 0.34	0.63-1.31	2	10
scharfe Gemüsesauce	3	1.61 ± 0.03	1.58-1.65	2	
Heringsfilets „Italia“ von 1996					
Heringsfilets	2	1.05 ± 0.07	1.00-1.10	2	11
Tomaten-Knoblauch-Sauce	2	2.30 ± 0.12	2.22-2.39	2	
Makrelenfilets in Tomatensauce von 1996					
Makrelenfilets	2	1.38 ± 0.09	1.32-1.44	2	17
Tomatensauce	2	2.08 ± 0.44	1.77-2.39	2	
Heringsfilets in Tomatencreme von 1995					
Heringsfilets	1	0.73		2	7
Tomatencreme	1	1.21		2	
Heringsfilets in Tomatensauce von 1995					
Heringsfilets	1	0.78		2	8
Tomatensauce	1	1.09		2	
Heringsfilets in Tomatensauce von 1995					
Heringsfilets	1	0.32		2	3
Tomatensauce	1	0.59		2	
Heringsfilets in Tomatencreme von 1996					
Heringsfilets	1	0.91		1	9
Tomatencreme	1	1.05		1	
Heringsfilets in Tomatencreme von 1996					
Heringsfilets	1	0.73		1	7
Tomatencreme	1	2.53		1	
Heringsfilets in Pilzcreme von 1997					
Heringsfilets	2	0.64 ± 0.05	0.60-0.67	1	6
Pilzcreme	2	1.25 ± 0.09	1.19-1.31	1	
Heringsfilets in Pfeffercreme von 1996					
Heringsfilets	1	0.76		1	8
Pfeffercreme	1	1.08		1	
Pfahl-Muscheln in Tunke von 1996					
Pfahlmuscheln und Tunke gemischt	1	55.88		1	
Heringsfilets in Tomatencreme von 1997					
Heringsfilets	1	0.73		< 1	7
Tomatencreme	1	3.05		< 1	
Meeresspezialität „mexikanisch“ von 1996³					
Heringsfilets und Gewürzsauce gemischt	1	1.25		< 1	
Heringsfilets in Mayonnaise von 1996³					
Heringsfilets und Mayonnaise gemischt	1	0.66		< 1	
Gabelröllchen in Remoulade von 1996³					
Heringsfilets und Remoulade gemischt	1	0.81		< 1	
Gabelröllchen in Salatcr. mit Joghurt 1996³					
Heringsfilets und Salatcreme gemischt	1	2.18		< 1	

Fortsetzung nächste Seite

Lachs in Estragonsauce von 1999				
Lachsstücke	5	0.43 ± 0.05	0.37-0.49	< 1
Estragonsauce	5	0.65 ± 0.08	0.54-0.72	< 1
Lachs in Lemonensauce von 1999				
Lachsstücke	5	0.39 ± 0.12	0.31-0.61	< 1
Lemonensauce	5	1.78 ± 0.34	1.41-2.30	< 1
Lachs in Dillsauce von 1999				
Lachsstücke	5	0.83 ± 0.12	0.69-0.94	< 1
Dillsauce	5	3.01 ± 1.01	2.04-4.01	< 1
Makrele in Tomatenpaste gemischt 1998				
gemischter Inhalt (Brotaufstrich)	1	3.08		< 1
kein Aluminiumbehältnis				
Matjescocktail von 1996 im Glasgefäß				
Matjes	1	0.70		< 1
Tomate-Basilikum-Sauce	1	0.95		< 1

¹n Doppelbestimmungen

² Anstiegsfaktor, bezogen auf den Aluminiumgehalt von Filets fangfrischer Nordsee-Heringe 0.10 und Makrelen 0.08 mg Al/kg Frischsubstanz

³ von +2 °C bis +7 °C mindestens haltbar bis zu 3 Monaten, andere Konserven bis zu mind. 4 Jahren haltbar

Bei den in Tab. 5 aufgeführten Proben handelte es sich um handelsübliche Proben, die teilweise vom Hersteller bezogen oder aber aus dem Handel erworben wurden und ein vom Hersteller angegebenes Mindesthaltbarkeitsdatum von 4 Jahren hatten. Lediglich die 5 Jahre alten Proben lagen demnach nicht mehr innerhalb des vom Hersteller angegebenen Mindesthaltbarkeitsdatums. Die Aluminiumgehalte der Doseninhalte waren ähnlich dem fangfrischer Rohware oder um den Faktor 2 bis 8 erhöht und somit im Vergleich zu den Aluminiumgehalten der älteren Proben niedrig. Dabei resultierten die erhöhten Aluminiumgehalte der Filets, in bezug auf die Aluminiumgehalte der Filets fangfrischer Heringe und Makrelen aus der Nordsee, wahrscheinlich aus einem Aluminiumeintrag durch die Saucen bzw. deren Zutaten, da pflanzliche Lebensmittel bzw. Zutaten, insbesondere Kräuter und Gewürze, unter den Lebensmitteln die höchsten Aluminiumgehalte aufweisen (GREGER, 1985; PENNINGTON, 1987; TREIER und KLUTHE, 1988; TREPTOW und ASKAR, 1987). In diesem Zusammenhang lassen sich auch die unterschiedlichen Aluminiumgehalte der Filets und jeweiligen Saucen gleicher Produkte von verschiedenen Herstellern (z.B. Heringsfilets in Tomatensauce) bei gleicher Lagerdauer erklären. Saucen verschiedener Zusammensetzungen (Würzung, Anteil Tomatenmark, Gehalt pflanzliches Öl und pflanzliche Bestandteile) können teilweise sehr unterschiedliche Aluminiumgehalte beinhalten, aber auch Herings- und Makrelenfilets haben saisonalbedingt unterschiedliche Zusammensetzungen, insbesondere im Fettgehalt, und dadurch möglicherweise einen Einfluss auf den Aluminiumgehalt. Weiterhin wird der Aluminiumgehalt anscheinend noch durch die bereits erwähnten Einflüsse bei der Herstellung (Wasseraustritt der Heringsfilets, Trockenmasse-Abnahme der Sauce) zusätzlich erhöht.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die Aluminiumgehalte im verzehrbaren Inhalt zahlreicher langfristig gelagerter Fischdauerkonserven bestimmt. Mit den zur Verfügung stehenden Proben konnte ein möglicher Anstieg des Aluminiumgehaltes bzw. eine Aluminiummigration in Abhängigkeit eines langen Zeitraumes von < 1 bis > 30 Jahre dokumentiert werden. Ein Anstieg des Aluminiumgehaltes, bedingt durch eine Aluminiummigration, war insbesondere in Heringsfilets alter Fischdauerkonserven signifikant. Dabei waren die Aluminiumgehalte älterer Proben im Vergleich zu den entsprechenden Filets fangfrischer Nordseefische z. T. mit Faktoren von über 3000 besonders hoch. Die Zunahme der Aluminiumgehalte ist daher ein allmählicher und zeitabhängiger Prozeß. Einen Einfluss auf den Aluminiumgehalt haben aber auch die Zusammensetzung der in den Dosen befindlichen weiteren wertbestimmenden Bestandteile wie Sauce, Gemüse, Kräuter, Gewürze und deren Eigenschaften, wie pH-Wert und Wassergehalt, die Qualität des Verpackungsmaterials, der Dosenlackierung, sowie Herstellungs- und Lagerbedingungen und die Anwesenheit von Substanzen wie Säuren und Salze, die Aluminium im besonderen Maße zu komplexieren vermögen. Die Aluminiumgehalte von Saucen aus Heringskonserven neueren Datums (< 2 Jahre) waren teilweise deutlich höher als die Aluminiumgehalte der entsprechenden Filets, was aufgrund der pflanzlichen Zutaten zu erwarten war. Um so erstaunlicher war es, dass sich die Verhältnisse in den Aluminiumgehalten bei den älteren Fischdauer-

konserven umkehrten. Hervorgerufen wurde diese Umkehr wahrscheinlich durch eine bevorzugte Migration der Aluminiumionen aus der Sauce in die Heringsfilets aufgrund einer stärkeren Komplexbildung oder andersartigen Einbindung in die Filetproteine. Die Aluminiumgehalte der Inhalte handelsüblicher Fischdauerkonserven mit einem vom Hersteller angegebenen MHD von 4 Jahren waren im Vergleich zu den entsprechenden Filets fangfrischer Nordseefische zwar erhöht, aber im wesentlichen als niedrig einzustufen, wobei die Zunahme des Aluminiumgehaltes in erster Linie aus Zutaten der die Filets umgebenden Saucen resultierte oder herstellungsbedingt war. Gemäß Literaturdaten schwankt die durchschnittliche Aluminiumaufnahme je nach Ernährungsgewohnheiten zwischen 2 und 10 mg Al/Tag (GREGER, 1985; LIUKKONEN-LILJA und PIEPPONEN, 1992; PENNINGTON, 1987; TREIER und KLUTHE, 1988; TREPTOW und ASKAR, 1987). Die WHO (1989) empfiehlt einen vorläufigen, tolerierbaren Wert von 1 mg Al/kg Körpergewicht und Tag (BECKER et al., 1990). Diese Werte machen deutlich, dass selbst ein hoher Verzehr von bis zu 4 Jahre alten Heringskonserven keinerlei Gesundheitsrisiko darstellt und ernährungstoxikologische Gefährdungen durch oral zugeführtes Aluminium über Fischdauerkonserven nach gegenwärtigen Kenntnissen ausschließt, zumal die Aluminiumabsorption über den humanen Verdauungstrakt für gewöhnlich sehr niedrig ist (zwischen 1–3 %).

Summary

In these investigations aluminium contents of different canned fish products stored for prolonged time periods were determined. The aluminium determination of the samples documented the aluminium migration from can material into the food in correlation with time from < 1 until > 30 years. The increase of aluminium contents, especially in herring filets of continue stored canned fish products, were significant. In comparison with corresponding filets of fresh fish from the North Sea the aluminium contents of old samples were very high and increased maximal to a factor of 3000. The aluminium increase was dependent on the duration of storage. Additionally the aluminium migration was influenced from the composition of other ingredients and their characteristics like pH-value and water content, the quality of cans, the lacquer of cans, respectively, the conditions of manufacture and storage and the presence of compounds like acids and salts, because the formation of stabile aluminium complexes results in dissolution of the complexed metal.

The aluminium contents of different sauces of newly canned fish products (< 2 years) were higher than the contents of filets because of the vegetable ingredients. In medium time period stored canned fish products (> 5 years) the ratio of the aluminium contents between sauces and filets were reversed. Probably the stronger affinity of the aluminium ion to the fillet proteins was the main reason for this process.

The aluminium contents of commercially canned fish filets with a guaranteed shelf life of 4 years were also higher than corresponding filets of fresh fish. But in comparison with the contents of "historic" canned fish samples the aluminium levels were low and resulted from the ingredients of the sauces and/or the conditions of manufacture. The average aluminium intake by humans is according to literature normally between 2 and 10 mg Al/day (GREGER, 1985; LIUKKO-

Dezember 2000

Archiv für Lebensmittelhygiene 51, 129–152

NEN-LILJA und PIEPPONEN, 1992; PENNINGTON, 1987; TREIER und KLUTHE, 1988; TREPTOW und ASKAR, 1987). The World Health Organisation (WHO 1989) suggested a provisional tolerable daily intake of 1 mg Al/kg bodyweight per day (BECKER et al., 1990). Both values indicate that the consumption of commercially canned pelagic fish fillets together with their sauces forms no health risk for humans under normally habitual consumption, taking into account that aluminium absorption by humans is usually extremely low (between 1-3%).

Literaturverzeichnis

- AIKOH, H. und NISHIO, M. R. (1996). Aluminum content of various canned and bottled beverages. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **56**, 1–7.
- ALFREY, A. C.; LEGENDRE, G. R. und KAEHNY, W. D. (1976). The Dialysis Encephalopathy Syndrome. Possible Aluminum Intoxication. *The New England Journal of Medicine*, **294**, 184–188.
- ALFREY, A. C. (1997). Dialysis Encephalopathy. Mineral and Metal Neurotoxicology. In: YASUI, M.; STRONG, M. J.; OTA, K. und VERITY, M. A. (ed). CRC Press Inc. 1997, pp 127–136.
- ARMSTRONG, R. A.; WINSPEER, S. J. und BLAIR, J. A. (1996). Aluminium and Alzheimer's Disease: Review of Possible Pathogenic Mechanisms. *Dementia*, **7**, 1–9.
- BAXTER, M. J.; BURRELL, J. A.; CREWS, H. M. und MASSEY, R. C. (1989). Aluminium in Food and the Environment. Aluminium in infant formulae and tea and leaching during cooking. In: MASSEY, R. und TAYLOR, D. (ed). Royal Society of Chemistry, special publication No. 73, pp 77–87.
- BECKER, K.; NÖLLKE, P.; HERMANN-KUNZ, E.; KRAUSE, C.; SCHENKER, D. und SCHULZ, C. (1990). Umwelt-Survey 1990/91 Band III: Im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- BLUMENTHAL, N. C. und POSNER, A. S. (1984). In vitro Model of Aluminum-Induced Osteomalacia: Inhibition of Hydroxyapatite Formation and Growth. *Calcified Tissue International*, **36**, 439–441.
- BOYCE, B. F.; ELDER, H. Y.; ELLIOT, H. L.; FOGELMAN, I.; FELL, G. S.; JUNORS, B. J.; BEASTALL, G. und BOYLE, I. T. (1982). Hypercalcaemic Osteomalacia due to Aluminium Toxicity. *The Lancet*, **2**, 1009–1013.
- BRUNNER, B.; ARNOLD, R. und STOLLE, A. (1999). Übergang von Aluminium auf Lebensmittel. Verwendung von Folien bei küchentechnischer Zubereitung von Fisch und Fleisch. *Fleischwirtschaft*, 1/99, 110–112.
- BUSHINSKY, D. A.; SPRAGUE, S. M.; HALLEGOT, P.; GIROD, C.; CHABALA, J. M. und LEVI-SETTI, R. (1995). Effects of Aluminum on Bone Surface Ion Composition. *Journal of Bone and Mineral Research*, **10**, 1988–1997.
- DELVES, H. T.; SUCHAK, B. und FELLOWS, C. S. (1989). Aluminium in Food and the Environment. The determination of aluminium in foods and biological materials. In: MASSEY, R. und TAYLOR, D. (ed). Royal Society of Chemistry, special publication No. 73, pp 52–67.
- Fisch-Informationszentrum e.V. (FIZ) Daten und Fakten, Ausgabe 1999.
- GANROT, P. O. (1986). Metabolism and Possible Health Effects of Aluminum. *Environmental Health Perspectives*, **65**, 363–441.
- GREGER, J. L.; GOETZ, W. und SULLIVAN, D. (1985). Aluminum levels in foods cooked and stored in aluminum pans, trays and foil. *Journal of Food Protection*, **48**, 772–777.
- GREGER, J. L. (1985). Aluminum content of American diet. *Food Technology*, **39**, 73–78.
- HEWITT, C. D.; WINBORNE, K.; MARGREY, D.; NICHOLSON, J. R. P.; SAVORY, M. G.; SAVORY, J. und WILLS, M. R. (1990). Critical Appraisal of Two Methods for Determining Aluminum in Blood Samples. *Clinical Chemistry*, **36**, 1466–1469.
- JAGANNATHA RAO, K. S. und RADHAKRISHNAMURTY, R. (1990). Aluminium leaching from utensils during cooking and storage. *Environment and Ecology*, **8**, 146–148.
- JOHNSTONE, T. (1992). Aluminum and Alzheimer's disease. *Canadian Medicine Association Journal*, **146**, 431–432.
- LAMB, B. T. (1995). Making models for Alzheimer's disease. *Nature Genetics*, **9**, 4–6.
- LIONE, A. (1984). The mobilization of aluminum from cookware. *Nutrition Review*, **42**, 31.
- LIUKKONEN-LILJA, H. und PIEPPONEN, S. (1992). Leaching of aluminium from aluminium dishes and packages. *Food Additives and Contaminants*, **9**, 213–223.
- MACDONALD, T. L. und MARTIN, R. B. (1988). Aluminum ion in biological systems. *Trends Biochemical Science*, **13**, 15–19.
- MAGALHAES, C. E. C.; LIMA, E. C.; KRUG, F. J. und ARRUDA, M. A. Z. (1999). Direct analysis of coffee and tea for aluminium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Mikrochimica Acta*, **132**, 95–100.
- MARTYN, C. N. (1990). Aluminium and Alzheimer's disease: An epidemiological approach. *Environmental Geochemistry and Health*, **12**, 169–171.
- MEIRI, H.; BANIN, E.; ROLL, M. und ROUSSEAU, A. (1992). Toxic Effects of Aluminium on Nerve Cells and Synaptic Transmission. *Progress in Neurobiology*, **40**, 89–121.
- MOODY, G. H.; SOUTHAM, J. C.; BUCHAN, S. A. und FARMER, J. G. (1990). Aluminium leaching and fluoride. *British Dental Journal*, **169**, 47–50.
- PENNINGTON, J. A. T. (1987). Aluminium content of foods and diets. *Food Additives and Contaminants*, **5**, 161–232.
- PERL, D. P. (1985). Relationship of Aluminum to Alzheimer's Disease. *Environmental Health Perspectives*, **63**, 149–153.
- RAJWANSHI, P.; SINGH, V.; GUPTA, M. K. und DASS, S. (1997). Leaching of aluminium from cookwares – a review. *Environmental Geochemistry and Health*, **19**, 1–18.
- RAJWANSHI, P.; SINGH, V.; GUPTA, M. K.; SHRIVASTAV, R.; SUBRAMANIAN, V.; PRAKASH, S. und DASS, S. (1999). Aluminum leaching from surrogate aluminum food containers under different pH and fluoride concentration. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **63**, 271–276.
- RANAU, R.; OEHLENSCHLÄGER, J. und STEINHART, H. (1999). Determination of aluminium in the edible part of fish by GFAAS after

- sample pretreatment with microwave activated oxygen plasma. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **364**, 599–604.
- ŠERUGA, M.; GRGIĆ, J. und MANDIĆ, M. (1994). Aluminium content of soft drinks from aluminium cans. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, **198**, 313–316.
- ŠERUGA, M.; GRGIĆ, J.; GRGIĆ, Z. und ŠERUGA, B. (1997). Aluminium content of beers. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, **204**, 221–226.
- SEVERUS, H. (1989). Aluminium in Food and the Environment. The use of Aluminium – especially as packaging material – in the food industry. In: MASSEY, R. und TAYLOR, D. (ed). Royal Society of Chemistry, special publication No. 73, pp 88–101.
- SHUPING, B. (1996). A model describing the complexing effect in the leaching of aluminum from cooking utensils. *Environmental Pollution*, **92**, 85–89.
- SULLIVAN, D. M.; KEHOE, D. F. und SMITH, R. L. (1987). Measurement of trace levels of total aluminum in foods by atomic absorption spectrometry. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists International*, **70**, 118–120.
- TAKEDA, Y.; KAWAMURA, Y. und YAMADA, T. (1998). Dissolution of aluminium from aluminium foil products in food-simulating solvents. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, **39**, 178–183.
- TAKEDA, Y.; KAWAMURA, Y. und YAMADA, T. (1998). Dissolution of aluminium from aluminium foil into foods and effect of food components on the dissolution. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, **39**, 266–271.
- TAKEDA, Y.; KAWAMURA, Y. und YAMADA, T. (1999). Migration of aluminium from disposable aluminium foil vessels into foods. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, **40**, 172–177.
- TAYLOR, A. (1991). Release of aluminium from coated saucepans. *Trace elements in health and disease*, 57–63.
- TENNAKONE, K.; WICKRAMANAYAKE, S. und FERNANDO, C. A. N. (1988). Aluminium contamination from fluoride assisted dissolution of metallic aluminium. *Environmental Pollution*, **49**, 133–143.
- TREIER, S. und KLUTHE, R. (1988). Aluminiumgehalte in Lebensmitteln. *Ernährungs-Umschau*, **35**, 307–312.
- TREPTOW, H. und ASKAR, A. (1987). Ernährungsbedingte Aufnahme von Aluminium durch die Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland. *Ernährungs-Umschau*, **34**, 364–367.
- WANG, Y.; LU, C.; XIAO, Z. und WANG, G. (1991). Determination of Aluminium in Foods by Stabilized Temperature Platform Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **39**, 724–726.
- WATANABE, S. und DAWES, C. (1988). The effect of pH and fluoride on leaching of aluminum from kitchen utensils. *Fluoride*, **21**, 58–59.
- XIAO-QUAN, S.; SHEN, L. und ZHE-MING, N. (1988). Determination of Aluminium in Human Blood and Serum by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using Potassium Dichromate Matrix Modification. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **3**, 99–103.
- YANG, Q.; PENNINGCKX, W. und SMEYERS-VERBEKE, J. (1994). Closed-vessels microwave acid digestion of foodstuffs and trace aluminum determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **42**, 1948–1953.
- ZAPATERO, M. D.; GARCIA DE JALON, A.; PASCUAL, F.; CALVO, M. L.; ESCANERO, J. und MARRO, A. (1995). Serum Aluminum Levels in Alzheimer's Disease and Other Senile Dementias. *Biological Trace Element Research*, **47**, 235–240.

Anschrift der Autoren:

Reiner Ranau, Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Institut für Biochemie und Technologie, Palmaille 9, D-22767 Hamburg.
e-mail: ranau.ibt@bfa-fisch.de
Dr. Jörg Oehlenschläger, Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Institut für Biochemie und Technologie, Palmaille 9, D-22767 Hamburg. e-mail: oehlenschlaeger.ibt@bfa-fisch.de
Prof. Dr. Dr. Hans Steinhart, Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie, Universität Hamburg, Grindelallee 117, D-20146 Hamburg. e-mail: steinhart@ic.chemie.uni-hamburg.de

3.4 Aluminium contents of canned herring products during 30 months storage at ambient temperature

*Reiner Ranau¹⁺², Jörg Oehlenschläger¹ and Hans Steinhart²

¹ Federal Research Centre for Fisheries, Institute of Biochemistry and Technology, Palmaille 9, D-22767 Hamburg, Germany

² Institute of Biochemistry and Food Chemistry, University of Hamburg, Grindelallee 117, D-20146 Hamburg, Germany

ABSTRACT

Two types of canned herring fillets, one in tomato cream the other in curry sauce were investigated for the aluminium contents after separation into herring fillets and the corresponding cream and sauce. Furthermore canned tomato cream and curry sauce sterilised without herring fillets which were obtained from the same company at the same day of production were investigated after 1 week and after 2, 4, 6, 8, 10, 12, 18, 24 and 30 months of storage at ambient temperature. For comparison purpose the aluminium contents of raw and steamed herring fillets and of tomato cream and curry sauce prior to canning were determined too.

During the storage period the aluminium contents of canned herring fillets in tomato cream as well as in curry sauce increased, partly up to 1.5 mg kg⁻¹ wet weight, while the aluminium content of freshly caught herring was only 0.1 mg kg⁻¹ wet weight. The aluminium contents of the corresponding tomato cream and curry sauce increased too. In contrast to the aluminium increase in canned herring fillets in tomato cream (109%) and in canned herring fillets in curry sauce (321%), over the storage period of 2½ years the aluminium increase in the separated tomato cream was only 13% and in the separated curry sauce 14%. The aluminium increase in the canned tomato cream (65%) and canned curry sauce (187%), which were produced and stored without herring fillets in aluminium cans, increased during prolonged storage continuously. Whereas the aluminium contents in canned tomato cream and curry sauce were higher, the aluminium contents in the canned tomato cream and curry sauce in herring cans were lower than the aluminium content of the tomato cream and curry sauce prior to canning, respectively. It seems that the first significant process which occurred was the aluminium migration from the corresponding cream or sauce into the herring fillets. Probably the stronger binding of the aluminium ion to the fillet proteins played a significant role.

correspondence to: Reiner Ranau, Federal Research Centre for Fisheries, Institute of Biochemistry and Technology, Palmaille 9, D-22767 Hamburg, Germany
Phone: +49-40-38905271, Fax: +49-40-38905262, e-mail: ranau.ibt@bfa-fisch.de

With a view of all results it can also be concluded that during prolonged storage time some aluminium migrated from the can wall into the food and that the aluminium contents of canned food increased, parallel with increasing storage time.

Keywords: aluminium contents, migration, herring, canned products, storage

INDRODUCTION

Aluminium is the most abundant metal in the lithosphere and the aluminium resources are considerable. It occurs exclusively in bound form, e.g. as korund or aluminosilicates, and aluminium compounds are difficult to dissolve. Because of its favourable and optimal physical characteristics (effective barrier against gases, moisture, flavours and light; tasteless and corrosion resistant; decorative appearance and compatible with printing processes; low specific weight (2.7 g/cm^3); good recycling properties) aluminium has become indispensable in many industry areas, especially it has been used extensively as packaging material. Beside aluminium foil, aluminium cans are now widely used as packaging material of different types of food products, e.g. beverages (softdrinks, beer, mineral waters) and herring fillets in different preparations.

Aluminium shows a low bioavailability and it is still questionable if aluminium has biological functions. Acid rain causes partial dissolution of soil aluminium leading to an increase in the aluminium concentration in natural waters and biological systems.

Aluminium ions in human diet are non-bioavailable from the small intestine. But it can be assumed that at least part of the human dietary aluminium intake is in form of chelates with natural food components such as anions of carboxylic acids (citric, lactic acid) or amino acids.¹ One of the negative effects of aluminium in human body being under discussion are competition reactions between aluminium and other elements (calcium, magnesium, iron) and the resultant inhibition of important metabolism processes in human body.² Therefore in recent reports aluminium was associated with several skeletal (osteomalacia^{3, 4, 5}) and neurological disorders (Alzheimer's disease^{6, 7, 8, 9, 10, 11}) in humans. Although the causal connection between aluminium and these diseases is not established, the public interest in aluminium in conjunction with human diseases increased in recent years. On the other hand it seems certain that aluminium is responsible for a another neurological disorder: encephalopathy or dialysis dementia by uremic patients on dialysis.^{12, 13, 14, 15}

Possible sources of aluminium intake by the human body are drugs (antacids), food, drinking water, and industrial exposure as dust. Food is the main route by which the normal daily intake of aluminium occurs. The total aluminium content of foods comprises naturally present aluminium, aluminium from food additives and to great extent from aluminium present in food containers like cans, cookware, utensils and food wrappings. In some publications it was reported, that foods, which were manufactured and stored in aluminium cans, showed an increased aluminium content.^{16, 17, 18, 19, 20, 21}

The intensity of the increase of aluminium depended on some factors, such as temperature, pH-value, lacquer layer, duration of contact, presence of sugar, protein, acids, salt and other ions.

Herring fillets in different preparations are very widely consumed food products in Germany and are mostly processed in aluminium cans. During production the investigated aluminium cans were sterilised for 19 minutes at 121°C. This process in connection with a low pH-value of produced food promoted the aluminium migration from the aluminium can into the food. Therefore in relation to the above-mentioned possible association of excessive aluminium intake with some disorders, it is of great interest to measure the aluminium content of these products under definite conditions. An analytical method for the determination of aluminium in canned herring fillets, tomato cream and curry sauce as well as the non canned material was developed using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS).²²

EXPERIMENTAL PART

Sample collection

Before the herring fillets were placed in the aluminium cans and the corresponding sauce or cream were added, the fillets were steamed. Then the closed cans were sterilised for 19 min at 121°C ($F_0 = 5.0$). All samples, raw and steamed herring fillets, tomato cream, curry sauce and canned herring fillets (stored in tomato cream and stored in curry sauce), the corresponding cream and sauce and canned tomato cream and curry sauce, manufactured and stored without herring fillets, were collected. The ingredients of the two different fishery products were: 1. herring fillets in tomato cream: herring fillets, tomato cream composed of: tomato purée, vinegar, vegetable oil, skinned tomato, sugar, salt, modified starch, flavour, spices and Guar flour.

2. herring fillets in curry sauce: herring fillets, curry sauce composed of: water, pineapple, tangerines, onions, paprika, vinegar, vegetable oil, sugar, apple sauce, modified starch, yellow egg, spices, red wine, Guar flour, salt and colourings (riboflavin and β -carotene).

All samples, the starting materials and approximately 300 filled cans, were obtained from the same German company at the same day of production. The aluminium contents of the separated herring fillets and the corresponding cream and sauce and of the canned tomato cream and curry sauce, manufactured and stored without herring fillets, were determined after 1 week and after 2, 4, 6, 8, 10, 12, 18, 24 and 30 months of storage at ambient temperature. For comparison purpose the aluminium content of raw and steamed herring fillets and of tomato cream and curry sauce prior to canning were determined too.

Pretreatment (freeze drying, homogenisation)

10 cans containing herring fillets in tomato cream and 10 cans with herring fillets in curry sauce were separated carefully into herring fillets and into tomato cream and curry sauce, respectively. After the separation, the herring fillets, the tomato cream and the curry sauce were freeze dried. Parallel 3 cans of canned tomato cream and curry sauce, who manufactured and stored without herring fillets, were freeze dried too. The freeze dried samples were finely milled and homogenised. Additionally the non canned starting materials, raw and steamed herring fillets, tomato cream and the curry sauce were treated on the same way.

Mineralisation

The homogenised samples were mineralised by a plasma asher. This mineralisation method with an activated oxygen plasma was a new and unknown pretreatment for the aluminium determination in food. The application of this digestion under vacuum, assisted by low temperature microwave heating, offers a promising alternative with simple handling.

Measurement

After dissolution of the mineralised ash with diluted nitric acid the ash-solutions were measured with an electrothermal graphite furnace atomic absorption spectrometer (Perkin Elmer) with Zeeman-background correction equipped with transversely heated graphite atomiser (THGA). The instruments settings and furnace programmes for analysis of aluminium are described in Table 1.

AAS-Instrument	Perkin Elmer AAS 4100ZL, THGA, AS 70			
Al-hollow cathode lamp	current 25 mA			
Wavelength	309.6 nm			
Bandwidth	0.7 nm			
Sample and standard volume	20 μ l			
Measurement area	0-60 μ g Al L ⁻¹			
Matrix modifier	1. 5 μ g Pd(NO ₃) ₂ 2. 3 μ g Mg(NO ₃) ₂			
Detection limit (3 σ)	1 μ g Al kg ⁻¹			
Characteristic mass	15 pg 0.0044 A s ⁻¹			
Sensitivity	30 μ g Al L ⁻¹ \cong A s 0.180			
Signal	Peak area			
Background compensation	with inverse longitudinal Zeeman-effect			
Temperature programme				
Step	T [°C]	ramp [s]	hold [s]	gas flow [ml/min]
1a. Dry	110	1	20	250
1b. Dry	130	5	30	250
2a. Ash	800	5	10	250
2b. Ash	1500	5	15	250
3a. cool down	1010	1	10	250
3b. cool down	20	1	10	250
4. Atomize	2300	0	5	0 (read)
5. Cleaning	2400	1	3	250
Purge gas	Argon			

Table 1. Instrument settings and furnace programme for aluminium determination by AAS

RESULTS

In Table 2 the aluminium contents of raw and steamed herring fillets and of the tomato cream and curry sauce prior to canning are presented. The aluminium content of fillets of fresh North Sea herring is presented too. All values are given in mg Al kg⁻¹ wet weight.

	n*	Aluminium contents [mg Al kg ⁻¹ wet weight]		
		mean ± SD	min.	max.
North Sea Herring (fillets, dm 30.0%)	10	0.10 ± 0.03	0.06	0.15
herring fillets in tomato cream, July 1997				
raw herring fillets (fat content 17.6%, dm 33.8%)	3	0.09 ± 0.00	0.08	0.09
steamed herring fillets (dm 38.1%)	3	0.06 ± 0.02	0.04	0.08
tomato cream (dm 40.0%)	3	4.37 ± 0.60	3.68	4.72
herring fillets in curry sauce, october 1997				
raw herring fillets (fat content 19.3%, dm 33.9%)	3	0.08 ± 0.03	0.05	0.12
steamed herring fillets (dm 41.5%)	3	0.06 ± 0.01	0.05	0.07
curry sauce (dm 24.8%)	3	2.10 ± 0.18	1.90	2.25
dm dry matter				
n* determined in duplicate				

Table 2. Aluminium contents of raw and steamed herring fillets, tomato cream and curry sauce prior to canning and of fresh North Sea herring used for later production of canned products: in mg Al kg⁻¹ wet weight

In order to investigate in more detail the leaching process of aluminium from the can wall and to determine whether the aluminium concentration in food packaged in aluminium cans depends on storage time, samples were analysed for their aluminium content during the period of storage at ambient temperature after 1 week and after 2, 4, 6, 8, 10, 12, 18, 24 and 30 months. The results of these aluminium determinations are given in Table 3 and 4.

	n*	Aluminium contents [mg Al kg ⁻¹ wet weight]			
		mean ± SD	min.	max.	increase**
canned herring fillets in tomato cream					
dm 41.1%; fat content 12.9%					
1 week storage, July 1997	10	0.69 ± 0.05	0.62	0.76	1050
2 months storage, September 1997	10	0.78 ± 0.06	0.67	0.87	1200
4 months storage, November 1997	10	0.87 ± 0.23	0.56	1.20	1350
6 months storage, January 1998	10	0.76 ± 0.10	0.63	0.94	1167
8 months storage, March 1998	9	0.86 ± 0.11	0.71	1.01	1333
10 months storage, May 1998	10	0.98 ± 0.16	0.74	1.23	1533
12 months storage, July 1998	10	0.89 ± 0.11	0.72	1.05	1383
18 months storage, January 1999	10	0.87 ± 0.13	0.68	1.16	1350
24 months storage, July 1999	10	1.18 ± 0.20	0.91	1.60	1867
30 months storage, January 2000	9	1.44 ± 0.22	1.09	1.81	2300
canned tomato cream in herring cans					
dm 32.3%; fat content 22.5%; pH 4.97					
1 week storage, July 1997	10	3.03 ± 0.45	2.42	3.62	-31
2 months storage, September 1997	10	3.11 ± 0.56	2.35	4.02	-29
4 months storage, November 1997	10	3.33 ± 0.34	2.86	3.79	-24
6 months storage, January 1998	10	3.16 ± 0.30	2.57	3.66	-28
8 months storage, March 1998	10	3.09 ± 0.38	2.69	3.66	-29
10 months storage, May 1998, not determinated					
12 months storage, July 1998	10	3.34 ± 0.29	2.90	3.83	-24
18 months storage, January 1999	6	3.15 ± 0.39	2.78	3.81	-28
24 months storage, July 1999	7	2.90 ± 0.20	2.50	3.09	-34
30 months storage, January 2000	10	3.42 ± 0.42	2.80	4.13	-22
canned tomato cream					
dm 42.0%; fat content 21.7%; pH 3.65					
1 week storage, July 1997	3	5.69 ± 0.48	5.20	6.15	30
2 months storage, September 1997	3	5.63 ± 0.45	5.11	5.90	29
4 months storage, November 1997	3	5.28 ± 0.45	4.94	5.80	21
6 months storage, January 1998	3	4.65 ± 0.47	4.36	5.19	6
8 months storage, March 1998	3	4.87 ± 0.04	4.83	4.91	11
10 months storage, May 1998	2	4.96 ± 0.03	4.94	4.98	14
12 months storage, July 1998	3	5.85 ± 0.96	5.10	6.93	34
18 months storage, January 1999	2	6.20 ± 0.34	5.96	6.44	42
24 months storage, July 1999	3	8.56 ± 0.88	7.96	9.57	96
30 months storage, January 2000	2	9.41 ± 0.17	9.29	9.54	115
pH homogenate 5.05					
dm dry matter					
*n determined in duplicate					
**increase compared to steamed herring fillets 0.06 and non canned tomato cream 4.37 mg Al/kg wet weight					

Table 3. Aluminium contents of canned herring fillets and of the corresponding tomato cream and of tomato cream, who manufactured and stored without herring fillets in aluminium cans, during storage time of 30 months at ambient temperature: in mg Al kg⁻¹ wet weight

	n*	Aluminium contents [mg Al kg ⁻¹ wet weight]			
		mean ± SD	min.	max.	increase**
canned herring fillets in curry sauce					
dm 40.1%; fat content 12.8%					
1 week storage, October 1997	10	0.29 ± 0.04	0.25	0.35	383
2 months storage, December 1997	10	0.36 ± 0.08	0.27	0.46	500
4 months storage, February 1998	10	0.39 ± 0.04	0.33	0.44	550
6 months storage, April 1998	10	0.43 ± 0.07	0.32	0.55	617
8 months storage, June 1998	10	0.53 ± 0.09	0.42	0.68	783
10 months storage, August 1998	9	0.68 ± 0.15	0.49	0.97	1033
12 months storage, October 1998	10	0.73 ± 0.15	0.52	1.05	1117
18 months storage, April 1999	10	0.78 ± 0.15	0.58	1.02	1200
24 months storage, October 1999	9	0.90 ± 0.20	0.63	1.12	1400
30 months storage, April 2000	10	1.22 ± 0.21	0.92	1.57	1933
canned curry sauce in herring cans					
dm 21.4%; fat content 9.3%; pH 5.41					
1 week storage, October 1997	10	1.45 ± 0.18	1.26	1.71	-31
2 months storage, December 1997	9	1.69 ± 0.32	1.29	2.15	-20
4 months storage, February 1998	9	1.47 ± 0.22	1.19	1.79	-30
6 months storage, April 1998	10	1.83 ± 0.15	1.64	2.14	-13
8 months storage, June 1998	9	1.67 ± 0.27	1.21	2.10	-20
10 months storage, August 1998	10	1.54 ± 0.21	1.15	1.85	-27
12 months storage, October 1998	10	1.81 ± 0.21	1.47	2.11	-14
18 months storage, April 1999	10	1.63 ± 0.22	1.35	2.09	-22
24 months storage, October 1999	10	1.71 ± 0.28	1.27	2.28	-19
30 months storage, April 2000	10	1.66 ± 0.18	1.45	1.99	-21
canned curry sauce					
dm 25.1%; fat content 7.7%; pH 3.98					
1 week storage, October 1997	3	2.25 ± 0.21	2.05	2.47	7
2 months storage, December 1997	3	2.05 ± 0.30	1.78	2.36	-2
4 months storage, February 1998	3	2.37 ± 0.20	2.24	2.60	13
6 months storage, April 1998	3	2.46 ± 0.80	1.62	3.21	17
8 months storage, June 1998	3	2.85 ± 0.32	2.49	3.08	36
10 months storage, August 1998	3	3.45 ± 0.33	3.07	3.67	64
12 months storage, October 1998	3	3.57 ± 0.32	3.29	3.92	70
18 months storage, April 1999	3	4.15 ± 0.87	3.43	5.11	98
24 months storage, October 1999	3	5.20 ± 0.21	4.97	5.39	148
30 months storage, April 2000	3	6.45 ± 0.78	5.94	7.35	207
pH-value homogenate 5.42					
dm dry matter					
*n determined in duplicate					
**increase compared to steamed herring fillets 0.06 and non canned curry sauce 2.10 mg Al/kg wet weight					

Table 4. Aluminium contents of canned herring fillets and of the corresponding curry sauce and of curry sauce, who manufactured and stored without herring fillets in aluminium cans, during storage time of 30 months at ambient temperature: in mg Al kg⁻¹ wet weight

The contents of the samples were separated into herring fillets and the corresponding tomato cream and curry sauce. Therefore in Table 3 and 4 the aluminium contents of canned herring fillets and the corresponding tomato cream and curry sauce are presented. Additionally the aluminium contents of canned tomato cream and curry sauce, manufactured and stored without herring fillets in aluminium cans, are presented too. Further in Table 3 and 4 the average dry matters, the fat contents, the pH-values and the aluminium increases with reference to steamed herring fillets ($0.06 \text{ mg Al kg}^{-1}$ wet weight) and the non canned tomato cream ($4.37 \text{ mg Al kg}^{-1}$ wet weight) and curry sauce ($2.10 \text{ mg Al kg}^{-1}$ wet weight) are given, respectively.

DISCUSSION

Within the production of the investigated aluminium cans the steaming and the sterilisation resulted in higher dry matter of herring fillets (raw: 34%, steamed: 38% and 41%, sterilised: 41% and 40%) and lower dry matter content of tomato cream (non canned: 40%, sterilised: 32%) and curry sauce (non canned: 25%, sterilised: 21%). The aluminium contents of raw and steamed herring fillets were lower than 0.1 mg kg^{-1} wet weight. For comparison the content of herring caught in the North Sea was 0.1 mg kg^{-1} wet weight. Presumably the higher content (+50%) of raw herring fillets ($0.09 \text{ mg Al kg}^{-1}$ wet weight), which were used for later production, in comparison to steamed herring fillets ($0.06 \text{ mg Al kg}^{-1}$ wet weight) resulted from the varying dry matter.

Aluminium contents of tomato cream and curry sauce prior to canning were clearly higher than the aluminium contents of herring fillets. The main sources of this aluminium might be the vegetable ingredients and spices, particularly since plants and especially spices and herbs have higher aluminium contents than fish.^{18, 23, 24, 25}

Whereas the aluminium contents of canned herring fillets in tomato cream ($0.06 \rightarrow 0.69 \equiv +1050\%$) as well as in curry sauce ($0.06 \rightarrow 0.29 \equiv +383\%$) were clearly higher than the aluminium contents of steamed herring fillets, the aluminium contents of the tomato cream ($4.37 \rightarrow 3.03 \equiv - 31\%$) and of the curry sauce ($2.10 \rightarrow 1.45 \equiv - 31\%$) were lower than that of the cream and sauce prior to canning.

The increase in the aluminium contents of herring fillets occurs predominantly from the ingredients of the tomato cream and curry sauce. Probably the stronger bonding of the aluminium ion to the herring fillets, especially to the proteins, was the reason for the increased aluminium contents of the fillets and the decreased contents of the tomato cream and curry sauce.

The aluminium contents increased with increasing storage time and the slope of the linear functions were positive. Whereas the aluminium content as a function of storage time for canned herring fillets had a greater slope (0.021), the slope of the linear function of corresponding tomato cream was only 0.003. The results of canned herring fillets in curry sauce (slope 0.029) and the corresponding curry sauce (slope 0.004) were similarly.

It is evident that the investigated herring fillets in tomato cream as well as herring fillets in curry sauce showed a constant and linear increase in the aluminium concentrations during the whole period of storage. Over the storage time of 2½ years the increase of aluminium contents of herring fillets in tomato cream was 109%. Herring fillets in curry sauce showed an aluminium increase at the same storage time of 2½ years of 321%.

The aluminium increase over the same storage time of the separated tomato cream, however, was only 13% and of separated curry sauce only 14%. As mentioned above, probably the stronger involvement of the aluminium ion into the fillet proteins was the main reason for this process.

The investigation of aluminium contents of tomato cream and curry sauce, which were manufactured and stored without herring fillets in aluminium cans, showed higher aluminium contents as the corresponding cream and sauce prior to canning, respectively. Over the storage time of 2½ years the aluminium contents of canned tomato cream increased for 65% and of canned curry sauce for 187%. In order to get a general view of the good correlation between the aluminium contents and the storage time, the aluminium contents of canned curry sauce as a function of storage time are presented in Figure 1.

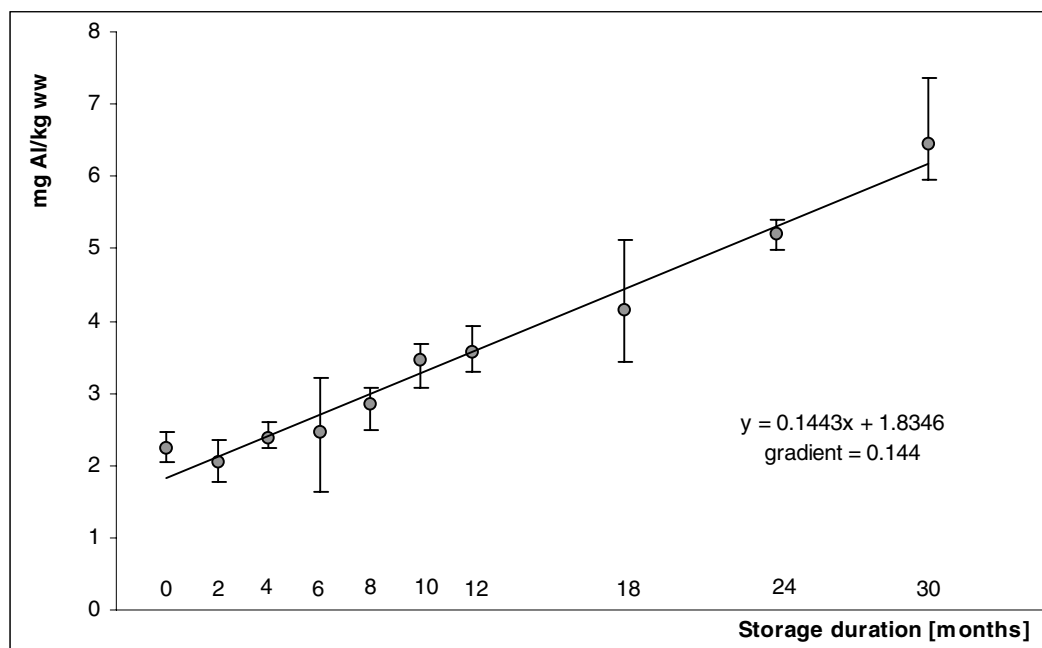


Figure 1. Aluminium contents [mg Al kg^{-1} wet weight] as a function of storage time [months] of curry sauce, manufactured and stored without herring fillets in aluminium cans, during storage time of 30 months at ambient temperature

The linear function of canned tomato cream had a slope of 0.141. The slope of the linear function of canned curry sauce was 0.144. These results confirm that, under these conditions, a gradual and time-dependent aluminium migration exists from canning material into the sauce. Although the pH-value of curry sauce (3.98; in herring cans 5.41) was higher than the pH-value of tomato cream (3.65; in herring cans 4.97), the aluminium increase in curry sauce and in herring fillets, which were produced and stored in curry sauce, was higher. It is known that the migration of metal ions is better in an aqueous milieu than in a fatty milieu, therefore the aqueous milieu is more aggressive against metals and alloys. Presumably, the higher fat content of tomato cream (22%, in herring cans 23%) in comparison with the fat content of curry sauce (8%, in herring cans 9%) had a negative influence on the aluminium migration from the aluminium can into the food.

CONCLUSION

During prolonged storage the aluminium contents of canned herring fillets in tomato cream as well as in curry sauce increased. The aluminium contents of the corresponding tomato cream and curry sauce increased too. In contrast to the aluminium increase of canned herring fillets in tomato cream (109%) and of canned herring fillets in curry sauce (321%), over the storage period of 2½ years the aluminium increase of the separated tomato cream was only 13% and of the separated curry sauce 14%. The aluminium increase of tomato cream (65%) and curry sauce (187%), which were manufactured and stored without herring fillets in aluminium cans, increased during prolonged storage continuously. Whereas the aluminium contents of canned tomato cream and curry sauce were higher, the aluminium contents of the canned tomato cream and curry sauce stored in herring cans were lower as the aluminium contents of the tomato cream and curry sauce prior to canning, respectively. It seems that the first significant process was the aluminium migration from the corresponding cream or sauce into herring fillets. Considering all results it can be concluded that during prolonged storage some aluminium migrated from the can wall into the food and that the aluminium contents of canned food were increased with increasing storage time. Probably the aluminium migration from the can wall into the food depends on some factors:

- the chemical content of raw material and other ingredients
- the type and quality of packages, so the purity and type of aluminium used for production of cans, the type and quality of the protective lacquer layer, especially the number of micropores and defective spots in the lacquer layer
- the storage conditions: time of contact between the can and the food and the storage temperature
- the pH-value of the food and
- the presence of any substances (such as acids and salt)

The average aluminium intake according to literature is normally between 2 and 10 mg per day.^{17, 18, 23,}

^{24, 25} The world health organisation (WHO 1989)^{26, 28} suggested a provisional tolerable daily intake of 1 mg kg⁻¹ body weight per day. Both values indicate, that the aluminium contents of the canned herring fillets and sauces does not play a significant role for general aluminium intake and does not form any health risk for humans under normally habitual consumption. Further aluminium absorption by humans is usually extremely low (app. between 1-3%)^{25, 27, 28, 29} and in people with normal kidney function any absorbed aluminium is rapidly and completely excreted in the urine and in the faeces.

Therefore, it can be concluded that the possible daily aluminium intake through consumption of canned herring fillets and sauces is very low in relation to the calculated tolerable daily intake. Thus, despite wide medical and media interest in a potential link between aluminium and some diseases, it would be appear that even if such a link was proven aluminium intake from canned herring fillets and sauces should not be a cause for concern with regard to aluminium toxicity for the human body.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank Mr. Gerd Domanski and Dr. Mike Eberle of Norda Lysell, Cuxhaven, Germany, for their cooperation and preparation of numerous samples under industrial conditions.

REFERENCES

- 1 Shuping B. A model describing the complexing effect in the leaching of aluminum from cooking utensils. *Environm Poll* **92**: 85-89 (1996).
- 2 Macdonald TL and Martin RB. Aluminum ion in biological systems. *Trends Biochem Sci* **13**: 15-19 (1988).
- 3 Blumenthal NC and Posner AS. In *vitro* Model of Aluminum-Induced Osteomalacia: Inhibition of Hydroxyapatite Formation and Growth. *Calc Tiss Int* **36**: 439-441 (1984).
- 4 Boyce BF, Elder HY, Elliot HL, Fogelman I, Fell GS, Junors BJ, Beastall G and Boyle IT. Hypercalcaemic Osteomalacia due to Aluminium Toxicity. *Lancet* **2**: 1009-1013 (1982).
- 5 Bushinsky DA, Sprague SM, Hallegot P, Girod C, Chabala JM and Levi-Setti R. Effects of Aluminum on Bone Surface Ion Composition. *J Bone Min Res* **10**: 1988-1997 (1995).
- 6 Armstrong RA, Winsper SJ and Blair JA. Aluminium and Alzheimer`s Disease: Review of Possible Pathogenic Mechanisms. *Dementia* **7**: 1-9 (1996).
- 7 Johnstone T. Aluminum and Alzheimer`s disease. *Can Med Ass J* **146**: 431-432 (1992).
- 8 Lamb BT. Making models for Alzheimer`s disease. *Nat Gen* **9**: 4-6 (1995).
- 9 Martyn CN. Aluminium and Alzheimer`s disease: An epidemiological approach. *Environm Geochem Health* **12**: 169-171 (1990).
- 10 Perl DP. Relationship of Aluminum to Alzheimer`s Disease. *Environm Health Perspect* **63**: 149-153 (1985).
- 11 Zapatero MD, Garcia de Jalon A, Pascual F, Calvo ML, Escanero J and Marro A. Serum Aluminum Levels in Alzheimer`s Disease and Other Senile Dementias. *Biol Trace Element Res* **47**: 235-240 (1995).
- 12 Alfrey AC, Legendre GR and Kaehny WD. The Dialysis Encephalopathy Syndrome. Possible Aluminum Intoxication. *New England J Med* **294**: 184-188 (1976).

- 13 Alfrey AC. Dialysis Encephalopathy. Mineral and Metal Neurotoxicology. In: Yasui M, Strong MJ, Ota K and Verity MA (ed). CRC Press Inc. 1997, pp 127-136 (1997).
- 14 Ganrot PO. Metabolism and Possible Health Effects of Aluminum. *Environm Health Perspect* **65**: 363-441 (1986).
- 15 Meiri H, Banin E, Roll M and Rousseau A. Toxic Effects of Aluminium on Nerve Cells and Synaptic Transmission. *Progr Neurobiol* **40**: 89-121 (1992).
- 16 Aikoh H and Nishio MR. Aluminum content of various canned and bottled beverages. *Bull Environm Contam Toxicol* **56**: 1-7 (1996).
- 17 Liukkonen-Lilja H and Piepponen S. Leaching of aluminium from aluminium dishes and packages. *Food Add Contam* **9**: 213-223 (1992).
- 18 Pennington JAT. Aluminium content of foods and diets. *Food Add Contam* **5**: 161-232 (1987).
- 19 Šeruga M, Grgić J and Mandić M. Aluminium content of soft drinks from aluminium cans. *Z Lebensm Untersuch Forsch* **198**: 313-316 (1994).
- 20 Šeruga M, Grgić J, Grgić Z and Šeruga B. Aluminium content of beers. *Z Lebensm Untersuch Forsch* **204**: 221-226 (1997).
- 21 Severus H. Aluminium in Food and the Environment. The use of Aluminium - especially as packaging material - in the food industry. In: Massey R and Taylor D (ed). Royal Society of Chemistry, special publication No. 73, pp 88-101 (1989).
- 22 Ranau R, Oehlenschläger J and Steinhart H. Determination of aluminium in the edible part of fish by GFAAS after sample pretreatment with microwave activated oxygen plasma. *Fresenius J Anal Chem* **364**: 599-604 (1999).
- 23 Greger JL. Aluminum content of American diet. *Food Technol* **39**: 73-78 (1985).
- 24 Treier S and Kluthe R. Aluminiumgehalte in Lebensmitteln. *Ernährungs-Umschau* **35**: 307-312 (1988).
- 25 Treptow H and Askar A. Ernährungsbedingte Aufnahme von Aluminium durch die Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland. *Ernährungs-Umschau* **34**: 364-367 (1987).
- 26 Becker K, Nöllke P, Hermann-Kunz E, Krause C, Schenker D and Schulz C. Umwelt-Survey 1990/91 Band III: Im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. (1990).
- 27 Rickenbacher U. Toxikologie von Aluminiumverbindungen. *Mitt Gebiete Lebensm Hyg* **75**: 69-76 (1984).
- 28 WHO (1989). Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. Food Additives Series: **24**, 116-117. University Press, Cambridge.
- 29 Taylor G A, Moore P B, Ferrier I N, Tyrer S P and Edwardson J A. Gastrointestinal absorption of aluminium and citrate in man. *J Inorg Biochem* **69**: 165-169 (1998).

3.5 Aluminium levels of fish fillets baked and grilled in aluminium foil



Food Chemistry 73 (2001) 1–6

**Food
Chemistry**

www.elsevier.com/locate/foodchem

Rapid communication

Aluminium levels of fish fillets baked and grilled in aluminium foilR. Ranau^{a,b,*}, J. Oehlenschläger^a, H. Steinhart^b^aFederal Research Centre for Fisheries, Institute of Biochemistry and Technology, Palmallee 9, D-22767 Hamburg, Germany^bInstitute of Biochemistry and Food Chemistry, University Hamburg, Grindelallee 117, D-20146 Hamburg, Germany

Received 25 August 2000; received in revised form 24 October 2000; accepted 24 October 2000

Abstract

During storage and preparation of food, aluminium foil is often used for wrapping heat-sensitive raw food for protection against direct heat, e.g. grilled or baked fish fillets. In this investigation the aluminium contents of grilled and baked fish fillets with and without ingredients wrapped in aluminium foil were determined. The selected fish species were mackerel (*Scomber scombrus* L.), a fatty species, ocean perch (*Sebastes* spp.), a medium fatty species, and cod (*Gadus morhua*) and saithe (*Pollachius virens*), two lean fish species. The wrapped fillets were baked for approximately 20 min at 200°C in an oven, either without ingredients or, alternatively, with vinegar and sodium chloride added. In another experiment one part of a fillet was grilled over charcoal without ingredients and the other part was grilled with onion rings and mixed spices added. All aluminium concentrations of both baked and grilled fillets wrapped in aluminium foil increased during heating. The increase in aluminium concentration ranged from a factor of 2 (baked saithe fillets without ingredients from 0.10 up to 0.21 mg/kg) to a factor of 68 (grilled mackerel fillets with ingredients from 0.07 up to 5.04 mg/kg). The aluminium contents of grilled fillets were higher than those of baked fillets. Presumably two factors were responsible for the higher aluminium contents in grilled fillets: first the higher temperature of preparation when grilling fillets and second the high aluminium content of mixed spices (63.5 mg Al/kg), which may be taken up in part by the grilled fillets. All results clearly showed that some aluminium migrated from the aluminium foil into the food. The aluminium migration seems to depend on several factors, e.g. the duration and the temperature of heating, the composition and the pH-value of food, the presence of any other substances (such as organic acids and salt) and complexing reactions that result in dissolution of the complexed metal. Considering the present state of knowledge and the suggested provisional tolerable daily intake of 1 mg Al/kg bodyweight per day of the [World Health Organisation, 1989], no risk to health of the consumer would be expected from eating meals prepared in aluminium foil. © 2001 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Aluminium levels; Fish fillets; Grilling; Baking; Aluminium foil

1. Introduction

Aluminium is the third most abundant element in the lithosphere and the aluminium resources are considerable. During the last 100 years of industrialisation the importance of aluminium has strongly increased. Because of its favourable physical characteristics, aluminium has become indispensable in many industrial areas, e.g. the packaging industry, as well as in daily life. Aluminium has therefore been used extensively as a packaging material. This is not surprising considering its properties:

1. effective barrier against gases, moisture, flavours, grease, oil, light, non-degenerating;
2. tasteless and corrosion-resistant;
3. excellent thermal and electrical conductivity, no static charges;
4. good mechanical properties at low and elevated temperatures, no change as a function of time;
5. good formability at ambient temperature, deep drawing, stamping, dead-folding;
6. easy combination with other materials, e.g. paper and plastics;
7. decorative appearance and compatible with printing processes;
8. low specific weight (2.7 g/cm³); and
9. good recycling properties.

* Tel.: +49-40-3890-5271; fax: +49-40-3890-5262.

E-mail address: ranau.ibt@bfa-fisch.de (R. Ranau).

Aluminium is now widely used as a household foil for packaging and storing different types of food products. One such use is for protecting food against direct heat effects, e.g. during grilling or baking of fish fillets.

Aluminium ions in the human diet are non-bioavailable from the small intestine, because the hydrated charged ions are not able to penetrate the lipid protein membranes of the duodenal mucosa. But it can be assumed that at least part of the human dietary aluminium intake is in the form of chelates with natural food components such as citric and lactic acids (Shuping, 1996). In the human body, aluminium ions could inhibit different metabolism processes caused by competition reactions between aluminium and other ions such as calcium, magnesium or iron (Macdonald & Martin, 1988). Therefore, in recent reports, aluminium has been associated with several skeletal (osteomalacia: Blumenthal & Posner, 1984; Boyce et al., 1982; Bushinsky, Sprague, Hallegot, Girod, Chabala, & Levi-Setti, 1995) and neurological disorders (Alzheimer's disease: Armstrong, Winsper, & Blair, 1996; Johnstone, 1992; Lamb, 1995; Martyn, 1990; Perl, 1985; Zapatero, Garcia de Jalon, Pascual, Calvo, Escanero, & Marro, 1995) in humans. Although the causality between aluminium uptake via food and these diseases is not established, public interest in effects of aluminium on human health has increased in recent years. On the other hand, it seems certain that aluminium is responsible for another neurological disorder: encephalopathy or dialysis dementia (Alfrey, 1997; Alfrey, Legendre, & Kaehny, 1976; Ganrot, 1986; Meiri, Banin, Roll, & Rousseau, 1992) in uremic patients on dialysis.

Many possible sources of aluminium intake by the human body exist, e.g. drugs, foods, drinking water, industrial exposure. Food is the main route by which the normal daily intake of aluminium occurs. The total aluminium content of foods comprises naturally present aluminium, aluminium from food additives and, to a great extent, aluminium from food containers such as cans, cookware, utensils and food wrappings. It has been established that cooking of acidic and low acidic foods in aluminium saucepans or foil causes leaching of the metal (Baxter, Burrell, Crews, & Massey, 1989; Brunner, Arnold, & Stolle, 1999; Greger, 1985; Greger, Goetz, & Sullivan, 1985; Lione, 1984; Liukkonen-Lilja & Piepponen, 1992; Moody, Southam, Buchan, & Farmer, 1990; Pennington, 1987; Rajwanshi et al., 1999; Takeda, Kawamura, & Yamada, 1998a, b, 1999; Tenakone, Wickramanayake, & Fernando, 1988; Treptow & Askar, 1987; Watanabe & Dawes, 1988). In some publications it was reported that foods, which were manufactured and stored in aluminium cans, showed an increased aluminium content (Aikoh & Nishio, 1996; Jagannatha Rao & Radhakrishnamurty, 1990; Rajwanshi, Singh, Gupta, & Dass, 1997; Šeruga, Grgić, & Mandić, 1994; Šeruga, Grgić, Grgić, & Šeruga, 1997; Severus, 1989).

The extent of the increase of aluminium is strongly dependent on factors such as temperature, pH-value, duration of contact or heating, presence of sugar, organic acids, salt and other ions.

Grilled and baked meals are widely consumed in Germany and are often prepared in aluminium trays or aluminium foil. Therefore, in relation to the above-mentioned possible association of excessive aluminium intake with some disorders, it is of great interest to measure the aluminium content of these dishes.

An analytical method for the determination of aluminium in grilled and baked fish fillets was developed using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS; Delves, Suchak, & Fellows, 1989; Hewitt et al., 1990; Liukkonen-Lilja & Piepponen, 1992; Lopez, Cabrera, Lorenzo, & Lopez, 2000; Magalhaes, Lima, Krug, & Arruda, 1999; Müller, Anke, & Illing-Günther, 1998; Ranau, Oehlenschläger, & Steinhart, 1999; Seruga et al., 1994, 1997; Sullivan, Kehoe, & Smith, 1987; Tahan, Sanchez, Granadillo, Cubillan, & Romero, 1995; Xiao-quan, Shen, & Zhe-ming, 1988; Yang, Penickx, & Smeyers-Verbeke, 1994).

2. Materials and methods

Sampling of different fish species was performed on the German fishery research vessel "Walther Herwig III" in the North Sea. Fillets of mackerel (*Scomber scombrus* L.), ocean perch (*Sebastes* spp.), saithe (*Pollachius virens*), and cod (*Gadus morhua*) were deep-frozen onboard and stored at -30°C until treated further in the laboratory on land. One part of the thawed fillet was wrapped in aluminium foil without ingredients and grilled over charcoal until cooked. Onion rings and mixed spices (approx. 1–2 g) were added to the other part of fillet which was then grilled under the same conditions. In a second series of experiments the fillets were baked in an oven for approximately 25 min at 200°C without ingredients and with the addition of vinegar/acetic acid (10%, 5 mL) and 1 g sodium chloride. The aluminium levels of all samples were determined using GFAAS. The grilled and baked samples were lyophilised directly after being deep-frozen in the aluminium foil. The freeze-dried samples were carefully unwrapped and the fish part was finely ground in a ball mill and kept in high-density polyethylene bags at room-temperature and at low humidity until analysed. Up to 500 mg weight, depending on the aluminium concentration of lyophilised sample portions, was weighed into silica Petri-dishes. The Petri-dishes were put in the chamber of a plasma asher for mineralisation. The decomposition method mineralised the samples in a microwave-activated oxygen plasma under vacuum at low temperatures ($<300^{\circ}\text{C}$) without the addition of chemicals. After mineralisation was fully complete, the ash was dissolved

in diluted nitric acid and transferred quantitatively into a polypropylene volumetric flask (volume depending on the aluminium concentration). For the measurement of the aluminium concentration, 20 μ L aliquots of diluted ash-solutions were injected into the graphite tubes of the electrothermal graphite furnace atomic absorption spectrometer, with Zeeman-background correction, equipped with a transversely heated graphite atomiser. The instrument settings and furnace programmes for analysis of aluminium are described in Table 1.

The two drying steps and the extended drying times ensured complete drying prior to the ashing steps. Further, the conditions of the time-temperature programme ensured a long lifetime of the graphite tube (about 800 firings) and the programme resulted in an optimal peak area signal. Samples and standards were diluted with two modifiers (Table 1) using the AS-70 autosampler. The use of the modifiers and the two ashing steps ensured complete removal of interfering compounds and stabilised the aluminium-ions (Pd-Al). The light source was a single element hollow cathode lamp whose operating parameters (current and spectral bandwidth) were those recommended by the manufacturer. Argon was employed in the graphite furnace as external and internal gas, and the flow of the latter was interrupted during atomisation (Ranau et al., 1999).

To avoid contamination, suprapure chemicals and polypropylene vessels (flask, volumetric flask), high density polyethylene bottles and other plastic equipment (beakers, autosampler cups, spoon, removable tips,

tweezers) were used for analysis. They were cleaned by soaking in 2% (w/w) nitric acid (pro analysis grade) for > 24 h, followed by soaking in de-ionized water for > 24 h. After this cleaning procedure, all cleaned vessels and equipment were dried and kept in aluminium-free containers until use. This avoided aluminium contamination through room dust.

3. Results and discussion

In these investigations, the aluminium contents of cod, saithe, ocean perch, and mackerel fillets baked and grilled in aluminium foil were determined. Table 2 presents the aluminium contents of raw materials, of fillets baked and grilled in aluminium foil with or without ingredients. All values are given in mg Al/kg wet weight. Additionally, the proportional increases are given in Table 2.

The ingredients [baked fillets: vinegar (5 mL, 10%) and 1 g sodium chloride; grilled fillets: onion rings and approximately 1–2 g mixed spice] were added in order to get a lower pH-value (e.g. vinegar) and in order to simulate the normal human eating habits (onion rings and mixed spice). The increase of aluminium in all fillets after preparation (baked and grilled) was considerable (Table 2). Compared with raw materials, the increase in the aluminium contents in the baked fillets without ingredients ranged from factors of 2 (saithe) to 6 (mackerel). The increases in aluminium contents in the

Table 1
Instrument settings and furnace programme for aluminium determination by atomic absorption spectrometry (AAS)

AAS-Instrument	Perkin Elmer AAS 4100ZL, THGA, AS 70			
Al-hollow cathode lamp	Current 25 mA			
Wavelength	309.6 nm			
Bandwidth	0.7 nm			
Sample and standard volume	20 μ L			
Measurement area	0–60 μ g Al/L			
Matrix modifier	5 μ g Pd(NO ₃) ₂ 3 μ g Mg(NO ₃) ₂			
Detection limit (3 σ)	1 μ g Al/kg			
Characteristic mass	15 pg/0.0044 A s			
Sensitivity	30 μ g Al/l \cong A s 0.180			
Signal	Peak area			
Background compensation	With inverse longitudinal Zeeman-effect			
<i>Temperature programme</i>				
Step	T (°C)	Ramp (s)	Hold (s)	Gas flow (mL/min)
1a. Dry	110	1	20	250
1b. Dry	130	5	30	250
2a. Ash	800	5	10	250
2b. Ash	1500	5	15	250
3a. cool down	1010	1	10	250
3b. cool down	20	1	10	250
4. Atomize	2300	0	5	0 (read)
5. Cleaning	2400	1	3	250
Purge gas	Argon			

4

R. Ranau et al. Food Chemistry 73 (2001) 1–6

Table 2
Aluminium contents of aluminium foil-grilled and -baked fillets with and without ingredients and of raw materials: in mg Al/kg wet weight

Fish species and ingredients	n ^a	Aluminium content (mg Al/kg wet weight)			
		Mean±S.D.	Min.	Max.	Increase ^b (%)
<i>Baked fillets (20 min at 200°C)</i>					
<i>Cod (Gadus morhua)</i>					
Baked without ingredients	4	0.295±0.074	0.217	0.395	388
Baked with vinegar (10%, 5mL) and 1 g NaCl	4	0.525±0.138	0.405	0.675	691
<i>Saithe (Pollachius virens)</i>					
Baked without ingredients	7	0.206–0.056	0.146	0.312	208
Baked with vinegar (10%, 5mL) and 1 g NaCl	8	0.569±0.151	0.403	0.863	575
<i>Ocean perch^c (Sebastes spp.)</i>					
Baked without ingredients	4	0.265±0.045	0.218	0.326	276
Baked with vinegar (10%, 5mL) and 1 g NaCl	3	1.599±0.402	1.185	1.988	1666
<i>Mackerel (Scomber scombrus L.)</i>					
Baked without ingredients	7	0.434±0.167	0.224	0.642	586
Baked with vinegar (10%, 5mL) and 1 g NaCl	5	1.140±0.551	0.516	1.871	1541
<i>Grilled fillets (grilled over charcoal)</i>					
<i>Cod (Gadus morhua)</i>					
Grilled without ingredients	3	0.412±0.325	0.144	0.774	542
Grilled with onions rings and mixed spices	4	1.039±0.430	0.499	1.476	1367
<i>Ocean perch^c (Sebastes spp.)</i>					
Grilled without ingredients	4	1.059±0.184	0.855	1.248	1103
Grilled with onions rings and mixed spices	3	1.089±0.025	1.063	1.113	1134
<i>Mackerel (Scomber scombrus L.)</i>					
Grilled without ingredients	3	0.564±0.203	0.335	0.722	762
Grilled with onions rings and mixed spices	2	5.043±0.428	4.741	5.346	6815
<i>Raw material (fish caught in the open North Sea)</i>					
<i>Cod (Gadus morhua)</i>					
	20	0.076±0.038	0.033	0.192	
<i>Saithe (Pollachius virens)</i>					
	15	0.099±0.040	0.032	0.155	
<i>Mackerel (Scomber scombrus L.)</i>					
	10	0.074±0.024	0.040	0.102	
<i>Ocean perch^c (Sebastes spp.)</i>					
	7	0.096±0.022	0.065	0.125	
Onion rings	1	0.099			
Mixed spice	1	63.470			

^a n determined in duplicate.

^b Increase compared to raw materials.

^c Caught in open Northeast Atlantic.

baked fillets with ingredients (lower pH-value) were higher and ranged from factors of 6 (saithe) to 17 (ocean perch). The aluminium contents of the baked fillets of lean fish (cod and saithe) were lower than those of fatty fish (ocean perch and mackerel). Obviously the fat content of fillets had an influence on the aluminium increase.

In all grilled fillets, higher aluminium levels than in raw fillets could be detected. The increase in aluminium levels in the grilled fillets, without ingredients, ranged between a factor of 5 (cod) and 11 (ocean perch) compared with the levels in raw materials. In the grilled fillets with ingredients added, these factors ranged from 11 (ocean perch) to 68 (mackerel). With the exception of grilled ocean perch fillets with ingredients, the aluminium contents of grilled fillets were higher than those of baked fillets. One possible reason for this could be that a part of the high aluminium content in the mixed spices (63.5 mg Al/kg) may be taken up by the grilled fillets.

Another possible reason could be that the temperature of preparation of the grilled fillets is substantially higher than the preparation temperature (200°C) of the baked fillets and that the higher temperature of preparation promoted a stronger aluminium migration from the foil into the fillets.

A comparison between the two different sides of aluminium foil (glossy and dull) showed that the differences in the aluminium contents in baked and grilled fillets, which were wrapped, respectively, with the glossy and the dull sides of the aluminium foil inside, were not significant.

It is established knowledge that most foods which are stored in aluminium cans, or have been cooked in aluminium pans, trays, or foil, accumulate some aluminium. As mentioned above, the amount of aluminium that is accumulated in foods during preparation depends on the pH-value and the time of the cooking. Recently, several investigators have suggested that the use of aluminium foil

can increase the amount of aluminium in foods or dishes (Brunner et al., 1999; Liukkonen-Lilja & Piepponen, 1992; Moody et al., 1990; Pennington, 1987; Rajwanshi et al., 1999; Severus, 1989; Takeda et al., 1998a, b, 1999); however, the significance of this increase in relation to total aluminium intake is questionable. Liukkonen-Lilja and Piepponen, Pennington and Severus reported low increases of aluminium in aluminium foil-wrapped and baked fish fillets (flounder, trout). Brunner et al. tested the migration of aluminium to halibut during baking (180°C, 25 min) in aluminium foils and in roasting tubes. To these halibut fillets 3% salt and 5% lemon juice (pH-value of homogenate 6.5–6.9) were added. Compared to the fillets of halibut prepared in roasting tubes, the aluminium contents of fillets of halibut prepared in aluminium foils were higher by a factor of 16 (from 0.6 up to 9.6 mg Al/kg wet weight). Takeda et al. (1998b) investigated the migration of aluminium from aluminium foil into food-simulating solvents. All parameters, the type of solvent (different pH-value), the temperature and the time, affected the magnitude of aluminium dissolution. The aluminium migration into acidic solvents when heated (30 min at 95°C), was higher than that into tap water and ranged from a factor of 60 for 0.5% aqueous citric acid to a factor of 200 for 4% aqueous acetic acid. Other investigators (Moody et al., 1990; Rajwanshi et al., 1999) have reported that the aluminium migration from aluminium foil into acidic (acetic, citric, oxalic, tartaric acid), fluoride-containing and heated solutions, resulted in high aluminium increase (factors of 20 to >100). Takeda et al. (1998a) have reported aluminium migration from aluminium foil into foods and the effect of food components on the migration. The migration levels in all heated (30 min at 95°C) and acidic foods (including orange and tomato juice, yoghurt and different types of pickles and vinegars) were less than that in 4% acetic acid. Dissolution of aluminium was enhanced by the addition of sodium chloride, but was reduced by the presence of proteins, amino acids, sugar or cholesterol. The decrease of aluminium dissolution from aluminium foil in 4% acetic acid (30 min at 95°C) was up to 10% in the presence of protein or amino acids. Because components of food, such as proteins, amino acids or sugar, decrease the aluminium migration from aluminium foil into foods, Takeda et al. (1999) suggested that migration was depressed by the addition of such foods. Therefore Takeda and co-workers concluded that human intake of aluminium from disposable aluminium foil is extremely low.

4. Conclusion

All aluminium concentrations of fillets baked and grilled in aluminium foil clearly increased. The aluminium contents increased by factors ranging between 2

and 68. Generally, the aluminium contents of grilled fillets were higher than those of baked fillets. In the former case, the higher temperature of preparation when grilling fillets is likely to be responsible for this, as well as the very high aluminium content of mixed spice, which may be taken up in part by the grilled fillets. Considering all results, it can be concluded that, during the preparation of food wrapped in aluminium foil, some aluminium migrates from the foil into the food. Probably the aluminium migration depends on several factors:

1. the chemical composition of the raw food material and the other ingredients;
2. the conditions of preparation: duration and temperature of heating;
3. the pH-value of the food or dishes; and
4. the presence of any other substances (such as organic acids and salt), as complexing reactions result in dissolution of the complexed aluminium.

Regarding the present state of knowledge and the suggested provisional tolerable daily intake of 1 mg Al/kg bodyweight per day of the World Health Organisation (WHO, 1989; Becker, Nöllke, Hermann-Kunz, Krause, Schenker, & Schultz, 1990), there is no evident risk to the health of the consumer from eating meals prepared in aluminium foil.

References

- Aikoh, H., & Nishio, M. R. (1996). Aluminum content of various canned and bottled beverages. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 56, 1–7.
- Alfrey, A. C. (1997). Dialysis encephalopathy. In Yasui, M., Strong, M. J., Ota, K., Verity, M. A., *Mineral and metal neurotoxicology* (pp. 127–136). CRC Press Inc.
- Alfrey, A. C., Legendre, G. R., & Kaehny, W. D. (1976). The dialysis Encephalopathy Syndrome. Possible aluminum intoxication. *The New England Journal of Medicine*, 294, 184–188.
- Armstrong, R. A., Winsper, S. J., & Blair, J. A. (1996). Aluminium and Alzheimer's disease: review of possible pathogenic mechanisms. *Dementia*, 7, 1–9.
- Baxter, M. J., Burrell, J. A., Crews, H. M., & Massey, R. C. (1989). Aluminium in infant formulae and tea and leaching during cooking. In R. Massey, & D. Taylor. *Aluminium in food and the environment* (pp. 77–87). Royal Society of Chemistry, special publication No. 73.
- Becker, K., Nöllke, P., Hermann-Kunz, E., Krause, C., Schenker, D., & Schulz, C. (1990). Umwelt-Survey 1990/91 Band III: Im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- Blumenthal, N. C., & Posner, A. S. (1984). *In vitro* model of aluminium-induced osteomalacia: inhibition of hydroxyapatite formation and growth. *Calcified Tissue International*, 36, 439–441.
- Boyce, B. F., Elder, H. Y., Elliot, H. L., Fogelman, I., Fell, G. S., Junors, B. J., Beastall, G., & Boyle, I. T. (1982). Hypercalcaemic osteomalacia due to aluminium toxicity. *The Lancet*, 2, 1009–1013.
- Brunner, B., Arnold, R., & Stolle, A. (1999). Übergang von aluminium auf lebensmittel. Verwendung von folien bei küchentechnischer zubereitung von fisch und fleisch. *Fleischwirtschaft*, 1/99, 110–112.

- Bushinsky, D. A., Sprague, S. M., Hallegot, P., Girod, C., Chabala, J. M., & Levi-Setti, R. (1995). Effects of aluminum on bone surface ion composition. *Journal of Bone and Mineral Research*, *10*, 1988–1997.
- Delves, H. T., Suchak, B., & Fellows, C. S. (1989). The determination of aluminium in food and biological materials. In R. Massey, & D. Taylor. *Aluminium in food and the environment* (pp. 52–67). Royal Society of Chemistry, special publication No. 73.
- Ganrot, P. O. (1986). Metabolism and possible health effects of aluminium. *Environmental Health Perspectives*, *65*, 363–441.
- Greger, J. L. (1985). Aluminum content of American diet. *Food Technology*, *39*, 73–78.
- Greger, J. L., Goetz, W., & Sullivan, D. (1985). Aluminum levels in foods cooked and stored in aluminum pans, trays and foil. *Journal of Food Protection*, *48*, 772–777.
- Hewitt, C. D., Winborne, K., Margrey, D., Nicholson, J. R. P., Savory, M. G., Savory, J., & Wills, M. R. (1990). Critical appraisal of two methods for determining aluminum in blood samples. *Clinical Chemistry*, *36*, 1466–1469.
- Jagannatha Rao, K. S., & Radhakrishnamurty, R. (1990). Aluminium leaching from utensils during cooking and storage. *Environment & Ecology*, *8*, 146–148.
- Johnstone, T. (1992). Aluminum and Alzheimer's disease. *Canadian Medicine Association Journal*, *146*, 431–432.
- Lamb, B. T. (1995). Making models for Alzheimer's disease. *Nature Genetics*, *9*, 4–6.
- Lione, A. (1984). The mobilization of aluminum from cookware. *Nutrition Review*, *42*, 31.
- Liukkonen-Lilja, H., & Piepponen, S. (1992). Leaching of aluminium from aluminium dishes and packages. *Food Additives and Contaminants*, *9*, 213–223.
- Lopez, F. F., Cabrera, C., Lorenzo, M. L., & Lopez, M. C. (2000). Aluminium content in foods and beverages consumed in the Spanish diet. *Food Chemistry and Toxicology*, *65*, 206–210.
- Macdonald, T. L., & Martin, R. B. (1988). Aluminum ion in biological systems. *Trends Biochemical Science*, *13*, 15–19.
- Magalhaes, C. E. C., Lima, E. C., & Arruda, M. A. Z. (1999). Direct analysis of coffee and tea for aluminium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Mikrochimica Acta*, *132*, 95–100.
- Martyn, C. N. (1990). Aluminium and Alzheimer's disease: an epidemiological approach. *Environmental Geochemistry and Health*, *12*, 169–171.
- Meiri, H., Banin, E., Roll, M., & Rousseau, A. (1992). Toxic effects of aluminium on nerve cells and synaptic transmission. *Progress in Neurobiology*, *40*, 89–121.
- Moody, G. H., Southam, J. C., Buchan, S. A., & Farmer, J. G. (1990). Aluminium leaching and fluoride. *British Dental Journal*, *169*, 47–50.
- Müller, M., Anke, M., & Illing-Günther, H. (1998). Aluminium in foodstuffs. *Food Chemistry*, *61*, 419–428.
- Pennington, J. A. T. (1987). Aluminium content of foods and diets. *Food Additives and Contaminants*, *5*, 161–232.
- Perl, D. P. (1985). Relationship of aluminum to Alzheimer's disease. *Environmental Health Perspectives*, *63*, 149–153.
- Rajwanshi, P., Singh, V., Gupta, M. K., & Dass, S. (1997). Leaching of aluminium from cookwares — a review. *Environmental Geochemistry and Health*, *19*, 1–18.
- Rajwanshi, P., Singh, V., Gupta, M. K., Shrivastav, R., Subramanian, V., Prakash, S., & Dass, S. (1999). Aluminum leaching from surrogate aluminum food containers under different pH and fluoride concentration. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *63*, 271–276.
- Ranau, R., Oehlenschläger, J., & Steinhart, H. (1999). Determination of aluminium in the edible part of fish by GFAAS after sample pretreatment with microwave activated oxygen plasma. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, *364*, 599–604.
- Šeruga, M., Grgić, J., Grgić, Z., & Šeruga, B. (1997). Aluminium content of beers. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, *204*, 221–226.
- Šeruga, M., Grgić, J., & Mandić, M. (1994). Aluminium content of soft drinks from aluminium cans. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, *198*, 313–316.
- Severus, H. (1989). The use of aluminium — especially as packing material — in the food industry. In R. Massey, & D. Taylor. *Aluminium in food and the environment* (pp. 88–101). Royal Society of Chemistry, special publication No. 73.
- Shuping, B. (1996). A model describing the complexing effect in the leaching of aluminum from cooking utensils. *Environmental Pollution*, *92*, 85–89.
- Sullivan, D. M., Kehoe, D. F., & Smith, R. L. (1987). Measurement of trace levels of total aluminum in foods by atomic absorption spectrometry. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists International*, *70*, 118–120.
- Tahan, J. E., Sanchez, J. M., Granadillo, V. A., Cubillan, H. S., & Romero, R. A. (1995). Concentration of total Al, Cr, Cu, Fe, Hg, Na, Pb and Zn in commercial canned seafood determined by atomic spectrometric means after mineralization by microwave heating. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *43*, 910–915.
- Takeda, Y., Kawamura, Y., & Yamada, T. (1998a). Dissolution of aluminium from aluminium foil into foods and effect of food components on the dissolution. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, *39*, 266–271.
- Takeda, Y., Kawamura, Y., & Yamada, T. (1998b). Dissolution of aluminium from aluminium foil products in food-simulating solvents. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, *39*, 178–183.
- Takeda, Y., Kawamura, Y., & Yamada, T. (1999). Migration of aluminium from disposable aluminium foil vessels into foods. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, *40*, 172–177.
- Tennakone, K., Wickramanayake, S., & Fernando, C. A. N. (1988). Aluminium contamination from fluoride assisted dissolution of metallic aluminium. *Environmental Pollution*, *49*, 133–143.
- Treptow, H., & Askar, A. (1987). Ernährungsbedingte Aufnahme von Aluminium durch die Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland. *Ernährungs-Umschau*, *34*, 364–367.
- Watanabe, S., & Dawes, C. (1988). The effect of pH and fluoride on leaching of aluminum from kitchen utensils. *Fluoride*, *21*, 58–59.
- World Health Organisation (1989). Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. *Food Additives Series* (Vol. 24, 116–117). University Press, Cambridge.
- Xiao-quan, S., Shen, L., & Zhe-ming, N. (1988). Determination of aluminium in human blood and serum by graphite furnace atomic absorption spectrometry using potassium dichromate matrix modification. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *3*, 99–103.
- Yang, Q., Penninckx, W., & Smeyers-Verbeke, J. (1994). Closed-vessels microwave acid digestion of foodstuffs and trace aluminum determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *42*, 1948–1953.
- Zapatero, M. D., Garcia de Jalon, A., Pascual, F., Calvo, M. L., Escanero, J., & Marro, A. (1995). Serum aluminum levels in Alzheimer's disease and other senile dementias. *Biological Trace Element Research*, *47*, 235–240.

4 DISKUSSION

4.1 Material und Methodik (Analysengang)

4.1.1 Mineralisation

In Abhängigkeit des zu erwarteten Aluminiumgehaltes wurden jeweils in Doppelbestimmungen 50 bis maximal 1000 mg lyophilisiertes Probenmaterial in Quarz-Petrischalen eingewogen. Anschließend wurden die Quarz-Petrischalen in die Kammer eines Plasmaveraschers (Plasma Prozessor 200-G, TECHNICS PLASMA GmbH, München) platziert. In dem geschlossenen System wurden die Proben in einem durch ein Mikrowellenfeld aktiviertes Sauerstoffplasma mit definiertem Sauerstoffdruck ($2,0-2,5 \cdot 10^5$ pa) unter Vakuum (60-90 pa) bei Temperaturen unter 300°C verascht. Weitere Gerätebedingungen in Abschnitt 3.1 unter Method and experimental.

Die Anwendung dieser Aufschlussmethode bei Temperaturen unter 300°C erwies sich aus folgenden Gründen als besonders geeignet (KAISER et al., 1971; OEHLENSCHLÄGER, 1994):

- geschlossenes System
- simultane Mineralisation von bis zu 40 Proben
- komplette Verbrennung der organischen Matrix
- kein Einsatz bzw. keine Kontamination durch Chemikalien während der Veraschung, da die Probe nur mit Sauerstoff in Kontakt kommt
- einfache Handhabung, keine Reinigung notwendig

Jedoch war die Veraschung durch den Plasmaverascher von schwerlöslichen und anorganischen Aluminiumverbindungen, wie sie in Muscheln in Form von Sand vorkommen, nicht vollständig. Zudem war der Zeitaufwand für die Veraschung, insbesondere von fetten Proben, mit bis zu 48 Stunden hoch.

Einige Autoren (BEYER et al., 1996; SCHELENZ und ZEILLER, 1993; SUN et al., 1997; ZUNK, 1990) berichteten in ihren Arbeiten von Schwierigkeiten bei der Mineralisation von schwerlöslichen Aluminiumverbindungen. Obwohl die Mineralisation mit konzentrierter Salpetersäure und Wasserstoffperoxid in einem Mikrowellen-basierten, geschlossenen System unter hohem Druck durchgeführt wurde, waren die Wiederfindungen aufgrund einer unvollständigen Mineralisation niedrig.

MÜLLER, I. (1998) hatte unter solchen Aufschlussbedingungen stark schwankende Wiederfindungsraten von 0 bis 50%, die im Mittel lediglich 4% betragen.

Um die Eignung der Mineralisation durch den Plasmaverascher für die untersuchten Proben zu überprüfen, wurden die ermittelten Aschegehalte mit Literaturdaten verglichen und Wiederfindungsversuche durchgeführt.

Tabelle 1: Aschegehalte von den untersuchten Filets verschiedener Fischarten sowie Aschegehalte der entsprechenden Filets aus SOUCI et al., 2000

Spezies	ermittelte Aschegehalte [%]	Aschegehalte [%] aus SOUCI et al., 2000
Magerfische (Fettgehalt < 1,0%)		
Kabeljau (<i>Gadus morhua</i>)	1,52-1,72	0,90-1,22
Seelachs, Pollack (<i>Pollachius spp.</i>)	1,34-1,78	1,17-1,28
Schellfisch (<i>Melanogrammus aeglefinus</i>)	1,38-1,70	1,20-1,22
Leng (<i>Molva molva</i>)	1,31-1,48	0,68-1,50
Lumb (<i>Brosme brosme</i>)	1,22-1,56	0,90-1,07
Seehecht (<i>Merluccius merluccius</i>)	1,57-1,66	0,83-1,30
fetteiche Meeresfische (Fettgehalt > 1.5%)		
Dornhai (<i>Squalus acanthias L.</i>)	1,33-1,50	0,80-1,00
Makrele (<i>Scomber scombrus L.</i>)	1,06-1,75	1,20-1,60
Stöcker (<i>Trachurus trachurus L.</i>)	1,49-1,64	1,20-1,60
Rotbarsch (<i>Sebastes spp.</i>)	1,23-1,48	0,92-1,40
Hering (<i>Clupea harengus</i>)	1,73-2,18	1,17-1,50
Ostseehering (<i>Clupea harengus</i>)	1,65-1,87	1,18-1,35
Sprotte (<i>Sprattus sprattus</i>)	1,64-1,94	1,50-2,00
Sardelle (<i>Engraulis encrasicolus L.</i>)	1,76-2,04	1,10-2,10
Katfish (<i>Anarhichas lupus</i>)	1,41-1,44	0,98-1,20
Plattfische		
Scholle (<i>Pleuronectes platessa</i>)	1,47-1,81	1,27-1,40
Kliesche (<i>Limanda limanda</i>)	1,55-1,71	1,10
schwarzer Heilbutt (<i>Reinhardtius hippoglossoides</i>)	1,35-1,46	0,90-1,10
Heilbutt (<i>Hippoglossus hippoglossus</i>)	1,25-1,90	1,16-1,39
andere aquatische Lebewesen		
Miesmuschel (<i>Mytilus edulis</i>)	1,62-2,99	1,30-2,40
Tiefseegarnele (<i>Pandalus borealis</i>)	1,87-2,03	
Nordseegarnele (<i>Crangon crangon</i>)	1,97	1,20-1,71

Ein Vergleich der bestimmten Aschegehalte mit denen aus dem SOUCI, FACHMANN und KRAUT (2000) zeigte übereinstimmende und signifikant höhere Aschegehalte.

Eigene Untersuchungen in denen Proben sowohl im Ofen bei 450°C trocken als auch im Sauerstoffplasma innerhalb des Plasmaveraschers verascht wurden, ergaben im Durchschnitt erhöhte Aschegehalte (bis zu 30%) bei den im Plasmaverascher veraschten Proben.

Deshalb wurde vermutet, dass die Veraschung im aktivierten Sauerstoffplasma zu einer verstärkten Bildung von Oxiden und zu höher oxidierten Metallen führte, die sich durch ein höheres Gewicht der Aschen bemerkbar machte. Allerdings hat die Veraschung der Proben im Sauerstoffplasma bei niedrigen Verbrennungstemperaturen von unter 300°C einen wichtigen Vorteil. Denn sie führt in erster Linie zur Bildung von γ -Aluminiumoxid (Spinellstruktur), das in verdünnten Säuren löslich ist. Das in Säuren schwer lösliche α -Aluminiumoxid (Korund) bildet sich dagegen erst oberhalb von 500°C (CHRISTEN, 1985, S. 584).

Zur Bestätigung dieser Vermutungen wurden die in Abschnitt 3.1 unter Results and discussion beschriebenen Wiederfindungsversuche mit Rotbarschfilets (Abschnitt 3.1 Fig. 3 und 4) durchgeführt. Die Wiederfindungen der beiden Versuchsreihen waren im Mittel 88 und 98% und zeigten, dass die Mineralisation der untersuchten Proben mittels Plasmaverascher nahezu vollständig und somit auch geeignet war. Andere Wiederfindungsversuche mit Muschelgewebe (*Mytilus edulis*) (Standard Referenz Material No. 278) ergaben niedrige Wiederfindungen zwischen 60 und 62% (Abschnitt 3.1 Table 2). Bei diesem Referenzmaterial waren die Aluminiumgehalte allerdings nur angezeigte und nicht zertifizierte Werte, die mit ICP-MS neben weiteren Elementen bestimmt wurden.

Des weiteren muss berücksichtigt werden, dass Muscheln in Abhängigkeit ihrer Verarbeitung (auswaschen) unterschiedliche Mengen an säureunlöslichen Bestandteilen, wie Aluminiumsilikate (Sand), beinhalten, die mit dem Plasmaverascher nicht vollständig aufgeschlossen werden können. Da aber der Gehalt an schwerlöslichen und anorganischen Aluminiumverbindungen in essbaren Anteilen von Meeresfischen und Fischereierzeugnissen als sehr niedrig einzustufen ist, war der Aufschluss von solchen Proben mittels Plasmaverascher, auch im Hinblick auf die genannten Vorteile, geeignet.

4.1.2 Messung des Aluminiumgehaltes mittels ET-GFAAS in Anlehnung an das STPF-Konzept

Nach Mineralisation wurden die verbliebenden Aschen in verdünnter Salpetersäure (0,2%, w/w) gelöst und quantitativ in Polypropylen-Messkolben überführt. Dabei wurde das jeweilige Volumen (25/50/100 mL) entsprechend dem zu erwarteten Aluminiumgehalt der Probe angepasst. Die Messungen wurden mit einem ET-GFAAS von PERKIN ELMER Model 4100ZL mit Zeeman-Untergrundkompensation durchgeführt. Zur Messung des Aluminiumgehaltes wurden jeweils 20 µL der Probeasche- und der Standardlösungen sowie 5 µg Palladiumnitrat und 3 µg Magnesiumnitrat in Lösung als Modifier mit dem Autosampler AS-70 injiziert. Hierzu wurden die Lösungen auf pyrolytisch beschichtete und sogenannte L'VOV-Graphitplattformen innerhalb pyrolytisch beschichteter Graphitküvetten aufgegeben. Durch elektrische Widerstandsheizung, welche eine superschnelle Heizrate ermöglicht, durchlaufen die Lösungen bis zur eigentlichen Messung während der Atomisierung mehrere Schritte, wobei Trocknung, thermische Vorbehandlung und Atomisierung zeitlich nacheinander folgen.

Die Atomisierung setzt ein, sobald die Erscheinungstemperatur des Aluminiums bei über 2000°C erreicht ist, d.h. das Element in den atomaren Zustand übergeht. Während dieser Atomisierung wird der externe und interne Argon-Gasfluss unterbrochen und die Absorption eines von einer Aluminium-Hohlkathodenlampe ausgehenden und durch das Graphitrohr führenden Lichtes bei 309,6 nm gemessen. Dieses von der Aluminiumlampe ausgehende Licht erfährt also beim Durchgang durch die korrespondierende Substanz in dem Graphitrohr einen Intensitätsverlust durch die Atomabsorption, die durch einen Photomultiplier gemessen wird. Die Auswertung bzw. die Berechnung des Aluminiumgehaltes erfolgte über die Peakflächen. Die Parameter des ET-GFAAS und das Temperatur-Zeit-Programm sind in Abschnitt 3.1 Table 1 dargestellt.

Aufgrund unerwünschter Interferenzen während des gesamten Ablaufes am ET-GFAAS erfolgten die Messungen in Anlehnung an das STPF-Konzept (SCHLEMMER, 1988; SLAVIN et al., 1983; VÖLLKOPF und GROBENSKI, 1983). Diese Störungen bzw. Interferenzen lassen sich in 3 Gruppen einteilen:

1. spektrale (unspezifische Lichtverluste)
2. chemische
3. physikalische

Um diese Interferenzen zu eliminieren bzw. zu minimieren und möglichst präzise und richtige Ergebnisse zu erhalten wurde das STPF-Konzept, welches folgende Punkte beinhaltet, entwickelt:

- pyrolytisch beschichtete Graphitküvette und L'VOV-Plattform
 - größere Beständigkeit, ausgeprägte Anisotropie
- L'VOV-Plattform
 - Rohrwand und Inertgas befinden sich weitgehend im Temperaturgleichgewicht, Atomisierung erfolgt in eine heißere Atmosphäre hinein
 - Inertgasausdehnung ist schon weitgehend abgeschlossen
- Gas/Stop-Bedingungen
 - Reduzierung der unerwünschten Inertgasausdehnung auf ein Minimum
 - Verlängerung der Aufenthaltszeit der Atome im Strahlengang
- Peakflächenauswertung
 - Erfassung der Absorption über mehrere Sekunden
- optimale Untergrundkompensation (Zeeman-Untergrundkompensation)
 - unspezifische Lichtverluste, z.B. durch Eigenemission, molekulare Absorption, Lichtstreuung an Partikeln oder unspezifische und breitbandige Untergrundabsorption, können weitgehend kompensiert werden
- Optimierung des Temperaturzeitprogramms
 - langsame und ausreichende Trocknung der Analytlösung (verhindern von spritzen)
 - ausreichende thermische Vorbehandlung zur Entfernung störender Begleitsubstanzen
 - Temperatursprung zwischen thermischer Vorbehandlung und Atomisierung kleiner 1000°C , um zum einen das thermische Gleichgewicht schneller zu erreichen und zum anderen um die Gasausdehnung möglichst zu minimieren
 - superschnelle Heizrate von über $1000^{\circ}\text{C s}^{-1}$ zwischen thermischer Vorbehandlung und Atomisierung, schnelles Erreichen des thermischen Gleichgewichtes und minimieren der Gasausdehnung

Die 2 Trocknungsschritte (Abschnitt 3.1 Table 1) sicherten eine langsame und ausreichende Trocknung der Lösungen, was nach Beobachtung während der Trocknung, kein Verspritzen der Lösung und Einstellen der Wasserverdampfung während des zweiten Trocknungsschrittes (keine Kondensation am Spiegel), festgestellt werden konnte.

Zur Optimierung der Bedingungen von thermischer Vorbehandlung und Atomisierung wurde ein sogenannter Ash- und Atomize-Plot durchgeführt.

Dabei wurden bei gleichbleibenden Bedingungen am GFAAS beim Ashplot nur die Vorbehandlungstemperaturen im Temperatur-Zeit-Programm geändert und die Absorptionen gemessen. Der Ashplot und die daraus resultierende optimale Vorbehandlungstemperatur sind in Abbildung 1 dargestellt.

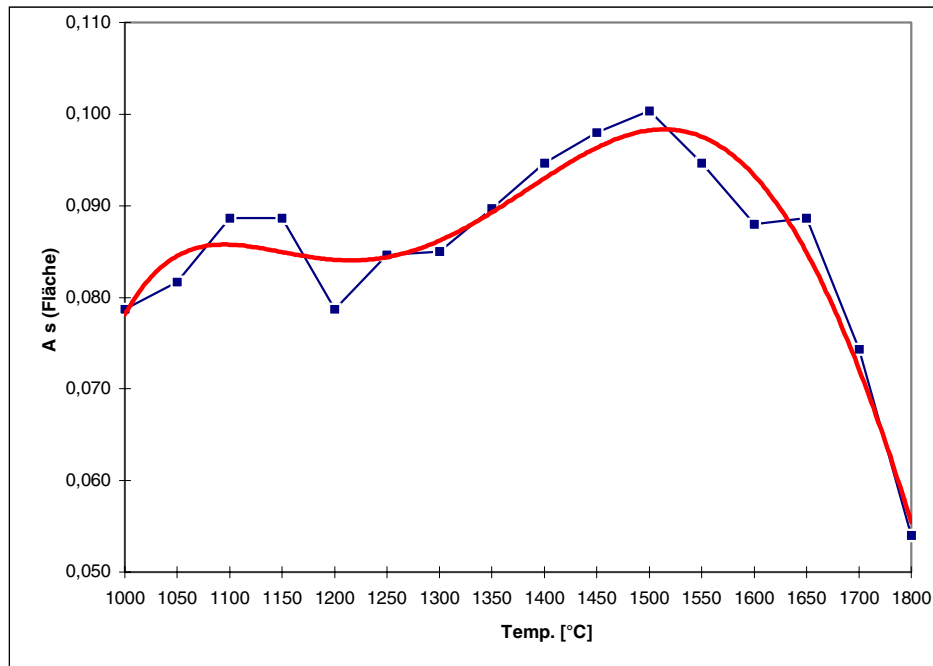


Abbildung 1: Ash-Plot: 20 μL Aschelösung Rotbarschfilet vor Gefriertrocknung mit Aluminium-Standardlösung versetzt + 5 μL $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (5 μg $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) + 3 μL $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (3 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$). Temperaturprogramm: 110/1/20; 130/5/30; 800/5/10; ∞ /5/15; 1010/1/10; 20/1/10; 2300/0/5; 2400/1/3 ($^\circ\text{C}/\text{ramp}$ [s]/hold [s])

Wie in Abbildung 1 dargestellt, war die Absorption bei einer Vorbehandlungstemperatur von 1500°C am größten bzw. die Interferenzen unter den gewählten Bedingungen am geringsten. Folgerichtig wurde für zukünftige Aluminiumbestimmungen im zweiten und entscheidenden Veraschungsschritt, in dem möglichst der größte Teil der störenden Probenmatrix bei möglichst geringen Verlusten von Aluminium verflüchtigt werden soll, eine Vorbehandlungstemperatur von 1500°C gewählt.

Für den Atomize-Plot wurden lediglich die Atomisierungstemperaturen geändert, während alle anderen Parameter unverändert blieben. Der resultierende Atomize-Plot ist in Abbildung 2 dargestellt.

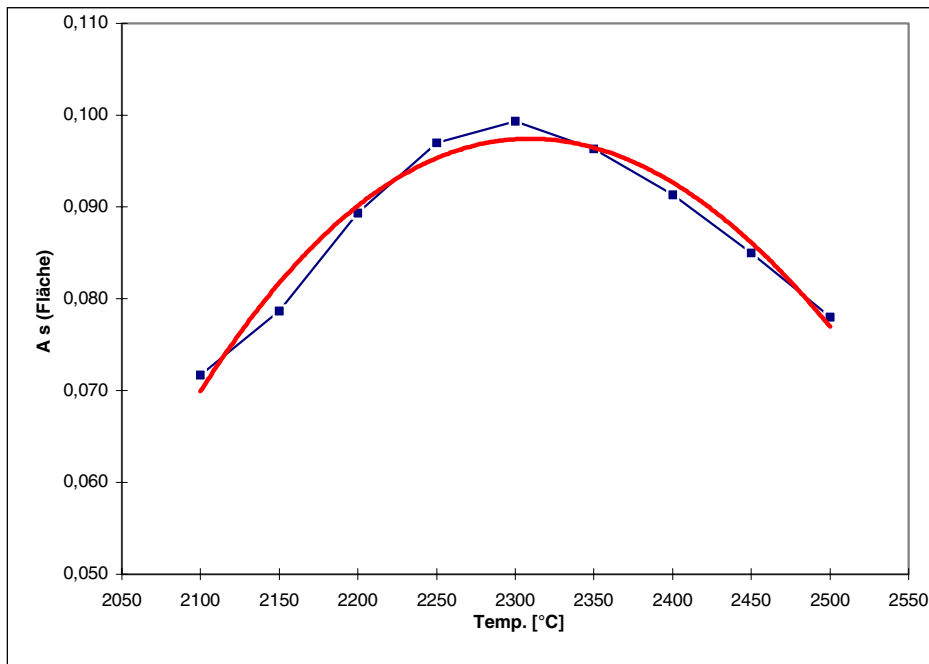


Abbildung 2: Atomize-Plot: 20 μL Aschelösung Rotbarschfilet vor Gefriertrocknung mit Aluminium-Standardlösung versetzt + 5 μL $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (5 μg $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) + 3 μL $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (3 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$). Temperaturprogramm: 110/1/20; 130/5/30; 800/5/10; 1500/5/15; 1010/1/10; 20/1/10; x/0/5; 2400/1/3 ($^\circ\text{C}/\text{ramp}$ [s]/hold [s])

Auch hier galt es die Temperatur zu ermitteln, bei der das Absorptionssignal (Peakfläche) bzw. die vom Photomultiplier gemessene Absorption und damit die Sensitivität am größten war. Demnach war die optimale Atomisierungstemperatur für Aluminium unter den gegebenen Bedingungen 2300°C (siehe Abbildung 2).

Wie dem Temperatur-Zeit-Programm in Abschnitt 3.1 Table 1 zu entnehmen ist, wurde zusätzlich zur Entfernung leicht flüchtiger Verbindungen, z.B. Natriumnitrat, ein weiterer Schritt zur thermischen Vorbehandlung eingefügt. Des weiteren wurde entgegen des STPF-Konzeptes vor der Atomisierung die Graphitküvette in zwei Schritten auf 20°C heruntergekühlt, um anschließend die Graphitküvette innerhalb kürzester Zeit (< 1 s) auf 2300°C zur Atomisierung bzw. Messung zu heizen. Durch diesen Kühlungsschritt resultierte ein zeitlich verschobenes und 10-15% größeres Absorptionssignal bei gleichzeitiger Reduzierung des Untergrunds durch bessere Eliminierung der störenden Matrix, welches wiederum eine bessere Empfindlichkeit bedeutete (SLAVIN et al., 1983; PENNINGCKX et al., 1992).

CARNICK und Mitarbeiter, 1991, begründeten die Verbesserung der Empfindlichkeit mit länger anhaltenden isothermen Verhältnissen bzw. mit einer homogeneren Temperaturverteilung sowie mit der Erhöhung der durchschnittlichen Gasphasentemperatur innerhalb der Graphitküvette während der Atomisierung. Denn erfolgt die Atomisierung nach dem Kühlungsschritt von Raumtemperatur und nicht direkt nach der Vorbehandlung bei 1500°C, erwärmt sich die Plattform, auf der sich die Probe befindet, mit einer größeren zeitlichen Verzögerung im Verhältnis zur Rohrwand und zum Inertgas. Die Atomisierung erfolgt demnach in eine heißere Atmosphäre hinein, während sich Rohrwand und Inertgas bereits weitgehend im Temperaturgleichgewicht befinden und die Inertgasausdehnung abgeschlossen ist.

Die Kühlung der Graphitküvette vor der Atomisierung erfolgte in zwei Schritten. Der Grund dafür war die bei unter 1000°C einsetzende Absaugung, durch die im größeren Umfang Luftsauerstoff angesaugt wird. Der Sauerstoff bewirkte eine verstärkte Verbrennung der Graphitküvette, die um so stärker ist, je höher die Temperatur im vorherigen Schritt war. Am deutlichsten war deshalb die Verbrennung bei einem die Absaugung aktivierenden Kühlungsschritt direkt nach der Atomisierung. Die Folgen waren teilweise starke Verbrennungen bzw. Schädigungen an der Graphitküvette, die zu einer stark verkürzten Lebensdauer (< 100 Injektionen) führte.

- Matrixmodifikation
 - entfernen bzw. verflüchtigen von unerwünschten Begleitsubstanzen
 - stabilisieren des Aluminiums in seinen physikalischen Eigenschaften

Da Aluminium bereits bei Temperaturen unter 1000°C anfängt sich zu verflüchtigen, war es von großer Bedeutung Aluminium mit Hilfe von sogenannten Matrixmodifier zu stabilisieren, um größere Verluste von Aluminium durch Verflüchtigung zu verhindern. Zudem kann in Gegenwart einer chloridhaltigen Matrix, wie sie bei Meerestischen anzutreffen ist, nach Bildung von leicht flüchtigen Aluminiumchlorid (AlCl_3) eine verstärkte Verflüchtigung des Aluminiums auftreten.

Durch Zugabe von Magnesium- und Palladiumnitrat in salpetersaurer Lösung kann Aluminium stabilisiert und störende Matrixbestandteile, wie Chlorid, Natrium und Kalium, während der Vorbehandlung sehr gut eliminiert bzw. verflüchtigt werden (SLAVIN et al., 1983; SLAVIN, 1986; PENNINGX et al., 1992).

Während Magnesium durch Bildung von Mischoxiden mit Aluminium eine stabilisierende Wirkung aufweist, wirkt Palladium durch Bildung einer Art Legierung mit Aluminium stabilisierend. Salpetersäure und Nitrat haben im Gegensatz dazu die Aufgabe störende Elemente als flüchtige Nitrate und Chlorid, nach Bildung von leicht flüchtiger Salzsäure (HCl), während der Vorbehandlung aus der Probenmatrix zu eliminieren. Dabei finden die Matrixmodifizierer nicht nur aufgrund ihrer guten stabilisierenden und eliminierenden Wirkungen häufig Anwendung, sondern auch aufgrund ihrer geringen Aggressivität gegenüber Graphit, wegen ihrer Verfügbarkeit in hoch reiner Form und weil sie keinen übermäßigen Untergrund verursachen (SCHLEMMER und WELZ, 1986; CARNICK et al., 1991).

Aus den in Abschnitt 3.1 Table 1 aufgeführten Bedingungen zur AAS-Messung des Aluminiumgehaltes resultierte neben einer langen Lebensdauer der Graphitküvette (> 800 Injektionen) ein optimales Peak-Flächen-Signal ohne großen Untergrund. In Abschnitt 3.1 Fig. 1 a) und b) sind dazu exemplarisch 2 Peaksignale a) von einer Standardlösung ($30 \mu\text{g Al L}^{-1}$) und b) vom Heringsfilet aus der Aluminiumdose dargestellt.

4.2 Statistik

4.2.1 Maßnahmen zur Vermeidung einer Aluminiumkontamination

Wichtig ist bei der quantitativen Spurenelementanalytik, unter Berücksichtigung der hohen Kontaminationsgefährdung, größtmögliche Sorgfalt bei jedem Analysenschritt, um Messergebnisse zu erzielen, die durch Richtigkeit und Präzision überzeugen können, zumal die Gefahr einer Kontamination mit dem ubiquitär vorkommenden Aluminium während des ganzen Analysenvorganges sehr groß ist.

Große Vorsicht ist z.B. bei dem Einsatz von Glasgeräten (Bechergläser, Messkolben) geboten, da Glas Aluminiumoxid in sich birgt (z.B. Jenaer Glas ca. 8,5%). Aus diesem Grund wurden möglichst viele Kunststoffgefäße (Becher, Messkolben) aus Polypropylen sowie hoch-verdichtete Polyethylenflaschen zur Aufbewahrung der Proben und weiteres Plastikequipment, wie Autosampler-Cups, Pipettenspitzen, Gabeln, Pinzetten, eingesetzt.

Alle benutzten Gefäße, u.a. auch die Quarz-Petrischalen, wurden für mindestens 24 Stunden in 2%iger Salpetersäure und darauf folgend für mindestens 24 Stunden in bidestilliertem Wasser aufbewahrt bzw. gereinigt. Nach dieser Reinigungsprozedur wurden die gereinigten Gefäße getrocknet und in Plastikcontainern, zur Vermeidung einer Aluminiumkontamination über Luft, bis zu ihrem Einsatz aufbewahrt. Des Weiteren wurden gereinigte Messkolben und Vollpipetten immer wieder für Standardlösungen gleicher Konzentrationen eingesetzt.

4.2.2 Regelkarten für die statistische Prozesskontrolle

Zur Untersuchung auf systematische Fehler während des Analysenganges, z.B. durch Aluminiumkontamination, bzw. für die statistische Prozesskontrolle wurde eine Regelkarte (GRIMM und FINNEISER, 1996) über einen Zeitraum von 3¼ Jahren (Dezember 1996 bis März 2000) angelegt. Dazu wurden die Aluminiumgehalte von Rotbarschfilet und von Rotbarschfilet, dem eine bestimmte Menge Aluminium in Form von Aluminium-Titrisollösung von MERCK zugegeben wurde, in regelmäßigen Zeitabständen (3 Monate) bestimmt. Die über diesen Zeitraum bestimmten Aluminiumgehalte von den jeweiligen Rotbarschfilets wurden daraufhin verglichen und hinsichtlich einer signifikanten Abweichung überprüft.

Die in Abschnitt 3.1 unter Results and discussion Fig. 5 und 6 beschriebenen Regelkarten (quality-control-cards) wurden bis zum März 2000 der Vollständigkeit halber weiter geführt.

Diese weitergeführten Regelkarten sind in den folgenden Abbildungen 3 und 4 dargestellt.

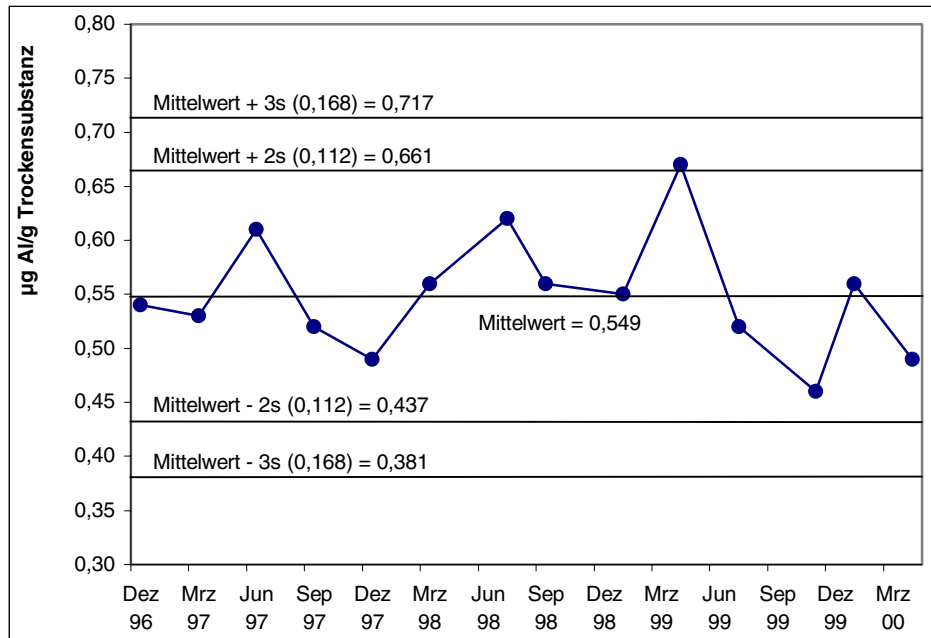


Abbildung 3: Regelkarte 1: Aluminiumgehalte [$\mu\text{g Al g}^{-1}$ Trockensubstanz] von Rotbarschfilet (identische Probe). 14 Aluminiumbestimmungen in 3-monatigen Abständen über ein Zeitraum von 3¼ Jahren

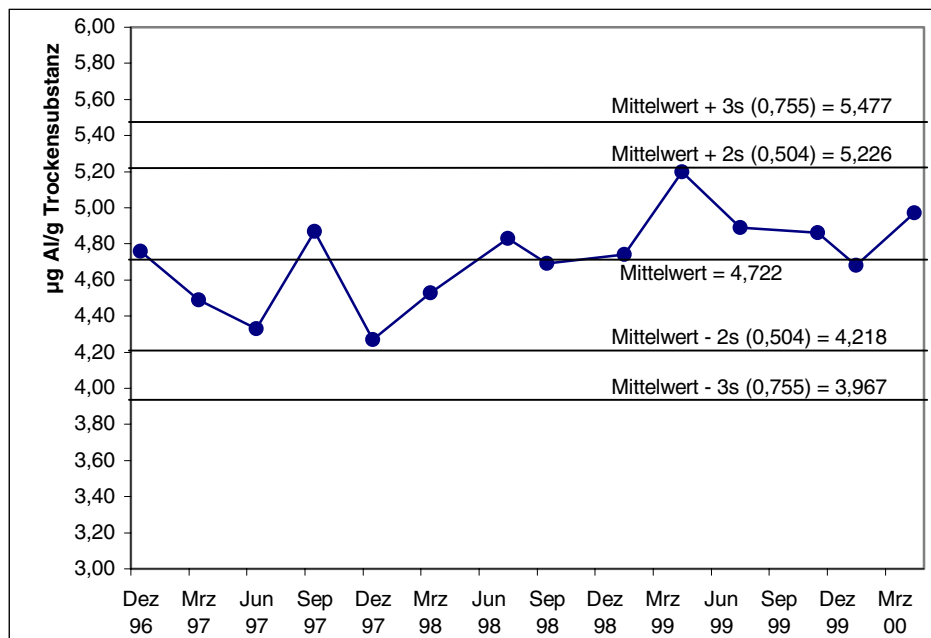


Abbildung 4: Regelkarte 2: Aluminiumgehalte [$\mu\text{g Al g}^{-1}$ Trockensubstanz] von Rotbarschfilet (identische Probe), dem $4,16 \mu\text{g Al g}^{-1}$ Trockensubstanz in Form von Titrisollösung von MERCK zugegeben wurde. 14 Aluminiumbestimmungen in 3-monatigen Abständen über ein Zeitraum von 3¼ Jahren

Die in den Abbildungen 3 und 4 angegebenen und bestimmten Aluminiumgehalte der Rotbarschfilets zeigten in beiden Versuchsreihen mit unterschiedlichen Konzentrationen keine signifikanten Abweichungen. Lediglich ein Wert aus dem März 1999 vom Rotbarschfilet ohne Aluminiumzugabe überstieg die obere Signifikanzschränke (Mittelwert + 2SD) um 1,4%. Ein Ausreißertest nach GRUBBS (P=95%, N=14) zeigte in beiden Reihen kein Ausreißer.

Fazit:

Es wurde mit Hilfe der Regelkarten über den Zeitraum von 3¼ Jahren, in denen sämtliche Probemessungen durchgeführt wurden, kein systematischer Fehler innerhalb des gesamten Analysenganges aufgezeigt.

4.2.3 Linearität, Präzision, Empfindlichkeit, Nachweis- und Bestimmungsgrenze des Messverfahrens (ET-GFAAS)

4.2.3.1 Linearität des Messverfahrens (ET-GFAAS)

Um die Linearität der Kalibriergeraden über den Messbereich von 0 (Blindwert) bis 60 µg Al L⁻¹ zu überprüfen und mögliche Matrixinterferenzen ausmachen zu können, wurden die Steigungen der wässrigen Kalibriergeraden mit verschiedenen Standardadditionsgeraden verglichen und diese gegeneinander ins Verhältnis gesetzt (siehe in Abschnitt 3.1 unter Results and discussion).

Wie der Fig. 2 in Abschnitt 3.1 zu entnehmen ist, schwankten die Verhältnisse zwischen 0,94 (Tomatencreme aus Heringskonserven) und 1,04 (Heringsfilets aus Heringskonserven). Die Betrachtung der Darstellung (Abschnitt 3.1 Fig. 2) mit den nahezu parallelen Geraden machte deutlich, dass die Steigungen eine sehr gute Übereinstimmung aufwiesen und die Linearität innerhalb des Messbereiches 0-60 µg Al L⁻¹ sehr gut war, was auch anhand der Bestimmtheitsmaße ($R^2 = 0,99-1,00$) verdeutlicht wurde.

Fazit:

Da die Linearität des angewendeten Messverfahrens ET-GFAAS über den Arbeitsbereich (0-60 µg Al L⁻¹) gegeben war, waren die gemessenen Peakflächensignale den Aluminiumkonzentrationen in der Probe direkt proportional und die Berechnung der Aluminiumgehalte in den Proben über die wässrigen Standardlösungen und die daraus resultierende Kalibrierfunktion geeignet.

4.2.3.2 Präzision des Messverfahrens (ET-GFAAS)

Zur Überprüfung der Präzision wurden die relativen Standardabweichungen RSD der Wiederholmessungen (dreifach) am ET-GFAAS von Standard- und Probelösungen bestimmt (CARNRICK et al., 1991). In Abbildung 5 sind dazu exemplarisch die RSD [%], die aus den Wiederholmessungen der Standardlösung $30 \mu\text{g Al L}^{-1}$ resultierten, in Korrelation mit der steigenden Anzahl der Injektionen pro Graphitküvette dargestellt.

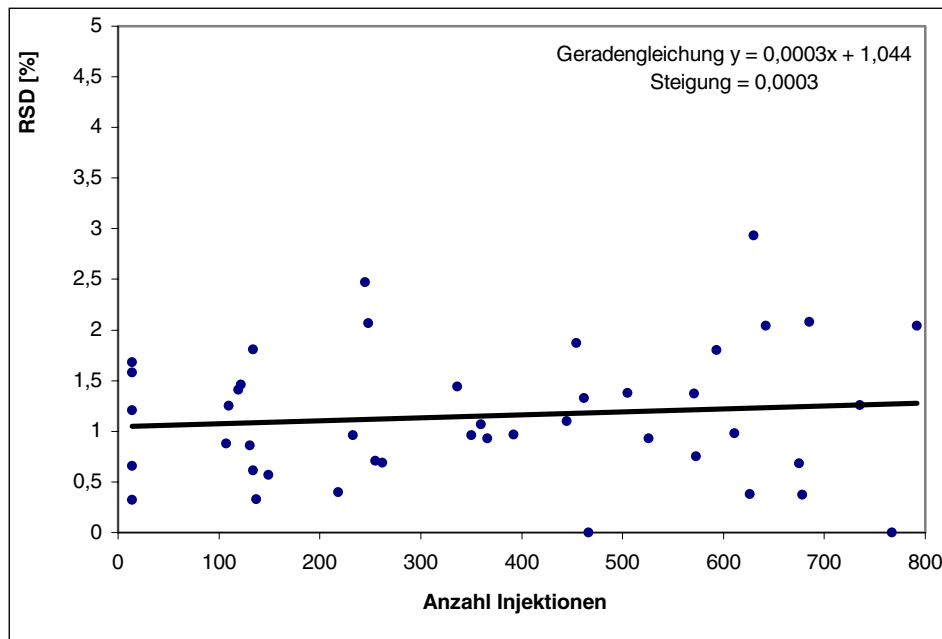


Abbildung 5: Aus den Wiederholmessungen (dreifach, Standardlösung $30 \mu\text{g Al L}^{-1}$) resultierende RSD [%] gegen die steigende Anzahl der Injektionen pro Graphitküvette

Die 44 Bestimmungen der RSD erfolgte bei den jeweiligen Graphitküvetten über einen Bereich von 13 bis 793 Injektionen bzw. Bestimmungen und zeigten über den gesamten Bereich eine sehr gute Kontinuität ohne Ausreißer und keine RSD über 5%. Der Anstieg der RSD, berechnet über die Steigung der in der Abbildung 5 aufgezeigten Trendlinie, war mit 0,0003 gering.

Fazit:

Die Streuung der jeweils dreimal gemessenen Absorptionssignale der Standardlösung ($30 \mu\text{g Al L}^{-1}$) war unter den in Abschnitt 3.1 Table 1 angegebenen Bedingungen bis zu einer Lebensdauer der Graphitküvette von 800 Injektionen bzw. Bestimmungen pro Graphitküvette gering, die Präzision sehr gut und die RSD im Mittel 1,2% und somit deutlich unter 5%.

4.2.3.3 Empfindlichkeit bzw. Sensitivität des Messverfahrens (ET-GFAAS)

Um die Empfindlichkeit bzw. Sensitivität des Messverfahrens, die von der Intensität der Absorptionssignale abhängt, mit steigender Anzahl der Injektionen pro Graphitküvette zu bewerten, wurden die gemittelten Peakflächen in Korrelation zu der steigenden Anzahl der Injektionen pro Graphitküvette (Abbildung 6) gesetzt (SMEYERS-VERBEKE und VERBEELEN, 1988).

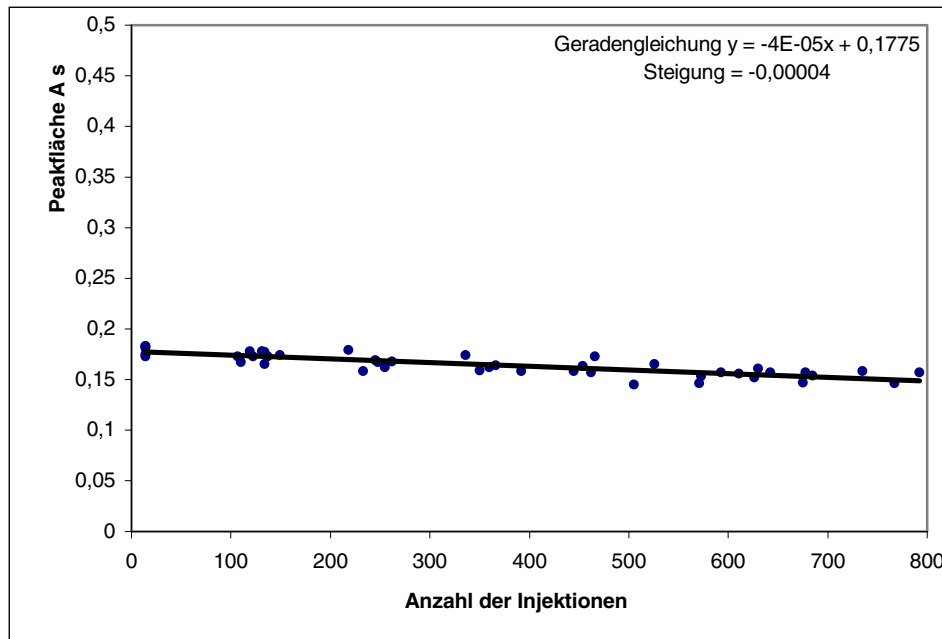


Abbildung 6: Peakflächen der Standardlösung $30 \mu\text{g Al L}^{-1}$ in Korrelation mit der steigenden Anzahl der Injektionen pro Graphitküvette

Die gemessenen Absorptionssignale nahmen in ihrer Intensität mit steigender Anzahl der Injektionen geringfügig ab, was sich in der nur leicht negativen Steigung (-0,00004) der Trendlinie widerspiegelte. Über den Ausreißertest nach GRUBBS ($P=95\%$, $N=44$) konnten keine Ausreißer festgestellt werden.

Fazit:

Die Empfindlichkeit war unter den genannten Bedingungen nahezu konstant und für die Konzentrationsmessungen von Aluminium in den Standard- und Probelösungen über die lange Nutzungsdauer von bis zu 800 Bestimmungen pro Graphitküvette geeignet.

4.2.3.4 Nachweisgrenze NWG und Bestimmungsgrenze BG

Eine mögliche und vereinfachte Ermittlung der NWG ist die Berechnung gemäß IUPAC (1978). Ihre Berechnung erfolgt über die 3-fache Standardabweichung SD der gemessenen Blindwert-Absorptionen durch Division mit der Steigung der Kalibriergeraden (Abschnitt 3.1 unter Results and discussion). Da bei einem linearen Lösungsansatz mit hoher Empfindlichkeit die Steigung der Kalibriergeraden als Maß für die Empfindlichkeit angesehen werden kann, fließt bei der gewählten Berechnung der NWG durch Division der Steigung der Kalibriergeraden zusätzlich die Empfindlichkeit ein (GOTTWALD, 2000). Denn je größer die Steigung der Kalibriergeraden bzw. die Empfindlichkeit des Messverfahrens ist, um so größer wird der Zähler im Bruch bzw. um so kleiner wird die NWG des Messverfahrens.

Nach entsprechender Berechnung über die Absorption des jeweiligen Blindwertes ergab sich in jedem Fall eine $NWG < 1 \mu\text{g Al L}^{-1}$. Bei einer angenommenen NWG des Messverfahrens (ET-GFAAS) von $1 \mu\text{g Al L}^{-1}$ errechnet sich eine NWG für Aluminium in der gefriergetrockneten Probe, bei einer Probeweinwaage von 1 g und einem Aufnahmevolumen der Aschelösung von 25 mL, von $0,025 \mu\text{g Al g}^{-1}$ Trockensubstanz. Die NWG für die Frischsubstanz verkleinert sich nochmals entsprechend der jeweiligen Trockensubstanz. Für Rotbarschfilet mit einer Trockensubstanz von 20% ergibt sich beispielsweise bei den genannten Bedingungen (NWG Messverfahren $1 \mu\text{g Al L}^{-1}$, Einwaage 1 g, Aufnahmevolumen 25 mL) eine NWG von $0,005 \text{ mg Al kg}^{-1}$ Frischsubstanz.

Neben der NWG ist die Bestimmungsgrenze BG eine weitere wichtige Kenngröße eines Messverfahrens, bei der der Analyt in einer Probe mit einer vorher festgelegten Ergebnisunsicherheit quantifiziert werden kann. Die Bestimmungsgrenze kann bei einer statistischen Sicherheit von $P=95\%$ näherungsweise durch die dreifache NWG abgeschätzt werden (GOTTWALD, 2000).

Ein Vergleich zwischen der auf diese Weise berechneten BG für Rotbarschfilet ($0,015 \text{ mg Al kg}^{-1}$ Frischsubstanz) mit den bestimmten und gemittelten Aluminiumgehalten im Rotbarschfilet von 0,096 und 0,069 bzw. $0,115 \text{ mg Al kg}^{-1}$ Frischsubstanz (Abschnitt 3.2 Table 3 und 4) zeigte, dass die mit dieser Methode ermittelten Aluminiumgehalte im Rotbarschfilet deutlich größer waren als die für die Methode berechnete BG von Aluminium.

Fazit:

Unter den beschriebenen Arbeitsbedingungen wurde für Rotbarschfilet (Trockensubstanz 20%) eine NWG von 0,005 und eine BG (P=95%) von 0,015 mg Al kg⁻¹ Frischsubstanz berechnet. Die niedrigsten Probewerte für Aluminium wurden in Heilbuttfilet (Trockensubstanz 22%) bestimmt und waren mit 0,030 mg Al kg⁻¹ Frischsubstanz (siehe Abschnitt 3.2 Table 3) signifikant höher. Die Empfindlichkeit der Methode zur Aluminiumbestimmung in essbaren Anteilen von aquatischen Lebewesen, wie Meeresfische, Krebs- und Weichtiere, sowie von Fischereierzeugnissen, die z.T. wesentlich höhere Aluminiumgehalte aufwiesen, war demzufolge ausreichend.

4.2.4 Wiederfindung

Die Wiederfindung gilt als Maß für die Richtigkeit eines Analyseverfahrens und ist bei einer mangelnden Übereinstimmung von gefundenem und wahren Wert als Hinweis auf das Vorliegen eines systematischen Fehlers zu werten und von daher ein wichtiger Validierungsparameter (GOTTWALD, 2000).

Da kein Referenzmaterial mit entsprechender Probenmatrix und zertifiziertem Aluminiumgehalt zur Verfügung stand, wurde zur Ermittlung der Wiederfindung Rotbarschfilet in zwei unabhängigen Versuchreihen mit einer Titrisollösung von MERCK sowie mit einer eigens angesetzten Alaun-Lösung (KAl(SO₄)₂ 12H₂O) in verschiedenen Konzentrationen noch vor jeglichem Aufarbeitungsschritt aufgestockt (Abschnitt 3.1 unter Results and discussion). Dabei wurden die aufgestockten Aluminiumkonzentrationen so gewählt, dass möglichst große Konzentrationsbereiche (1. Versuchsreihe (Titrisollösung): 4,2 bis 95,8 µg Al g⁻¹ Trockensubstanz Rotbarschfilet; 2. Versuchsreihe (Alaun-Lösung): 3,1 bis 71,1 µg Al g⁻¹ Trockensubstanz Rotbarschfilet) abgedeckt wurden. Nach der jeweiligen Aufstockung wurden die Teile der Rotbarschfilets in gleicher und beschriebener Weise (Gefriertrocknung, Mahlen und Homogenisierung, Mineralisation, Aufnahme der Asche, Messung am ET-GFAAS) aufgearbeitet und die Aluminiumgehalte gemessen.

Die Ergebnisse sind in Abschnitt 3.1 in den jeweiligen Abbildungen Fig. 3 und 4 graphisch dargestellt. Dabei sind in diesen Abbildungen die gemessenen gegen die aufgestockten Aluminiumgehalte aufgeführt sowie die daraus resultierenden Trendlinien, die Wiederfindungsfunktionen, die Korrelationskoeffizienten und die berechneten Wiederfindungen dargestellt.

Fazit:

Die Wiederfindungen (im Mittel 88 und 98%) der beiden Versuchsreihen bestätigten, dass das gesamte Analyseverfahren, u.a. mit der Entfernung der organischen Matrix durch den Plasmaverascher und der darauf folgenden Messung mittels ET-GFAAS des Aluminiumgehaltes der jeweiligen Probeaschelösungen, für die Aluminiumbestimmungen in essbaren Anteilen von Meeresfischen, Krebs- und Weichtieren sowie von Fischereierzeugnissen geeignet war.

4.3 Auswertung und Ergebnisse

4.3.1 Aluminiumgehalte im essbaren Anteil von Meeresfischen und anderen aquatischen Lebewesen

Mit den bestimmten Aluminiumgehalten in rohen und essbaren Anteilen verschiedener Fischarten aus unterschiedlichen Seegebieten (Abschnitt 3.2 Table 2 bis 5) konnte in Bezug auf Lebensweise (pelagisch, Grundfisch, Schwarmfisch, Einzelgänger, Nahrungsspektrum) und Fettgehalt (mager, mittelfett, fett) ein verhältnismäßig breites Spektrum aus der Palette der im Handel angebotenen Meeresfische abgedeckt werden. Zusätzlich wurden die Aluminiumgehalte aus essbaren Anteilen von Krebs- und Weichtieren (Abschnitt 3.2 Table 7) verschiedener Seegebiete bestimmt.

Hinsichtlich unterschiedlicher Fanggebiete wurden lediglich bei den Fischarten signifikant erhöhte Aluminiumgehalte im Filet bestimmt, die in unmittelbarer Küstennähe nahe einer Aluminiumhütte gefangen wurden (Abschnitt 3.2 Table 5). Dies ließ vermuten, dass aufgrund anthropogener Einflüsse (Aluminiumhütte) ein höherer Aluminiumgehalt im küstennahen Seewasser vorlag, der den Aluminiumgehalt im Filet zu höheren Werten beeinflusste.

Signifikante Unterschiede in den Aluminiumgehalten der jeweiligen Fischfilets konnten im Hinblick auf die unterschiedlichen Lebensweisen (pelagisch, Grundfisch, Nahrungsspektrum) und die unterschiedlichen Fettgehalte (mager, mittelfett, fett) nicht festgestellt werden. Allerdings waren die Aluminiumgehalte der Krebs- und Weichtiere, die sich in ihrer Biologie und Lebensweise sowie im Nahrungsspektrum von den Fischen wesentlich unterscheiden, im Vergleich zu den Aluminiumgehalten in den Fischfilets signifikant höher (vgl. Abschnitt 3.2 Table 2-5 mit 7).

Um eine mögliche Aluminiumakkumulation im Fisch nachzuweisen, wurden verschiedene Organe vom Kabeljau (*Gadus morhua*) auf ihre Aluminiumgehalte, die der Table 6 in Abschnitt 3.2 zu entnehmen sind, untersucht. Abgesehen von den Gonaden, wurden in allen anderen Organen höhere Aluminiumgehalte gefunden als in den Filets.

Da Aluminium vermutlich in erster Linie über den Kontakt von Kiemen mit Seewasser und dann über den Blutkreislauf in den Körper der Fische gelangt, waren höhere Aluminiumgehalte in den Kiemen, Milzen, Nieren und in den Herzen erwartungsgemäß.

Eine Aluminiumaufnahme über die Nahrung oder die Haut scheint, ähnlich wie beim Menschen, keine wesentliche Rolle zu spielen. Die hohen Aluminiumgehalte in den Kabeljaugehirnen beruhen wahrscheinlich auf einer Akkumulation und scheinen eine weitere Parallele zwischen den Aluminiumwerten bei Fischen und Menschen darzustellen. Eine weitere Überprüfung auf eine mögliche Aluminiumakkumulation stellte die Untersuchung der Aluminiumgehalte in Filets von Kabeljau (*Gadus morhua*), Seelachs (*Pollacchius virens*) und Schellfisch (*Melegrammus aeglefinus*) aus den selben Fanggebieten mit unterschiedlichem Alter bzw. verschiedener Größenklassen dar.

Dabei waren mit höherem Alter bzw. steigenden Größen der Fische keine signifikant erhöhten, sondern ganz im Gegenteil, leicht abnehmende Aluminiumgehalte festzustellen, was durch die negativen Steigungen in den Abbildungen 7 bis 9 bestätigt wurde.

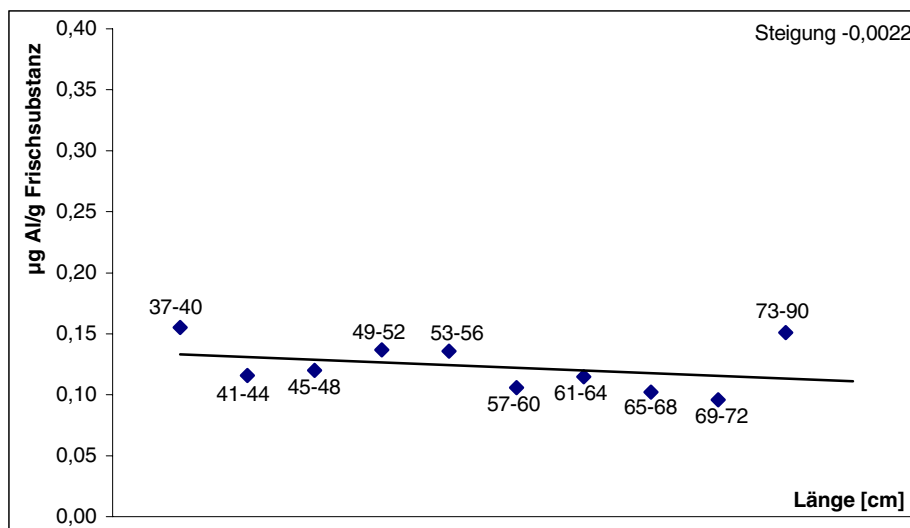


Abbildung 7: Aluminiumgehalte [$\mu\text{g Al kg}^{-1}$ Frischsubstanz] der Seelachsfilets als Funktion der Längen [cm] der Seelachse

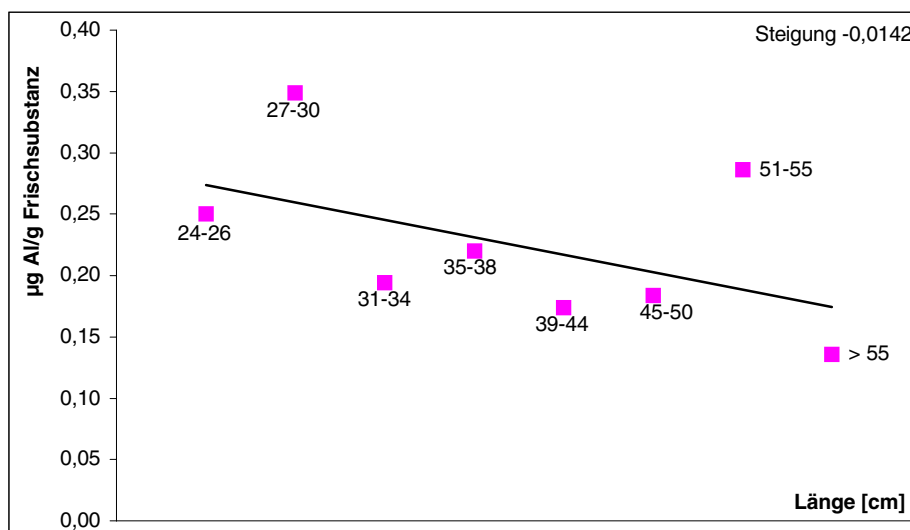


Abbildung 8: Aluminiumgehalte [$\mu\text{g Al kg}^{-1}$ Frischsubstanz] der Schellfischfilets als Funktion der Längen [cm] der Schellfische

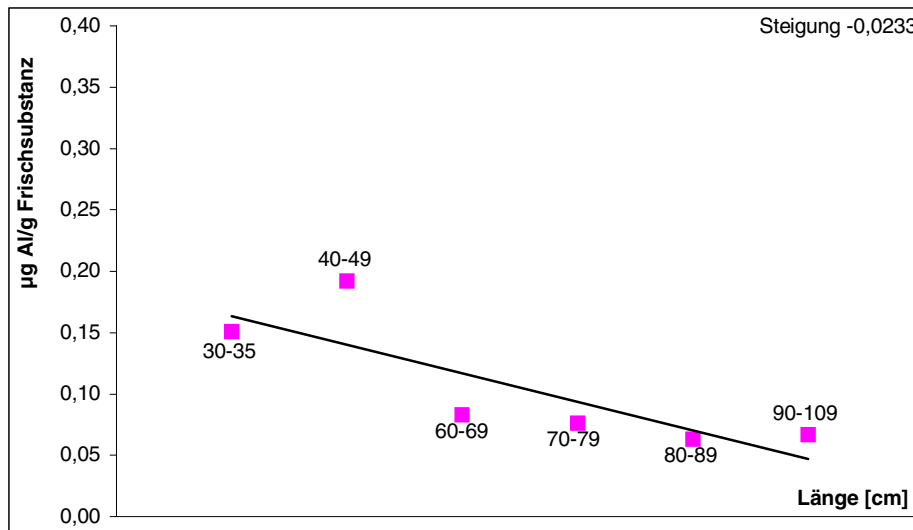


Abbildung 9: Aluminiumgehalte [mg Al kg^{-1} Frischsubstanz] der Kabeljaufilets als Funktion der Längen [cm] der Kabeljaus

Fazit:

Die Aluminiumgehalte der untersuchten Filets der verschiedenen Fischarten waren kleiner 1 mg Al kg^{-1} Frischsubstanz und demnach innerhalb des Lebensmittelangebots auf einem niedrigen Niveau. Eine Aluminiumakkumulation im Filet bzw. Muskelgewebe konnte mit zunehmendem Alter und Größe der untersuchten Fische nicht festgestellt werden. Abgesehen von den Aluminiumgehalten in den weiblichen Gonaden, ergab ein Vergleich der Aluminiumgehalte im Filet und in anderen Organen des Kabeljaus aus der Nordsee um Faktor 4 bis 13 höhere Gehalte in den Organen (Abschnitt 3.2 Table 2 und 6). Während die hohen Gehalte in den Kiemen, die im kontinuierlichen Kontakt mit dem Seewasser stehen, erwartungsgemäß waren, waren sie in den Gehirnen nicht unbedingt zu erwarten. Dabei scheint in diesen Organen wahrscheinlich über die Kiemen und den Blutkreislauf eine Aluminiumakkumulation bevorzugt zu sein, was die hohen Aluminiumgehalte in den stärker durchbluteten Organen, wie Herz und Niere, erklären würde.

Hohe Aluminiumgehalte von bis zu 5 mg Al kg^{-1} Frischsubstanz wurden in den essbaren Anteilen von Krebs- und Weichtieren bestimmt. Begründet sind diese höheren Aluminiumgehalte im Vergleich zu den Fischen in der andersartigen Lebensweise, Biologie und im abweichenden Nahrungsspektrum dieser maritimen Tiere.

Betrachtet man die in Abschnitt 3.2 Table 2-7 aufgeführten Ergebnisse und vergleicht diese Aluminiumgehalte mit der von der WHO (1989) empfohlenen, provisorischen und tolerierbaren Aluminiumaufnahme von 7 mg Al pro kg Körpergewicht und Woche, so lässt sich durch den Verzehr von zubereiteten Fischfilets, Muscheln, Tiefseegarnelen, Kaisergranat oder auch Tintenfischen kein gesundheitliches Risiko für den Menschen ableiten.

4.3.2 Aluminiumgehalte im verzehrbaren Anteil von Fischdauerkonserven während Langzeitlagerung bei Raumtemperatur

Aus vergangenen Lagerversuchen (Tropenexportprüfungen und Qualitätsprüfungen aus laufenden Produktionen für die DLG, Versuchsmaterial für Sensoriklehrgänge) des Institutes für Biochemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Fischerei standen für die Aluminiumbestimmung zahlreiche Fischdauerkonserven aus den sechziger, siebziger und achtziger Jahren zur Verfügung. Neuere Proben aus den neunziger Jahren wurden teilweise direkt beim Hersteller bezogen oder aus dem Handel erworben.

Obwohl bei einigen älteren Proben die zur Verfügung stehende Probenanzahl, insbesondere für eine bessere statistische Absicherung, begrenzt war, gaben die Aluminiumgehalte der untersuchten Fischdauerkonserven dennoch einen guten Überblick über eine lange Lagerperiode von über 30 Jahren und deckten einen weit- und ausreichenden Zeitraum ab. Zur Untersuchung wurden die Inhalte der langfristig gelagerten Fischdauerkonserven weitestgehend getrennt und abgesehen vom pflanzlichen Öl die jeweiligen Bestandteile, insbesondere in den Heringsfilets und diversen Saucen, auf ihre Aluminiumgehalte untersucht.

Mit den zur Verfügung stehenden Proben und den daraus ermittelten Aluminiumgehalten (Tabellen 3 bis 5 in Abschnitt 3.3) konnte ein möglicher Anstieg des Aluminiumgehaltes bzw. eine Aluminiummigration in Abhängigkeit eines langen Zeitraumes von unter 1 bis über 30 Jahre dokumentiert werden.

Ein Anstieg des Aluminiumgehaltes, bedingt durch eine Aluminiummigration, war insbesondere in Heringsfilets alter Fischdauerkonserven signifikant. Dies konnte anhand des exponentiellen Anstiegs der Kurven in Abbildung 10, in der die Aluminiumgehalte in mg Al kg⁻¹ Frischsubstanz der Heringsfilets sowie der in Tomatensaucen aus Fischdauerkonserven gegen die Lagerdauer aufgetragen sind, eindrucksvoll verdeutlicht werden.

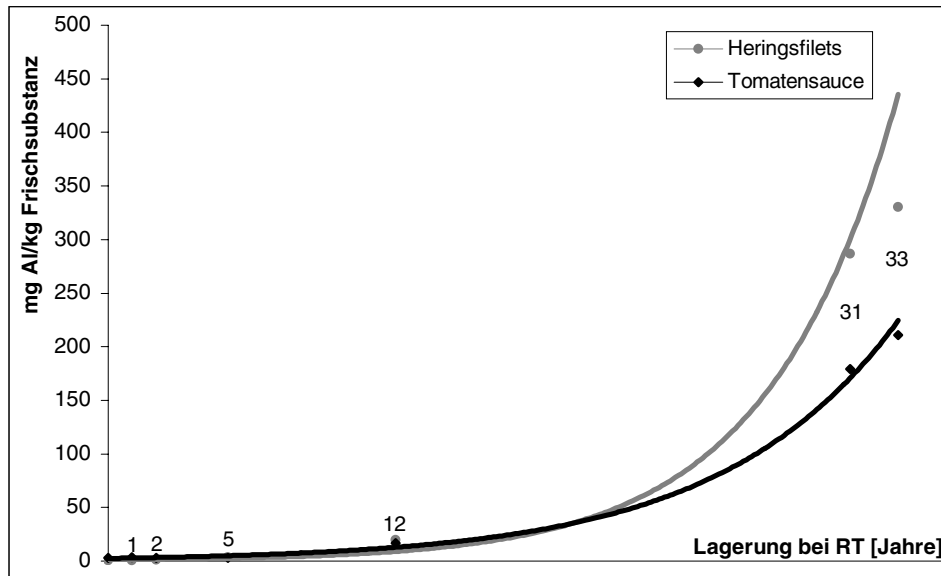


Abbildung 10: Aluminiumgehalte [mg Al kg^{-1} Frischsubstanz] von Heringsfilets sowie von Tomatensaucen aus Fischdauerkonserven gegen die Lagerdauer bei Raumtemperatur [Jahre]

Dabei waren die Aluminiumgehalte älterer Proben im Vergleich zu den entsprechenden Filets fangfrischer Nordseefische z.T. mit Faktoren von über 3000 besonders hoch. Demnach scheint die Zunahme der Aluminiumgehalte ein allmählicher und zeitabhängiger Prozess zu sein. Einen Einfluss auf den Aluminiumgehalt dürften aber auch alle in den Dosen befindlichen wertbestimmenden Bestandteile (Sauce, Gemüse, Kräuter, Gewürze, Säuren, Salze) und deren Eigenschaften (pH-Wert, Wassergehalt), die Qualität des Verpackungsmaterials, die Dosenlackierung sowie die Herstellungs- und Lagerbedingungen haben.

So resultierten die erhöhten Aluminiumgehalte der Filets neben einer Aluminiummigration, wahrscheinlich auch aus einem Aluminiumeintrag durch die Saucen bzw. deren pflanzlichen Zutaten.

In diesem Zusammenhang lassen sich auch die unterschiedlichen Aluminiumgehalte der Filets und jeweiligen Saucen gleicher Produkte von verschiedenen Herstellern, z.B. bei den Heringsfilets in Tomatensauce (Abschnitt 3.3 Tab. 5), bei gleicher Lagerdauer erklären.

Saucen verschiedener Zusammensetzungen (Würzung, Anteil Tomatenmark, Gehalt pflanzliches Öl, Essig, pflanzliche Bestandteile) können demzufolge unterschiedliche Aluminiumgehalte beinhalten, aber auch Herings- und Makrelenfilets haben saisonbedingt unterschiedliche Zusammensetzungen, insbesondere im Fettgehalt, und dadurch möglicherweise einen Einfluss auf den Aluminiumgehalt.

Des Weiteren haben wahrscheinlich herstellungsbedingte Einflüsse (Dämpfung, Sterilisation), z.B. durch Wasseraustritt der Heringsfilets und Trockenmasse-Abnahme der Sauce, den Aluminiumgehalt zusätzlich beeinflusst (siehe auch in Abschnitt 3.4 Discussion).

Die Aluminiumgehalte von Saucen aus Heringskonserven neueren Datums (<2 Jahre) waren im Vergleich zu den der entsprechenden Filets teilweise deutlich höher, was aufgrund der pflanzlichen Zutaten zu erwarten war. Um so erstaunlicher war es, dass sich die Verhältnisse in den Aluminiumgehalten bei den älteren Fischdauerkonserven umkehrten. Hervorgerufen wurde diese Umkehr wahrscheinlich durch eine bevorzugte Migration der Aluminiumionen aus der Sauce in die Heringsfilets. Ein Grund dafür könnte eine stärkere Komplexierung oder andersartige Einbindung der Aluminiumionen in die Filetproteine gewesen sein.

Die Aluminiumgehalte der Inhalte handelsüblicher Fischdauerkonserven mit einem vom Hersteller angegebenen MHD von 4 Jahren waren im Vergleich zu den entsprechenden Filets fangfrischer Nordseefische zwar erhöht, aber im wesentlichen als niedrig einzustufen, wobei die Zunahme des Aluminiumgehaltes in erster Linie aus Zutaten der die Filets umgebenden Saucen resultierte oder herstellungsbedingt war.

Fazit:

Die stark erhöhten Aluminiumgehalte der Heringsfilets und Saucen aus den Fischdauerkonserven der sechziger und siebziger Jahre resultierten mit großer Wahrscheinlichkeit aus einer Aluminiummigration von der Aluminiumdose in das Lebensmittel. In diesem Zusammenhang war die Migration in die Filets, vermutlich insbesondere in die Filetproteine, gegenüber der Migration in die Saucen oder Tunken begünstigt. Hierbei fiel insbesondere die Umkehr der Verhältnisse in den Aluminiumgehalten der Heringsfilets und den Saucen auf. Während die Aluminiumgehalte der Heringsfilets aus älteren Fischdauerkonserven höher waren als die der korrespondierenden Saucen bzw. Tunken, waren sie in Heringsfilets aus Fischdauerkonserven jüngeren Datums deutlich niedriger als die der Saucen bzw. Tunken.

Die Verhältnisse der Aluminiumgehalte der Doseninhalte Heringsfilets zu Saucen waren aufgrund der höheren Gehalte in den Saucen bei Proben neueren Datums deutlich unter 1, näherten sich aber nach 5 Jahren Lagerung bei Raumtemperatur 1 an und waren bei den älteren (> 5 Jahre) Fischdauerkonserven größer 1.

Die Aluminiumgehalte von in Öl gelagerten Filets waren im Gegensatz zu Aluminiumgehalten der Filets aus Saucen oder Tunken nur moderat erhöht. Lediglich in wenigen Proben waren die Aluminiumgehalte der in Öl gelagerten Filets (bis Faktor 512) stark erhöht (Abschnitt 3.3 Tab. 3). Sie waren dennoch niedriger als die Aluminiumgehalte gleich alter Proben, wie Heringsfilets in Tomatensauce (bis Faktor 3300). In diesem Zusammenhang haben wahrscheinlich eine schwache Migration der Aluminiumionen im öligen Medium, ein nahezu neutraler pH-Wert sowie das Fehlen von komplexierenden Substanzen (z.B. organische Säuren) und von aluminiumeintragenden Bestandteilen (z.B. Kräuter) einen inhibierenden bzw. nicht fördernden Einfluss gehabt.

Obwohl die hohen Aluminiumgehalte der Inhalte alter Fischdauerkonserven nach Verzehr eine erhöhte Aluminiumaufnahme bewirken würden (bis zu 50 mg Al 200 g⁻¹ Konserve), liegt dieser Wert dennoch unter der von der WHO (1989) empfohlenen und tolerierbaren Aluminiumaufnahme von 60 mg Al pro Tag für eine 60 kg schwere Person. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass die alten Fischdauerkonserven nicht für normale Verzehrgewohnheiten stehen können und die Aluminiumgehalte der Inhalte handelsüblicher Fischdauerkonserven neueren Datums, im Gegensatz zu den älteren Proben, deutlich niedriger waren (<1 mg Al 200g⁻¹ Konserve).

Ernährungstoxikologische Gefährdungen sind, auch im Hinblick auf die geringe Aluminiumabsorption (1-3%) über den humanen Verdauungstrakt, durch den Verzehr der Inhalte handelsüblicher Fischdauerkonserven (MHD 4 Jahre) für den Menschen von daher auszuschließen.

4.3.3 Aluminiumgehalte der Inhalte von Heringskonserven während 30-monatiger Lagerung bei Raumtemperatur

In dieser Versuchsreihe (Abschnitt 3.4) wurden, unter Kenntnis der Herstellungsparameter (Ausgangsmaterialien, Herstellungsdatum, Verarbeitung) und der Lagerbedingungen, die Aluminiumgehalte der Inhalte von kommerziell hergestellten Heringsdauerkonserven bestimmt. Bei den Dauerkonserven handelte es sich um zwei Produkte „Heringsfilets in Tomatencreme“ und „Heringsfilets in Currysauce“, die in Zusammenarbeit mit einem namhaften Hersteller von Dauerkonserven hergestellt wurden. Außerdem wurden am gleichen Band Aluminiumdosen nur mit Tomatencreme bzw. Currysauce ohne Hering befüllt und in gleicher Weise weiterverarbeitet.

In regelmäßigen Zeitabständen wurden jeweils 10 Heringsdauerkonserven, getrennt in Heringsfilets und die entsprechenden Creme/Sauce sowie 3 Dosen, die nur mit Tomatencreme bzw. Currysauce gefüllt waren, auf ihre Aluminiumgehalte untersucht. Zu Vergleichszwecken wurden die Aluminiumgehalte von den ebenfalls zur Verfügung gestellten Ausgangsmaterialien, den rohen und gedämpften Heringsfilets sowie von der Tomatencreme und der Currysauce bestimmt.

Um die Aluminiumgehalte der einzelnen Bestandteile bestimmen zu können, war eine aufwendige Trennung zwischen den Heringsfilets und der Tomatencreme bzw. Currysauce notwendig. Dazu wurde bei geöffneter Dose die Creme bzw. Sauce zuerst abgegossen, weitere Saucenreste nach dem Stürzen von den Heringsfilets mit einem weichen Kunststoffspatel abgestreift und darauf letzte verbliebende und sichtbare Saucenreste mit Fließpapier von den Heringsfilets weitestgehend abgetupft bzw. abgetrennt.

In Abschnitt 3.4 Table 2 sind die Aluminiumgehalte der Ausgangsmaterialien, rohe und gedämpfte Heringsfilets sowie die der Tomatencreme und Currysauce aufgeführt. Des Weiteren sind der Aluminiumgehalt in Filets von Nordseeheringen und die jeweilige Trockenmasse angegeben.

Die Aluminiumgehalte der rohen und gedämpften Heringsfilets (Ausgangsmaterial der Dauerkonserven) waren niedriger als $0,1 \text{ mg Al kg}^{-1}$ Frischsubstanz, der Gehalt in Filets von Nordseeheringen war im Vergleich dazu um 11% bzw. 67% höher. Die Unterschiede in den Aluminiumgehalten zwischen den rohen Filets und denen von fangfrischen Nordseeheringen könnten herstellungsbedingt (Gefrieren, Auftauen im Wasserbad) sein und/oder in natürlichen Schwankungsbreiten der Filetbestandteile (z.B. saisonale Unterschiede im Fettgehalt) begründet sein.

Die unterschiedlichen Aluminiumgehalte zwischen den rohen und gedämpften Heringsfilets lassen sich möglicherweise durch die herstellungsbedingte Trockenmassezunahme aufgrund der Dämpfung der Heringsfilets erklären. So nimmt die Trockenmasse der Heringsfilets (roh 34%) beim Herstellungsprozess während der Dämpfung (gedämpft 38% bzw. 41%) und der Sterilisation (sterilisiert 40% bzw. 41%) zu. Bei der Sterilisation geht dabei das Wasser der Heringsfilets innerhalb der Heringskonserven in die entsprechende Creme bzw. Sauce über. Die Trockenmasse der Tomatencreme reduziert sich dabei von 40% auf 32% und bei der Currysauce von 25% auf 21%.

Die Aluminiumgehalte der Tomatencreme und der Currysauce waren im Vergleich zu den Filets um ein Vielfaches höher. Begründet ist der hohe Gehalt in erster Linie durch die pflanzlichen Bestandteile der Creme und Sauce, zumal unter den Lebensmitteln Pflanzen, insbesondere getrocknete (Kräuter, Gewürze), die höchsten Aluminiumgehalte aufweisen (GREGER, 1985; JORHEM und HAEGGLUND, 1992; PENNINGTON, 1987; TREIER und KLUTHE, 1988; TREPTOW und ASKAR, 1987).

Für eine detaillierte Untersuchung über die Erhöhung des Aluminiumgehaltes bzw. einer Aluminiummigration von der Aluminiumdose in das Lebensmittel wurden die Aluminiumgehalte der Dauerkonserveninhalte nach einer Woche und nach 2, 4, 6, 8 und 10 Monaten sowie nach 1, 1½, 2 und 2½ Jahren Lagerung bei Raumtemperatur bestimmt.

Die Aluminiumgehalte (mg Al kg^{-1} Frischsubstanz) der Heringsfilets aus Tomatencreme und die der Heringsfilets aus Currysauce sind zum einen in grafischer Form in der Abbildung 11 als Funktion der Lagerdauer (Monate) bei Raumtemperatur und zum anderen in tabellarischer Form in Abschnitt 3.4 Table 3 und 4 aufgeführt.

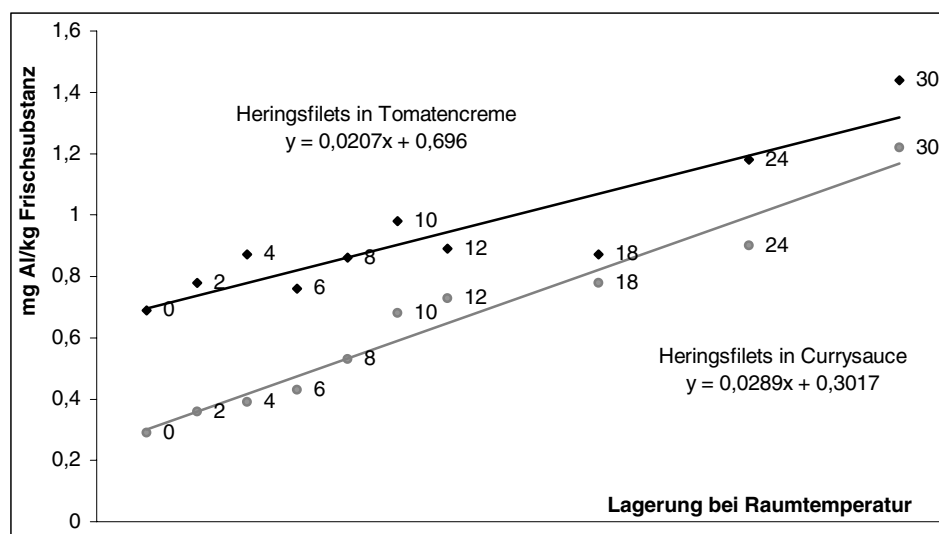


Abbildung 11: Aluminiumgehalte [mg Al kg^{-1} Frischsubstanz] von in Tomatencreme sowie in Currysauce gelagerten Heringsfilets aus Heringsdauerkonserven als Funktion der Lagerdauer [Monate]

Die Aluminiumgehalte der mit Tomatencreme ($0,06 \text{ mg kg}^{-1} \rightarrow 0,69 \text{ mg kg}^{-1}$) bzw. der mit Currysauce ($0,06 \text{ mg kg}^{-1} \rightarrow 0,29 \text{ mg kg}^{-1}$) hergestellten und gelagerten Heringsfilets waren nach einer Woche Lagerung im Vergleich zu den gedämpften Heringsfilets um ein Vielfaches höher. Im Gegensatz dazu waren die Gehalte der separierten Tomatencreme ($4,37 \text{ mg kg}^{-1} \rightarrow 3,03 \text{ mg kg}^{-1}$) bzw. der separierten Currysauce ($2,10 \text{ mg kg}^{-1} \rightarrow 1,45 \text{ mg kg}^{-1}$) niedriger, als die der entsprechenden und nicht verarbeiteten Ausgangsmaterialien (Abschnitt 3.4 Table 2 bis 4).

Deshalb lag die Vermutung nahe, dass während der Zeitspanne zwischen Herstellung und Aluminiumbestimmung, Aluminium aus der Tomatencreme bzw. aus der Currysauce in die Filets übergegangen war.

Wahrscheinlich war dafür eine bessere Bindung der Aluminiumionen in die Heringsfilets, insbesondere in die dort befindlichen Proteine, verantwortlich, die zum Anstieg bzw. zur Abnahme der jeweiligen Aluminiumgehalte führte. Die Sterilisation und die damit verbundenen geänderten Trockenmasseverhältnisse hatten möglicherweise diesen Vorgang zusätzlich begünstigt.

Bei fortschreitender Lagerung war der Anstieg der Aluminiumgehalte in den aus Tomatencreme und Currysauce stammenden Heringsfilets kontinuierlich und signifikant, was durch die positiven Steigungen der linearen Funktionen in der Abbildung 11 bestätigt wird. Ein anderes Bild zeigte sich bei den Aluminiumgehalten der Tomatencreme und Currysauce (Abschnitt 3.4 Table 3 und 4) aus den Heringsdauerkonserven.

Diese Aussage wird durch die Abbildung 12, in der die Aluminiumgehalte von separierter Tomatencreme und Currysauce aus Heringsdauerkonserven als Funktion der Lagerdauer bei Raumtemperatur dargestellt sind, verdeutlicht.

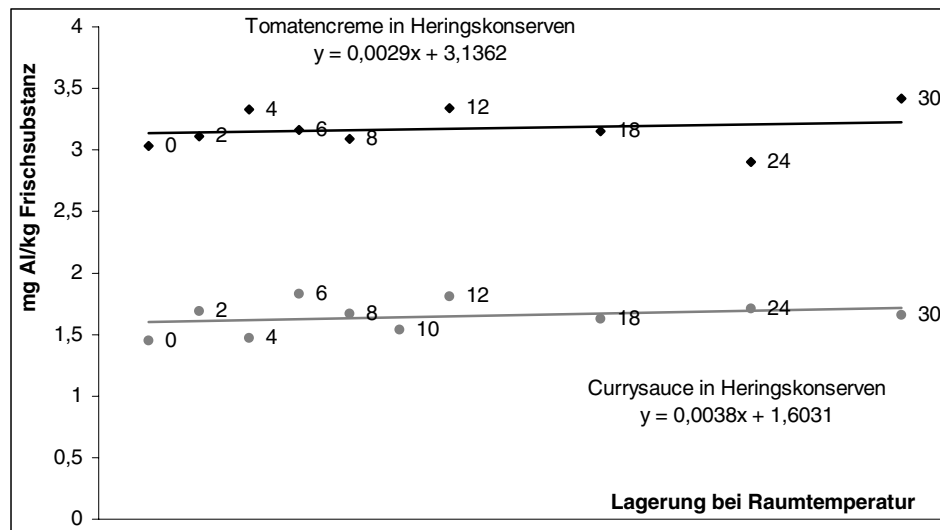


Abbildung 12: Aluminiumgehalte [mg Al kg⁻¹ Frischsubstanz] von Tomatencreme sowie von Currysauce aus Heringsdauerkonserven als Funktion der Lagerdauer [Monate]

Die Aluminiumgehalte der in Tomatencreme produzierten und gelagerten Heringsfilets erhöhten sich über den Zeitraum von 2½ Jahren, bei einer Steigung der linearen Funktion von 0,021, um 109%. Die Steigung der korrespondierenden und separierten Tomatencreme betrug dagegen lediglich 0,003 und der Anstieg des Aluminiumgehaltes über diese Lagerdauer nur 13%.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei den Aluminiumgehalten der mit Currysauce hergestellten und produzierten Heringsfilets und der korrespondierenden und separierten Currysauce festgestellt. Auch hier war der Anstieg der Aluminiumgehalte über 2½ Jahre Lagerung in den Filets mit 321% (Steigung 0,029) im Gegensatz zu dem der korrespondierenden Currysauce mit 14% (Steigung 0,004) deutlich höher.

Wie bereits erwähnt, war für den kontinuierlichen Anstieg des Aluminiumgehaltes über die Lagerdauer von 2½ Jahre in den Heringsfilets wahrscheinlich die stärkere Bindung der Aluminiumionen an die Fischproteine ein entscheidender Faktor. Dabei muss aber auch berücksichtigt werden, dass alle Bestandteile (Fett, Wasser, Kohlenhydrate, organische Säuren u.a.) und Eigenschaften (z.B. pH-Wert) des jeweiligen Lebensmittels einen positiven oder negativen Einfluss auf die Aluminiummigration ausüben.

Während hohe Fettgehalte und Kohlenhydrate die Aluminiummigration negativ beeinflussen, fördern im Gegensatz dazu organische Säuren, der daraus resultierende niedrige pH-Wert und andere Substanzen, z.B. Kochsalz, die Migration aus Bedarfsgegenständen, wie Aluminiumdosen, in das Lebensmittel (TAKEDA et al., 1998a).

Die Aluminiumgehalte der Tomatencreme und der Currysauce, die ohne Heringsfilets in Aluminiumdosen hergestellt und gelagert wurden, waren bei Tomatencreme um 30% und bei Currysauce um 7% höher, als die der entsprechenden nicht sterilisierten Ausgangsmaterialien. Über die Lagerdauer von 2½ Jahren stieg der Aluminiumgehalt der in Aluminiumdosen sterilisierten Tomatencreme um 65% und der in Currysauce um 187% an. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 13 die Aluminiumgehalte der in Aluminiumdosen gelagerten und hergestellten Tomatencreme und der Currysauce in Korrelation zur Lagerdauer bei Raumtemperatur aufgeführt.

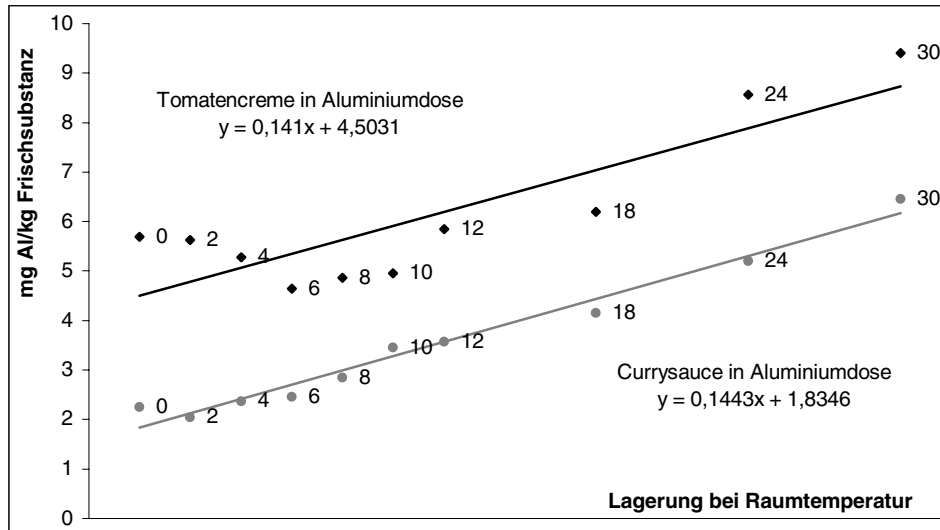


Abbildung 13: Aluminiumgehalte [mg Al kg⁻¹ Frischsubstanz] von in Aluminiumdosen sterilisierter und gelagerter Tomatencreme bzw. Currysauce als Funktion der Lagerdauer [Monate]

Die Korrelationen der linearen Funktionen zeigten einen kontinuierlichen und zeitabhängigen Anstieg des Aluminiumgehaltes. Die Steigungen der linearen Funktion waren bei der Tomatencreme (0,141) und Currysauce (0,144) signifikant. Die Ergebnisse verdeutlichten, dass eine stetige und allmähliche Aluminiummigration vom Dosenmaterial in die Tomatencreme bzw. in die Currysauce stattgefunden hat.

Die Betrachtung der pH-Werte (vor der Verarbeitung: Tomatencreme pH 3,65 und Currysauce pH 3,98; aus Heringskonserve separiert: Tomatencreme pH 4,97 und Currysauce pH 5,41) macht noch einmal deutlich, dass nicht nur ein niedriger pH-Wert entscheidend für die Aluminiummigration war, sondern das Zusammenspiel mehrerer Faktoren (Zusammensetzung, Konsistenz, pH-Wert) die Intensität der Migration beeinflusste.

Da die Migration von Metallionen im wässrigen Milieu erleichtert ist, wurde vermutet, dass der deutlich höhere Fettgehalt der Tomatencreme (22% bzw. 23% in Heringskonserven) gegenüber dem der Currysauce (8% bzw. 9% in Heringskonserven) die Aluminiummigration von der Dose in die Tomatencreme negativ beeinflusst hat.

Der Blick auf die Ergebnisse in Abschnitt 3.4 Table 3 und 4 zeigte, mehr oder weniger stark um die jeweiligen Mittelwerte schwankende Aluminiumgehalte. Die relativen Standardabweichungen RSD betragen teilweise über 5% und vereinzelt sogar über 10%. Die durchgeführten Ausreißertests nach GRUBBS (P=95%, n=10) ergaben allerdings keine Ausreißer.

Mögliche Gründe für diese beobachteten Schwankungen könnten z.B.

- durch natürliche Schwankungsbreiten der einzelnen Bestandteile,
- durch partielle Inhomogenität der Tomatencreme bzw. Currysauce, bedingt durch differierende Mengenanteile der Bestandteile (z.B. geschälte Tomaten, Zwiebel-, Paprika-, Ananas- und Mandarinenstücke, Gewürze),
- durch eine unterschiedliche Qualität der Dosenlackierung (Fehlstellen) und/oder
- durch uneinheitliche Trennung zwischen den Heringsfilets und der Tomatencreme bzw. Currysauce, resultierend durch in den Fasern der Heringsfilets verbliebende Saucenreste,

hervorgerufen worden sein.

Um die Untersuchungsergebnisse mit Literaturdaten besser vergleichen zu können, wurde die Menge an Aluminium berechnet, die durch den Verzehr der Inhalte 2 ½ Jahre gelagerter Heringskonserven, „Heringsfilets in Tomatencreme“ und „Heringsfilets in Currysauce“, aufgenommen wird.

Bei einem durchschnittlichen Gewichtsverhältnis von Tomatencreme zu Heringsfilets von $1,05 \pm 0,03$ ($n = 100$) und von Currysauce zu Heringsfilets $1,05 \pm 0,05$ ($n = 100$) in den Heringskonserven und den bestimmten Aluminiumgehalten in den Heringsfilets (aus Tomatencreme $1,44 \text{ mg kg}^{-1}$ und aus Currysauce $1,22 \text{ mg Al kg}^{-1}$) sowie den in der korrespondierenden separierten Tomatencreme ($3,42 \text{ mg Al kg}^{-1}$) und in der Currysauce ($1,66 \text{ mg Al kg}^{-1}$), ergab sich eine Gesamtmenge an Aluminium bei den „Heringsfilets in Tomatencreme“ von $0,50 \text{ mg Al } 200\text{g}^{-1}$ Doseninhalt und für die „Heringsfilets in Currysauce“ von $0,29 \text{ mg Al } 200\text{g}^{-1}$ Doseninhalt.

Fazit:

Der Blick auf die Ergebnisse (Abschnitt 3.4 Table 2 bis 4) dieser aber auch auf die der anderen Versuchsreihe (Abschnitt 3.3 Tabelle 3 bis 5) zeigte, dass während fortschreitender Lagerung bei Raumtemperatur Aluminium von der Aluminiumdose in das Lebensmittel migrierte und die Aluminiumgehalte kontinuierlich und signifikant anstiegen.

Der Anstieg der Aluminiumgehalte war von dem Zusammenspiel der Faktoren, insbesondere von der Zusammensetzung, der Lagerdauer sowie vom pH-Wert, abhängig. Wie die pH-Werte der Tomatencreme und Currysauce zeigten, war nicht nur ein niedriger pH-Wert, sondern neben den Herstellungsbedingungen (Änderung der Trockenmassen) auch der Wasser- und Fettgehalt der Tomatencreme und Currysauce für sich ändernde Aluminiumgehalte verantwortlich.

Einen zusätzlichen Einfluss hatten die Heringsfilets auf die Aluminiumgehalte in der Tomatencreme bzw. Currysauce. So stiegen im Vergleich zu den unsterilisierten Ausgangsmaterialien die Aluminiumgehalte der Heringsfilets an, während die der korrespondierenden und separierten Tomatencreme bzw. Currysauce in der Zeitspanne zwischen Herstellung und Aluminiumbestimmung um 31% sanken, was die Vermutung bestätigte, dass Aluminiumionen aus der Tomatencreme bzw. Currysauce in die Filets migrierten. Erst mit fortschreitender Lagerung war in der Tomatencreme und der Currysauce aus den Heringskonserven ein Anstieg im Aluminiumgehalt, der dann vermutlich aus einer Aluminiummigration von der Dose resultierte, festzustellen.

Anders verhielten sich die Aluminiumgehalte der Currysauce und Tomatencreme, die ohne Heringsfilets in den Aluminiumdosen hergestellt und gelagert wurden. Auch hier war, wie bei den Heringsfilets, ein kontinuierlicher und signifikanter Anstieg während der Lagerung festzustellen. Es wurde deshalb auch in diesem Fall davon ausgegangen, dass dieser Anstieg während der Lagerung von 2½ Jahren, der in der Tomatencreme 65% und in der Currysauce 187% betrug, von einer Aluminiummigration aus der Dose in die Creme bzw. Sauce resultierte.

Da die Intensität der Migration von den bereits erwähnten Faktoren abhängt, lässt sich der unterschiedliche Anstieg der Aluminiumgehalte (Tomatencreme 65%, Currysauce 187%) mit den differierenden Zusammensetzungen, insbesondere im Fett- und Wassergehalt, erklären.

In diesem Zusammenhang muss aber auch berücksichtigt werden, dass die Aluminiumgehalte in der Tomatencreme bereits in den Ausgangsmaterialien höher waren und eine ähnliche oder gleiche prozentuale Erhöhung der Aluminiumgehalte in der Currysauce eine geringere Menge an Aluminium in mg erforderte.

Ein Vergleich mit Literaturwerten, wie der von der WHO 1989 empfohlenen, vorläufigen und tolerierbaren Aufnahmemenge an Aluminium von 1 mg Al pro kg Körpergewicht und Tag, mit den bestimmten Aluminiumgehalten der Doseninhalte macht deutlich, dass durch den Verzehr dieser handelsüblichen Heringsdauerkonserven nur ein geringer Beitrag zur täglichen Aluminiumaufnahme geleistet werden kann. Die Aluminiumaufnahme durch den Verzehr der Inhalte einer 2½ Jahre gelagerten Dose „Heringsfilets in Tomatencreme“ würde nur 0,7% der von der WHO 1989 empfohlenen, tolerierbaren und täglichen Aluminiumaufnahme für eine 70 kg schwere Person ausmachen.

4.3.4 Aluminiumgehalte von in Aluminiumfolie gebackenen und gegrillten Fischfilets

In dieser Versuchsreihe wurden die Aluminiumgehalte von in Aluminiumfolie gebackenen Kabeljau-, Seelachs-, Rotbarsch- und Makrelenfilets sowie die von in Aluminiumfolie gegrillten Kabeljau-, Rotbarsch- und Makrelenfilets bestimmt. Anhand der Ergebnisse sollten Rückschlüsse auf einen möglichen Aluminiumübergang aus der Folie in die Filets gezogen werden können. Dabei sollte der Einfluss der Temperatur (backen - grillen), des Fettgehaltes der jeweiligen Filets sowie der des pH-Wertes (Essigzugabe) auf die Aluminiummigration von der Folie in das Lebensmittel durch die Bestimmungen der Aluminiumgehalte näher untersucht werden.

Um den Verbrauchergewohnheiten besser gerecht zu werden und den Einfluss von Zutaten auf den Aluminiumgehalt abschätzen zu können, wurde neben den naturbelassenen Filets ein Teil der Filets mit Zutaten zubereitet und die jeweiligen Aluminiumgehalte bestimmt. Dabei wurde ein Teil der gegrillten Filets mit Zwiebelringen und einer Würzmischung und ein Teil der gebackenen Filets mit Essig (5 mL, 10%) und Kochsalz (1 g) gegart.

Von den zubereiteten Filets sowie von den Ausgangsmaterialien, den rohen Filets, der Würzmischung und den Zwiebeln wurde jeweils der Aluminiumgehalt bestimmt (Abschnitt 3.5 Table 2). Zur Betrachtung einer auf den Fettgehalt begründeten unterschiedlichen Aluminiummigration wurden Filets von Makrelen (*Scomber scombrus L.*) mit einem hohen Fettgehalt (5,0-20,0%), vom Rotbarsch (*Sebastes spp.*) mit einem mittleren Fettgehalt (2,3-4,8%) sowie vom Kabeljau (*Gadus morhua*) und vom Seelachs (*Pollachius virens*), beide mit einem niedrigen Fettgehalt (0,2-1,0%) aus der Nordsee für die Zubereitung ausgewählt (SOUCI et al., 2000).

Die Aluminiumgehalte der rohen Filets fangfrischer Nordseefische waren im Gegensatz zu den entsprechenden gebackenen bzw. gegrillten Filets deutlich niedriger (Abschnitt 3.5 Table 2). Der Anstieg der Aluminiumgehalte war zum Teil sehr unterschiedlich und bei den gebackenen Seelachsfilets (*Pollachius virens*) ohne Zutaten mit über 200% am niedrigsten. Bei den gegrillten Makrelenfilets (*Scomber scombrus*), die mit Zwiebelringen und Gewürzen zubereitet wurden, war der Anstieg mit über 6800% am höchsten.

Unter Betrachtung der in Abschnitt 3.5 Table 2 aufgeführten Aluminiumgehalte schienen insbesondere folgende Faktoren einen positiven Einfluss auf den Aluminiumgehalt bzw. auf die Intensität einer Aluminiummigration gehabt zu haben:

- der Fettgehalt der jeweiligen Filets, wobei die Aluminiumgehalte in der Reihenfolge mager → mittelfett → fett zunahmen (Kabeljau, Seelachs → Rotbarsch → Makrele)
- erwartungsgemäß der pH-Wert, was durch die höheren Aluminiumgehalte der mit Essig gebackenen Filets eindrucksvoll bestätigt werden konnte
- die Zubereitungstemperaturen, die beim Grillen deutlich höher ($> 400^{\circ}\text{C}$) sind und im Vergleich zu den gebackenen Filets (200°C) zu signifikant höheren Aluminiumgehalten in den gegrillten Filets führten (jeweilige naturbelassene Filets in Abschnitt 3.5 Table 2)
- die Zugabe von Zutaten mit hohen Aluminiumgehalten (Würzmischung $63,5 \text{ mg Al kg}^{-1}$)

Ein Unterschied in den Aluminiumgehalten der Filets bezüglich der verschiedenen Seiten der Aluminiumfolie (glänzend, matt), die bei den jeweiligen Zubereitungen als Innenseite direkten Kontakt mit den Filets hatten, war nicht festzustellen.

Fazit:

Ein Anstieg der Aluminiumgehalte in den in Aluminiumfolie zubereiteten Filets war signifikant. Dabei war die Intensität des Anstiegs bzw. die Aluminiummigration von der Folie in die Filets von den Eigenschaften und der Zusammensetzung der Filets (Fettgehalt) und von den weiteren Zutaten (Würzmischung mit hohem Aluminiumgehalt), vom pH-Wert und von den Zubereitungsbedingungen (Temperaturen) abhängig.

Obwohl die Aluminiumgehalte der in Aluminiumfolie zubereiteten Filets im Vergleich zu den rohen Filets deutlich erhöht waren (bis Faktor 68), bestehen dennoch nach gegenwärtigen medizinischen Kenntnissen durch den Verzehr derartig zubereiteter Filets für den Verbraucher keine gesundheitlichen Risiken. Anhand eines Rechenbeispiels soll diese Aussage nochmals verdeutlicht werden.

Die tolerierbare, tägliche Aufnahmemenge für eine 70 kg schwere Person beträgt für Aluminium gemäß WHO (1989) 70 mg. Der Verzehr eines in Aluminiumfolie gegrillten, mit Zwiebelringen und Gewürzen versetzten, Makrelenfilets (200 g) würde einer Aluminiumaufnahme von 1,5 mg und demzufolge lediglich 2,1% vom WHO-Wert entsprechen.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Diskussionen über Aluminium in Verbindung mit verschiedenen Erkrankungen des Menschen (Osteomalazie, Enzephalopathie, Alzheimer's Krankheit) haben dieses Element der dritten Hauptgruppe, insbesondere im medizinischen Bereich, vermehrt in das öffentliche Interesse gerückt. Unter diesem Aspekt wurde eine Bestimmungsmethode für Aluminium in essbaren Anteilen aquatischer Lebewesen, wie Meeresfische, Krebs- und Weichtiere, entwickelt und validiert.

Dazu wurde innerhalb der Probenaufarbeitung mit der Mineralisation der untersuchten Proben durch ein im Mikrowellenfeld aktiviertes Sauerstoffplasma eine bislang wenig eingesetzte Methode zur Entfernung der organischen Bestandteile angewendet und die Aluminiumgehalte mittels ET-GFAAS gemessen.

Die Wiederfindung wurde mit Aluminium aufgestockten Rotbarschfilets bestimmt und ergab für die zwei eigens angesetzten Reihen im Mittel 88 und 98%. Aber auch weitere wichtige Kennzahlen, wie die Linearität (0,94-1,04, Messbereich 0-60 $\mu\text{g Al L}^{-1}$), die Präzision (im Mittel RSD 1,2%), die berechnete Nachweisgrenze ($< 0,005 \text{ mg Al kg}^{-1}$) der Methode sowie die sich aus der Nachweisgrenze ergebende Bestimmungsgrenze ($< 0,015 \text{ mg Al kg}^{-1}$) zeigten, dass die entwickelte Methode für die Bestimmung des Aluminiumgehaltes in den untersuchten Proben geeignet war.

Des weiteren konnte durch Anlegen zweier Regelkarten (Rotbarschfilet mit zwei verschiedenen Aluminiumkonzentrationen) gezeigt werden, dass die Methode keine signifikanten Abweichungen und systematischen Fehler durch Kontamination über die gesamte Analysenzeit aufwies.

Die Aluminiumgehalte der untersuchten Filets verschiedener Fischarten mit unterschiedlichen Fettgehalten lagen deutlich unter 1 mg Al kg^{-1} Frischsubstanz und demnach innerhalb des umfangreichen Lebensmittelangebotes auf einem niedrigen Niveau. Hinsichtlich unterschiedlicher Fanggebiete wurden lediglich bei den Fischarten signifikant erhöhte Aluminiumgehalte im Filet (bis Faktor 5) bestimmt, die in unmittelbarer Küstennähe nahe einer Aluminiumhütte gefangen wurden. Vermutlich lag aufgrund anthropogener Einflüsse (Aluminiumhütte) ein höherer Aluminiumgehalt im küstennahen Seewasser vor, der den Aluminiumgehalt in den Filets der dort gefangenen Fische zu höheren Werten beeinflusste.

Eine Aluminiumakkumulation im Filet bzw. Muskelgewebe konnte mit zunehmenden Alter und Größe der untersuchten Meeresfische nicht festgestellt werden. Ein Vergleich der Aluminiumgehalte im Filet und in anderen Organen des Kabeljaus aus der Nordsee ergab um den Faktor 4 bis 13 höhere Gehalte in den Organen. Dabei scheint in erster Linie die Aluminiumaufnahme aus dem Meerwasser über die Kiemen und den Blutkreislauf von Bedeutung zu sein, während die Aluminiumaufnahme über die Haut oder die Nahrung anscheinend in den Hintergrund rückt. Grund zu dieser Annahme waren die hohen Aluminiumgehalte in den stark durchbluteten Organen, wie den Kiemen, Herzen und Nieren.

Hohe Aluminiumgehalte von bis zu 5 mg Al kg^{-1} Frischsubstanz wurden in den essbaren Anteilen von Krebs- und Weichtieren bestimmt. Gründe für die höheren Aluminiumgehalte im Vergleich zu den Fischen sind wahrscheinlich in der andersartigen Lebensweise und Biologie sowie im abweichenden Nahrungsspektrum dieser maritimen Tiere zu finden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt war die Untersuchung der Aluminiumgehalte in Fischfilets, die in Bedarfsgegenständen aus Aluminium zubereitet, hergestellt und gelagert wurden. Mit diesen Untersuchungen sollten erhöhte Aluminiumgehalte erkannt und somit mögliche Rückschlüsse auf eine Aluminiummigration aus der Aluminiumdose bzw. -folie in das entsprechende Lebensmittel gezogen werden können.

Deshalb wurden die Aluminiumgehalte in den essbaren Inhalten zahlreicher langfristig gelagerter Fischdauerkonserven bestimmt. Mit den zur Verfügung stehenden Proben konnte ein möglicher Anstieg des Aluminiumgehaltes bzw. eine Aluminiummigration, in Abhängigkeit eines langen Zeitraumes von unter 1 bis über 30 Jahre, dokumentiert werden. Ein Anstieg des Aluminiumgehaltes, bedingt durch eine Aluminiummigration, war insbesondere in Heringsfilets alter Fischdauerkonserven signifikant. Dabei waren die Aluminiumgehalte älterer Proben, im Vergleich zu den entsprechenden Filets fangfrischer Nordseefische, z.T. mit Faktoren von über 3000 besonders hoch. Die Zunahme der Aluminiumgehalte ist daher ein allmählicher und zeitabhängiger Prozess.

Einen Einfluss auf den Aluminiumgehalt haben aber auch die weiteren in den Konserven befindlichen wertbestimmenden Bestandteile (Sauce, Gemüse, Kräuter, Gewürze) und deren Eigenschaften, wie pH-Wert und Wassergehalt. So können Verbindungen, wie Säuren und Salze, durch Bildung von stabilen Aluminiumkomplexen ein Herauslösen von Aluminium aus den entsprechenden Bedarfsgegenständen in das Lebensmittel begünstigen.

Als weitere Einflussparameter auf den Aluminiumgehalt sind zusätzlich die Qualität des Verpackungsmaterials, die Dosenlackierung sowie Herstellungs- und Lagerbedingungen zu nennen.

Die Aluminiumgehalte von Saucen aus Heringskonserven neueren Herstellungsdatums (<2 Jahre) waren teilweise deutlich höher als die Aluminiumgehalte der entsprechenden Filets, was aufgrund der pflanzlichen Zutaten zu erwarten war. Um so erstaunlicher war es, dass sich die Verhältnisse in den Aluminiumgehalten bei den älteren Fischdauerkonserven umkehrten. Hervorgerufen wurde diese Umkehr wahrscheinlich durch eine bevorzugte Migration der Aluminiumionen aus der Sauce in die Heringsfilets. Eine stärkere Komplexierung oder irreversible Einbindung der Aluminiumionen in die Filetproteine könnte hierfür verantwortlich gewesen sein.

Die Aluminiumgehalte der Filets aus handelsüblichen Fischdauerkonserven mit einem vom Hersteller angegebenen MHD von 4 Jahren waren im Vergleich zu den entsprechenden Filets fangfrischer Nordseefische zwar erhöht, aber im wesentlichen als niedrig einzustufen, wobei die Zunahme des Aluminiumgehaltes in erster Linie aus Zutaten der die Filets umgebenden Saucen resultierte und/oder herstellungsbedingt war.

Um die Erhöhung des Aluminiumgehaltes über die Lagerdauer vom Herstellungstag an bis zu 2½ Jahren unter genau bekannten Bedingungen zu dokumentieren, wurden zwei Typen von Heringsdauerkonserven, „Heringsfilets in Tomatencreme“ und „Heringsfilets in Currysauce“ sowie in Aluminiumdosen abgefüllte und sterilisierte Tomatencreme bzw. Currysauce in regelmäßigen Abständen auf ihren Aluminiumgehalt untersucht. Zu Vergleichszwecken wurde zudem der Aluminiumgehalt von den unverpackten Ausgangsmaterialien, den rohen und gedämpften Heringsfilets, und von der Tomatencreme bzw. Currysauce, bestimmt.

Während der Anstieg der Aluminiumgehalte in den Heringsfilets aus der Tomatencreme (+109%) und Currysauce (+321%) über die 2½ jährige Lagerdauer kontinuierlich und signifikant war, betrug er in der entsprechenden und von den Filets separierten Tomatencreme lediglich 13% und in der Currysauce nur 14%.

Ein deutlicher Anstieg des Aluminiumgehaltes war auch in der Tomatencreme (+65%) und in der Currysauce (+187%), die ohne Filets in Aluminiumdosen hergestellt und gelagert wurden, festzustellen.

Ein Vergleich der Aluminiumgehalte der Ausgangsmaterialien, den gedämpften Heringsfilets, der Tomatencreme und der Currysauce, mit den entsprechenden Doseninhalten zeigte nach einwöchiger Lagerung einen deutlich erhöhten Aluminiumgehalt in den Heringsfilets (aus Tomatencreme +1050%, aus Currysauce +383%) und moderat erhöhte Aluminiumgehalte in einzeln verpackter Tomatencreme (+30%) und Currysauce (+7%). Im Gegensatz dazu waren die Aluminiumgehalte in aus Heringskonserven separierter Tomatencreme (-31%) und Currysauce (-31%) niedriger.

Der Vergleich der Aluminiumgehalte in der Tomatencreme und der Currysauce aus Heringskonserven mit denen, die ohne Heringsfilets hergestellt und gelagert wurden, machte deutlich, dass die Heringsfilets einen Einfluss auf die Aluminiumgehalte in der Tomatencreme bzw. Currysauce ausübten und bestätigte die Vermutung, dass Aluminiumionen aus der Creme oder Sauce in die Filets migrierten.

Ein Vergleich der Aluminiumgehalte der untersuchten Heringskonserven (bis $0,5 \text{ mg } 200\text{g}^{-1}$ Doseninhalt) mit der von der WHO 1989 empfohlenen und tolerierbaren Aluminiumaufnahme von $1 \text{ mg pro kg Körpergewicht und Tag}$ machte deutlich, dass die Aluminiumgehalte in gelagerten Heringsdauerkonserven diesem Wert nur zu einem geringen Teil entsprachen.

Aluminiumfolie war neben Aluminiumdosen ein weiterer Bedarfsgegenstand zur Untersuchung über die Aluminiummigration ins Lebensmittel. Hierzu wurden die Aluminiumgehalte von in Aluminiumfolie gebackenen und gegrillten Filets bestimmt und mit den der Filets der entsprechenden Nordseefische verglichen. Ein Anstieg der Aluminiumgehalte in den in Aluminiumfolie zubereiteten Filets war signifikant, wobei er bei den gebackenen Seelachsfilets (*Pollachius virens*) ohne Zutaten mit Faktor 2 am niedrigsten und bei den gegrillten Makrelenfilets (*Scomber scombrus*) mit Zutaten (Zwiebelringe, Gewürzmischung) mit Faktor 68 am höchsten war.

Die Aluminiumgehalte der gebackenen Filets, die mit Essig und Kochsalz gebacken wurden, waren höher als die der gebackenen Filets ohne Zutaten. In diesem Fall war wahrscheinlich der niedrigere pH-Wert (Essigzugabe) für die höheren Aluminiumgehalte in den gebackenen Filets mit Zutaten verantwortlich. Insgesamt gesehen waren die Aluminiumgehalte in den gegrillten Filets im Vergleich zu den gebackenen Filets signifikant höher. In diesem Fall war wohl die höhere Zubereitungstemperatur sowie der sehr hohe Aluminiumgehalt der Würzmischung ($63,5 \text{ mg Al kg}^{-1}$) für die höheren Aluminiumgehalte in den gegrillten Filets verantwortlich.

In Anbetracht der Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass während der Zubereitung von in Aluminiumfolie eingewickelten Lebensmitteln Aluminium aus der Folie in das Lebensmittel migriert, wobei die Intensität der Migration von verschiedenen Faktoren abhängt, wie

- der Zusammensetzung des jeweiligen Lebensmittels und anderer Zutaten, insbesondere von Zutaten mit hohen Aluminiumgehalten
- den Zubereitungsbedingungen (Dauer, Temperatur)
- dem pH-Wert des Lebensmittels bzw. des Gerichtes
- der Anwesenheit von anderen Substanzen, wie organischen Säuren oder Salzen, die durch Komplexbildungen eine Lösung von Aluminium aus dem Bedarfsgegenstand in das Lebensmittel begünstigen können

Obwohl die Aluminiumgehalte mit bis zu Faktor 68 im Vergleich zu den rohen Filets erhöht waren, bestehen dennoch nach gegenwärtigen medizinischen Kenntnissen durch Verzehr derartig zubereiteter Filets für den Verbraucher keine gesundheitlichen Risiken. Anhand eines Rechenbeispiels soll diese Aussage nochmals verdeutlicht werden. Die tolerierbare, tägliche Aufnahmemenge für eine 70 kg schwere Person beträgt für Aluminium gemäß World Health Organisation (1989) 70 mg. Der Verzehr eines in Aluminiumfolie gegrillten und gewürzten Makrelenfilets (200 g) würde einer Aluminiumaufnahme von 1,5 mg und demzufolge lediglich 2,1% dem WHO-Wert entsprechen.

Die in der Literatur angegebene durchschnittliche Aluminiumaufnahme für Menschen beträgt im Normalfall zwischen 2 und 10 mg Aluminium pro Tag. Die von der WHO (1989) empfohlene und tolerierbare Aluminiumaufnahme ist mit 1 mg Al pro kg Körpergewicht und Tag angegeben. In Anbetracht aller Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass durch den Verzehr der untersuchten Proben (essbare Anteile von Meeresfischen, Krebs- und Weichtieren, Inhalte von kommerziellen Fischdauerkonserven, in Aluminiumfolie zubereitete Fischfilets) keinerlei Gesundheitsrisiko und ernährungstoxikologische Gefährdungen unter normalen Verzehrgeohnheiten bestehen.

Abgesehen von den Aluminiumgehalten der Doseninhalte älterer Heringskonserven (> 10 Jahre) entsprachen die Aluminiumgehalte der in dieser Arbeit untersuchten Proben den bereits erwähnten Werten (durchschnittliche Aluminiumaufnahme, WHO-Wert 1989) lediglich zu einem Bruchteil, zudem wird Aluminium über den humanen Verdauungstrakt für gewöhnlich kaum absorbiert und über Urin und Faeces fast vollständig (97-99%) ausgeschieden.

6 SUMMARY

Discussions about the relation of aluminium with a few human disorders (Osteomalacia, Encephalopathy, Alzheimer's disease) have increased the public interest in aluminium, especially in medicine area. Seen from this angle an analytical method for the determination of aluminium in fish tissues and muscle of molluscan and crustacean shellfish was developed and validated.

For that purpose a new and not much known pre-treatment method of sample mineralisation in a microwave-activated oxygen plasma under vacuum without the addition of chemicals was used and the aluminium contents was measured by ET-GFAAS.

The recovery rate (means 88% and 98%) with spiked ocean perch fillets, the linearity (0,94-1,04, measurement area 0-60 $\mu\text{g Al L}^{-1}$) of the calibration line as well as of different standard addition lines, the precision (mean RSD 1,2%), the calculated detection limit ($< 0,005 \text{ mg Al kg}^{-1}$) of the whole aluminium determination, and the determination limit ($< 0,015 \text{ mg Al kg}^{-1}$) calculated as 3 times the detection limit indicated that the method for the determination of aluminium for the investigated samples was qualified. Additionally two quality-control-cards (ocean perch fillets with different aluminium concentrations) indicated that the method showed no significant fluctuation as well as systematic errors by contamination over the entire time of the experiments.

The aluminium concentrations of all fillets of lean and fatty fish species investigated were lower than 1 mg Al kg^{-1} wet weight and within the offered average food range on a low level. Regarding the different catch areas aluminium contents in fillets of fish species, who were caught in coastal waters and near that aluminium smelting plant, were significant higher (up to factor 5). It can be assumed that the anthropological influences (aluminium smelting plant) resulted in higher aluminium contents in coastal sea water and in fillets of fish caught from that area.

An aluminium accumulation in fillets of saithe, haddock and cod with increasing age could not be found. A comparison of aluminium contents between fillets and different organs of North Sea cod showed higher aluminium concentrations in organs ranging from a factor of 4 to a factor of 13. It seems that the main aluminium intake occurs via ambient water and gills as well as blood circulation, whereas the aluminium intake over the mucous membrane or food does not play a significant role in this connection. Indications for this were the high aluminium contents of the organs with strong blood circulation as gills, hearts and kidneys.

In the edible part of crustacean and molluscan shellfish higher aluminium concentrations (up to 5 mg Al kg⁻¹ wet weight) could be detected. The different feed spectrum and metabolism of these species seems to be responsible for the higher aluminium accumulation in marine crustacean and molluscan shellfish.

Another important aspect was the investigation of aluminium contents in fish fillets, which were prepared, produced and stored in consumer goods of aluminium.

Therefore the aluminium contents of different canned fish products stored for prolonged time periods were determined. The aluminium determination of the samples documented the aluminium migration from can material into the food in good correlation with time from <1 until >30 years. The increase of aluminium contents, especially in herring fillets of continuously stored canned fishery products, were significant. In comparison with corresponding fillets of fresh fish from the North Sea the aluminium contents of old samples were very high and increased maximal to a factor of 3000.

The aluminium increase was dependent on the duration of storage time. Additionally the aluminium migration was influenced from the composition of other ingredients and their characteristics like pH-value and water content, the quality of cans, the lacquer of cans, respectively, the conditions of manufacture and storage and the presence of compounds like acids and salts, because the formation of stable aluminium complexes results in dissolution of the complexed metal.

The aluminium contents of different sauces of freshly canned fishery products (< 2 years) were higher than the contents of fillets because of the vegetable ingredients. In medium and long time period stored canned fish products (> 5 years) the ratio of the aluminium contents between sauces and fillets were reversed. Probably the stronger affinity of the aluminium ion to the fillet proteins was the main reason for this process.

The aluminium contents of commercially canned fish fillets with a guaranteed shelf life of 4 years were also higher than the corresponding fillets of fresh fish. But in comparison with the contents of "historic" canned fish samples the aluminium levels were low and resulted from the ingredients of the sauces and/or the conditions of manufacture.

In a further investigation two types of canned herring fillets, one in tomato cream the other in curry sauce were investigated for the aluminium contents after separation into herring fillets and the corresponding cream and sauce.

Furthermore the aluminium contents of canned tomato cream and curry sauce sterilised without herring fillets and for comparison purpose the aluminium contents of raw and steamed herring fillets and of tomato cream and curry sauce prior to canning were determined too.

During the storage period of 2½ years the aluminium contents of canned herring fillets in tomato cream as well as in curry sauce increased continuously and significantly. The aluminium contents of the corresponding tomato cream and curry sauce increased too. In contrast to the aluminium increase in canned herring fillets in tomato cream (109%) and in canned herring fillets in curry sauce (321%), the aluminium increase in the separated tomato cream was only 13% and in the separated curry sauce 14%. The aluminium increase in the canned tomato cream (65%) and canned curry sauce (187%), which were produced and stored without herring fillets in aluminium cans, increased during prolonged storage continuously and significantly too.

In comparison with the raw materials (steamed herring fillets, tomato cream, curry sauce) the aluminium contents of canned herring fillets (in tomato cream +1050%, in curry sauce +383%), which were stored one week, were very high and the aluminium contents in canned tomato cream (+30%) and curry sauce (+7%), which were produced and stored one week without herring fillets, were moderately.

But the aluminium contents in the canned tomato cream (-31%) and curry sauce (-31%) in herring cans were lower than the aluminium content of the tomato cream and curry sauce prior to canning, respectively. It seems that the first significant process which occurred was the aluminium migration from the corresponding cream or sauce into the herring fillets. Probably the sterilisation and the varied dry matter of the herring fillets, tomato cream and curry sauce and the stronger binding of the aluminium ion to the fillet proteins promoted this process.

With a view of all results it can also be concluded that during prolonged storage time some aluminium migrated from the can wall into the food and that the aluminium contents of canned food increased, parallel with increasing storage time. As mentioned above, beside the storage time the aluminium increase in canned food is dependent on the pH-value and the water and fat content, respectively.

Beside aluminium cans aluminium foil was the another object of these investigations about the aluminium migration into food. Therefore, the aluminium contents of fish fillets in aluminium foil baked and grilled were determined and compared with the raw fillets of the corresponding fish caught in the North Sea. All aluminium concentrations of fillets baked and grilled in aluminium foil clearly increased.

The aluminium contents increased by factors ranging from 2 (baked fillets of saithe) to 68 (grilled fillets of mackerel with onion rings and mixed spices).

The aluminium contents of baked fillets with addition of vinegar and sodium chloride were higher than the aluminium contents of baked fillets without ingredients. Probably the lower pH-value (addition of vinegar) was responsible for the higher aluminium contents in the baked fillets with ingredients. Generally the aluminium contents of grilled fillets were higher compared with those of baked fillets. In the former case the higher temperature of preparation when grilling fillets is likely to be responsible for this as well as the very high aluminium content of mixed spice (63,5 mg Al kg⁻¹), which may be taken up in part by the grilled fillets.

Considering all results it can be concluded that during the preparation of food wrapped in aluminium foil some aluminium migrated from the foil into the food. Probably the aluminium migration depends on several factors:

- the chemical composition of the raw food material and the other ingredients
- the conditions of preparation: duration and temperature of heating
- the pH-value of the food or dishes and
- the presence of any other substances (such as organic acids and salt), as complexing reactions result in dissolution of the complexed aluminium

Although the contents in grilled fillets were clearly higher than the corresponding raw fillets (partly up to factor 68), regarding the present state of knowledge through consumption of such fillets there exists no evident risk to the health of the consumer from eating meals prepared in aluminium foil. A calculation should be illustrate this statement. According to the World Health Organisation (1989) the tolerable daily intake of a 70 kg heavy person is 70 mg aluminium. The consumption of a 200 g dish of mackerel fillet with onion rings and mixed spices in aluminium foil grilled corresponded to an aluminium intake of 1,5 mg aluminium and only 2,1% the WHO-value consequently.

The average aluminium intake by humans is according to literature normally between 2 and 10 mg Al per day. The World Health Organisation (1989) suggested a provisional tolerable daily intake of 1 mg Al kg⁻¹ bodyweight per day. Considering all results, it can be concluded that the consumption of the investigated samples (edible parts of fish, crustacean and molluscan shellfish, the contents of commercially fishery products as herring cans, in aluminium foil prepared fish fillets) forms no health risk for humans under normally habitual consumption. Apart from the aluminium levels in the contents of old herring cans (> 10 years) the determined aluminium contents of the investigated samples represents only a fraction of the above mentioned values (average aluminium intake, WHO-value 1989), taking into account that aluminium excretion by humans is usually almost complete (97-99%) by urine and faeces.

7 LITERATURVERZEICHNIS

ANON.: Voltammetrische Aluminiumbestimmung. Metrohm Appl. Bull. Nr. 131/1 d, 1-4.

ANON.: Adsorptivvoltammetrische Bestimmung von Aluminium in Wässern. Metrohm Appl. Bull. Nr. 186/1 d, 1-3.

AIKOH, H. und NISHIO, M. R. (1996). Aluminum content of various canned and bottled beverages. Bull. Environm. Contam. Toxicol., 56, 1-7.

ALFREY, A. C.; LEGENDRE, G. R. und KAEHNY, W. D. (1976). The Dialysis Encephalopathy Syndrome. Possible Aluminum Intoxication. New Engl. J. Med., 294, 184-188.

ALFREY, A. C. (1997). Dialysis Encephalopathy. In: Mineral and Metal Neurotoxicology. YASUI, M.; STRONG, M. J.; OTA, K. und VERITY, M. A. (ed). CRC Press Inc. 1997, 127-136.

ARMSTRONG, R. A.; WINSPER, S. J. und BLAIR, J. A. (1996). Aluminium and Alzheimer's Disease: Review of Possible Pathogenic Mechanisms. Dementia, 7, 1-9.

BAKER, J. P. und SCHOFIELD, C. L. (1982). Aluminum Toxicity to fish in acidic waters. Water Air Soil Poll., 18, 289-309.

BAXTER, M. J.; BURRELL, J. A.; CREWS, H. M. und MASSEY, R. C. (1989). Aluminium in infant formulae and tea and leaching during cooking. In: Aluminium in Food and the Environment. MASSEY, R. und TAYLOR, D. (ed). Royal Society of Chemistry, special publication No. 73, 77-87.

BECKER, G. und OVERHOFF, H. (1980). Aluminium in der Medizin. Med. Welt, Bd. 31, 1228-1233.

BECKER, K.; NÖLLKE, P.; HERMANN-KUNZ, E.; KRAUSE, C.; SCHENKER, D. und SCHULZ, C. (1990). Umwelt-Survey 1990/91 Band III: Im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.

BEYER, J.; SANDVIK, M.; HYLLAND, K.; FJELD, E.; EGAAS, E.; AAS, E.; SKÅRE, J. U. und GOKSØYR, A. (1996). Contaminant accumulation and biomarker response in flounder (*Platichthys flesus* L.) and Atlantic cod (*Gadus morhua* L.) exposed by caging to polluted sediments in Sør fjorden, Norway. Aquat. Toxicol., 36, 75-98.

BIRCHALL, J. D.; EXLEY, C.; CHAPPELL, J. S. und PHILLIPS, M. J. (1989). Acute toxicity of aluminium to fish eliminated in silicon-rich acid waters. Letters Nat., 338, 146-148.

BJORKSTEN, J. A. (1982). Dietary Aluminum and Alzheimer's Disease. Sci. Total Environm., 25, 81-84.

BLUMENTHAL, N. C. und POSNER, A. S. (1984). In vitro Model of Aluminum-Induced Osteomalacia: Inhibition of Hydroxyapatite Formation and Growth. Calc. Tiss. Int., 36, 439-441.

- BORENSTEIN GRAVES, A.; WHITE, E.; KOEPEL, T. D.; REIFLER, B. V.; VAN BELLE, G. und LARSON, E. B. (1990). The Association between Aluminum-Containing Products and Alzheimer's Disease. *J. Clin. Epidemiol.*, 43, 35-44.
- BOYCE, B. F.; ELDER, H. Y.; ELLIOT, H. L.; FOGELMAN, I.; FELL, G. S.; JUNORS, B. J.; BEASTALL, G. und BOYLE, I. T. (1982). Hypercalcaemic Osteomalacia due to Aluminium Toxicity. *Lancet*, 2, 1009-1013.
- BRUNNER, B.; ARNOLD, R. und STOLLE, A. (1999). Übergang von Aluminium auf Lebensmittel. Verwendung von Folien bei küchentechnischer Zubereitung von Fisch und Fleisch. *Fleischwirtsch.*, 1/99, 110-112.
- BUSHINSKY, D. A.; SPRAGUE, S. M.; HALLEGOT, P.; GIROD, C.; CHABALA, J. M. und LEVISETTI, R. (1995). Effects of Aluminum on Bone Surface Ion Composition. *J. Bone Miner. Res.*, 10, 1988-1997.
- CARNRICK, G. R.; SCHLEMMER, G. und SLAVIN, W. (1991). Matrix Modifiers: Their role and history for furnace AAS. *American Lab.*, 1991, 120-131.
- CHAMSAZ, M.; ARBAB ZAVAR, M. H. und HOSSEINI, M. S. (2000). Flotation Spectrophotometric Determination of Aluminium with Alizarin. *Anal. Letters*, 33, 1625-1633.
- CHRISTEN, H. R. (1985). *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*. 8. Aufl. 1985, Otto Salle Verlag Frankfurt und Verlag Sauerländer Aarau.
- COEDO, A. G.; DORADO, M. T.; RUIZ, J.; ESCUDERO, M. und RUBIO, J. C. (1996). Evaluation of Flow Injection Sample to Standard Addition Method for the Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Determination of Aluminium in Biological Tissues. *J. Mass Spectr.*, 31, 427-432.
- DELVES, H. T.; SUCHAK, B. und FELLOWS, C. S. (1989). The determination of aluminium in foods and biological materials. In: *Aluminium in Food and the Environment*. MASSEY, R. und TAYLOR, D. (ed). Royal Society of Chemistry, special publication No. 73, 52-67.
- DRISCOLL Jr., C. T.; BAKER, J. P.; BISOGNI Jr., J. J. und SCHOFIELD, C. L. (1980). Effect of aluminium speciation on fish in dilute acidified waters. *Nature*, 284, 161-164.
- EXLEY, C.; PINNEGAR, J. K. und TAYLOR, H. (1997). Hydroxyaluminosilicates and Acute Aluminium Toxicity in Fish. *J. theor. Biol.*, 189, 133-139.
- FAIRMAN, B.; SANZ-MEDEL, A.; JONES, P. und EVANS, E. H. (1998). Comparison of fluorimetric and inductively coupled plasma mass spectrometry detection systems for the determination of aluminium species in waters by high performance liquid chromatography. *Analyst*, 123, 699-703.
- FEY, H. und OTTE, I. (1985). *Wörterbuch der Kosmetik*. 2. neu bearb. Aufl., wissenschaftl. Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1985.
- Fisch-Informationszentrum e.V. (FIZ) Daten und Fakten, Ausgabe 1999.

- GANG, C.; SHUPING, B.; LEMEI, D.; MI, C.; YIJUN, C. und XIAOSHU, W. (1999). Indirect differential pulse voltametric determination of aluminum by a pyrocatechol violet (PCV)-modified electrode. *Anal. Letters*, 32, 865-883.
- GANROT, P. O. (1986). Metabolism and Possible Health Effects of Aluminum. *Environm. Health Perspect.*, 65, 363-441.
- GARRUTO, R. M.; FLATEN, T. P. und WAKAYAMA, I. (1997). Effects of Acid Rain: Natural Model of Aluminum Toxicity in Fish. In: *Mineral and Metal Neurotoxicology*. YASUI, M.; STRONG, M. J.; OTA, K. und VERITY, M. A. (ed). CRC Press Inc. 1997, 27-34.
- GOTTWALD, W. (2000). *Statistik für Anwender*. Herausgegeben GRUBER, U. und KLEIN, W., WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (BRD), 2000.
- GREGER, J. L.; GOETZ, W. und SULLIVAN, D. (1985). Aluminum levels in foods cooked and stored in aluminum pans, trays and foil. *J. Food Protect.*, 48, 772-777.
- GREGER, J. L. (1985). Aluminum content of American diet. *Food Technol.*, 39, 73-78.
- GRIMM, I. und FINNEISER, K. (1996). Regelkarten für die statistische Prozeßkontrolle. *GIT Fachz. Lab.*, 3/96, 223-226.
- HAUG, A. R. und VITORELLO, V. (1997). Cellular Aspects of Aluminum Toxicity in Plants. In: *Mineral and Metal Neurotoxicology*. YASUI, M.; STRONG, M. J.; OTA, K. und VERITY, M. A. (ed). CRC Press Inc. 1997, 35-41.
- HEWITT, C. D.; WINBORNE, K.; MARGREY, D.; NICHOLSON, J. R. P.; SAVORY, M. G.; SAVORY, J. und WILLS, M. R. (1990). Critical Appraisal of Two Methods for Determining Aluminum in Blood Samples. *Clin. Chem.*, 36, 1466-1469.
- HOCH, R. L. (1999). Determination of aluminum in beverages by automated non-segmented continuous flow analysis with fluorescent detection of the lumogallion complex. *Analyst*, 124, 793-796.
- HODSMAN, A. B.; SHERRARD, D. J.; ALFREY, A. C.; OTT, S.; BRICKMAN, A. S.; MILLER, N. L.; MALONEY, N. A. und COBURN, J. W. (1982). Bone Aluminum and Histomorphometric Features of Renal Osteodystrophy. *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 54, 539-544.
- IUPAC (1978). *Spectrochim. Acta*, 33B, 272.
- JAGANNATHA RAO, K. S. und RADHAKRISHNAMURTY, R. (1990). Aluminium leaching from utensils during cooking and storage. *Environm. Ecol.*, 8, 146-148.
- JOHNSTONE, T. (1992). Aluminum and Alzheimer`s disease. *Can. Med. Assoc. J.*, 146, 431-432.
- JORHEM, L. und HAEGGLUND, G. (1992). Aluminum in foodstuffs and diets in Sweden. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 194, 38-42.

- KASA, P.; SZERDAHELYI, P. und WISNIEWSKI, H. M. (1995). Lack of topographical relationship between sites of aluminum deposition and senile plaques in the Alzheimer`s disease brain. *Acta Neuropathol.*, 90, 526-531.
- KAISER, G.; TSCHÖPEL, P. und TÖLG, G. (1971). Aufschluß mit aktiviertem Sauerstoff bei Bestimmung extrem niedriger Spurenelementgehalte in organischem Material. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 253, 177-179.
- KLAUS, H. und QUADE, H. D. (1979). Zur Bestimmung von Aluminium in Lebensmitteln. *Nahrung*, 23, 237-240.
- KURODA, Y.; KOBAYASHI, K.; ICHIKAWA, M.; KAWAHARA, M. und MURAMOTO, K. (1995). Application of Long-Term Cultured Neurons in Aging and Neurological Research: Aluminum Neurotoxicity, Synaptic Degeneration and Alzheimer`s Disease. *Gerontol.*, 41, suppl. 1, 2-6.
- LAMB, B. T. (1995). Making models for Alzheimer`s disease. *Nat. Genet.*, 9, 4-6.
- LEE, B.-L.; CHUA, L.-H.; ONG, H.-Y.; YANG, H. G.; WU, J. und ONG, C.-N. (1996). Determination of serum and urinary aluminum by HPLC with fluorometric detection of Al-lumogallion complex. *Clin. Chem.*, 42, 1405-1411.
- LIONE, A. (1984). The mobilization of aluminum from cookware. *Nutr. Rev.*, 42, 31.
- LITVINA, M. L.; VOLOSCHIK, I. N. und RUDENKO, B. A. (1995). Determination of aluminium in natural waters by single-column ion chromatography with indirect UV detection. *J. Chromatogr. A*, 706, 307-313.
- LIUKKONEN-LILJA, H. und PIEPPONEN, S. (1992). Leaching of aluminium from aluminium dishes and packages. *Food Addit. Contam.*, 9, 213-223.
- LO BALBO, A.; CAMPO DALL'ORTO, V.; SOBRAL, S. und REZZANO, I. (1998). Linear scan stripping voltametry at glassy-carbon based thin mercury film electrodes for determination of trace Aluminium in dialysis fluids. *Anal. Letters*, 31, 2717-2728.
- LOPEZ, F. F.; CABRERA, C.; LORENZO, M. L. und LOPEZ, M. C. (2000). Aluminum content in foods and beverages consumed in the Spanish diet. *Food Chem. Toxicol.*, 65, 206-210.
- LUKIW, W. J. (1997). Alzheimer`s Disease and Aluminum. In: *Mineral and Metal Neurotoxicology*. YASUI, M.; STRONG, M. J.; OTA, K. und VERITY, M. A. (ed). CRC Press Inc. 1997, 113-126.
- LYON, T. D. B.; CUNNINGHAM, C.; HALLS, D. J.; GIBBONS, J.; KEATING, A. und FELL, G. S. (1995). Determination of aluminium in serum, dialysate fluid and water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Ann. Clin. Biochem.*, 32, 160-166.
- MACDONALD, T. L. und MARTIN, R. B. (1988). Aluminum ion in biological systems. *Trends Biochem. Sci.*, 13, 15-19.

- MADER, P.; SZÁKOVÁ, J. und CURDOVÁ, E. (1996). Combination of classical dry ashing with stripping voltametry in trace element analysis of biological materials: review of literature published after 1978. *Talanta*, 43, 521-534.
- MAGALHAES, C. E. C.; LIMA, E. C.; KRUG, F. J. und ARRUDA, M. A. Z. (1999). Direct analysis of coffee and tea for aluminium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Mikrochim. Acta*, 132, 95-100.
- MARCUS, D. L.; WONG, S. und FREEDMAN, M. L. (1992). Dietary Aluminum and Alzheimer`s Disease. *J. Nutr. Elderly*, 12, 55-61.
- MARTYN, C. N. (1990). Aluminium and Alzheimer`s disease: An epidemiological approach. *Environm. Geochem. Health*, 12, 169-171.
- MEINELT, T.; STÜBER, A.; KRÜGER, R. und STEINBERG, C. (1996). Wirkungen fischtoxischer Schadmetalle - Fischtoxizität von Aluminium. *Fische & Teichwirt.*, 1/1996, 5-8.
- MEIRI, H.; BANIN, E.; ROLL, M. und ROUSSEAU, A. (1992). Toxic Effects of Aluminium on Nerve Cells and Synaptic Transmission. *Prog. Neurobiol.*, 40, 89-121.
- MOODY, G. H.; SOUTHAM, J. C.; BUCHAN, S. A. und FARMER, J. G. (1990). Aluminium leaching and fluoride. *Brit. Dent. J.*, 169, 47-50.
- MÜLLER, I. (1998). Digestion and Preparation of Organic and Biological Microsamples for Ultratrace Elemental Analysis. *Atom. Spectr.*, 19, 45-47.
- MÜLLER, M.; ANKE, M.; ILLING, H. und HARTMANN, E. (1995). Aluminiumbestimmung in Lebensmitteln mittels Graphitrohratomabsorptionsspektrometrie. *GIT Fachz. Lab.*, 9/95 795-796.
- MÜLLER, M.; ANKE, M. und ILLING-GÜNTHER, H. (1998). Aluminium in foodstuffs. *Food Chem.*, 61, 419-428.
- NEUMÜLLER, O.-A. (1979). RÖMPPS Chemie Lexikon (Salz-Siedepunkte). Bd. 1: A-Cl, 8. Aufl., Franckh`sche Verlagshandlung Stuttgart 1979.
- NUURTAMO, M.; VARO, P.; SAARI, E. und KOIVISTOINEN, P. (1980). Mineral Element Composition of Finnish Foods. VI. Fish and Fish Products. *Acta Agric. Scan.*, Suppl. 22, 77-87.
- OEHLENSCHLÄGER, J. (1994). Critical Review on the Suitability of Different Decomposition Procedures for the Analysis of Trace Metals in Biota. In: ICES/HELCOM Workshop on Quality Assurance of Chemical Analytical Procedures for the Baltic Monitoring Programm. 5-8 October 1993 Hamburg, Germany. *Balt. Sea Environm. Proc. No. 58*, 85-91.
- OWEN, L. M. W.; CREWS, H. M. und MASSEY, R. C. (1995). Determination of Copper, Zinc and Aluminum From Dietary Sources in the Femur, Brain and Kidney of Guinea Pigs and a Study of Some Elements in In Vivo Intestinal Digesta by Size-exclusion Chromatography Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analyst*, 120, 705-712.

- PENNINCKX, W.; MASSART, D. L. und SMEYERS-VERBEKE, J. (1992). Effectiveness of Palladium as a chemical modifier for the determination of lead in biological materials and foodstuffs by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 343, 526-531.
- PENNINGTON, J. A. T. (1987). Aluminium content of foods and diets. *Food Addit. Contam.*, 5, 161-232.
- PERL, D. P. (1985). Relationship of Aluminum to Alzheimer's Disease. *Environm. Health Perspect.*, 63, 149-153.
- PLIETH, C.; SATTELMACHER, B.; HANSEN, U.-P. und KNIGHT, M. R. (1999). Low-pH-mediated elevations in cytosolic calcium are inhibited by aluminium: a potential mechanism for aluminium toxicity. *Plant J.*, 18, 643-650.
- RAGGI, M. A.; SABBIONI, C.; MANDRIOLI, R.; ZINI, Q. und CANTELLI FORTI, G. (1999). Fluorimetric determination of aluminum traces in hemodialysis solutions using Mordant Red 19. *J. Anal. Toxicol.*, 23, 94-98.
- RAJWANSHI, P.; SINGH, V.; GUPTA, M. K. und DASS, S. (1997). Leaching of aluminium from cookwares - a review. *Environm. Geochem. Health*, 19, 1-18.
- RAJWANSHI, P.; SINGH, V.; GUPTA, M. K.; SHRIVASTAV, R.; SUBRAMANIAN, V.; PRAKASH, S. und DASS, S. (1999). Aluminum leaching from surrogate aluminum food containers under different pH and fluoride concentration. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 63, 271-276.
- RICKENBACHER, U. (1984). Toxikologie von Aluminiumverbindungen. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.*, 75, 69-76.
- SCHELENZ, R. und ZEILLER, E. (1993). Influence of digestion methods on the determination of total Al in food samples by ICP-ES. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 345, 68-71.
- SCHLEMMER, G. (1988). The STPF Concept. 1. Basic Principles and Advantages for the Analyst. *Applied Atomic Spectrometry*, No. 1.3 E, 2871/7.88, Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen, Germany.
- SCHLEMMER, G. und WELZ, B. (1986). Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 41B, 1157-1165.
- SCHMIDT, M. (1984). *Anorganische Chemie*. Bd. 1. Bibliographisches Institut, Mannheim 1967, B.I.-Wissenschaftsverlag, unveränd. Nachdr. 1984.
- SCHMIDT, E. H. T. und GRUNOW, W. (1991). Toxikologische Beurteilung von Bedarfsgegenständen aus Aluminium. *BGBI.* 12/91, 557-564.
- ŠERUGA, M.; GRGIĆ, J. und MANDIĆ, M. (1994). Aluminium content of soft drinks from aluminium cans. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 198, 313-316.

- ŠERUGA, M.; GRGIĆ, J.; GRGIĆ, Z. und ŠERUGA, B. (1997). Aluminium content of beers. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 204, 221-226.
- SEVERUS, H. (1989). The use of Aluminium - especially as packaging material - in the food industry. In: *Aluminium in Food and the Environment*. MASSEY, R. und TAYLOR, D. (ed). Royal Society of Chemistry, special publication No. 73, 88-101.
- SHUPING, B. (1996). A model describing the complexing effect in the leaching of aluminum from cooking utensils. *Environm. Poll.*, 92, 85-89.
- SHUPING, B.; MING, G.; HONGZHEN, N.; LEMEI, D.; MI, C. und YIJUN, C. (1998). Determination of Aluminum in Drinking Waters by A.C. Oscillopolarography in a Lithium Chloride System. *Anal. Letters*, 31, 669-677.
- SLAVIN, W. (1986). An Overview of Recent Developments in the Determination of Aluminium in Serum by Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1, 281-285.
- SLAVIN, W.; CARNRICK, G. R.; MANNING, D. C. und PRUSZKOWSKA, E. (1983). Recent Experiences with the Stabilized Temperature Platform Furnace and Zeeman Background Correction. *At. Spectros.*, 4, 69-86.
- SMEYERS-VERBEKE, J. und VERBEELEN, D. (1985). Determination of Aluminum in Bone by Atomic Absorption Spectroscopy. *Clin. Chem.*, 31, 1172-1174.
- SMEYERS-VERBEKE, J. und VERBEELEN, D. (1988). Determination of Aluminum in Dialysate Concentrates by L'vov Platform Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.*, 60, 380-383.
- SOUCI, S. W.; FACHMANN, W. und KRAUT, H. (2000). *Food composition and nutrition tables*. 6th revised and completed edition. medpharm Scientific Publishers, Stuttgart 1994, CRC Press.
- SRINIVASAN, P. T.; VIRARAGHAVAN, T. und SUBRAMANIAN, K. S. (1999). Aluminium in drinking water: An overview. *Water SA*, 25, 47-55.
- SULLIVAN, D. M.; KEHOE, D. F. und SMITH, R. L. (1987). Measurement of trace levels of total aluminum in foods by atomic absorption spectrometry. *J. Assoc. Off. Anal. Chem. Int.*, 70, 118-120.
- SUN, D.-H.; WATERS, J. K. und MAWHINNEY, T. P. (1997). Microwave Digestion with HNO₃-H₂O₂-HF for the Determination of Total Aluminum in Seafood and Meat by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 2115-2119.
- SUZUKI, M.; HIRASAWA, Y. und TANIZAWA, T. (1995). Silent and progressing accumulation of aluminum in bone without definite histological osteomalacic aspects in chronic hemodialysis patients. *Clin. Nephrol.*, 44, Suppl. No. 1, 51-55.

- TÁHAN, J. E.; SANCHEZ, J. M.; GRANADILLO, V. A.; CUBILLAN, H. S. und ROMERO, R. A. (1995). Concentration of Total Al, Cr, Cu, Fe, Hg, Na, Pb and Zn in Commercial Canned Seafood Determined by Atomic Spectrometric Means after Mineralization by Microwave Heating. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 910-915.
- TAKEDA, Y.; KAWAMURA, Y. und YAMADA, T. (1998a). Dissolution of aluminium from aluminium foil into foods and effect of food components on the dissolution. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 39, 266-271.
- TAKEDA, Y.; KAWAMURA, Y. und YAMADA, T. (1998b). Dissolution of aluminium from aluminium foil products in food-simulating solvents. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 39, 178-183.
- TAKEDA, Y.; KAWAMURA, Y. und YAMADA, T. (1999). Migration of aluminium from disposable aluminium foil vessels into foods. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 40, 172-177.
- TAYLOR, A. (1991). Release of aluminium from coated saucepans. *Trace elements health dis.*, 57-63.
- TAYLOR, G. A., MOORE, P. B., FERRIER, I. N., TYRER, S. P. und EDWARDSON, J. A. (1998). Gastrointestinal absorption of aluminium and citrate in man. *J. Inorg. Biochem.*, 69, 165-169.
- TENNAKONE, K.; WICKRAMANAYAKE, S. und FERNANDO, C. A. N. (1988). Aluminium contamination from fluoride assisted dissolution of metallic aluminium. *Environm. Poll.*, 49, 133-143.
- TREIER, S. und KLUTHE, R. (1988). Aluminiumgehalte in Lebensmitteln. *Ernährungs-Umschau*, 35, 307-312.
- TREPTOW, H. und ASKAR, A. (1987). Ernährungsbedingte Aufnahme von Aluminium durch die Bevölkerung der Bundesrepublik Deutschland. *Ernährungs-Umschau*, 34, 364-367.
- Verordnung über die Zulassung von Zusatzstoffen zu Lebensmitteln zu technologischen Zwecken (Zusatzstoff-Zulassungsverordnung) vom 29. Januar 1998, BGBl. I S. 231.
- Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung) vom 5. Dezember 1990, BGBl. I S. 2612 (Stand Oktober 1998).
- VÖLLKOPF, U. und GROBENSKI, Z. (1983). STPF - Ein Konzept zur interferenzfreien Graphitrohrföfen-AAS. *Applied Atomic Spectroscopy*, No. 30 E, 7678/83, Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co. GmbH, Überlingen, Germany.
- WALKER, A. (1992). Drinking water-doubts about quality. *Brit. Med. J.*, 304, 175-178.
- WANG, Y.; LU, C.; XIAO, Z. und WANG, G. (1991). Determination of Aluminum in Foods by Stabilized Temperature Platform Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 39, 724-726.
- WATANABE, S. und DAWES, C. (1988). The effect of pH and fluoride on leaching of aluminum from kitchen utensils. *Fluoride*, 21, 58-59.

World Health Organisation (1989). Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. Food Additives Series, 24, 116-117. University Press, Cambridge.

WINNEFELD, K.; SCHRÖTER, H. und WEILAND, G. (1993). Bestimmung von Aluminium in medizinischen/biologischen Proben mit der AAS. GIT Fachz. Lab., 11/93, 989-990.

WOODSON, G. C (1998). An interesting case of osteomalacia due to antacid use associated with stainable bone aluminum in a patient with normal renal function. Bone, 22, 695-698.

XIAO-QUAN, S.; SHEN, L. und ZHE-MING, N. (1988). Determination of Aluminium in Human Blood and Serum by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Using Potassium Dichromate Matrix Modification. J. Anal. Atom. Spectr., 3, 99-103.

XU, G.-S.; JIN, R. P.; ZHANG, Z. W.; ZHANG, W. Q.; REN, D. L.; CHEN, J. und HUANG, G. W. (1993). Preliminary Study on Aluminum Content of Foods and Aluminum Intake of Residents in Tianjin. Biomed. Environm. Sci., 6, 319-325.

YANG, Q.; PENNINGCKX, W. und SMEYERS-VERBEKE, J. (1994). Closed-vessels microwave acid digestion of foodstuffs and trace aluminum determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. J. Agric. Food Chem., 42, 1948-1953.

ZAPATERO, M. D.; GARCIA DE JALON, A.; PASCUAL, F.; CALVO, M. L.; ESCANERO, J. und MARRO, A. (1995). Serum Aluminum Levels in Alzheimer`s Disease and Other Senile Dementias. Biol. Trace Elem. Res., 47, 235-240.

ZATTA, P.; GIORDANO, R.; CORAIN, B. und BOMBI, G. G. (1988). Alzheimer Dementia and the Aluminum Hypothesis. Medic. Hypoth., 26, 139-142.

ZUNK, B. (1990). Mikrowellenaufschluss zur Bestimmung von Spurenelementen in Pflanzenmaterial. Anal. Chim. Acta, 236, 337-343.

PUBLIKATIONEN

In den folgenden Publikationen und Vorträgen wurden erste Ergebnisse und Teilergebnisse dieser Arbeit veröffentlicht bzw. vorgetragen:

Postervorträge

"Aluminium in fish and fishery products". 27th Annual Western European Fish Technologist's Association WEFTA Meeting, Madrid, October 19-22, 1997.

Vorträge

1. "Aluminium in Fisch und Fischerzeugnissen". Fa. Baader Lübeck, 17.04.1997.
2. "Aluminium in Fisch und Fischerzeugnissen". Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie der Universität Hamburg, 15.05.1998.
3. "Aluminium contents of canned fishery products during prolonged storage". 28th Annual Meeting of WEFTA, Tromsø, October 04-07, 1998.
4. "Migration von Aluminium in Fischdauerkonserven?". 34. Arbeitstagung des Regionalverbandes Nord der Lebensmittelchemischen Gesellschaft der GdCh, Hamburg, 19.-20.04.1999.

Publikationen

1. RANAU, R. (1997). Aluminiumbestimmung im essbaren Anteil aquatischer Lebensmittel. Schr. Bundesforschungsanst. Fisch. Hamb., **24**, 29-37.
2. RANAU, R. und OEHLENSCHLÄGER, J. (1997). Aluminium in Fisch und Fischerzeugnissen. Inf. Fischwirtsch., **44**, 176-181.
3. RANAU, R.; OEHLENSCHLÄGER, J. und STEINHART, H. (1999). Migration von Aluminium in Fischdauerkonserven. Lebensmittelchem., **53**, 90-91.

Folgende Beiträge werden in dieser Dissertationsschrift vorgestellt und diskutiert:

1. RANAU, R.; OEHLENSCHLÄGER, J. and STEINHART, H. (1999). Determination of aluminium in the edible part of fish by GFAAS after sample pretreatment with microwave activated oxygen plasma. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **364**, 599-604.
2. RANAU, R.; OEHLENSCHLÄGER, J. and STEINHART, H. (2001). Aluminium content in edible parts of seafood. *Eur. Food Res. Technol.*, **212**, 431-438.
3. RANAU, R.; OEHLENSCHLÄGER, J. und STEINHART, H. (2000). Aluminiumgehalte im verzehrbaren Anteil von Fischdauerkonserven während Langzeitlagerung bei Raumtemperatur. *Arch. Lebensmittelhyg.*, **51**, 142-150.
4. RANAU, R.; OEHLENSCHLÄGER, J. and STEINHART, H. (2001). Aluminium contents of canned herring products during 30 months storage at ambient temperature. *J. Sci. Food Agric.*, **submitted**.
5. RANAU, R.; OEHLENSCHLÄGER, J. and STEINHART, H. (2001). Aluminium levels of fish fillets baked and grilled in aluminium foil. *Food Chem.*, **73**, 1-6.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name	Reiner Ranau
Geburtsdatum und –ort	24. September 1963 in Hamburg
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schul Ausbildung

1970 – 1974	Grund- und Hauptschule Langenfort Hamburg
1974 – 1983	Elise-Averdieck-Gymnasium Hamburg
1983	Abitur

Studium der Lebensmittelchemie

Okt. 1985 – Okt. 1992	Studium der Lebensmittelchemie an der Universität Hamburg
Okt. 1992	erste lebensmittelchemische Staatsprüfung, Diplom in Lebensmittelchemie

Werdegang nach Abschluss des Studiums

Nov. 1992 – Okt. 1993	Praktikum in der Chemischen und Lebensmittelchemischen Untersuchungsanstalt des Hygienischen Institutes Hamburg
Jan. 1994	zweite lebensmittelchemische Staatsprüfung
Feb. 1994	Zuerkennung der Berufsbezeichnung „Lebensmittelchemiker“
Nov. 1995	Beginn der Dissertation bei Prof. Dr. Dr. H. Steinhart Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie der Universität Hamburg
Nov. 1995 – Okt. 2000	Einstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Biochemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Fischerei