

## FISCH ALS LEBENSMITTEL

# Methode zur Bestimmung des Sandgehalts in Muschelerzeugnissen

Reinhard Schubring, Institut für Biochemie und Technologie

**Muscheln sind Rohstoff für Nahrungsmittelerzeugnisse, die bei vielen Verbrauchern beliebt sind. Unabhängig von der Angebotsform sind – bedingt durch die Lebensweise der Muscheln – minimale Mengen an Sand im Lebensmittel Muschel unvermeidlich, der jedoch als qualitätsmindernd betrachtet wird. Daher ist in den „Leitsätzen für Fische und Fischerzeugnisse“ (Bundesministerium für Gesundheit 1994) die Forderung erhoben worden, daß die entsprechenden Erzeugnisse „praktisch frei von Sand“ zu sein haben. Es wird hier eine Methode zur Bestimmung des Sandgehaltes in Muschelerzeugnissen beschrieben.**

Die deutsche Nordseeküste, der dänische Limfjord, das holländische Wattenmeer bzw. die Oosterschelde sind Erzeugergebiete, die für den deutschen Konsumenten relevant sind. In diesen Gebieten werden die Muscheln, überwiegend Miesmuscheln (*Mytilus edulis*), von natürlichen oder künstlich angelegten Muschelbänken gewonnen. Hier haben die Muscheln einen ständigen Kontakt mit mehr oder weniger sandigem Untergrund. Bei der Atmung und Nahrungsaufnahme öffnen sie – strömungsbedingt – ihre Schalen, um so das Meerwasser durch die Kiemen zu filtern und dabei Nahrungsmittel und Sauerstoff zu entnehmen. Daher ist eine Kontaminierung der Muscheln mit minimalen Mengen an Sand unvermeidlich.

Entsprechend der Forderung in den „Leitsätzen für Fische und Fischerzeugnisse“, daß die entsprechenden Erzeugnisse „praktisch frei von Sand“ zu sein haben, wurden daher in den vergangenen Jahren Untersuchungen durchgeführt, die der Frage nachgingen, bei welchen Sandgehalten denn Muscheln noch als „praktisch frei von Sand“ empfunden werden (Schubring 1996, 1997). Das Ergebnis der Untersuchungen lautete, daß dieses bis zu 2 g Sand/kg der Fall ist (Schubring *et al.* 1998). Dieser Wert wird dem entsprechenden Fachauschuß als Grenzwert für den zulässigen Sandgehalt zur Aufnahme in die Leitsätze vorgeschlagen.

Eine Frage bleibt noch offen: „Wie wird der Sandgehalt bestimmt?“ Diese wird in den vorstehend zitierten Veröffentlichungen generell mit dem Hinweis auf eine modifizierte §-35-Methode zur Bestimmung des Salzsäureunlöslichen (Sandgehalt) in Tomatenmark (BGA 1983) beantwortet. Nachfolgend wird nun die vorgenommene Modifizierung beschrieben und Erfahrungen bei der Anwendung der Methode mitgeteilt.

### Material und Methoden

#### Kurzbeschreibung der Methode

Die Bestimmung des Sandgehalts erfolgt gravimetrisch. Dazu werden ganze Muscheln oder daraus hergestellte Homogenate gefriergetrocknet. Das gefriergetrocknete Material wird anschließend verascht. Aus der Asche werden die löslichen Substanzen durch Erhitzen mit Salzsäure extrahiert, der Rückstand mit destilliertem Wasser chloridfrei gewaschen und erneut verascht. Nach Wägung der abgekühlten Tiegel erfolgt die Berechnung des Sandgehalts (salzsäureunlöslicher Rückstand).

#### Geräte und Hilfsmittel

Gefriertrocknungsanlage, Trockenschrank, Muffelofen, Mixergerät, Analysenwaage, Porzellantiegel (120 ml), Heizplatte, Papierfilter, aschefrei, Exsikkator mit Trockenmittel, Analysentrichter, Filtriergestell, Spritzflasche mit Aqua dest., Erlenmeyerkolben (300 ml), Becherglas (100 ml), Oberflächenverdampfer, Tiegelfzange, Schutzbrille.

#### Estimation of sand content in bivalve products

A method to estimate the sand content in mussel products is described. It is based on the § 35 method for measuring the hydrochloric acid-insoluble portion of tomato purée, modified by freeze-drying of the sample during the preparation. By increasing of the volume of the sample it is also possible to minimise the standard deviation and the coefficient of variation.

## Chemikalien

Salzsäure (10 %ig (nach Gewicht)), Wasserstoffperoxid (3 %ig (nach Gewicht)), Silbernitratlösung (0,1 N)

## Probenaufbereitung

Muschelfleisch in Form ganzer Muscheln oder als Homogenat wird in einer handelsüblichen Gefriertrocknungsanlage (Lyovac GT 2, Fa. FINN-AQUA Santasalo Sohlberg GmbH) bei 20 °C bis zur Einstellung eines konstanten Drucks als Indiz für vollständige Sublimation des Eises getrocknet. Durch Wägung vor und nach dem Trocknen wird die Reduzierung der Feuchte ermittelt und später als Faktor bei der Berechnung des Sandgehalts verwendet.

## Durchführung der Sandbestimmung

Da die Verteilung des Sandes im Muschelfleisch nicht homogen ist, wird die Bestimmung als Vierfach-Bestimmung ausgeführt. Dazu werden jeweils 10 g der gefriergetrockneten Muschelprobe auf 0,01 g genau in Prozellantiegel eingewogen, die durch Glühen und Trocknen auf Massekonstanz gebracht worden sind. Im Muffelofen (Heraeus M110) wird bei 550 °C über Nacht (24 h) möglichst bis zur Bildung einer weißen bis leicht grauen Asche verascht. Falls die Veraschung nicht vollständig erfolgte (Farbe der Asche im Kern noch schwarz), werden die dem Muffelofen entnommenen und im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlten Proben mit wenigen Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%ig) versetzt und unter einem Oberflächenverdampfer (bei 150 V) 5 Minuten lang getrocknet.

Anschließend wird die Veraschung im Muffelofen vervollständigt. Die im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlte Asche wird in den Porzellantiegeln mit 20 ml HCL (10 %ig) versetzt und auf einer vorgeheizten Heizplatte 20 Minuten vorsichtig unter Vermeidung von Siedeverzügen bei ca. 80 °C erhitzt. Anschließend wird durch aschefreies Filterpapier (Rundfilter-aschefrei- 589 Schwarzband) filtriert. Tiegel, Filter und Asche werden mit heißem Aqua dest. chloridfrei gewaschen (mit AgNO<sub>3</sub> überprüfen). Filter und Rückstand werden im Ausgangstiegel wiederum im Trockenschrank (Heraeus T 6060) bei 105 °C getrocknet und anschließend bei 550 °C ca. 60 Minuten lang bis zur Vollständigkeit verascht. Nach dem Abkühlen im Exsikkator wird auf 0,1 mg genau gewogen. Der Sandgehalt errechnet sich wie folgt:

$$\text{Salzsäureunlösliches (mg/kg)} = \frac{m_3 - m_2}{m_1 \cdot F} \times 10^6$$

F = Feuchtefaktor ( $m_4/m_5$ )

$m_1$  = Einwaage (g) gefriergetrocknete Muscheln

$m_2$  = Masse des Tiegels (g)

$m_3$  = Masse des Tiegels mit Veraschrückstand (g)

$m_4$  = Masse der Muscheln vor Gefriertrocknung (g)

$m_5$  = Masse des Trockenguts (g)

## Ergebnisse

Bei Muscheln – wie auch bei Tomatenmark – gilt, daß das Salzsäureunlösliche (Sandgehalt) im allgemeinen nicht homogen verteilt ist. Somit können sich größere Abweichungen bei Parallelbestimmungen in einem Labor oder zwischen verschiedenen Laboratorien ergeben (Schubring *et al.* 1998).

Durch den gegenüber der §-35-Methode veränderten Aufbereitungsschritt, die Gefriertrocknung, der im wesentlichen die Modifizierung der §-35-Methode darstellt, ist es möglich, die der Analyse unterworfenen Probenmenge in etwa zu vervierfachen. 10 g Trockengut, zur Veraschung eingesetzt, entsprechen ca. 40 g Muschelfleisch (Feuchtgewicht).

Wie in Tabelle 1, letzte Zeile, dargestellt, verringern sich auf diese Weise Standardabweichung und der Variations-

Tabelle 1: Mittelwerte (x), Standardabweichungen (s) und Variationskoeffizienten (v) ermittelt an Muschelhomogenaten nach §-35-Methode (A) und nach deren Modifikation (B).

A			B		
x (mg/kg)	s	v (%)	x (mg/kg)	s	v (%)
3418	618	18,1	4605	202	4,4
1469	318	21,6	1495	142	9,5
9413	1068	11,3	9091	301	3,3
2817	229	8,1	2672	239	8,9
2846	171	6,0	2849	315	11,1
5610	609	10,9	4563	271	5,9
3043	467	15,3	3177	363	11,4
4050	357	8,8	3321	130	3,9
3337	138	4,1	1685	79	4,7
2173	221	10,2	2379	25	1,1
2166	339	15,6	10670	580	5,4
11141	984	8,8	4491	305	6,8
2991	245	8,2	3895	263	6,7
2865	477	16,6	3164	470	14,8
1183	250	21,1	649	106	16,3
<b>3901</b>	<b>433</b>	<b>12,3</b>	<b>3914</b>	<b>253</b>	<b>7,7</b>

koeffizient nicht unerheblich. Zu diesem Zweck wurden die Sandgehalte von 15 unterschiedlichen Proben sowohl nach der herkömmlichen §-35-Methode als auch nach deren Modifikation bestimmt. Je Probe erfolgten 4 Einzelbestimmungen, deren Mittelwerte, Standardabweichungen und Variationskoeffizienten aufgeführt sind (Tab. 1). Es wird somit für die Bestimmung des Sandgehaltes empfohlen, die vorgenannte Modifikation der §-35-Methode vorzunehmen.

### Danksagung

Frau Anke Machetzki wird für die sorgfältige Durchführung der experimentellen Arbeiten gedankt.

### Zitierte Literatur

Schubring, R.: Zum Sandgehalt in Miesmuscheln (*Mytilus edulis*). Arch. Lebensmittelhyg. 47: 96-97, 1996.

Schubring, R.: Technologische Beeinflussung des Sandgehalts in Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) bei der Herstellung von IQF-Erzeugnissen. Arch. Lebensmittelhyg. 48: 115-120, 1997.

Schubring, R.; Herbst-Epping, E.; Glück, B.; Walther, L.; Wagler, M.; Warning, W.: Sandgehalte in Muschelerzeugnissen - chemische und sensorische Bewertung von Handelserzeugnissen. Arch. Lebensmittelhyg. 49: 64-66, 1998.

Bundesministerium für Gesundheit: Leitsätze für Fische, Krebs- und Weichtiere und Erzeugnisse daraus. Deutsches Lebensmittelbuch, Leitsätze, 94: 206-218, 1994.

BGA (Bundesgesundheitsamt): Bestimmung des Salzsäureunlöslichen (Sandgehalt) in Tomatenmark, Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 25 LMBG, L 26.11.03/6, 1983.