

Anwendungsmöglichkeiten instrumenteller Texturanalyse zur Charakterisierung industriell hergestellter Farcen

Reinhard Schubring, Institut für Biochemie und Technologie

Industriell hergestellte und für eine kommerzielle Verwertung bestimmte Farcen unterschiedlicher Fischarten wurden durch Textur-Profil-Analyse (TPA) gegarter Muster und Penetration roher Farcen sowie bezüglich ihres Aussehens durch instrumentelle Messung der CIELab-Farbwerte charakterisiert. Die Farcen waren hinsichtlich der untersuchten Parameter überwiegend signifikant unterschiedlich. Somit werden wesentliche funktionelle Eigenschaften dieses Intermediärerzeugnisses durch die Fischart bestimmt. Bei der TPA wurde der Einfluß der Meßbedingungen demonstriert und eine geeignete Verfahrensweise abgeleitet. Die deklarierte Fischart wurde mittels IEF verifiziert, was jedoch infolge fehlender Vergleichsmuster nicht in allen Fällen möglich war. Bis auf Seelachsfarce, bei der erhöhte DMA- und vor allem erhöhte Formaldehydgehalte festgestellt wurden, lagen alle anderen Werte im Bereich der für die Muskulatur dieser Fischarten zu erwartenden.

Einleitung

Farce oder wie in den Leitsätzen zum Deutschen Lebensmittelbuch (Bundesministerium für Gesundheit, 1994a) auch Hack oder Mus ohne Haut und Gräten (englisch: minced fish flesh oder fish mince) genannt, ist an gleicher Stelle als zerkleinertes Fischfleisch mit histologisch nachweisbarer Faserstruktur definiert. Die Fischhygiene-Verordnung (Bundesministerium für Gesundheit, 1994b) stellt u.a. folgende Anforderungen an die Herstellung von zerkleinertem Fischfleisch, das durch maschinelles Auslösen der Gräten gewonnen wird:

-die maschinelle Gewinnung muß ohne Verzögerung nach der Zerlegung erfolgen; es dürfen keine Eingeweide oder Eingeweidereste enthalten sein oder mitverwendet werden;

-nach der Herstellung ist das zerkleinerte Fischfleisch so rasch wie möglich tiefzugefrieren oder Erzeugnissen beizumischen, die tiefgefroren oder haltbar gemacht werden sollen.

Diese Charakterisierung erscheint etwas ungenau, denn ein maschinelles Auslösen der Gräten erfolgt auch beim Aufbereiten des Fisches zu Filet mit geeigneten Ma-

Possibilities of the use of physical and chemical methods by particularly consideration of instrumental texture measurement for the characterisation of commercially processed minces
Commercially processed and for industrial purpose destined minces of several fish species were characterised with regard to their texture using texture profile analysis (TPA) of boiled specimen and by measuring the penetration force on raw minces as well as with regard to their colour by instrumental measurements of CIELab values. Concerning the parameters investigated the minces were in most cases significantly different. It was evident that the fish species is responsible for the functional properties of these intermediate products. For the TPA the influence of the measurement conditions was demonstrated and an appropriate method derived. IEF of proteins was used to verify the declared fish species. Unfortunately, this was not possible in all cases due to the lack of comparable pattern. Both the DMA and FA content were found to be in the normal range except those for saithe.

schinen. Zerkleinertes Fischfleisch unter weitestgehender Entfernung von Gräten, Haut und Flossen wird demgegenüber dann erhalten, wenn die sogenannten Gräten-separatoren in der Fischverarbeitung eingesetzt werden (Schubring und Tülsner 1978, Schubring 1979, Tülsner 1994, 1996).

Die Vorteile dieser Aggregate liegen in der erzielbaren hohen Ausbeute, die in Abhängigkeit von der eingesetzten Aufbereitungsstufe des Fisches variiert (Schubring 1979). Nach Dyer (1974) kommen folgende Rohstoffvarianten als Ausgangsmaterial für die Farceherstellung in Betracht:

- aoK-Ware ohne Bauchhaut
- aoK-Ware mit Bauchhaut
- V-Abschnitte aus dem Filetierprozeß
- ausgewählte Filetierreste mit Haut, wie Wirbelsäule, Bauchlappen u.ä.
- sehr kleine ganze Fische oder ganze Wirbellose

Diese Palette wird von Kolakowski (1986) durch

- Filet oder Filetlappen mit oder ohne Haut
- aoK-Ware ohne den vorderen Teil der Wirbelsäule, Niere und Schwimmblase

ergänzt. Bezieht man zusätzlich den Kopf und die Kragenknochen als ebenfalls mit Skelettmuskulatur behaftete Teile ein, so erhält man theoretisch ein Reservoir für die Erhöhung der Ausbeute von insgesamt 18-23 % bezogen auf den ausgenommenen Fisch (Nielsen 1991). Wie in der Vergangenheit werden auch zukünftig erhebliche Anstrengungen der Verarbeitungsindustrie hinsichtlich einer Ausbeuteoptimierung zu erwarten sein (Pigott and Tucker 1990). Die Palette der dafür notwendigen, leistungsfähigen Grätenseparatoren wurde unlängst um eine neue Generation erweitert (Schubring 1996). Der Rahmen des Erlaubten für Rohstoffe und Zwischenprodukte (Farce) ist durch die o.g. Festlegungen der Fisch-HV gesetzt. Mit möglichen Mißbräuchen und deren Einfluß auf die Qualität setzte sich Priebe (1994) auseinander.

In Deutschland wird die Farce gemäß den Leitsätzen für tiefgefrorene Fische, Krebs- und Weichtiere und Erzeugnisse daraus (Bundesministerium für Gesundheit 1994c) entweder bei der Herstellung tiefgefrorener, praktisch grätenfreier Filetblöcke zur Auffüllung der Hohlräume zwischen den Filets verwendet, die dann den Rohstoff für die Produktion von Fischstäbchen darstellen, wobei der Anteil der Farce hierbei auf 25 % begrenzt ist, oder als tiefgefrorene Blöcke für die Herstellung geformter Erzeugnisse, wie Fischfrikadellen, Fischburger u.ä. eingesetzt.

Material und Methoden

Die tiefgefrorenen Farcen wurden von einem deutschen Hersteller von TK-Fischerzeugnissen zur Verfügung gestellt. Sie waren gemäß Kennzeichnung aus folgen-

den Fischarten hergestellt worden: Seelachs (*Pollachius virens*), Seehecht (*Merluccius merluccius*), Rotbarsch (*Sebastes marinus*), Alaska Seelachs (*Theragra chalcogramma*) und Hoki (*Macruronus novaezelandiae*).

Die Farcen wurden mit physikalischen und chemischen Methoden charakterisiert. Der Schwerpunkt lag dabei auf der instrumentellen Texturbestimmung. Für die Texturprofil-Analyse wurde die Farce in Petrischalen eingestrichen, unter Vakuum in PE-Folienbeutel verpackt und im Wasserbad gegart. Nach dem Abkühlen wurden die Prüflinge mit einem Korkbohrer (\varnothing 15 mm) gewonnen und mit einem SMS Texture Analyser TA.XT2 unter Verwendung eines flachen Stempels zweimal komprimiert (Schubring 1997). Aus dem Kurvenverlauf können verschiedene Texturparameter und somit der komplexe Textureindruck bestimmt werden. Zusätzlich wurde die zum Eindringen erforderliche Kraft unter Verwendung eines Penetrationsstempels mit acht in zwei unterschiedlichen Quadranten angeordneten Edelstahlzylindern (\varnothing 3 mm) und dem gleichen Meßgerät ermittelt. Dazu wurden die über Nacht im Kühlschrank temperierten Farcen ebenfalls in Petrischalen überführt.

Weitere Untersuchungen beinhalteten die Verifizierung der deklarierten Fischarten, aus denen die Farcen hergestellt worden waren, durch Bestimmung der Proteinstreifen mittels isoelektrischer Fokussierung (Rehbein 1990), sowie den Einfluß der jeweiligen Fischart auf das Aussehen (Farbe) der in Petrischalen nach dem Auftauen überführten Farcen (Schubring 1996). Die Proteinkonzentration der wäßrigen Extrakte wurde anhand der Coomassie-Färbung (Bio-Rad-Proteinbestimmung) unter Verwendung von Rinderserum-Albumin als Proteinstandard bestimmt. Die Elektrophorese wurde mit Servalyt Precotes 3-10 (Geldicke 300 μ m) durchgeführt. Neben dem Probenextrakt wurde auch ein Pharmacia-pI-Marker aufgetragen. An eine 30 minütige Vorfokussierung bei 250 V (30 mA, 8 W), schloß sich die Fokussierung bei 2000 V über 4 Stunden an. Zur Färbung wurde Serva Violett 49 verwendet. Da Formaldehyd und Dimethylamin zu den unerwünschten Inhaltsstoffen in Fischerzeugnissen zählen, weil sie u.a. deren sensorische und funktionelle, also technologisch wesentliche Eigenschaften beeinträchtigen können (Sotelo et al. 1994, 1995a), wurden die Farcen auf diese beiden Inhaltsstoffe nach Rehbein (1987) und Manthey (1988) untersucht. Die Aufbereitung und Auswertung der Daten erfolgte mit STATISTICA, StatSoft, Tulsa, USA.

Ergebnisse und Diskussion

1. Proteinelektrophorese

Die Bandenmuster der verschiedenen Farcen sind in Abbildung 1 dargestellt.

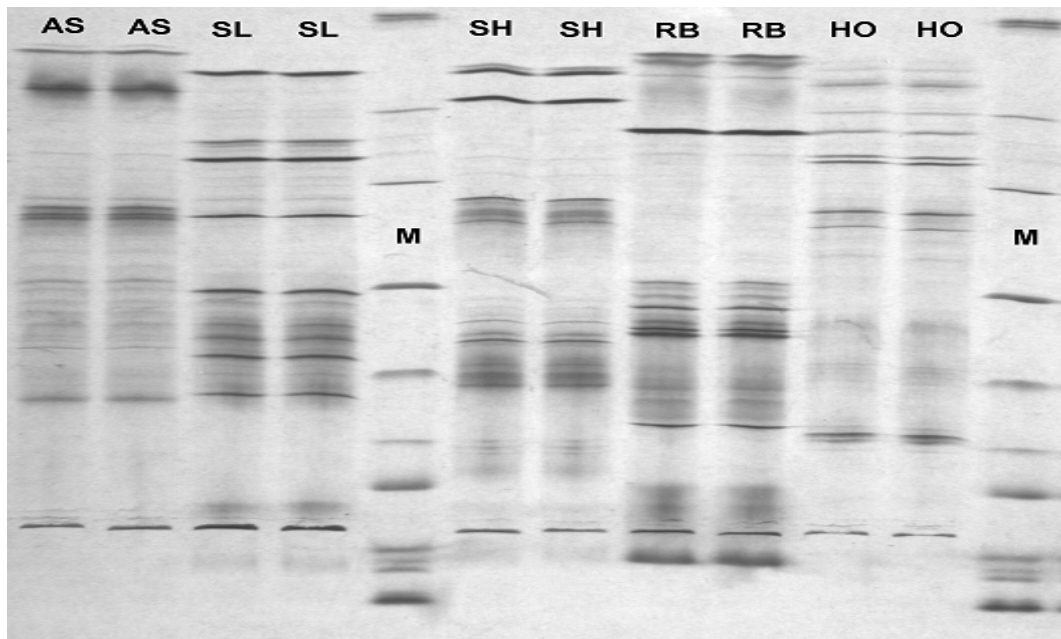


Abb. 1: Bandenmuster der verschiedenen kommerziellen Farcen nach IEF ihrer wäßrigen Extrakten (AS - Alaska Seelachs, SL - Seelachs, SH - Seehecht, RB - Rotbarsch, HO - Hoki, M - pl-Marker)

Patterns of the various commercially processed minced fish flesh by IEF of the water-extractable proteins (HO - hoki; RB - redfish, SH - hake, SL - saithe, AS - Alaska pollack, M - pl standard)

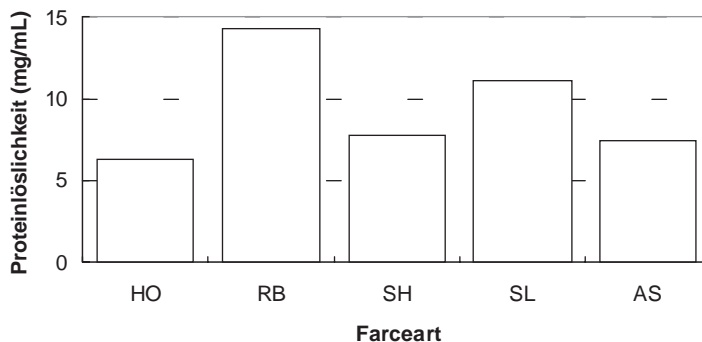


Abb. 2: Proteinlöslichkeit kommerzieller Farcen (HO - Hoki, RB - Rotbarsch, SH - Seehecht, SL - Seelachs, AS - Alaska Seelachs)

Solubility of proteins of commercially processed minced fish flesh in water (HO - hoki; RB - redfish, SH - hake, SL - saithe, AS - Alaska pollack)

Sie verdeutlichen, daß die deklarierte Fischart im Falle von Rotbarsch, Seelachs, Seehecht und höchstwahrscheinlich auch Alaska Seelachs verifiziert werden konnte. Für Hoki dagegen lagen keine gesicherten Vergleichsmuster vor und auch ein Abgleich mit Internet-Datenbanken, wie der Regulatory Fish Encyclopedia der U.S. FDA, führte zu keinem Ergebnis, da auch dort keine Muster dieser Fischart enthalten sind.

Einen Eindruck der Löslichkeit der Proteine bei der Extrakterstellung für die IEF vermittelt Abbildung 2.

2. Texturbestimmung

Die Textur-Profil-Analyse (TPA) basiert auf einer zweifachen Kompression der Probe bei gleicher Stempel-

geschwindigkeit und gleicher Intensität der Kompression. Sie orientiert sich im wesentlichen an Bourne (1982) und gehört nach Kilcast and Eves (1993) zu den imitierenden Untersuchungsmethoden, die versuchen, die Bedingungen, denen das Material beim Essen ausgesetzt wird, nachzuahmen. Neben den imitierenden unterscheidet man weiterhin empirische und fundamentale Methoden. Aus dem bei der Kompression aufgezeichneten Kurvenverlauf werden durch die Software des Meßgerätes die verschiedenen Texturparameter berechnet.

Die Härte (Abb. 3) dokumentiert die erforderliche Kraft zum Erreichen einer vorgegebenen Deformation. Die verschiedenen Farcen unterscheiden sich z.T. erheblich in der Härte nach dem Garen (15 min im kochenden Wasserbad). Am weichsten ist Seehechtfarce, im mittleren Bereich sind mit geringfügigen Unterschieden Rotbarsch und Hoki angesiedelt, während die Gadiden Seelachs und Alaska Seelachs die weitaus größte Härte aufweisen. Diese Ergebnisse dürften den auf diesem Gebiet Tätigen aus der Erfahrung nicht unbekannt sein und sind bei der Verarbeitung von zerkleinertem Fischfleisch zu geformten Erzeugnissen zu berücksichtigen.

Gleiches trifft natürlich auch für die Ergebnisse zu, die für die Gummiartigkeit und Kaubarkeit erhalten wurden. Die Gummiartigkeit (Abb. 4) stellt dabei ein Maß

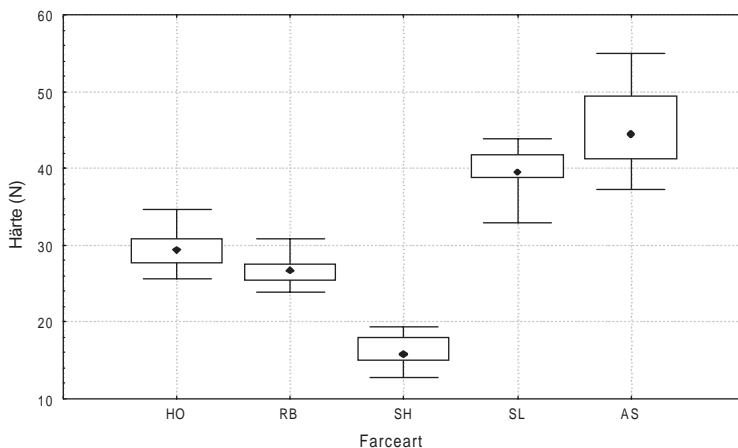


Abb. 3: Härte tiefgefrorener Farcen nach dem Garen mittels TPA; Box-Whisker-Diagramm: Median; Vertrauensbereich (95 %) des Medians als Box; Streubereich (95 %) der Einzelwerte als Whisker. Alle Werte sind signifikant ($p < 0,0500$) unterschiedlich. (HO - Hoki, RB - Rotbarsch, SH - Seehecht, SL - Seelachs, AS - Alaska Seelachs)

Hardness of deep frozen minced fish flesh after boiling by TPA. The values are significantly ($p < 0,0500$) different. (HO - hoki, RB - redfish, SH - hake, SL - saithe, AS - Alaska pollack)

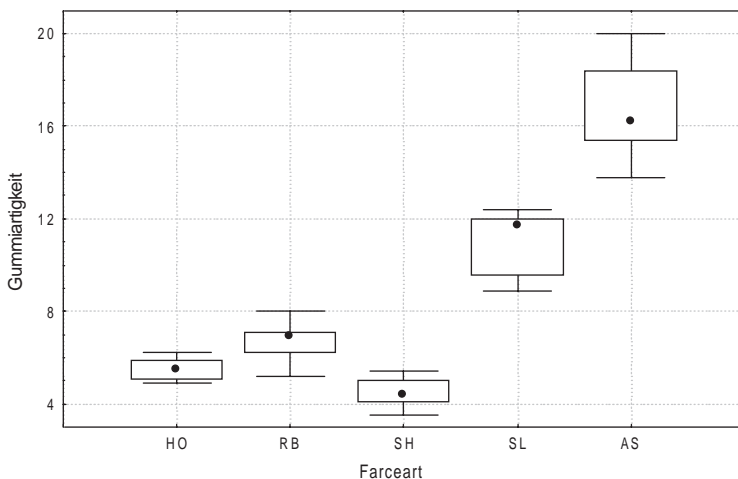


Abb. 4: Gummiartigkeit (dimensionslos) tiefgefrorener Farcen nach dem Garen mittels TPA; Box-Whisker-Diagramm: Median; Vertrauensbereich (95 %) des Medians als Box; Streubereich (95 %) der Einzelwerte als Whisker. Alle Werte sind signifikant ($p < 0,0500$) unterschiedlich. (HO - Hoki, RB - Rotbarsch, SH - Seehecht, SL - Seelachs, AS - Alaska Seelachs)

Gumminess (dimensionless) of deep frozen minced fish flesh after boiling by TPA. The values are significantly ($p < 0,0500$) different. (HO - hoki, RB - redfish, SH - hake, SL - saithe, AS - Alaska pollack)

der zum Zerkleinern der Probe in einen zum Abschlucken geeigneten Zustand erforderlichen Energie dar. Auch hierbei erweist sich die Seehechtfarce als am wenigsten gummiartig und die aus Alaska Seelachs hergestellte als am stärksten. Auch ansonsten treffen die für die Härte diskutierten Bedingungen weitgehend zu bis auf den Unterschied, daß die Rotbarschfarce gummiartiger als die aus Hoki ist. Die vorstehend diskutierten Verhältnisse treffen auch für die Kaubarkeit

(Abb. 5) zu. Diese ist ein Maß für die zum Zerkauen der Probe in einen zum Abschlucken geeigneten Zustand erforderliche Energie.

Hinsichtlich der Elastizität (Abb. 6), einem Maß für das Zurückkehren der deformierten Probe in den nicht deformierten Zustand nach Entfernung der Deformationskraft, liegen Hoki- und Seehechtfarce (wenig elastisch) sowie Seelachs- und Alaska Seelachs-Farce (hochelastisch) jeweils auf einem vergleichbaren, zwischen beiden Gruppen aber deutlich verschiedenen Niveau. Die Unterschiede innerhalb der beiden Gruppierungen sind nicht mehr signifikant. Einen Mittelwert hinsichtlich der Elastizität nimmt die Rotbarschfarce ein.

Die Kohäsion dagegen als Maß für die Stärke der inneren Kräfte (des inneren Zusammenhalts) der Untersuchungsprobe ist am geringsten ausgeprägt bei der Hokifarce und am stärksten bei der aus Alaska Seelachs hergestellten (Abb. 7). Dazwischen liegen Rotbarsch sowie Seehecht und Seelachs, wobei der Unterschied zwischen den beiden letzten nicht mehr signifikant ist.

Im Gegensatz zur Kohäsion stellt die Adhäsion ein Maß zur Überwindung der Anziehungskräfte zwischen der Probenoberfläche und dem Stempel dar, mit dem diese in Kontakt kommt. Im Fall Adhäsion > Kohäsion verbleiben Teile der Probe am Stempel. Als am adhäsivsten erweist sich die Seehechtfarce, gefolgt von der aus Rotbarsch hergestellten. Kaum noch adhäsiv sind dagegen die Farcen aus Hoki, Alaska Seelachs und Seelachs, wobei die Differenzen in der Adhäsion zwischen Seelachs und den beiden anderen Farcen nicht mehr signifikant sind (Abb. 8).

Schubring (1997) wies bei instrumentellen Texturuntersuchungen an Salzheringen nach, daß eine deutliche Abhängigkeit der Meßwerte von der Intensität besteht, mit der die Probe komprimiert wird. Insofern wird auch die Vergleichbarkeit von Ergebnissen verschiedener Texturuntersuchungen erschwert, da die verwendeten Kompressionen z.T. erheblich differieren. So ist von 35 % (Sareevaravitkul et al. 1996) über 50 % (Gomez-

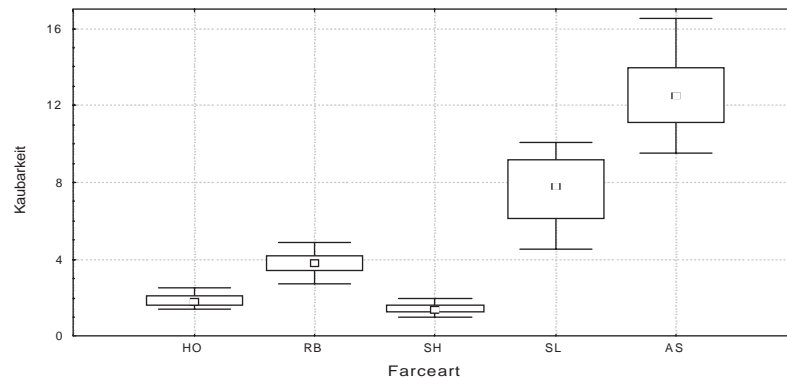


Abb. 5: Kaubarkeit dimensionslos tiefgefrorener Farcen nach dem Garen mittels TPA; Box-Whisker-Diagramm: Median; Vertrauensbereich (95 %) des Medians als Box; Streubereich (95 %) der Einzelwerte als Whisker. Alle Werte sind signifikant ($p < 0,0500$) unterschiedlich. (HO - Hoki, RB - Rotbarsch, SH - Seehecht, SL - Seelachs, AS - Alaska Seelachs)

Chewiness (dimensionless) of deep frozen minced fish flesh after boiling by TPA. The values are significantly ($p < 0,0500$) different. (HO - hoki, RB - redfish, SH - hake, SL - saithe, AS - Alaska pollack)

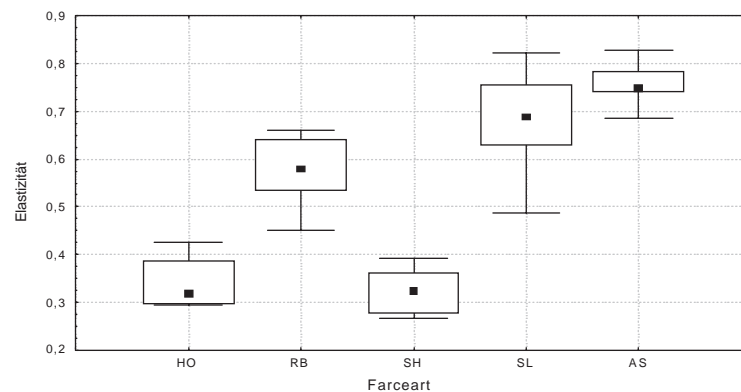


Abb. 6: Elastizität (dimensionslos) tiefgefrorener Farcen nach dem Garen mittels TPA; Box-Whisker-Diagramm: Median; Vertrauensbereich (95 %) des Medians als Box; Streubereich (95 %) der Einzelwerte als Whisker. Die Werte sind mit Ausnahme von Seehecht/Hoki und Seelachs/Alaska Seelachs signifikant ($< 0,0500$) unterschiedlich. (HO - Hoki, RB - Rotbarsch, SH - Seehecht, SL - Seelachs, AS - Alaska Seelachs)

Springiness (dimensionless) of deep frozen minced fish flesh after boiling by TPA. The values are significantly ($0,0500$) different except the differences between hake/hoki and saithe/Alaska pollack. (HO - hoki, RB - redfish, SH - hake, SL - saithe, AS - Alaska pollack)

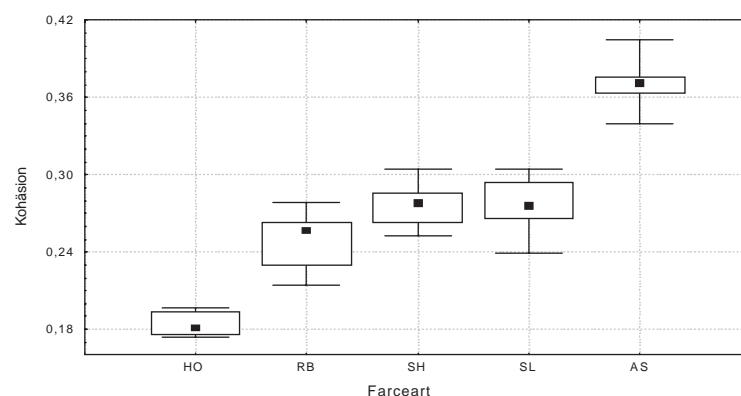


Abb. 7: Kohäsion (dimensionslos) tiefgefrorener Farcen nach dem Garen mittels TPA; Box-Whisker-Diagramm: Median; Vertrauensbereich (95 %) des Medians als Box; Streubereich (95 %) der Einzelwerte als Whisker. Die Werte sind mit Ausnahme von Seehecht/Seelachs signifikant ($p < 0,0500$) unterschiedlich. (HO - Hoki, RB - Rotbarsch, SH - Seehecht, SL - Seelachs, AS - Alaska Seelachs)

Cohesiveness (dimensionless) of deep frozen minced fish flesh after boiling by TPA. The values are significantly ($p < 0,0500$) different except the difference between hake/saithe. (HO - hoki, RB - redfish, SH - hake, SL - saithe, AS - Alaska pollack)

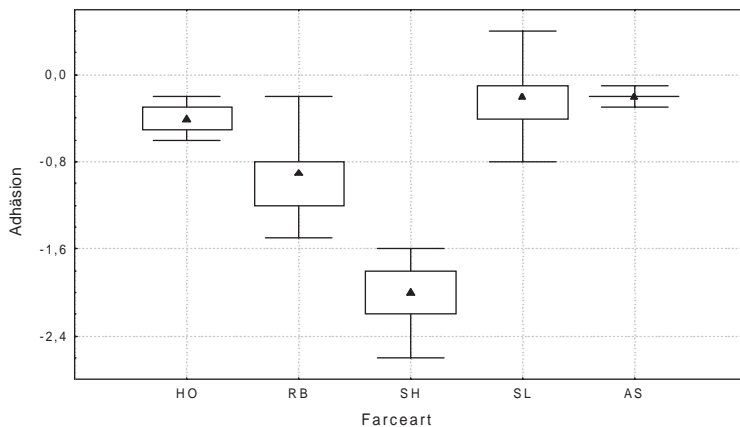


Abb. 8: Adhäsion (Ns⁻¹) tiefgefrorener Farcen nach dem Garen mittels TPA; Box-Whisker-Diagramm: Median; Vertrauensbereich (95%) des Medians als Box; Streubereich (95%) der Einzelwerte als Whisker. Die Werte sind mit Ausnahme von Alaska Seelachs/Seelachs und Seelachs/Hoki signifikant ($p < 0,0500$) unterschiedlich. (HO - Hoki, RB - Rotbarsch, SH - Seehecht, SL - Seelachs, AS - Alaska Seelachs)

Adhesiveness (Ns⁻¹) of deep frozen minced fish flesh after boiling by TPA. The values are significantly ($p < 0,0500$) different except the differences between Alaska pollack/saithe and saithe/hoki. (HO - hoki, RB - redfish, SH - hake, SL - saithe, AS - Alaska pollack)

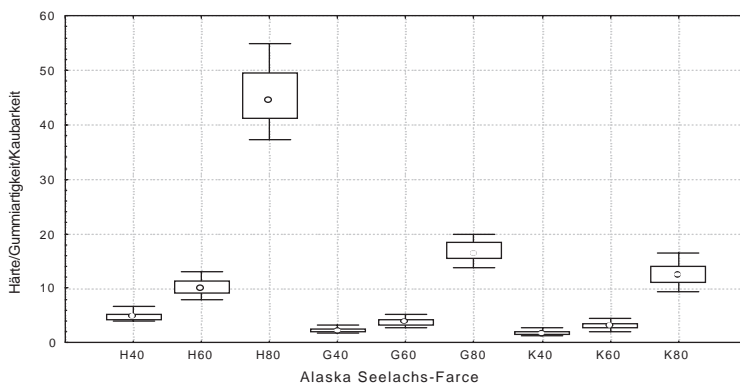


Abb. 9: Einfluß der Kompression (40 %, 60 %, 80 %) auf die Meßergebnisse der Härte (H), Gummiartigkeit (G) und Kaubarkeit (K) von Alaska Seelachs-Farce. Box-Whisker-Diagramm: Median; Vertrauensbereich (95 %) des Medians als Box; Streubereich (95 %) der Einzelwerte als Whisker. Alle Werte sind signifikant ($p < 0,0500$) unterschiedlich.

Influence of strain (40 %, 60 %, 80 %) on the measures of hardness (H), gumminess (G) and chewiness (K) of Alaska pollack mince. The values are significantly ($p < 0,0500$) different.

Guillen et al.1997; Pérez-Mateos et al. 1996), 65 % (Chang and Regenstein 1997), 70 % (Smyth and O'Neill 1997) und 75 % (Bloukas et al. 1997) bis 80 % (Lachowicz et al. 1997) in Veröffentlichungen aus jüngster Zeit ein sehr weites Spektrum zu finden.

Der Einfluß einer doppelten Kompression bei verschiedenen Intensitäten auf die Meßwerte ist in den Abbildungen 9 und 10 an Alaska Seelachs - bzw. Hokifarce beispielhaft dargestellt. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch bei den anderen Farcen erzielt. Sichtbar wird, daß eine zweifache Kompression auf 80 % der Proben-

höhe im Vergleich zu einer auf nur 40 % eine überaus deutliche Zunahme von Härte, Kaubarkeit und Gummiartigkeit (Abb. 9), aber auch der Adhäsion (Abb. 10) bewirkt. Dagegen ist die Zunahme bei der Erhöhung der Kompression von 40 auf 60 % zwar noch signifikant (mit Ausnahme der Adhäsion), aber weitaus geringer (Abb. 9). Umgekehrt gestalten sich die Verhältnisse hinsichtlich der Bestimmung von Elastizität und Kohäsion. Hier führen Kompressionen auf 80 % zu stark verringerten Werten, während die bei 40 % gemessenen signifikant höher liegen. Die Meßwerte bei 60 % liegen wiederum dazwischen, sind aber nach beiden Seiten signifikant verschieden. Daher empfiehlt es sich, bei vergleichenden Untersuchungen zur besseren Bewertbarkeit jeweils die Kompression auszuwählen, die zu zahlenmäßig größeren Werten führt. Für die Untersuchung der Textur von Farcen mittels TPA wird deshalb die Verwendung der doppelten Kompression auf 80 % zur Bewertung der Texturparameter Härte, Gummiartigkeit, Kaubarkeit und Adhäsion bzw. auf 40 % für die Bewertung von Elastizität und Kohäsion empfohlen. Dieses steht im Gegensatz zu der Empfehlung, sowohl die Härte als auch die Kohäsion bei 50 %iger Kompression zu messen (Mendes et al. 1997).

Im Gegensatz zur TPA wird die Penetrationsfestigkeit an den rohen Farcen, die über Nacht im Kühlschrank auf 4 °C temperiert wurden, gemessen. Durch die Verwendung eines speziell gestalteten Penetrationsstempels wird die Meßsicherheit durch Ausschaltung produktbedingter Zufälligkeiten erhöht, was sich auch in einer erheblichen Verringerung der Standardabweichungen von 0,04 (Rotbarsch) bis 0,344 (Alaska Seelachs) bzw. der Variationskoeffizienten von 3,276 % bis 7,503 gegenüber früheren Untersuchungen (Schubring 1995) manifestiert. Von den untersuchten kommerziellen Farcen (Abb. 11) ist die aus Rotbarsch hergestellte diejenige, die dem Eindringen der Zylinder den geringsten Widerstand entgegengesetzt, dicht gefolgt von der Seehechtfarce. Den größten Widerstand gegenüber der Penetration weist die Alaska Seelachs-Farce aus, gefolgt von den aus Hoki und aus Seelachs hergestellten, wobei sich alle Penetrationskräfte signifikant unterscheiden. Vergleicht

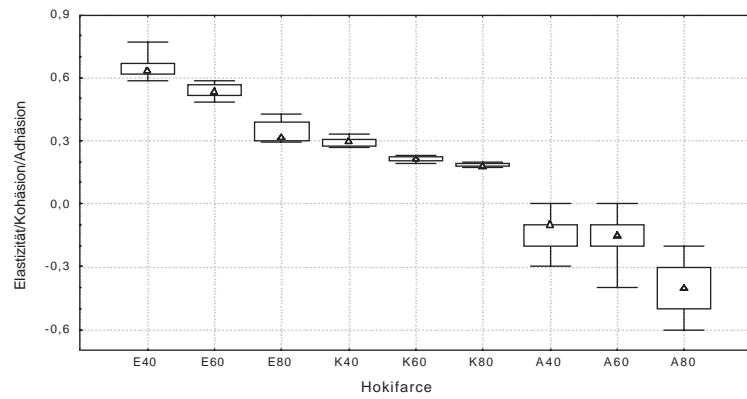


Abb. 10: Einfluß der Kompression (40 %, 60 %, 80 %) auf die Meßergebnisse der Elastizität (E), Kohäsion (K) und Adhäsion (A) von Hoki-Farce. Box-Whisker-Diagramm: Median; Vertrauensbereich (95 %) des Medians als Box; Streubereich (95 %) der Einzelwerte als Whisker. Die Werte mit Ausnahme der Adhäsion bei 40 und 60 % sind signifikant ($p < 0,0500$) unterschiedlich.

Influence of strain (40 %, 60 %, 80 %) on the measures of springiness (E), cohesiveness (K) and adhesiveness (A) of hoki mince. The values are significantly different ($p < 0,0500$) except the difference between adhesiveness measured at 40 and 60 %.

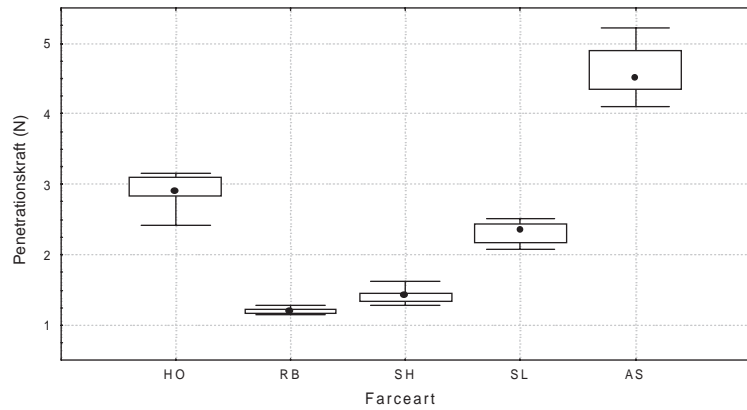


Abb. 11: Penetrationskraft roher, auf 4 °C temperierter Farce; Box-Whisker-Diagramm: Median; Vertrauensbereich (95 %) des Medians als Box; Streubereich (95 %) der Einzelwerte als Whisker. Alle Werte sind signifikant ($p < 0,0500$) unterschiedlich. (HO - Hoki, RB - Rotbarsch, SH - Seehecht, SL - Seelachs, AS - Alaska Seelachs)

Penetration force of raw minced fish flesh after tempering to 4 °C. The values are significantly ($p < 0,0500$) different. (HO - hoki, RB - redfish, SH - hake, SL - saithe, AS - Alaska pollack)

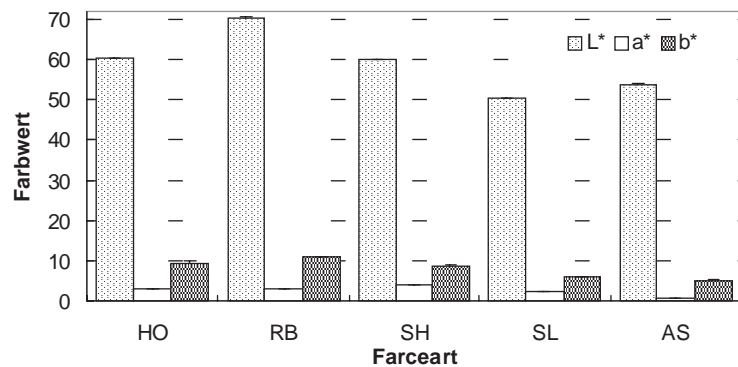


Abb. 12: Farbunterschiede zwischen kommerziellen tiefgefrorenen Farce (HO - Hoki, RB - Rotbarsch, SH - Seehecht, SL - Seelachs; AS - Alaska Seelachs). Die Farbunterschiede (ΔE^*_{ab}) zwischen den Farce sind stark ($> 6,0$) bis sehr stark ($> 12,0$) mit Ausnahme der Unterschiede zwischen Hoki/Seehecht ($\Delta E^*_{ab} = 1,2$) und Seelachs/Alaska Seelachs ($\Delta E^*_{ab} = 3,5$).

Colour differences between deep frozen commercially processed minced fish flesh (HO - hoki; RB - redfish, SH - hake, SL - saithe, AS - Alaska pollack). The colour differences (ΔE^*_{ab}) are strong ($> 6,0$) to very strong ($> 12,0$) except those between hoki/hake ($\Delta E^*_{ab} = 1,2$) and saithe /Alaska pollack ($\Delta E^*_{ab} = 3,5$).

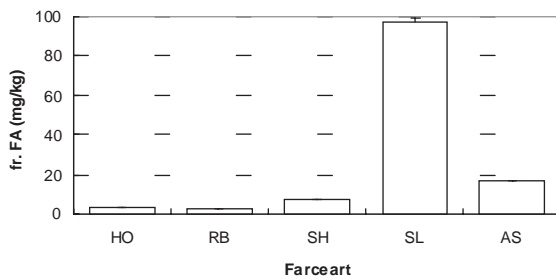


Abb. 13: Freie Formaldehydhalte kommerzieller tiefgefrorener Farcen (HO - Hoki, RB - Rotbarsch, SH - Seehecht, SL - Seelachs, AS - Alaska Seelachs)

Free formaldehyde content of commercially processed minced fish flesh (HO - hoki, RB - redfish, SH - hake, SL - saithe, AS - Alaska pollack)

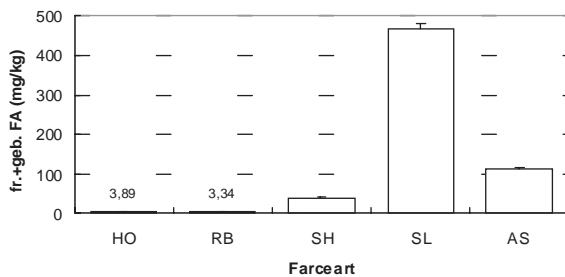


Abb. 14: Gehalte an freiem und gebundenem Formaldehyd in kommerziellen tiefgefrorenen Farcen (HO - Hoki, RB - Rotbarsch, SH - Seehecht, SL - Seelachs, AS - Alaska Seelachs)

Free and bound formaldehyde content of commercially processed deep frozen minced fish flesh (HO - hoki RB - redfish, SH - hake, SL - saithe, AS - Alaska pollack)

man diese Ergebnisse mit den Härtemessungen (Abb. 3) an gegarten Farcen wird deutlich, daß Unterschiede bestehen. Nur die aus Alaska Seelachs hergestellte Farce ist sowohl im gegarten Zustand am härtesten als auch im rohen Zustand am festesten. Die weitere Reihung für die Härte (SE>HO>RB>SH) ist dann nicht mehr vergleichbar mit der für die Penetration (HO>SL>SH>RB). Offensichtlich werden bei der Penetrationsmessung andere rheologische Eigenschaften erfaßt. Im vorliegenden Fall kann sie als Maß für die Viskosität d.h., das Verhalten bei Förder-, Misch- und Formvorgängen interpretiert werden.

3. Farbmessung

Ein weiteres, physikalisch bestimmtes, wesentliches Qualitätsmerkmal ist das Aussehen oder die Farbe. Die meisten Veränderungen des Rohstoffs während der Verarbeitung sind mit Farbveränderungen des Fischfleisches verbunden. Seit der wohl ersten Arbeit, die sich mit der Anwendung instrumenteller Farbmessungen in der Fischverarbeitung befaßte (Young and Whittle 1985), ist eine Vielzahl an Veröffentlichungen erschienen, die sich auf die

Surimiherstellung und daraus hergestellte Produkte (Lanier 1992, Park 1995) sowie auf Farbveränderungen des Frischfisches durch das Futter, die Lagerung und das Erhitzen (Choubert et al. 1992, Silva and White 1994, Schubring 1996) konzentrieren.

Die Farbunterschiede zwischen den einzelnen Farcen (Abb. 12) erweisen sich z.T. als bedeutend und dürften in jedem Fall auch visuell erkennbar sein, wenn man berücksichtigt, daß dieses nach Klettner (1995) ab $\Delta E_{ab}^* = 1$ zutrifft. ΔE_{ab}^* ist in gerader Linie die Entfernung zwischen zwei Farben im $L^*a^*b^*$ (CIELab-) Farbsystem und wird wie folgt definiert: $\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L_{ab}^*)^2 + (\Delta a_{ab}^*)^2 + (\Delta b_{ab}^*)^2]^{1/2}$.

Die stärksten Unterschiede offenbaren sich in der Helligkeit (L^*), aber auch der Rotwert (a^*) z.B. beim Alaska Seelachs und der Gelbwert (b^*) z.B. beim Rotbarsch können Ausnahmen darstellen. Für praktische Belange bedeutet dieses, daß bei Verwendung von Farcen unterschiedlicher Fischarten zur Herstellung desselben Erzeugnistyps für den Verbraucher unterscheidbare Farben und damit auch möglicherweise Abweichungen zu seiner Qualitätserwartung auftreten können.

4. Formaldehyd- und Dimethylamingehalte

Formaldehyd und Dimethylamin als Reaktionsprodukte des durch das Enzym TMAOase auch während einer Gefrierlagerung katalysierten Abbaus von Trimethylaminoxid werden als Qualitätsindikatoren bei TK-Erzeugnissen angesehen (Joly et al. 1997). Insbesondere dem Formaldehyd wird zugeschrieben, daß er mit den Muskelproteinen reagiert und dadurch Texturverschlechterungen in Richtung fest, strohig und wasserlässig bewirkt (Rehbein 1988; Sotelo et al. 1995b). Rehbein et al. (1995) untersuchten in einer Bestandsaufnahme den Gehalt an diesen beiden Substanzen in tiefgekühlten Fischerzeugnissen aus dem Handel in Deutschland. Dabei wurde gefunden, daß die Erzeugnisse 11,9 mg/kg als mittleren Gehalt an freiem Formaldehyd bei Extremwerten von 0,2...60,8 mg/kg, 47,4 mg/kg als mittleren Gehalt an freiem und gebundenem Formaldehyd bei Extremwerten von 0...240 mg/kg und 116,1 mg/kg als mittleren Gehalt an Dimethylamin bei Extremwerten von 0...511 mg/kg aufwiesen. Alle Werte beziehen sich auf das Feuchtgewicht der Erzeugnisse. Diese Ergebnisse wurden dahingehend interpretiert, daß der hohe Prozentsatz an Erzeugnissen mit Formaldehydgehalten <60 mg/kg darauf hinweist, daß TK-Fischerzeugnisse hergestellt werden können, die weitgehend unbelastet von FA und DMA sind. Bei diesen Untersuchungen machten die aus Alaska Seelachs hergestellten Erzeugnisse den weitaus größten Anteil derer aus, die einen hohen FA-Gehalt aufwiesen.

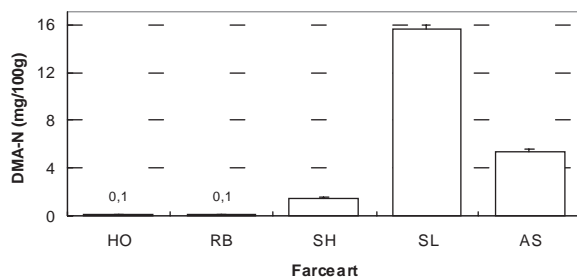


Abb. 15: Dimethylamin-N-Gehalte kommerzieller tiefgefrorener Farcen (HO - Hoki, RB - Rotbarsch, SH - Seehecht, SL - Seelachs, AS - Alaska Seelachs)

Dimethylamine-N content of deep frozen commercially processed minced fish flesh (HO - hoki, RB - redfish, SH - hake, SL - saithe, AS - Alaska pollack)

Die hier untersuchten Farcen können in 2 Gruppen geteilt werden, zum einen die aus Hoki, Rotbarsch und (mit Einschränkung) aus Seehecht bestehende, die niedrige FA- und DMA-Gehalte aufweist, und zum anderen die aus Alaska Seelachs und Seelachs bestehende, in der insbesondere die Seelachsfarce durch extreme FA- und hohe DMA-Gehalte auffällig ist. Dabei übersteigen die an Seelachsfarce ermittelten Gehalte für freien sowie freien und gebundenen Formaldehyd die in den Handelsprodukten gefundenen Maximalwerte erheblich. Dieses könnte ein Hinweis darauf sein, daß zur Farceherstellung nicht nur Skelettmuskelteile eingesetzt wurden, die entsprechend den Forderungen der Fisch-HV frei von Eingeweiden bzw. Eingeweideresten waren. In einem derartigen Fall ist ein nahezu „explosionsartiger“ Anstieg der FA-Gehalte zu verzeichnen (Schubring 1995, Rehbein et al. 1997).

Die aufgrund der hohen FA-Gehalte der Seelachsfarce zu erwartende Härtung der Textur war zumindest zum Zeitpunkt der Untersuchung noch nicht festzustellen. Da aber über die Dauer der Gefrierlagerzeit der Proben keine Kenntnis besteht, bleibt es spekulativ, eine zunehmende Härtung der Textur der Seelachsfarce vorherzusagen.

Schlußfolgerungen

Gegenstand der im Ergebnis hier vorgestellten Untersuchungen war es, Möglichkeiten aufzuzeigen zur Charakterisierung industriell hergestellter und genutzter Farcen, deren Verwertung in Deutschland auf die Herstellung von geformten Fischerzeugnissen begrenzt ist. Insbesondere die mit mechanischen Methoden untersuchte Textur der Farcen aber auch die instrumentelle Farbmessung machen den Einfluß der zur Herstellung verwendeten Fischart deutlich, wobei vergleichbare technologische Bedingungen bei der Herstellung Voraussetzung sind. Die dabei angewandte Methode zur Bestimmung des Texturprofils der gegarten Farcen erlaubt eine detaillierte Charakterisierung der Textur und läßt in Verbindung mit der Untersuchung der

Penetrationsfestigkeit an rohen Farcen auch Hinweise auf das zu erwartende funktionelle Verhalten im technologischen Prozeß der weiteren Verarbeitung zu geformten Erzeugnissen zu. Die aus den Dorschfischen Seelachs und insbesondere Alaska Seelachs hergestellten Farcen zeigten ein deutlich unterschiedliches rheologisches Verhalten im Vergleich zu den aus Rotbarsch, Hoki und Seehecht hergestellten. So war der Widerstand gegenüber der Penetration zylindrischer Eindringkörper bei Alaska Seelachs-Farce um ein Vielfaches größer im Vergleich zu der aus Rotbarsch hergestellten Farce. Gleichzeitig waren Härte, Gummiartigkeit und Kaubarkeit, an gegarten Farcen bestimmt, bei Alaska Seelachs um ein mehrfaches größer als bei Seehecht. Durch die Variation der Intensität der Kompression bei der TPA wird die Notwendigkeit einer Standardisierung der Methode verdeutlicht und gezeigt, daß es bei derartigen vergleichenden Untersuchungen zweckmäßig ist, das Texturprofil mit zwei verschiedenen Kompressionen zu bestimmen, um für alle Texturmerkmale eine optimale Vergleichsbasis zu erhalten.

Anhand instrumenteller Farbuntersuchungen erweisen sich die Farcen auch farblich als signifikant unterschiedlich, eine Tatsache, die bei der Weiterverarbeitung hinsichtlich möglicher Kundenerwartungen Berücksichtigung finden sollte.

Die Dimethylamin- und Formaldehydgehalte waren insbesondere bei der Seelachsfarce so hoch, daß sie möglicherweise auf die nicht vollständige Entfernung von Eingeweiden oder Eingeweideresten hindeuten. In den restlichen Farcen liegen sie jedoch im Rahmen dessen, was eine 1995 durchgeführte Erhebung an Erzeugnissen aus dem Handel ergab.

Danksagung: Ich danke Frau Isabella Delgado Blas für die sorgfältige technische Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Literatur

- Bloukas, J. G.; Paneras, E. D.; Papadima, S.: Effect of carrageenan on processing and quality characteristics of low-fat frankfurters. *J. Muscle Foods* 8: 63-83, 1997.
- Bourne, M. C.: Food texture and viscosity: concept and measurement. New York: Academic Press, Inc., p. 114-117, 1982.
- Bundesministerium für Gesundheit. Leitsätze für Fische, Krebs- und Weichtiere und Erzeugnisse daraus. Deutsches Lebensmittelbuch. Leitsätze '94. Köln: Bundesanzeiger; p. 151-218, 1994a.
- Bundesministerium für Gesundheit. Verordnung über die hygienischen Anforderungen an Fischereierzeugnisse und lebende Muscheln. BGBl. I: 733-763, 1994b.
- Bundesministerium für Gesundheit. Leitsätze für tiefgefrorene Fische, Krebs- und Weichtiere und Erzeugnisse daraus. Deutsches Lebensmittelbuch. Leitsätze '94. Köln: Bundesanzeiger, p. 219-225, 1994c.
- Chang, C. C.; Regenstein, J. M.: Textural changes and functional properties of cod mince proteins as affected by kidney tissue and cryoprotectants. *J. Food Sci.* 62: 299-304, 1997.

- Choubert, G.; Blanc, J.-M.; Courvalin, C.: Muscle carotenoid content and colour of farmed rainbow trout fed astaxanthin or canthaxanthin as affected by coking and smoke-curing procedures. *Int. J. Food Sci. Technol.* 27: 277-284, 1992.
- Dyer, W. J.: Stability of minced fish an important factor in standards formulation. In: Martin, R.E., ed. Second technical seminar on mechanical recovery and utilization of fish flesh. Boston, p. 76-83, 1974.
- Gomez-Guillen, C.; Mendes, R.; Montero, P.: The effect of washing water parameters (pH, hardness and sodium pyrophosphate content) on the water-holding capacity and gelation characteristics of sardine (*Sardina pilchardus*) mince. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A* 204: 13-20, 1997.
- Joly, A.; Huidobro, A.; Tejada, M.: Influence of lipids on dimethylamine formation in model systems of hake (*Merluccius merluccius*) kidney during frozen storage. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A* 205: 14-18, 1997.
- Kilcast, D.; Eves, A.: Modern methods of texture measurement. In: Kress-Rogers, E., ed. Instrumentation and sensors for the food industry. Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd., p. 349-374, 1993.
- Klettner, P.-G.: Homogene Brühwurst. Bestimmung der Farbe mit Farbmeßgeräten. *Fleischwirtschaft* 75: 263-266, 1995.
- Kolakowski, E.: *Technologia farszow rybnych*. Warszawa: Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, 1986.
- Lachowicz, K.; Gajowiecki, L.; Czarnecki, R.; Jacyno, E.; Aleksandrów, W.; Lewandowska, B.; Lidwin, W.: Textur und rheologische Eigenschaften von Schweinefleisch, Vergleich der Rasse Große Weiße Polnische mit verschiedenen Kreuzungen. *Fleischwirtschaft* 77: 173-176, 1997.
- Lanier, T.C.: Measurement of surimi composition and functional properties. In: Lanier, T.C.; Lee, C.M., eds. *Surimi Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., p. 123-163, 1992.
- Manthey, M.: Gaschromatographische Bestimmung von Dimethyl- und Trimethylamin in Fisch und Fischerzeugnissen. *Inf. Fischwirtsch.* 35: 131-135, 1988.
- Mendes, R.; Gomez-Guillen, C.; Montero, P.: Effect of a new vacuum leaching technology on the textural characteristics of sardine mince. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 204: 113-120, 1997.
- Nielsen, J.: The filleting industry. In: *Technological Laboratory*. Ministry of Fisheries, ed. 60 years. 1931-1991. Copenhagen, p. 9-11, 1991.
- Park, J. W.: Surimi gel colors as affected by moisture content and physical conditions. *J. Food Sci.* 60: 15-18, 1995.
- Pérez-Mateos, M.; Lourenço, H.; Montero, P.; Borderias, A.J.: Rheological and biochemical characteristics of high-pressure- and heat-induced gels from blue whiting (*Micromesistius poutassou*) muscle proteins. *J. Agric. Food Chem.* 45: 44-49, 1996.
- Pigott, G. M.; Tucker, B. W.: *Seafoods: Effect of Technology on Nutrition*. New York, Basel: Marcel Dekker, Inc., p. 206-213, 1990.
- Priebe, K.: Problematik der sachgerechten Restfleischgewinnung von Fischen. *Arch. Lebensmittelhyg.* 45: 62-65, 1994.
- Rehbein, H.: Determination of formaldehyde content in fishery products. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 185: 292-298, 1987.
- Rehbein, H.: Electrophoretic techniques for species identification of fishery products. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 191: 1-10, 1990.
- Rehbein, H.: Relevance of trimethylamine oxide demethylase activity and haemoglobin content to formaldehyde production and texture deterioration in frozen stored minced fish muscle. *J. Sci. Food Agric.* 43: 261-276, 1988.
- Rehbein, H.; Eichenauer, D.; Feser, P.; Friedrich, R.; Glück, B.; Harz, A.; Warning, W.; Werkmeister, K.; Winkler, F.: Formaldehyd und Dimethylamin in tiefgekühlten Fischerzeugnissen aus dem Handel - eine Bestandsaufnahme. *Arch. Lebensmittelhyg.* 46: 122-124, 1995.
- Rehbein, H.; Schubring, R.; Havemeister, W.; Gonzales-Sotelo, C.; Nielsen, M. K.; Jorgensen, B.; Jessen, F.: Relation between TMAOase activity and content of formaldehyde in fillet minces and bellyflap minces from gadoid fishes. *Inf. Fischwirtsch.* 44(3): 114-118, 1997.
- Sareevaravikul, R.; Simpson, B. K.; Ramaswamy, H. S.: Comparative properties of bluefish (*Pomatomus saltatrix*) by high hydrostatic pressure and heat. *J. Aquat. Food Product Technol.* 5: 65-79, 1996.
- Schubring, R.; Tuelsner, M.: Verfahren zur Herstellung eines seelachsähnlichen Salzfischerzeugnisses. *Lebensmittelind.* 25: 173-177, 190; 1978.
- Schubring, R.: Herstellung und Verwertung von zerkleinertem Fischfleisch (Fischfarsch und Fischmasse). In: Zentralstelle für das Hochschulfernstudium des Ministeriums für Hoch- und Fachschulwesen, ed. *Technologie der Fischverarbeitung*, 1. Lehrbrief. Dresden, 1979.
- Schubring, R.: Differentiating of minced fish flesh produced from different body parts. paper presented at the International Seafood Conference Noordwijkerhout, 1995.
- Schubring, R.: Erprobungsbericht Grätenseparator "Baader 601". Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Hamburg, unveröff., 1996.
- Schubring, R.: Farbmessungen an panierten Fischerzeugnissen. *Inf. Fischwirtsch.* 43: 84-88, 1996.
- Schubring, R.: DSC, TPA, and CIELAB - Tools for quality determination during enzymatic ripening of salted herring. In: Børresen, T.; Luten, J.; Öhrlenschläger, J., eds. *Proceed. Int. Seafood Conference Noordwijkerhout 1995*. Amsterdam: Elsevier, 1997: in press.
- Silva, J. L.; White, T. D.: Bacteriological and colour changes in modified atmosphere-packaged channel catfish. *J. Food Protect.* 57: 715-719, 1994.
- Smyth, A. B.; O'Neill, E.: Heat-induced gelation properties of surimi from mechanically separated chicken. *J. Food Sci.* 62: 326-330, 1997.
- Sotelo, C. G.; Aubourg, S. P.; Perez-Martin, R. I.; Gallardo, J. M.: Protein denaturation in frozen stored hake (*Merluccius merluccius* L.) muscle: the role of formaldehyde. *Food Chem.* 50: 267-275, 1994.
- Sotelo, C. G.; Gallardo, J. M.; Pinero, C.; Perez-Martin, R.: Trimethylamine oxide and derived compounds' changes during frozen storage of hake (*Merluccius merluccius*). *Food Chem.* 53: 61-65, 1995a.
- Sotelo, C. G.; Pineiro, C.; Perez-Martin, R. I.: Denaturation of fish proteins during frozen storage: role of formaldehyde. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 200: 14-23, 1995b.
- Tuelsen, M.: *Fischverarbeitung*. Bd. 1 - Rohstoffeigenschaften von Fisch und Grundlagen der Verarbeitungsprozesse. Hamburg: Behr's Verlag, 1994.
- Tuelsen, M.: *Fischverarbeitung* Bd. 2 - Fischerzeugnisse und ihre Herstellung. Hamburg: Behr's Verlag, 1996.
- Young, K. W.; Whittle, K. J.: Colour measurement of fish minces using Hunter L, a, b values. *J. Sci. Food Agric.* 36: 383-392, 1985.