

Wasserübergänge bei der Herstellung von Fischfrikadellen und ihrer Lagerung bei Temperaturen von -32°C bis $+5^{\circ}\text{C}$

Von J. Oehlenschläger und W. Schreiber

Aus dem Institut für Biochemie und Technologie der Bundesforschungsanstalt für Fischerei, Palmaille 9, 2000 Hamburg 50

1. Einleitung

Die Gewichtsverluste während der Frostlagerung von Fischprodukten wie Fischstäbchen oder Fischportionen sind untersucht worden¹⁾.

Diese Produkte werden durch Überziehen eines bereits gefrosteten Fischkernes mit Flüssig- und Festpanade hergestellt, Fischfrikadellen im Gegensatz dazu durch Panieren eines ungefrosten Kernes.

Aufgrund dieser Herstellungsweise ist es durchaus möglich, daß Stoffübergänge zwischen Panade und fischfleischhaltigem Kern schon bei der Herstellung von Fischfrikadellen in nennenswertem Umfang stattfinden können.

Systematische Untersuchungen solcher Stoffübergänge sind jedoch nicht in der wünschenswerten Breite und Ausführlichkeit durchgeführt worden.

Insbesondere für Fischfrikadellen gibt es nur spärliche Angaben, die sich zudem auch nicht auf im Labor des Untersuchers hergestellten Ware erstrecken²⁾.

Wir haben versucht, diese Lücke auszufüllen, wobei unser besonderes Augenmerk dem Einfluß wechselnder Temperatur bei der Lagerung galt – im Extrem wurde eine Temperatur von ca. $+5^{\circ}\text{C}$ im Fischkern eingestellt –, um einen groben Lagerungsfehler in einer der Verteilerstufen zu simulieren.

Die für diese Untersuchungen verwendeten Fischfrikadellen wurden manuell im Labor hergestellt, um die eintretenden Veränderungen von Anfang an genau verfolgen zu können.

Untersucht wurden die Gewichtsveränderungen und die Zusammensetzung (Wasser, Rohprotein) von fischfleischhaltigem Kern und Panade, wobei diese durch einen Zusatz von Aktivkohle erkennbar gemacht wurde.

2. Material und Methoden

Als Rohmaterial wurde frisch angelandeter Seelachs (*Pollachius virens*) vom Fischmarkt Hamburg-Altona verwendet, der handfiletiert wurde.

Die Filets wurden zweimal mit einem Fleischwolf zerkleinert (Kennwood Chief, Lochscheibe \varnothing 4,5 mm) und mit 0,5 Kochsalz und 2,3% Tetranatriumdiphosphatlösung (enthält 0,5% des Fischgewichtes an $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) zu einer homogenen Farce aufgemischt.

Eine Flüssigpanade wurde aus 60 Gewichtsteilen Wasser und 40 Gewichtsteilen Weizenmehl (Typ 405) angerührt. Ihr wurden 4 Massenprozent Kochsalz und zur Markierung 0,5 Massenprozent Aktivkohle zugesetzt. Als Festpanade diente ein handelsübliches Paniermehl aus Hartweizen (Typ 1600).

Die Fischkerne wurden von Hand geformt und auf 0,01 g genau ausgewogen. Ihre Gewichte lagen zwischen 48 und 52 g (in einem Fall bei 55 g). Sie wurden von beiden Seiten mit Flüssigpanade übergossen und mit Festpanade bestreut. Die

panierten Frikadellen wurden in einem Luftumwälzfröster bei -50°C gefrostet (30 Min.). Nach erneutem Wiegen wurden sie einzeln in Polyäthylenbeutel verpackt, die nach Flachstreichen durch eine Falzverschluß (Mini-Grip) verschlossen wurden. Die Foliendicke der Beutel betrug 0,5 mm, die Wasserdampfdurchlässigkeit nach DIN 53 112 0,054 g pro 24 Std. pro Beutel.

Zur Bestimmung des beim Frosten auftretenden Gewichtsverlustes wurden je Versuchsansatz 5 fertig panierte Frikadellen auch vor dem Frosten gewogen.

Gelagert wurden die Frikadellen in einem auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$ einstellbaren Tiefkühlschrank (ohne Luftumwälzung); die Temperatur im Luftraum und im Frikadellenkern konnte mit 2 Temperaturfühler (Pt 100, Typ T 123/2, AMR, Holzkirchen), angeschlossen an einen Meßschreiber (W + W Recorder 1100) registriert werden. Temperaturerhöhungen und Schwankungen wurden durch Öffnen der Schranktür bis zum Erreichen der gewünschten Temperatur im Frikadellenkern simuliert.

Im Versuchsverlauf wurden die Frikadellen öfters umgeschichtet, um den unterschiedlichen Einfluß einer Lagerung in der Mitte oder am Rand auszugleichen.

Fischkern- und Panadeanteil wurden mittels einer manuellen Abkratzmethode, die sich bei der Untersuchung von panierten Fischstäbchen und -portionen als geeigneteste Methode erwiesen hatte³⁾, voneinander getrennt. Nach der Entnahme aus dem Frostschrank und dem Wiegen der Fischfrikadellen tauchten diese 12 Min. lang bei Raumtemperatur an der Luft an. Die Panade wurde dann mit einem Skalpell soweit entfernt, daß auf dem verbliebenen Fischkern keine größeren, schwärzlich gefärbten Bezirke (mit Aktivkohle gefärbte Panade), mehr zu sehen waren.

Nach der Separierung wurde Panade und Fischkern gewogen und auf Wassergehalt und Stickstoffgehalt analysiert.

Die Wasserbestimmung erfolgte durch 24stündiges Trocknen im Trockenschrank bei 105°C , die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

3. Ergebnisse

3.1. Separierung

Erst der Zusatz von Aktivkohle zur Flüssigpanade erlaubte bei der Untersuchung der gefrosteten Fischfrikadellen eine genaue Abgrenzung der Panadenhülle von dem fischfleischhaltigen Kern. Die Aktivkohle haftet fest an den Mehlpartikeln und die Grenzschicht Panade/Fischkern läßt sich durch diese Kunstgriff einwandfrei bestimmen.

5 Versuche dienten dazu herauszufinden, ob und in welcher Größenordnung Gewichtsverluste beim Herstellen und Frosten der Fischfrikadellen auftreten.

Tabelle 1 enthält die Werte dieser Versuche über das Verhalten bei der Herstellung. Der Gewichtsverlust beim Frosten beträgt zwischen 0,24% und 0,78% des Gewichtes der ungefrosten Frikadellen, verursacht durch unterschiedliches Rohmaterial, Temperaturen etc.

Tab. 1. Gewichte von Fischfrikadellen und ihren Bestandteilen vor und nach dem Frosten (Mittelwerte aus $n = 5$, $V =$ Variationskoeffizient in %).

Lfr. Nr.	Fischkern, roh (g)	Fischkern, roh, paniert (g)	Fischkern, pan. gefrosten (g)	Frostkern separiert (g)	Gewichtsverlust beim Frosten (%) (g)	
I	51,4 $V = 1,2$	59,4 $V = 2,2$	58,9 $V = 1,8$	50,9 $V = 1,0$	0,8	0,5 $V = 51,8$
II	52,5 $V = 5,1$	62,3 $V = 4,3$	62,2 $V = 4,4$	51,7 $V = 5,3$	0,2	0,1 $V = 81,9$
III	55,6 $V = 3,2$	66,1 $V = 2,6$	65,9 $V = 2,4$	53,8 $V = 2,4$	0,4	0,2 $V = 62,2$
IV	50,0 $V = 6,8$	61,4 $V = 6,3$	60,9 $V = 6,2$	49,2 $V = 8,3$	0,7	0,4 $V = 25,0$
V	51,2 $V = 6,3$	61,8 $V = 5,7$	61,5 $V = 5,6$	50,8 $V = 6,3$	0,5	0,3 $V = 37,7$

Im Mittel verliert die panierte Fischfrikadelle beim Frosten $0,31 \pm 0,16$ g.

Untersucht man die Wassergehalte im Kern und der Panade vor und nach Frostung, so erhält man eine alternative Berechnungsmöglichkeit für den Massenverlust der Frikadellen bei der Frostung. Das vom Kern abgegebene Wasser kann nur in die umhüllende Panade gelangen, von wo es dann sublimieren kann. Ob dieses Sublimieren in unseren Versuchen stattgefunden hat, zeigt folgende Überlegung.

Aus Tabelle 2 errechnet sich z. B. für den ersten Versuch eine Wasserabgabe aus der Panade von

$$\frac{(61,2 - 55,4) \times 8,22}{100} = 0,48 \text{ g.}$$

Der experimentell ermittelte Massenverlust bei diesem Versuch betrug $0,47$ g (Tab. 1). Der Vergleich dieser beiden Werte zeigte, daß vom Kern abgegebenes Wasser,

$$\frac{(81,6 - 81,1) \times 51,6}{100} = 0,26 \text{ g,}$$

noch in der Panade enthalten sein muß.

Der treibende Faktor für die Wasserabgabe des Kernes an die Panade ist der Unterschied der Wasserkonzentration in Kern und Panade, der durch die laufende Abgabe von Wasser an den Gasraum ständig erhöht wird.

Angemerkt sei, daß bei Abkratzen regelmäßig etwas mehr Material als „Panade“ abgekratzt wird, als beim Paniern aufgetragen wurde. Bei vier durchgeführten Versuchen mit insgesamt 20 Fischfrikadellen ergab sich eine systematische Abweichung von $+ 0,35 \pm 0,33$ g pro Frikadelle ($+ 3,4 \pm 2,9\%$ der Panade). Seiner Größenordnung nach kann dieser Fehler bei den folgenden Berechnungen unberücksichtigt bleiben.

3.2. Lagerversuche

3.2.1. Lagerung bei -32°C

Die Ergebnisse eines bei $-32^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ mit 104 Frikadellen über 254 Tage ausgeführten Lagerversuches fassen Abb. 1 und 2 zusammen. Proben von jeweils 10 Fischfrikadellen wurden in unterschiedlichen zeitlichen Abständen gezogen und untersucht.

Tab. 2. Gewichte und Wassergehalte von Fischfrikadellen und ihren Bestandteilen vor und unmittelbar nach dem Frosten (Mittelwerte \pm Standardabweichungen, $V =$ Variationskoeffizient in %).

Lfr. Nr.	Anzahl	Rohkern (g)	Frostkern, paniert (g)	Frostkern, separiert (g)	Rohkern (%H ₂ O)	Rohpanade (%H ₂ O)	Frostkern, separiert (%H ₂ O)	Panade, separiert (%H ₂ O)
I. ^{a)}	14	$52,0 \pm 1,3$ $V = 2,4$	$60,2 \pm 1,6$ $V = 2,7$	$51,6 \pm 1,3$ $V = 2,5$	81,6	61,2	$81,1 \pm 0,2$ $V = 0,2$	$55,4 \pm 1,1$ $V = 2,0$
II. ^{a)}	26	$52,7 \pm 2,0$ $V = 3,9$	$64,7 \pm 2,5$ $V = 3,9$	$52,0 \pm 2,0$ $V = 3,8$	80,3	61,1	$79,6 \pm 0,2$ $V = 0,3$	$54,7 \pm 0,9$ $V = 1,6$
III. ^{b)}	14	$52,6 \pm 1,8$ $V = 3,4$	$62,8 \pm 1,9$ $V = 3,1$	$51,9 \pm 1,8$ $V = 3,5$	80,0	59,2	$79,1 \pm 0,2$ $V = 0,2$	$51,6 \pm 1,8$ $V = 3,5$
IV. ^{a)}	19	$51,0 \pm 1,9$ $V = 3,7$	$63,5 \pm 2,4$ $V = 3,8$	$50,1 \pm 2,0$ $V = 4,1$	78,0	60,0	$77,3 \pm 0,3$ $V = 0,4$	$53,1 \pm 1,8$ $V = 3,4$
V. ^{a)}	21	$51,0 \pm 2,2$ $V = 4,3$	$59,5 \pm 2,5$ $V = 4,3$	$50,6 \pm 2,2$ $V = 4,3$	81,2	57,3	$78,1 \pm 0,2$ $V = 0,3$	$51,5 \pm 1,0$ $V = 1,9$
VI. ^{a)}	16	$55,8 \pm 7,3$ $V = 13,2$	$69,1 \pm 8,3$ $V = 12,1$	$53,6 \pm 7,4$ $V = 13,9$	81,2	61,1	$79,1 \pm 0,6$ $V = 0,7$	$54,9 \pm 1,5$ $V = 2,7$

a) gefrosten in Luftumwälzfröster 30 Min. bei -50°C ; b) gefrosten in TK-Truhe 2,5 Std. bei -50°C

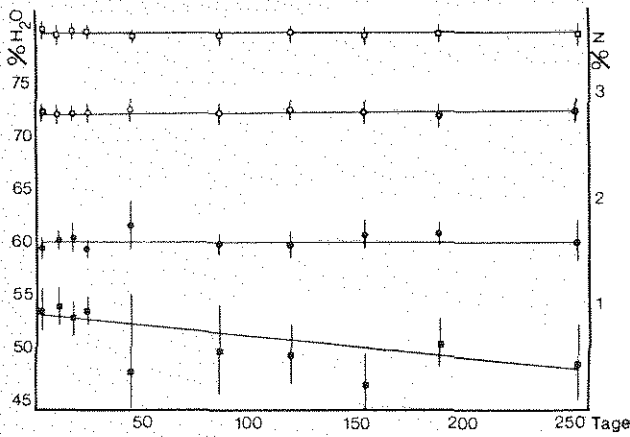


Abb. 1. Wasser- und Stickstoffgehalte in Fischkern und Panade von Fischfrikadellen während der Lagerung bei konstant -32°C ($n = 10$ pro Meßpunkt, Mittelwert und Standardabweichungen).
 □ = Wassergehalt Fischkern, ■ = Wassergehalt Panade, ○ = Stickstoffgehalt Fischkern, ● = Stickstoffgehalt Panade.
 Der Wassergehalt der Panade in Abhängigkeit von der Zeit gehorcht der Gleichung $X = -0,022 \text{ Tage} + 52,51$ (Korrelationskoeffizient $-0,668$).

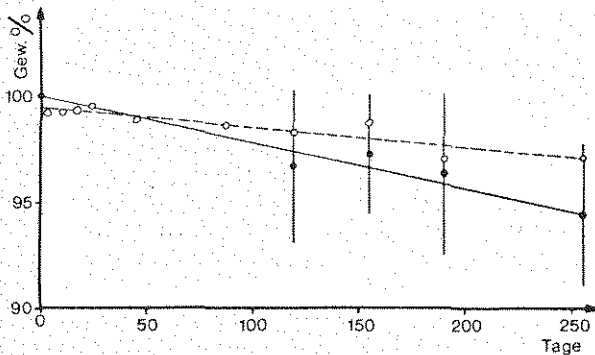


Abb. 2. Relative Gewichte von Fischfrikadellen und Fischkernen als Funktion der Lagerzeit bei Lagerung von -32°C ($n = 10$ pro Meßpunkt; 100% = Gewicht der gefrosteten Frikadellen bzw. des separierten Fischkernes am 0. Tage).
 ● = Fischfrikadelle, ○ = Fischkern.
 Für die Fischfrikadelle gilt: $X = 0,02 \text{ Tage} + 99,9$ (Korrelationskoeffizient $-0,966$); für den Fischkern gilt: $X = -0,009 \text{ Tage} + 99,46$ (Korrelationskoeffizient $-0,902$).

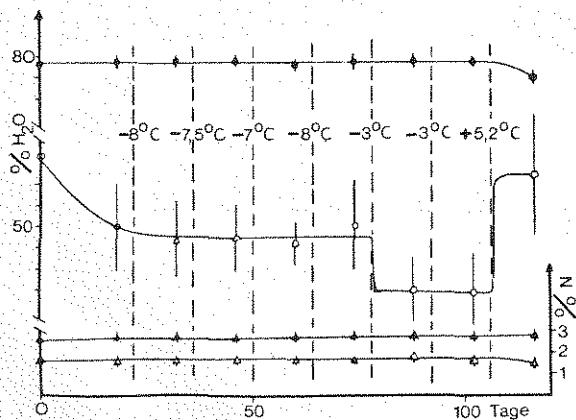


Abb. 3. Wasser- und Stickstoffgehalte von Fischkern und Panade von Fischfrikadellen während der Lagerung bei -16°C , sowie nach verschiedenen Temperaturerhöhungen von -8°C bis $+5,2^{\circ}\text{C}$ ($n = 10$ pro Meßpunkt, Mittelwert und Standardabweichungen).
 ● = Wassergehalte Fischkern, ○ = Wassergehalte Panade, ▲ = Stickstoffgehalte Fischkern, △ = Stickstoffgehalte Panade.

Während dieser Lagerung sinkt das Gewicht des Gesamtproduktes um etwa 5% ab, während das Gewicht des Frostkerners um ca. 2,5% abfällt. Diese Werte sind allerdings mit einer erheblichen Unsicherheit belastet, wie die in Abb. 2 eingezeichneten Standardabweichungen erkennen lassen.

Auch der Wassergehalt der Panade nahm während der Lagerdauer von anfänglich 54% auf etwa 48% ab. Aus dem Wassergehalt der Kerne und der Panade, als auch aus ihrem Stickstoffgehalt ließ sich der festgestellte Gewichtsverlust nicht berechnen: Sicher spielt hier die Variationsbreite in Zusammensetzung und Verhalten des Rohmaterials eine Rolle. Williams et al.⁴⁾ erhielten bei der Lagerung von roh panierten Shrimps bei konstanter Temperatur nahezu identische Ergebnisse.

3.2.2. Lagerung bei -16°C unter gelegentlichem Erwärmen

Bei einem weiteren Lagerversuch wurden 88 Frikadellen 116 Tage lang bei einer konstanten Lagertemperatur von $-16^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ gelagert. In gewissen Intervallen (Abb. 3) wurde die Temperatur erhöht, um unsachgemäßes Lagern zu simulieren.

Um im Fischkern z. B. eine Temperaturerhöhung von -16°C auf -3°C zu erreichen, mußte die Frostschranktür 47 Min. lang geöffnet bleiben. Nach Schließen der Tür sinkt die Temperatur dann in 172 Min. wieder auf -16°C ab.

Die Gesamtzeit der simulierten Kühlunterbrechung beträgt damit 219 Min.

3.2.3. Lagerung bei -16°C und Auftauen

Zur Simulation einer massiven Schädigung, Kerntemperatur 0°C , mußte die Tür 148 Min. lang geöffnet bleiben. Das Erwärmen der Probe auf positive Temperaturen (völliges Auftauen) geht dann sehr schnell (z. B. von 0°C auf $5,2^{\circ}\text{C}$ in 10 Min.). Die Lagertemperatur von -16°C wird nach einer solchen Erwärmung erst nach 380 Min. wieder erreicht; die Gesamtzeit der Frostkettenunterbrechung dauerte also 644 Min.

Gefunden wurde, daß sich die Stickstoffgehalte von Kern und Panade, sowie der Wassergehalt des Fischkernes, bis hin zu einer Erwärmung im Kern auf -3°C praktisch nicht ändern. Erst bei einer beträchtlichen Schädigung (Erwärmung auf $+5,2^{\circ}\text{C}$ Kerntemperatur) konnten Abweichungen beobachtet werden. Der Wassergehalt des Frostkernes nimmt leicht ab und der Wassergehalt der Panade nimmt zu, der Stickstoffgehalt dagegen ab. Die Zunahme des Wassergehaltes der Panade übersteigt den aus der Wasserabgabe des Kernes berechneten Wert beträchtlich: Offensichtlich nimmt die Frostfrikadelle während des Auftauens bei der Lagerung sublimiertes Wasser aus der Umgebung auf. Diese Wasseraustauschvorgänge lassen sich in Abb. 3 gut verfolgen.

Der Wassergehalt der Panade weist schließlich den gleichen Wert auf, wie am Beginn des Lagerversuches, im Gegensatz zu den bei konstanter Temperaturen gelagerten Proben. Das Gesamtgewicht der Frikadellen blieb über die Lagerzeit fast konstant ($59,3 \pm 0,8 \text{ g}$, $n = 9$). Die maximale Gewichtsabweichung betrug weniger als 1,5 g, d. h. weniger als 2,5% des Ausgangsgewichtes.

Diese kleine Abweichung wurde durch die Wasseraufnahme bei der Erwärmung auf $+5,2^{\circ}\text{C}$ fast gänzlich ausgeglichen.

Der Gehalt an flüchtigem Basenstickstoff (TVB-N) betrug am letzten Tag der Probenahme $24,5 \pm 4,9$ mg pro 100 g Fischkern, ein Wert, der angesichts der vielen Temperaturerhöhungen noch recht niedrig ist und wohl auf eine einwandfreie Rohware zurückzuführen ist.

4. Zusammenfassung und Wertung

Die Ergebnisse aus den unterschiedlichen Versuchen zeigen

- während der Frostung von in rohem Zustand panierten und verpackten Fischfrikadellen erleiden diese einen gewissen Gewichtsverlust, das Ausmaß von Stoffübergängen zwischen Fischkern und Panade ist aber vernachlässigbar klein.
- bei sachgemäßer Frostlagerung bei konstanter Temperatur nehmen die gefrosteten Fischfrikadellen im Laufe der Lagerung an Gewicht ab, hauptsächlich bedingt durch Sublimieren des Wassers aus der den Kern umhüllenden Panade.
- bei Unterbrechung der Frostkette und daraus resultierenden Temperaturerhöhungen über -8°C tritt weitere Wasserabgabe aus der Panade auf.
- starke Temperaturerhöhungen, die zum Tauen des Fischkernes führen, lassen sich aus den analytischen Daten des Produktes nicht erkennen:
eine im Verlauf der Lagerung sogar aufgetaute Fischfrikadelle zeigt die gleiche Zusammensetzung von Kern und Panade, wie eine frischgefrostete Frikadelle.

Bei Verwendung einer einwandfreien Rohware gibt auch der Gehalt an flüchtigen Basen-N (TVB-N) keinen Hinweis auf Schädigungen.

Bei der untersuchten Produktgruppe läßt also ein einwandfreies Gesamtgewicht, ein einwandfreies Verhältnis von Kern zu Panade und ein normaler Wasser- und Stickstoffgehalt beider Bestandteile keine Schlüsse darauf zu, ob während der Lagerung unstatthafte Temperaturerhöhungen stattgefunden haben oder nicht.

Summary

Raw breaded and battered fishburgers loose weight to its surroundings during the freezing process; the amount of moisture migration between core and batter is very small.

The net weight of the fishburgers and the moisture content of the batter decreased as storage time increased if stored at a constant temperature of -32°C .

If the storage temperature rises over 0°C and the fishcore melts, the analytical values (weight, water and nitrogen content of batter and fish) gave no indication on the temperature-changes the product has undergone.

Résumé

Pendant la surgélation de croquettes de poisson panées et emballées à l'état cru, celles-ci subissent une certaine perte de poids, mais la quantité de transfert de matières entre le noyau de poisson et la panure est si faible qu'elle peut être négligée. Dans des conditions de stockage convenables, à température constante, les croquettes de poisson perdent du poids au fur et à mesure du stockage, la cause principale en étant la sublimation de l'eau provenant de la panure entourant le poisson.

En cas d'interruption de la chaîne du froid et donc d'élévations de température au-dessus de -8°C , de l'eau s'élimine encore de la panure.

De fortes élévations de température qui provoquent la décongélation du noyau de poisson ne sont pas décelables à partir des données analytiques du produit: même une croquette de poisson décongelée pendant le stockage présente la même composition de noyau et de panure qu'une croquette fraîchement surgelée. En utilisant de la marchandise crue de parfaite qualité, la teneur en bases volatiles-N (TVB-N) ne donne non plus aucune indication de détériorations.

Frl. R. Faust und Herrn H. J. Knaack sei an dieser Stelle für die ausdauernde manuelle Herstellung von Fischfrikadellen und die sorgfältige Probenahme und Analytik gedankt.

Literatur

- 1) *Strasidine, G. A., D. T. Smith* und M. Ho: Weight losses in frozen prepared fisheries products during periods of extended storage under simulated plant, public and retail storage temperatures. Fish. Mar. Serv. Techn. Rep. 774, 7 p., Vancouver (1978).
- 2) *Antonacopoulos, N.*: Beurteilungen tiefgefrorener paniertes Fischstäbchen. Inf. Fischw. 18, 113 + 204 (1971).
- 3) *Antonacopoulos, N.*: Ein weiterer Beitrag zur Beurteilung tiefgefrorener paniertes Fischportionen. Dtsch.-Lebensm.-Rundschau 73, 315-320 (1977).
- 4) *Williams, S. K., R. Martin, W. L. Brown* und J. N. Bacus: Moisture migration in frozen, raw breaded shrimp during nine month storage. J. Food, Sci. 46, 1577-1581 (1981).