



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 300 261 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 23 J 3/00
A 23 L 1/31
A 23 L 1/325

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD A 23 J / 332 931 3	(22)	25.09.89	(45)	04.06.92
(71)	Institut für Hochseefischerei und Fischverarbeitung, An der Jägerbäk 2, O - 2510 Rostock 2, DD				
(72)	Schubring, Reinhard, Dr. Dipl.-Ing.; Harwardt, Irene, Dipl.-Chem.; Müller, Kerstin, Dipl.-Ing.; Fiedler, Sonja, Dipl.-Ing.; Mieth, Gerhard, Dr. Dipl.-Lebensm.-Chem.; Schneider, Christoph, Dr. Dipl.-Chem.; Brückner, Jürgen, Dr. Dipl.-Lebensm.-Chem.; Marzilger, Karin, DE				
(73)	Institut für Hochseefischerei und Fischverarbeitung Rostock GmbH, An der Jägerbäk 2, O - 2510 Rostock; Zentralinstitut für Ernährung, O - 1505 Bergholz-Rehbrücke, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung anisotroper Strukturate mit muskelähnlichen Struktur- und Texturmerkmalen aus zerkleinertem Muskelgewebe von Kalt- und Warmblütern				

(55) simuliertes Fleischerzeugnis; simuliertes Fischerzeugnis; simuliertes Lebensmittel; Gefrierstrukturierung; Strukturierung; Textur; Zusatzstoff

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung anisotroper Strukturate mit muskelähnlichen Struktur- und Texturmerkmalen aus zerkleinertem Muskelgewebe von Kalt- und Warmblütern durch gerichtetes Gefrieren, ggf. in Verbindung mit einer nachfolgenden thermischen Verfestigung bei der Fertigung von Finalerzeugnissen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahrensbedingungen und Zusatzstoffe aufzuzeigen, die eine Verarbeitung von zerkleinertem Muskelgewebe zu anisotropen Gefrierstrukturaten und zwar weitgehend unabhängig von der Tierart und der Zwischenlagerung der Rohware ermöglichen. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Verarbeitung von zerkleinertem Muskelgewebe, vorzugsweise aus zwischengelagerten Fischen durch Gefrierstrukturierung und ggf. thermische Verfestigung der proteolytisch vorbehandelten, durch Zusatzstoffe supplementierten und vorgeformten Rohstoffe gelöst, dadurch gekennzeichnet, daß das zerkleinerte Muskelgewebe einem definierten partiellen proteolytischen Abbau mittels exogener Proteasen tierischer, pflanzlicher oder mikrobieller Herkunft unterworfen wird und vor der gerichteten Gefrierstrukturierung albuminäre Proteine, ggf. Polysaccharide, Lipide und Proteaseinhibitoren als Strukturfixative und Tenderizer zugesetzt werden. Die Erfindung kann in der Lebensmittelindustrie, insbesondere in der fischverarbeitenden Industrie eingesetzt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung anisotroper Strukturate aus zerkleinertem Muskelgewebe von Kalt- und Warmblütern, vorzugsweise aus zwischengelagerten Fischen, durch Gefrierstrukturierung und ggf. thermische Verfestigung der proteolytisch vorbehandelten, durch Zusatzstoffe, einschließlich von Strukturverstärkern und Texturregulatoren, supplementierten und vorgeformten Rohstoffe, **dadurch gekennzeichnet**, daß das mechanisch vorzerkleinerte und entgrätete oder entbeinte Muskelgewebe einem definierten partiellen proteolytischen Abbau mittels exogener Proteasen tierischer, pflanzlicher oder mikrobieller Herkunft unterworfen wird und vor der gerichteten Gefrierstrukturierung albumäre Proteine, gegebenenfalls Polysaccharide, Lipide und Proteaseinhibitoren als Strukturfixative und Tenderizer zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Rohstoffe mit lagerungsbedingtem hohem Denaturationsgrad der Muskelproteine, vorzugsweise Seefische mit einem Proteindenaturationsgrad > 15%, Süßwasserfische mit einem solchen > 25% oder Warmblüter mit > 35%, bezogen auf den Stickstoff-Löslichkeits-Index, eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß Proteasen mit saurem bis alkalischem pH-Wirkungsbereich, vorzugsweise Proteasen mit engem Wirkungsbereich zwischen pH 6,0 und 8,0, eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch die Proteolyse ein Proteolysegrad der Muskelproteine von 0,4 bis 2,0, vorzugsweise 0,6 bis 1,0, eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Proteaseblocker trypsininhibitorreiche Verarbeitungsprodukte pflanzlicher Rohstoffe, vorzugsweise schonend entfettetes oder natives fetthaltiges Sojabohnenmehl, in Konzentrationen von 0,5 bis 10 Ma.-%, vorzugsweise 1 bis 5%, zugesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß albumäre Proteine als Verarbeitungsprodukte tierischer oder pflanzlicher Rohstoffe, vorzugsweise Blutplasma- und Molkenproteine, in Anteilen von 1 bis 10 Ma.-%, vorzugsweise von 3 bis 6%, zugesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß polysaccharidreiche Verarbeitungsprodukte pflanzlicher und mikrobieller Rohstoffe, vorzugsweise Xanthan und Galaktomannan, in Anteilen von 0,1 bis 5,0 Ma.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 1,0%, sowie polyenfettsäurereiche Verarbeitungsprodukte tierischer und pflanzlicher Rohstoffe, vorzugsweise Fischöle und Getreidekeimöle, in Anteilen von 2 bis 20 Ma.-%, vorzugsweise 5 bis 10%, zugesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung anisotroper Strukturate mit muskelähnlichen Struktur- und Texturmerkmalen durch gerichtetes Gefrieren, ggf. in Verbindung mit einer nachfolgenden thermischen Verfestigung bei der Fertigung von Finalerzeugnissen. Hauptanwendungsgebiet ist die Restrukturierung von Seefischfarsch zu muskelähnlichen Erzeugnissen für die Lebensmittelindustrie und für Individualhaushalte.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In der Patentliteratur sind zahlreiche Prinziplösungen zur Modifizierung von Proteinen zu finden, die sowohl einen Strukturaufbau (Texturierung) als auch eine Strukturauflösung (Hydrolyse) beinhalten. Die letztgenannte Zielstellung wird hauptsächlich durch chemische oder enzymatische Behandlungen, z. B. bei der Salzfischproduktion, der Zartmachung von Warmblüterfleisch und der Herstellung von Hydrolysaten, verwirklicht. Für den Strukturaufbau gewinnt neben der Druckverformung (Extrusion) und der Verspinnung zu Fasern die Gefrierstrukturierung proteinhaltiger tierischer und pflanzlicher Rohstoffe zunehmend an Bedeutung. Mit dem letztgenannten Verfahren können relativ einfach anisotrope, muskelähnliche Produkte gebildet werden, die nicht nur eine faserige Struktur, sondern auch übergeordnete Strukturelemente wie Lamellen usw. aufweisen, wie sie intaktes Muskelgewebe besitzt.

Gemäß den DE-AS 2211343 und 2211944 können die durch Gefrierstrukturierung gebildeten muskelähnlichen Strukturen in einer nachgeschalteten Prozeß-Stufe (z. B. durch Erhitzen) verfestigt werden. Zur praktischen Realisierung der Gefrierstrukturierung werden in den US-PS 4084017 und 4167950 sowie in der DD-PS 223355 zwar Angaben gemacht, jedoch mangelt es diesen offenbar an der notwendigen technisch-technologischen Durchdringung und Zuverlässigkeit. In der DD-PS 269473 wird ein Verfahren zur Restrukturierung von zerkleinertem Muskelfleisch vorgeschlagen, bei dem unter Nutzung der Gefrierstrukturierung ein weitgehend muskelähnliches Erzeugnis erhalten wird. Wesentlich für dieses Ergebnis sind eine Zerkleinerung des Muskelfleisches auf subzelluläre Teilchengröße und der Zusatz von Strukturvermittlern (z. B. polyanionische Komplexbildner) sowie Texturregulatoren (Proteine, Fette usw.). Dieses Verfahren ist für eine Vielzahl

unterschiedlicher Rohwaren (Kalt- und Warmblüterfleisch unterschiedlicher Spezies) geeignet. Nachteilig ist jedoch, daß dieses Verfahren ungeeignet ist für die Verarbeitung von Rohstoffen, die bereits einen hohen Grad der Proteindenaturierung aufweisen, d. h., bei denen die originären Strukturen durch Aggregation und Vernetzung so verändert sind, daß allein durch Zerkleinerung und Zusatz von Struktur und Textur beeinflussenden, vorwiegend physikalisch wirkenden Stoffen keine ausreichenden Voraussetzungen für eine Erzeugung muskelähnlicher Strukturen durch Gefrierstrukturierung gegeben sind. Die existierenden und durch Zerkleinerung nur ungenügend beeinflussbaren gelartigen Netzwerke stark denaturierter Proteine verhindern das Wachsen von Eiskristallen in der gewünschten Größe und Richtung, so daß überwiegend isotrope bzw. amorphe Strukturen entstehen, die keine Muskelähnlichkeit besitzen. Solche für die Strukturierung hinderlichen Gelnetzwerke entstehen u. a. bei der Lagerung von Fischen, insbesondere aber im Falle einer längeren Gefrierlagerung von vorzerkleinerter Rohware.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung bezweckt die Sicherung einer Rohstoffunabhängigkeit und Erweiterung der Verarbeitungspalette verfügbarer Rohstoffe, insbesondere unter Einbeziehung von Seefischen bei der Herstellung von Strukturaten für muskelähnliche Erzeugnisse.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahrensbedingungen und Zusatzstoffe aufzuzeigen, die eine Verarbeitung von zerkleinertem Muskelgewebe zu anisotropen Gefrierstrukturaten und zwar weitgehend unabhängig von der Tierspezies und der Zwischenlagerung der Rohware ermöglichen.

Erfindungsgemäß wird zur Herstellung anisotroper Strukturate aus zerkleinertem Muskelgewebe von Kalt- oder Warmblütern, vorzugsweise zwischengelagerten Fischen, durch Gefrierstrukturierung und ggf. thermische Verfestigung der Gefrierstrukturate mechanisch entbeintet bzw. enträtetes Muskelgewebe zum einen einem definierten partiellen proteolytischen Abbau mittels exogener Proteasen tierischer, pflanzlicher oder mikrobieller Herkunft unterworfen. Zum anderen werden vor der gerichteten Gefrierstrukturierung albumäre Proteine als Strukturfixative, ggf. auch Polysaccharide, Lipide und Proteaseinhibitoren als Tenderizer zugesetzt. Wie nämlich überraschenderweise gefunden wurde, lassen sich auch einer Gefrierstrukturierung unter Ausbildung anisotroper Gele bisher kaum oder nicht zugängliche Rohstoffe mit hohem Proteindenaturationsgrad, der insbesondere bei gefrierengelagerten Fischen eine negative Rolle spielt, durch eine proteolytische Vorbehandlung problemlos mittels an sich bekannter Verfahren der gerichteten Gefrierstrukturierung, ggf. in Kombination mit einer thermischen Verfestigung der während des Gefrierprozesses gebildeten Proteinmatrix zu Erzeugnissen mit muskelähnlichen Struktur- und Texturmerkmalen verarbeiten. Eine unabdingbare Voraussetzung dafür ist die Einstellung von Reaktionsbedingungen und Enzymkonzentrationen, die erfindungsgemäß in Abhängigkeit von der Primärstruktur der Proteine der verarbeiteten Tierspezies zu einem Proteolysegrad der Gesamtmuskelproteine von 0,4 bis 2,0, vorzugsweise von 0,6 bis 1,0 führen, da bei Unter- oder Überschreitung dieses Bereiches entweder nur isotrope Gele oder amorphe Massen gebildet werden. Im Rahmen der Erfindung geeignete Proteasen sind solche mit saurem bis alkalischem Wirkungsbereich, vorzugsweise Proteasen mit engem Wirkungsbereich zwischen pH 6,0 und 8,0, da sich dadurch eine unerwünschte Texturveränderungen bedingende Nachhydrolyse während der Gefrierstrukturierung und Lagerung der Gefrierstrukturate durch pH-Wert-Verschiebung leicht einschränken läßt. Solche bevorzugten Proteasen sind beispielsweise Papain aus Papsyafrüchten, Trypsin aus Pankreassaft sowie alkalische Proteasen von *Bacillus subtilis*. In diesem Zusammenhang wurde weiterhin gefunden, daß sich der Zusatz von Proteaseblockern in Form trypsininhibitorreicher Verarbeitungsprodukte pflanzlicher Rohstoffe, vorzugsweise von schonend entfettetem oder nativem fettthigen Sojabohnenmehl, in Konzentrationen von 0,5–10%, vorzugsweise von 1–5%, hinsichtlich einer Hintanhaltung der Nachhydrolyse als zweckmäßig erweist; diese Manipulation stellt somit eine ergänzende oder alternative Verfahrensweise zum Einsatz von Proteasen mit eingeschränktem pH-Wirkungsoptimum dar. Eine zweite notwendige Voraussetzung für die Erzielung muskelähnlicher anisotroper Strukturen und Texturen ist der erfindungsgemäße Zusatz albumärer Proteine in Form von Verarbeitungsprodukten tierischer oder pflanzlicher Rohstoffe, vorzugsweise Blutplasma- und Molkenproteine, in Konzentrationen von 1–10%, vorzugsweise von 3–6%, die in Folge starker kovalenter Wechselwirkungen mit Muskelproteinen zu einer Strukturfixierung im Sinne einer chemischen Vernetzung führen. Ohne Strukturfixative resultieren zwar gleichfalls visuell ausgeprägte anisotrope Strukturen, die bei mechanischer Belastung jedoch extrem leicht zerfallen und muskeluntypische sandige Textureindrücke ergeben. Schließlich wurde gefunden, daß in Abhängigkeit von dem zu strukturierenden Muskelgewebe verschiedenartiger Tierspezies ein Zusatz von Tenderizern auf Basis von polysaccharidreichen Verarbeitungsprodukten pflanzlicher und mikrobieller Rohstoffe, vorzugsweise Xanthan und Galaktomannan, in Masseanteilen von 0,1 bis 5,0%, vorzugsweise von 0,5–1,0%, sowie von polyenfettsäurereichen Verarbeitungsprodukten tierischer oder pflanzlicher Rohstoffe, vorzugsweise Fischöle und Getreidekeimöle, in Masseanteilen von 2,0–20%, vorzugsweise von 5–10%, angebracht ist. Diese Zusatzstoffe führen dabei infolge Wechselwirkungen untereinander und mit Proteinen zu einer Erhöhung der Wasser- und Fettbindung in den Restrukturaten und tragen damit wesentlich zur Zartheit der Finalprodukte bei.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch die folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1

100kg gekutertes Seehechtfleisch, das aus gefrierengelagertem Seehecht auf bekannte Weise mittels Grätenseparatoren hergestellt wurde, mit einem Proteindenaturationsgrad von 40%, bezogen auf den Stickstoff-Löslichkeits-Index der Muskelproteine, wird unter Zusatz von 0,05 Ma.-%, bezogen auf das zerkleinerte Fischfleisch, in 10kg Wasser gelöst

alkalischer Protease von *Bacillus subtilis* (Proteaseaktivität 5720 TE/g gegenüber Hämoglobin bei 50°C und pH 6,0) bei 10°C und pH 6,5 über 6 Stunden bis auf einen Proteolysegrad von 0,7 abgebaut, wobei die Proteolyse durch Zusatz von 2% nativem Sojabohnenmehl (Trypsininhibitoraktivität = 60 mg/g) gestoppt wird. Das proteolysierte Fischfleisch wird mit einer in Wasser vorgequollenen Mischung von 2 Ma.-% Maisstärke und 5 Ma.-% Blutplasmaprotein sowie 5 Ma.-% Fischöl-Raffinat, bezogen auf das Fischfleisch, homogenisiert, zur Formgebung in Kunststoffolie abgefüllt und einem gerichteten Gefrierprozeß bei –10°C über 48 Stunden unterworfen. Die Gefrierstrukturen werden nach Entfernung der Kunststoffhülle in raffiniertem Sonnenblumenöl frittiert und einer sensorischen Bewertung unterzogen. Die Finalprodukte weisen grobe laminare Strukturen auf und ähneln in ihrer Textur gebratenem Fischmuskel.

Beispiel 2

100 kg gewolfter Fischmuskel aus gefriergelagertem Karpfen, wie in Beispiel 1 ausgeführt, gewonnen, mit einem Proteindenaturationsgrad von 50%, bezogen auf den Stickstoff-Löslichkeits-Index der myofibrillären Proteine, wird unter Zusatz von 0,1 Ma.-%, bezogen auf den zerkleinerten Fischmuskel, in 5 kg Wasser gelösten Trypsins (Proteaseaktivität 120 TE/g gegenüber Hämoglobin bei 50°C und pH 6,0) bei 5°C und pH 8,0 über 10 Stunden bis auf einen Proteolysegrad von 0,6 abgebaut, wobei Proteolyse gestoppt wird. Der proteolysierte Fischmuskel wird mit einer im Wasser vorgequollenen Mischung von 0,2 Ma.-% Xanthan, 5 Ma.-% Rapsalbumin und 3 Ma.-% Molkenprotein sowie 4 Ma.-% Maiskeimöl-Raffinat, bezogen auf die Farschmasse, homogenisiert, zur Formgebung in Kunststoffolie abgefüllt und bei –15°C über 24 Stunden gerichtet gefroren. Die Gefrierstrukturen werden in der Kunststoffolie im siedenden Wasserbad 15 Minuten gegart und zu Marinadeerzeugnissen weiterverarbeitet. Die Finalprodukte weisen feine laminare Strukturen auf und ähneln in ihrer Textur gekochter Krabbenmuskulatur.

Beispiel 3

100 kg mechanisch entbeintes, gefriergelagertes Geflügelfleisch, das einen Proteindenaturierungsgrad von 35%, bezogen auf den Stickstoff-Löslichkeits-Index der Muskelproteine, aufweist, wird unter Zusatz von 0,2 Ma.-%, bezogen auf das zerkleinerte Geflügelfleisch, in 7,5 kg Wasser gelöstem Papain (Proteaseaktivität 980 TE/g gegenüber Hämoglobin bei 50°C und pH 6) bei 35°C und pH 7,0 über 5 Stunden bis auf einen Proteolysegrad von 0,8 abgebaut, wobei die Proteolyse durch den Zusatz von 5% Erbsenmehl (Trypsininhibitoraktivität = 30 mg/g) gestoppt wird. Das proteolysierte Geflügelfleisch wird mit einer in Wasser vorgequollenen Mischung von 1,0% hochverestertem Pektin und 7,0% Eiklarpulver sowie 3% Sonnenblumenöl homogenisiert und nach dem Abfüllen in geeignete Formen bei –13°C über einen Zeitraum von 30 Stunden einem gerichteten Gefrierprozeß unterworfen. Das nach Entfernung der Formhülle in Stücken von 20 mm Stärke portionierte Material weist nach dem Fritieren eine für Geflügelsteaks typische etwas feste und faserige Textur auf.