

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 156809 B



(21) Patentansøgning nr.: 1159/86

(51) Int.Cl.⁴ A 23 B 4/08

(22) Indleveringsdag: 13 mar 1986

(41) Alm. tilgængelig: 14 sep 1987

(44) Fremlagt: 09 okt 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *GRINDSTED PRODUCTS A/S; Edwin Rahrs Vej 38; 8220 Brabrand, DK

(72) Opfinder: Sølvi *Skare; DK

(74) Fuldmægtig: Kontor for Industriel Eneret

(54) **Middel til modvirkning af vandtab fra frossen fisk ved optøning**

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 4172153

1159-86

(57) Sammen drag:

Opfindelsen angår et middel til forbedring af frysestabiliteten hos fisk og fiskeprodukter til nedsættelse af tabet af vand med deri opløste stoffer ved optøning efter frysning. Midlet består af eller indeholder finkdelt, affedt fiskeskind eller en vandig opslæmning deraf. I praksis fremstiller man hyppigst midlet ved at vaske fiskeskind, især til fjernelse af slim derfra, tørre dem, skære dem i mindre stykker og hakke eller formale dem til et pulver, der derpå affedtes i høj grad, fx med kogende isopropanol. Ved brugen af midlet opslætter man det som regel i vand, fx til en ca. 5% opslæmning. Fra den fjerner man helst pigment og pigmentholdige skælstumper, fx ved filtrering eller dekantering, hvorefter opslætningen kan indrøres i fiskefars, eller fiskestykker kan dyppes i den, behandles i en tromle med den eller pumpes med den. Som udgangsmateriale bruges fortrinsvis skind af torskefisk (Gadiformes), fx torsk (Gadus callarias).

DK 156809 B

Den foreliggende opfindelse angår et middel til modvirkning af tab af vand med deri opløste stoffer (fx protein, mineraler og vitaminer) fra frossen fisk og frosne fiskeprodukter ved optøning deraf.

Fisk indeholder ca. 78% vand. Fiskeproteinernes evne til at fastholde dette vand afhænger af de behandlinger, de aflivede fisk og fiskeprodukterne skal underkastes. Vandbindingsevnen er højest straks efter fiskens død og den aftager ved næsten alle de behandlinger, fisken og fiskekødet kommer ud for. Efter frostlagring og optøning kan vandtabet blive meget højt, hvilket fører til en forringelse af produktet, bl.a. at fiskekød i hele stykker, fx fiskefileter, bliver bløde og slappe og ved tilberedning tørre, seje og fibrige. Grunden hertil er at frysning medfører nogen denaturering af proteinerne, hvilket nedsætter deres evne til at binde vandet.

Den for tiden mest anvendte metode til modvirkning af tabet af vand med opløste indholdsstoffer ved optøning af frossen fisk eller frosne fiskeprodukter, det såkaldte optøningstab, består i at man inden frysningen behandler fisken eller fiskeproduktet med et natrium- eller kaliumsalt af polyfosforsyre som nærmere beskrevet i US patentskrift nr. 3.036.923. Fiskefileter eller andet fiskeprodukt dyppes, behandles i en tromle eller "pumpes" med en polyfosfatopløsning. Der kendes ikke nogen fyldestgørende forklaring på polyfosfaternes evne til at modvirke optøningstabet.

Polyfosfat anses ikke for tiden for et sundhedsskadeligt stof, men dels er der mulighed for at man senere kommer til en anden erkendelse og forbyder stoffets anvendelse i næringsmiddelproduktion, dels er det et stigende krav fra forbrugerne at næringsmidler, heriblandt fisk, ikke skal indeholde kunstige tilsætningsstoffer.

I US patentskrift nr. 4.172.153 beskrives der hakket fiskekød eller fiskefars med forbedret stabilitet mod proteinændringer i frossen tilstand, idet det hakkede

fiskekød eller farsen indeholder et gelatinehydrolysat. Et gelatinehydrolysat kan anses for et mindre kritisabelt additiv til fiskeprodukter end de andre stoffer der kendes til modvirkning af optøningstab, men på den anden side
5 må det antages at gelatinehydrolysatet stammer fra de gelatineprodukter der er almindeligt forekommende i kommerciel målestok, dvs. i hovedsagen fra svin eller kvæg, dvs. fra et kollagen som er temmelig forskelligt fra fiskekollagen. Desuden har additivet været underkastet kemiske be-
10 handlinger, nemlig fjernelse af kollagenet fra den animalske kilde, som regel ved ekstraktion med varmt vand, og påfølgende hydrolyse af gelatinen mens der drages omsorg for at hydrolysen ikke går for vidt, hvilket nemlig kan føre til at den bitre smag af aminosyrer bliver tydelig.
15 Alt dette vil forøge omkostninger ved fremstilling af fiskeprodukter der indeholder et sådant additiv, en omkostningsforøgelse der undgås hvis man bruger et middel ifølge den foreliggende opfindelse, et middel som endvidere kan være frit for i forholdet til fiskekødet fremmed
20 stof.

Der består derfor et behov for tilvejebringelse af et i relation til fisk naturligt frysestabiliserende middel.

Det har overraskende vist sig at et sådant middel
25 kan fremstilles på simpel måde ud fra fiskeskind.

Fiskeskind indeholder kollagen som det kvantitativt vigtigste protein. Alle typer kollagen indeholder meget glycin (ca. 33%), prolin (ca. 12%) og hydroxyprolin (ca. 5-10%), mens tryptofan mangler.

30 Aminosyrerne i fiskeskindskollagen grupperer sig i hydrofile og hydrofobe eller polære og upolære regioner, og det er bemærkelsesværdigt at noget lignende gælder for nogle "antifreeze" glycoproteiner, der forekommer naturligt i blodet i arktiske og antarktiske fisk og menes at modvirke dannelse af iskrystaller.
35

Midlet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved at det består af eller indeholder neddelt og affedt fiske-skind eller en vandig opslæmning eller ekstrakt deraf.

Ifølge opfindelsen kan midlet med fordel bestå af tørret, affedt, hakket eller pulveriseret fiske-skind eller en vandig opslæmning deraf, fortrinsvis be-friet for pigment og eventuelt tillige for skælstumper.

5 Det har vist sig ifølge opfindelsen at fiskeskind af en eller flere arter torskefisk (Gadiformes) egner sig særlig godt som udgangsmateriale til fremstilling af midlet. Eksempler er torsk (*Gadus callarias*), sej (*Ga-*
 10 *dus virens*), kuller (*Gadus aeglefinus*), hvilling (*Gadus merlangus*), kulmule (*Merluccius merluccius*) og lange (*Molva molva*).

Fremstilling af midlet ifølge opfindelsen kan fx ske på følgende måde:

15 Fra fiskeskindene fjerner man fortrinsvis de mest pigmenterede dele inden brugen; således bruger man af fladfisk som fx rødspætter kun den i naturlig tilstand nedadvendte side. Skindene vaskes, fx med vand med en temperatur på 10-15°C, idet man især sørger for at fjerne slim vidtgående. De tørres ved stuetemperatur (fx ved
 20 20-24°C) i ca. et døgn. Hvis skindene ikke kan anvendes straks efter at fisken er blevet flået, nedfryses de til ca. -20°C og optøs lige før vasken eller tørringen.

De tørrede skind klippes i stykker hvis størrelse egner sig til formaling, og de formales i en mølle; den endelige partikelstørrelse synes ikke afgørende. Fra
 25 det opnåede pulver fjernes fedt ved ekstraktion. Et egnet ekstraktionsmiddel er kogende isopropanol (ca. 82°C).

Det således fremstillede fiskeskindspulver er meget let og bomuldsagtigt. Det har følgende sammensætning:

30

35

procent	Torskeskind	Rødspætteskind (kun underside)
tørstof	98-99	98,8
aske	11,2	5,1
salt	0	2,1
olie	1,9	5,8
råprotein x 5,7	85,6	88,7
farve	gråhvid	gulhvid

Tørstofbestemmelsen er foretaget ved 100°C i løbet af et døgn; resten er vand.

Til bedømmelse af indholdet af råprotein er brugt en Kjeldahl-faktor på 5,7 (i stedet for sædvanligvis 6,25) fordi proteinet er kollagen.

Dette pulver kan i og for sig anses for midlet ifølge opfindelsen, idet det er velegnet til at blive oplagret og transporteret og således i sig selv udgør et kommercielt produkt.

Man kan imidlertid også fremstille midlet ifølge opfindelsen på anden måde. Fx kan man neddele skindene efter at have vasket dem, specielt for i hovedsagen at befri dem for slim. Man bestræber sig også på at fjerne skæl. Efter at have vasket skindene kan man skære dem i småstykker, fx med en størrelse indtil nogle få mm², eller man kan hakke dem. Et sådant hakket, men ikke tørret fiskeskinsprodukt kan efter affedtning udgøre midlet ifølge opfindelsen, og det kan være besparende at fremstille midlet ifølge opfindelsen på den måde, hvis det skal anvendes på stedet til behandling af fx fiskefileter inden frysning for at beskytte dem mod optøningstab.

Heller ikke selv om man tørrer fiskeskindene inden neddellingen og affedtningen er det nødvendigt at formale dem til pulver. En finudskæring eller især en hakning vil ofte være tilstrækkeligt.

Hvis midlet ifølge opfindelsen skal bruges til behandling af fiskefars, kan det i passende findelt form, fx hakket eller pulveriseret som beskrevet, æltes ind i farsen.

Skal det derimod bruges til behandling af fiskestykker såsom fiskefileter må der på en eller anden måde dannes et vandigt produkt deraf. Et sådant vandigt produkt kan også indælt i fiskefars.

Det simpleste er at opslæmme det findelte, tørrede eller ikke tørrede produkt, specielt pulveret i vand under omrøring, fx med en hurtigblander. Ved henståen synker partikler (pigment og pigmentholdige skælstumper;

højst 5% af pulveret) til bunds og bør fjernes for at undgå misfarvning af fisken ved behandlingen. De kan fx fjernes ved filtrering eller dekantering. Den tilbageværende opslæmning af skindcellestumper er klar til svagt mat og
5 er antagelig delvis en kolloidal opløsning af andre proteiner end kollagen, muligvis også indeholdende askestofferne. Den dannede opslæmning kan udgøre midlet ifølge opfindelsen.

I praksis har det vist sig at den mængde fiskeskindspulver der opslættes i vand hensigtsmæssigt kan være
10 ca. 5 vægt%, hvorved opslætningen kan bruges til behandling af fisk og fiskeprodukter til frysning, fortrinsvis efter fjernelse af pigment og skælstumper, på samme måde som nævnt foran ved behandling med polyfosfat. Hvis den
15 opslæmmede mængde fiskeskindspulver andrager mere end 10 vægt% dannes der en grødagtig masse, hvorfra pigmentet vanskeligt synker til bunds og som ikke kan bruges til "pumpning" af fx fiskefileter; men derimod nok til dypning og behandling i tromle.

Hvis der er brugt 5% fiskeskindspulver af torsk til
20 dannelse af en opslætning, kan den efter 0,5-2 timers ophold i køleskab danne en gelagtig masse. Hvis den ikke er gennemgribende geleret, kan den spædes med vand og bruges til behandling af fisk og fiskeprodukter på de nævnte måder, også ved pumpning. Geleres den derimod stærkt og i
25 længere tid, reduceres den frysestabiliserende virkning.

Opslætningen af fiskeskindspulveret, som nævnt fortrinsvis efter fraskillelse af pigment og skælstumper, kan bruges til behandling af fiskefars ved udrøring deri.
30 Hele fiskestykker, specielt fiskefileter, kan man behandle ved at dyppe dem i opslætningen eller ved at lade dem blive behandlet i en roterende tromle indeholdende opslætningen. I begge tilfælde kan det på grund af kollagenets molekylstørrelse være hensigtsmæssigt at lette midlets adgang til fiskestykkernes indre ved at forsyne dem med et
35 passende stort antal indgangs"kanaler" ved hjælp af nåle. Vil man pumpe fiskestykkerne med midlet, indfører man det til fiskestykkernes indre ved hjælp af hulnåle.

Forsøg

Et produkt fremstillet ved opslæmning af torske-
skindspulver eller rødspætteskindspulver, tørret og af-
5 fedtet som beskrevet foran, i en mængde på 5,5 vægt%
i vand, men uden fjernelse af farvet materiale (pigment),
er blevet afprøvet.

Forsøgene blev udført med hakket torskefilet. Da
torsk varierer i kvalitet med størrelse, årstid og fangst-
10 sted, valgtes det at udføre alle forsøgene på ensartede
prøver, fremstillet af den hakkede torskefilet vakuum-
pakket i portioner på hver 500 g og derefter fryselagret
ved -80°C . Ved så lav temperatur bevarer fiskemassen sin
oprindelige kvalitet også ved langtidslagring; der kan
15 indtræde en nedgang i vandbindingsevnen på indtil ca.
2% af den oprindelige.

De forskellige materialer afprøvedes ved at der
til en portion af den beskrevne dybfrosne fiskemasse ef-
ter optøning under rindende vand sattes 10% vand indehol-
20 dende den nedenfor anførte mængde af det til afprøvning
værende materiale. Som kontrol tjente dels ubehandlet,
blot optøet fiskemasse (kontrol A) og dels optøet fiske-
masse med så meget vand tilsat, at tørstofprocenten i
fiskemassen plus tilsætning er den samme som i de prøver,
25 hvortil der sattes testmateriale (kontrol B).

Efter tilsætning af det vandige præparat af test-
materialet og bestemmelse af vandbindingen blev prøverne
vakuumpakket og nedfrosset. Efter et antal dage ved -20°C
30 blev prøverne optøet på ny og vandbindingen atter bestemt.

Som kriterium på frysestabiliteten er det blandt
flere muligheder valgt at bruge vandbindingsevnen, be-
stemt i henhold til en rapport fra september 1980 af
Torger Børresen, udgivet af Fiskeriteknologisk Forsk-
ningsinstitut, FTFI, Tromsø, Norge (Institute of Fishery
35 Technology Research).

Hvis der på denne måde konstateres uændret,
steget eller kun svagt faldet vandbinding efter fryse-

perioden ved -20°C , anses behandlingsmidlet for fryse-
stabiliserende (og vandbindende). Hvis vandbindingen
er faldet væsentligt anses behandlingsmidlet for fryse-
destabiliserende. Hvis vandbindingen før frysningen er
5 højere for et teststof end for kontrollerne, anses test-
stofferne for vandbindende.

Foruden kontrollerne og torskeskindspulveret er
afprøvet frisk pentanatriumtrifosfat, natriumglutamat
og sakkarose, der anses for at være frysestabiliseren-
10 de, og karbamid, der er kendt for at være frysedesta-
biliserende i fisk. Disse forsøg er foretaget for at
få sikkerhed for at den valgte prøve på vandbindings-
evnen/frysestabiliteten giver forventede resultater med
kendte materialer.

15 Resultaterne af forsøgene med fiskeskindspulver-
ne fremgår af nedenstående tabel.

Behandling	Vandbinding, g H_2O /g tørstof			
	før frys- ning	efter optøning 5 dage	efter 10 dage	efter 25 dage
Kontrol A	3,60	-	3,2	-
Kontrol B	3,55	-	3,15	-
Polyfosfat, 0,85%	4,30	-	4,25	-
25 Na-glutamat, 4%	3,0	-	3,0	-
Sakkarose, 4%	2,9	-	3,0	-
Karbamid, 4%	3,4	-	1,7	-
Torskeskindspulver, 0,5%	3,60	3,8	3,9	3,75
30 Rødspætteskindspulver, 0,5%	3,65	-	3,45	-

Det ses at polyfosfat, Na-glutamat, sakkarose og
karbamid opfører sig nogenlunde som forventeligt. Torske-
skindspulveret har vandbindende og klart frysestabilise-
rende virkning. Rødspætteskindspulveret har vandbindende
35 og svagere frysestabiliserende virkning.

P a t e n t k r a v

1. Middel til modvirkning af tab af vand med deri opløste stoffer fra frossen fisk og frosne fiskeprodukter ved optøning deraf, k e n d e t e g n e t ved at
5 det består af eller indeholder neddelte, affedtete fiske-
skind eller en vandig opslæmning eller ekstrakt deraf.
2. Middel ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved at det består af tørret, affedtete, hakket eller pulveriseret fiskeskind, eller en vandig opslæmning deraf,
10 fortrinsvis befriet for pigment og eventuelt tillige for skælstumper.
3. Middel ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved at den slags fiskeskind, ud fra hvilken midlet er fremstillet, er skind af en eller flere arter
15 torskefisk (Gadiformes).
4. Middel ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved at det er fremstillet af skind af torsk (Gadus callarias).

20

25

30

35