

MINISTERIE VAN LANDBOUW

Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek
Kommissie voor Toegepast Wetenschappelijk Onderzoek
in de Zeevisserij (T.W.O.Z.)
(Voorzitter : F. LIEVENS, Directeur-Generaal)

**De objektieve kwaliteitsbepaling van
gestoomde haring**

J. DEBEVERE en R. DE CLERCK.

Onderwerkgroepen „Voorverpakking Vis” (I.W.O.N.L.) en „Visverwerkende Bedrijven” (I.W.O.N.L.).

Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij (C.L.O. Gent)
Publikatie nr. 26 — VV/VB (I.W.O.N.L.)/7/1969.

MINISTERIE VAN LANDBOUW

Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek

Kommissie voor Toegepast Wetenschappelijk Onderzoek

in de Zeevisserij (T.W.O.Z.)

(Voorzitter: F. LIEVENS, Directeur-Generaal)

**De objektieve kwaliteitsbepaling van
gestoomde haring**

J. DEBEVERE en R. DE CLERCK.

Onderwerkgroepen „Voorverpakking Vis” (I.W.O.N.L.) en „Visverwerkende Bedrijven” (I.W.O.N.L.).

Mededelingen van het Rijksstation voor Zeevisserij (C.L.O. Gent)

Publikatie nr. 26 — VV/VB (I.W.O.N.L.)/7/1969.

D/1970/0889/9

Inleiding.

Als techniek tot het verduurzamen is het roken en het stomen van bepaalde vissoorten reeds lang gekend, vermits deze conserveertechnieken de valorisatie van visserijprodukten beogen. Het is dan ook van uitzonderlijk belang de waarde van deze processen aan de hand van objektieve kwaliteitsbepalingen te kunnen vastleggen ; meteen wordt het ook mogelijk de houdbaarheid en het bederf van het eindprodukt na te gaan. Het is overigens ook zo, dat tot nog toe de kwaliteitsbeoordeling enkel op subjektieve gronden berustte.

Er bestaat een relatief uitgebreide literatuur over het bederf en de objektieve kwaliteitsbepaling van verse vis. Voor verwerkte vis is het beeld niet zo klaar. De onderzoeker die een kwaliteitsindex nodig heeft, moet zich echter kunnen beroepen op objektieve bepalingen, die dienen te voldoen aan welbegrensde eigenschappen, zoals konstantheid en betrouwbaarheid ; hiermede kan dan ook het "consumer appeal" beter worden omschreven.

Om het oppuntstellen van deze methoden te verwezenlijken, werden reeds veel onderzoekingen verricht.

In 1929 vonden Reed, Rice en Sinclair (1) dat voor het visbederf, autolyse slechts voor een klein deel verantwoordelijk dient gesteld te worden. Gibbons en Reed (2) zagen in 1930, dat de bacteriën hoofdzakelijk de eiwitafbraak veroorzaken. Reay en Shewan (3) waren in 1949 van oordeel dat de proteolyse, de trimethylamineoxydereductie, de lipolyse en de koolhydraatafbraak

de voornaamste biochemische activiteiten van de bakteriën vormen. Dit bacteriëel bederf geschiedt via de kieuwen, het vasculair systeem, de huid en het buikvlees. Aan de hand van deze bevindingen worden de bakteriologische bepalingen door menig onderzoeker aangewend. Mathen, Lekshmy, Pillai en Bose (4) beweerden, dat de bakteriologische bepalingen in ieder schema voor kwaliteitsbepaling essentieel zijn.

Andere onderzoekers doen beroep op de bepaling van de afbraakstoffen, zoals het doseren van de totale vluchtige basische stikstof en het trimethylamine.

De bepaling van de totale vluchtige basische stikstof werd in 1910 door König (5) ingevoerd. In 1935 stelden Lücke en Geidel (6) een methode voor, om door destillatie, de totale vluchtige basische stikstofbestanddelen te doseren, terwijl Conway (7) de mikrodiffusiemethode introduceerde.

In 1937 bemerkten Beatty en Gibbons (8) dat de stijging van het trimethylamine in het visvlees parallel met de graad van afbraak verloopt. Zij besloten hieruit dat de bepaling van het trimethylamine aan de voorwaarde van een effectieve test voor versheidsbepaling voldoet. Later toonde Beatty (9) aan, dat 94 % van het trimethylamine uit het trimethylamineoxyde wordt gevormd. Het trimethylamineoxyde is onder wisselende hoeveelheden in alle vissen, die in marine milieu leven, aanwezig (10). De bacteriële omzettingen geschieden onder invloed van het triamineoxydease (11). Dit enzyme is zeer specifiek. Het reduceert trimethylamineoxyde, alsook het triethylamine, doch het aktiveert de $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{\oplus}\text{O}^-$ groep van betaïne, choline, acetylcholine of ergothionine niet, evenmin trouwens als de $(\text{CH}_3)_2\text{N}^{\oplus}\text{CH}^-\text{CH}_2^-$ groep van stachydrine (11).

In 1959 werd door Dyer (12) een techniek op punt gesteld om het trimethylamine kolorimetrisch te doseren. Deze methode wordt het meest toegepast en geeft trouwens de meest betrouwbare resultaten.

Voor vette vis speelt de vetafbraak evenwel ook een rol in het bederf. Deze degradatie van vetten gebeurt ofwel volgens oxidatieve processen, ofwel door hydrolytische reacties, waaruit voortvloeit dat er een splitsing in vrije vetzuren plaats grijpt. Het konglomeraat van deze scheikundige en enzymatische reacties, waarbij door molekuulafbraak aldehyden, ketonen, mono- en dicarbonsuren, keto-, hydroxy- en epoxyzuren ontstaan en waarbij tevens een wijziging in smaak en reuk is vast te stellen, wordt door het begrip "ranzigheid" aangeduid.

De invloedsfactoren op deze afbraak (13) kunnen zowel exogeen (licht en warmte) als endogeen (porfirinekleurstoffen en metalen) zijn.

Om deze ranzigheid te bepalen, kan worden beroep gedaan op de bepaling van de peroxyde-index volgens de methode van Lea (14) en op de bepaling van het thiobarbituurzuurgetal, voorgesteld door Tarladgis (15).

Om de bruikbaarheid van deze methoden voor verwerkte vis na te gaan, werd een bewaringsproef op gestoomde haring uitgevoerd, met als doel de bepaling van het totaal aantal bacteriën (TAB), de bepaling van de vluchtige basische stikstofbestanddelen (TVB), van het peroxydegetal (PO) en van het thiobarbituurzuurgetal (TBZ) naar hun toepassingsmogelijkheden te testen. Aan de onderzoeken werd eveneens een technologische studie gekoppeld, ten einde de materiaalbalans, de vetuitloging en de zoutuitloging gedurende de behandelingsprocessen te kunnen nagaan.

Proefomstandigheden.

Het stoomproces voor haring kan in twee perioden worden ingedeeld, nl. een droogperiode en een stoomperiode.

Tijdens de droogperiode wordt vooreerst beoogd de oppervlakkige waterfilm te verwijderen onder invloed van het warme rook-lucht-mengsel ; tevens wordt het inwendig visvlees gedroogd. Op die manier wordt het neerzetten van de rookbestanddelen op het vislichaam mogelijk gemaakt. Tevens worden door deze behandeling de organen, waardoor de speet steekt, evenals de huid achter de kop, verstevigd, ten einde het scheuren van deze organen tijdens het stomen te voorkomen.

De tweede periode, met name de stoomperiode, heeft tot doel de vis in een dicht rook-lucht-mengsel gaar te koken en de kleurvorming te bevorderen.

I. Grondstof.

Als grondstof werd gesorteerde verse haring van de gewichtsklasse 180-210 g aangewend. Er werden drie homogene partijen gesorteerd. Voor het sorteren werd een Illumitronic trieerapparaat CL-5-500W gebruikt. Het apparaat bezit een weegcel met een maximaal weegbereik van 175 g, terwijl de gewichtsgrenzen van 10 g tot 300 g kunnen variëren. Op deze wijze kunnen, naar willekeur, vijf gewichtsklassen worden ingesteld.

II. Behandelingsprocessen.

Volgende normen van de behandelingsprocessen werden aangenomen :

1. Pekelen : er werd gedurende 1 uur in een oplossing van 15 % NaCl gepekeld. De verhouding vis/pekeld bedroeg 1/3.

2. Wassen : na het pekelen, werd de vis driemaal gewassen.

3. Temperatuur-tijdsverloop : de droogperiode van twee uur gebeurde bij een temperatuur van 45° C, terwijl de temperatuur gedurende de daaropvolgende stoomperiode van 90 minuten tot 80° C werd opgedreven.

4. Rookmilieu: er werd gedroogd en gestoomd in een experimentele rooktunnel van het type Torry met de ingestelde kringloopklep op 1/4 geopend.

5. Bewaringsmilieu: de gestoomde haringen werden afzonderlijk in een koelruimte bij 2° C opgestapeld.

III. Laboratoriumanalysen.

1. Analysen voor kwaliteitsbepaling.

A. Het TAB of totaal aantal bacteriën (16).

Met behulp van een skalpel wordt op verscheidene plaatsen een willekeurig oppervlak van de huid gekozen en de aanklevende onreinheden verwijderd; hierdoor wordt het grootste gedeelte van de bacteriën weggenomen. Daarna wordt de oppervlakte met katoenwol, ~~door~~ ^{doordr}rengd met ethanol, volledig steriel gewreven. De huid wordt dan aseptisch verwijderd en van het blootgelegde vlees wordt een hoeveelheid in een vooraf getareerde steriele petri-schaal afgewogen. Vervolgens wordt met het visvlees een 10 % suspensie gemaakt door met Ringers oplossing 5 min. steriel te homogeniseren. Hieruit wordt dan een verdunningsreeks aangelegd. De telling geschiedt volgens de klassieke gietplaatmethode met tryptone glukose extrakt agar met pH 6.5. De inkubatie gebeurt bij 22° C en dit gedurende 5 x 24 h. De telling grijpt plaats bij middel van een W.T.W. koloniënteller en wordt logaritmisch per gram visvlees uitgedrukt.

B. De TVB of de totale vluchtige basische stikstofbestanddelen (6) (17).

De bepaling van de TVB is één van de oudste methoden om het bederf van de vis na te gaan. Twee technieken kunnen worden aangewend om de TVB te bepalen, nl. de destillatie en de mikrodifusie. Bij de eerstgenoemde methode wordt de TVB door magnesiumoxyde vrijgesteld en in boorzuur overgedestilleerd.

Bij de tweede methode worden bijzondere Conwayschalen gebruikt, die bestaan uit twee concentrische kuvetten. In de buitenste kuvet wordt vissap gebracht en wordt verzadigd kaliumkarbonaat toegevoegd, waardoor de TVB wordt uitgedreven. Dit wordt in de binnenste kuvet in boorzuur opgevangen en getitreerd. Er werd een vergelijkend onderzoek tussen de twee methoden doorgevoerd, waaruit bleek dat beide praktisch dezelfde resultaten geven. Tijdens de proefnemingen wordt dan ook uitsluitend de destillatietechniek toegepast, daar deze werkwijze handiger voorkomt.

a) Proefomstandigheden.

Metode.

Normaal wordt een gewone destillatie toegepast. Het is echter ook mogelijk een vakuüm- of stoomdestillatie door te voeren. De stoomdestillatie wordt voor deze proefneming echter verkozen, daar deze methode minder tijdrovend is.

Reagentia.

- Magnesiumoxyde, zuiver.
- Boorzuur 3 %.
- Zwavelzuur 0,1 N.
- Gemengde indikator voor stikstoftitraties (Michindikator 5, Merck).

Apparatuur.

De apparatuur, door Antonacopoulos (18) voorgesteld, wordt gebruikt. De kolven van 2 l worden elektrisch verwarmd.

b) Werkwijze.

De te onderzoeken vis wordt in een vleesmolen gemalen en zorgvuldig doorengemengd. Een homogeen monster van 10 g wordt in de reaktiekolf gebracht : 2 g magnesiumoxyde en

een weinig silikoonantischuimmiddel worden toegevoegd en de koeler, waarvan het uiteinde in boorzuur wordt gedompeld, wordt onmiddellijk aangesloten. De destillatieduur bedraaft juist 17 minuten. Na toevoeging van een vijftal druppels indikator wordt de TVB met 0,1 N zwavelzuur getitreerd.

Duur van de destillatie.

Een destillatietijd van 17 min. blijkt voldoende te zijn. Na deze tijdspanne worden nagenoeg alle vluchtige N-bestanddelen, afkomstig van het bederf, overgedestilleerd.

C. Het TMA of trimethylamine (12) (17).

Het TMA kan worden bepaald door destillatie, door mikrodiffusie of door kolorimetrie van het pikraat. Deze laatste methode blijkt de vlugste en de meest praktische te zijn.

Het principe kan als volgt worden geschetst.

Het TMA, dat door destillatie uit vis wordt geïsoleerd, wordt in een organisch solvent (bv. tolueen) overgebracht. Hiervoor is het echter noodzakelijk dat het TMA, dat als zout voorkomt, in vrije base wordt omgezet; dit geschiedt door toevoeging van kaliumkarbonaat. Ammoniak, dat eveneens aanwezig is, stoort de reactie en wordt dan ook door formaldehyde geblokkeerd. Na deze bewerkingen is het voldoende het tolueen te drogen (het water stoort eveneens de bepaling) en het TMA te bepalen als pikraat, door toevoeging van een pikrinezuuroplossing.

a) Proefomstandigheden.

Reagentia.

- Tolueen p.a. : gedroogd over watervrij natriumsulfaat.

- Pikrinezuuroplossing Stockoplossing : 2 g droog pikrinezuur in 100 ml watervrij tolueen. Werkoplossing : verdun 1 ml tot 100 ml met watervrij tolueen.
- Kaliumkarbonaatoplossing : 100 g in 100 ml water.
- Formaldehydeoplossing : 10 ml kommercieel formol 40 % (geschud met magnesiumkarbonaat en gefiltreerd) in 100 ml water.
- Natriumsulfaat, watervrij.

Apparatuur.

Spektrofotometer "Unicam".

b) Werkwijze.

Uit het destillaat van de TVB bepaling worden 2 ml afgepipeteerd en in een maatglas van 50 ml, voorzien van een glazen stop, gebracht. Er wordt 6 ml water, 2 ml formaldehyde-reagens, 20 ml tolueen en 6 ml kaliumkarbonaatoplossing bijgevoegd. Het maatglas wordt gesloten en heftig gedurende 30 sec geschud ; er wordt 10 ml van de tolueenlaag in een proefbuis van 20 ml, voorzien van een glazen stop, en waarin 0,3 g korrelig natriumsulfaat worden gebracht, gepipeteerd. De buis wordt gesloten en zachtjes enkele malen geschud om het tolueen te drogen. Het gedroogde tolueen wordt in een kolorimetriebuis gegoten, 5 ml pikrinezuuroplossing wordt toegevoegd en de oplossing wordt gemengd door voorzichtig schudden. De extinktie wordt afgelezen bij een golflengte van 410 m μ en met de ijkcurve vergeleken.

Er valt op te merken, dat de methode enkel bruikbaar is voor hoeveelheden TMA-stikstof begrepen tussen 0,002 en 0,035 mg.

D. Het PO of het peroxydegetal.

Als primair reactieprodukt bij de vetafbraak komt het hydro-peroxyde-radikaal voor, door binding van vetzuurradikalen met de luchtzuurstof. De peroxydebepaling houdt aldus de kwantitatieve dosering in voor de aktieve zuurstof. Omwille van de omslachtigheid van de vetextractie uit visprodukten - voornamelijk wanneer het om vetarme specimina gaat - geldt het een methode die tijdrovend is en dan ook als weinig bruikbaar wordt bestempeld. Vermits nu de gestoomde haring zich bijzonder goed leent tot een extractie van vissap door middel van een vispers, kan hierop, na centrifugatie, gemakkelijk een aliquot van het vet worden afgepipeteerd. Door deze bewerking zijn de storende invloeden die zich bij een etherextractie voordoen, opgeheven, met name de verwarming en de luchtcirkulatie, waarbij het vet verder kan worden geoxydeerd en aanleiding kan geven tot foutieve resultaten.

a) Proefomstandigheden.

Reagentia.

- Kaliumiodide : vaste kristallen.
- Kaliumiodide : 5 % in water.
- Zetmeelindikator : 5 % in water.
- Mengsel van ijsazijn (96 %) en chloroform (40 %) in een verhouding 2 : 1.
- Natriumthiosulfaatoplossing 0,001 N.

Apparatuur.

Proefbuis met metalen schroefdop, die in het midden doorboord is.

b) Werkwijze.

De haringfilets worden in een vispers tussen de verschillende metalen schijven verdeeld. Het vissap komt na ca 2 uur volledig vrij door langzaam dichtdraaien van de pers. Dit vissap wordt vervolgens in een koelruimte gebracht, waardoor de bovenstaande olie stolt en zich op die manier gemakkelijker laat isoleren. Een verdere zuivering gebeurt door centrifugatie. Van dit vet wordt 1 ml afgewogen in een proefbuis. Vervolgens wordt \pm 1 g KI-kristallen in de proefbuis gevoegd, samen met 10 ml van het mengsel ijsazijn/chloroform. De proefbuis wordt met de metalen schroefdop gesloten en de inhoud wordt langzaam tot koken gebracht. Na \pm 30 sec. koken, waardoor de luchtzuurstof wordt verdreven, wordt de opening van de dop afgesloten en wordt 30 sec krachtig geschud. Deze oplossing wordt dan met natriumthiosulfaat 0,001 N getitreerd.

E. Het TBZ of thiobarbituurzuurgetal.

Als tweede methode voor het opsporen van de ranzigheid wordt de thiobarbituurzuurtest angewend. Voortgaande op de studies van Sidwell et al (19) en Patton et al (20), stelde Tarladgis (15) de stoomdestillatie voor van het ranzig produkt bij zure pH, als de meest betrouwbare en meest praktische wijze om het malonaldehyde af te zonderen. Met de Unicam spektrofotometer werd een λ max van 532 m μ bepaald en optimale kleuring wordt na 1 uur verwarmen bij 100° C verkregen.

a) Proefomstandigheden.Reagentia.

- Thiobarbituurzuur oplossing : 2,883 g/l.
- HCl : 0,1 N.

Apparatuur.

Het destillatietoestel van Antonacopoulos en de spektrofotometer "Unicam".

b) Werkwijze.

Van het fijngemalen monster wordt 10 g afgewogen en in een beker tot suspensie gebracht, na toevoeging van \pm 20 ml water. Na de pH op 1.0 gesteld, wordt de suspensie in de destillatiekolf overgebracht. Van de eerste 100 ml destillaat die worden opgevangen, wordt 5 ml afgepipeteerd en in een proefbuis gebracht samen met 5 ml TBZ-reagens. Dit mengsel wordt gedurende 1 uur op koken gebracht en daarna onmiddellijk afgekoeld. De rode kleur welke zich door deze bewerking heeft gevormd, wordt tenslotte met de spektrofotometer gedoseerd.

2. Analysen in verband met het technologisch onderzoek.

A. Materiaalbalans.

Vermits gedurende het stomen rekening dient gehouden te worden met een zeer belangrijk verlies door uitloging, wordt voor en na het stomen een materiaalbalans opgesteld. Hiertoe wordt vooreerst de droge stof-bepaling volgens de methode van de A.O.A.C. (21) uitgevoerd. Verder wordt de uitloop gedurende het stomen opgevangen en kwantitatief gedoseerd. Tenslotte worden de gewichtsverliezen van de verschillende behandelingsprocessen genoteerd.

B. Zoutdosering.

De klassieke methode van Volhard (22) wordt voor de bepaling van het NaCl-gehalte aangewend.

C. Vetdosering.

Het vet wordt gedoseerd volgens de extraktiemethode met het Soxhlett-apparaat.

IV. Resultaten en besprekingen.1. Resultaten en besprekingen van de kwaliteitsbe-
palingen.

Na 1, 2, 4, 5, 8, 9, 12, 15, 16, 19, 21, 23, 26, 28, 30, 33 en 36 dagen werden telkens zes vissen van elke partij ont-
leed op het TAB, de TVB, het TMA, het PO en het TBZ. Tevens
werden de produkten op reuk, smaak en uitzicht nagegaan.

A. Analyseresultaten.

De resultaten van hoger beschreven analyses zijn
in tabel 1 tot 5 vermeld. Tevens zijn de gemiddelde waarden
grafisch in de figuren 1 tot 5 uitgezet.

Tabel 1 - De resultaten van het totaal aantal bacteriën, uitge-
drukt in \log_{10} per gram visvlees.

| Dagen | Reeks 1 | Reeks 2 | Reeks 3 | Gemiddelde |
|-------|---------|---------|---------|------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 1,47 | 2,28 | 2,30 | 2,16 |
| 16 | 1,65 | 2,47 | 2,69 | 2,27 |
| 19 | 2,10 | 2,80 | 2,90 | 2,60 |
| 21 | 2,22 | 3,10 | 3,50 | 2,94 |
| 23 | 2,66 | 3,40 | 4,28 | 3,44 |
| 26 | 2,65 | 3,60 | 4,35 | 3,53 |
| 30 | 3,54 | 4,10 | 4,70 | 4,11 |
| 33 | 6,10 | 6,15 | 6,30 | 6,17 |
| 36 | 6,42 | 6,63 | 6,70 | 6,58 |

Tabel 2 - De gehalten aan totaal vluchtige basische stikstofbestanddelen van het gestoomd produkt gedurende het bewaren bij 2° C, uitgedrukt in mg N %.

| Dagen | Reeks 1 | Reeks 2 | Reeks 3 | Gemiddelde |
|-------|---------|---------|---------|------------|
| Vers | 19,3 | 19,2 | 19,4 | 19,3 |
| 1 | 36,0 | 36,0 | 34,3 | 35,4 |
| 2 | 34,3 | 34,7 | 33,6 | 34,2 |
| 4 | 34,3 | 34,3 | 34,7 | 34,4 |
| 5 | 37,4 | 37,5 | 36,1 | 37,0 |
| 8 | 36,4 | 36,4 | 35,7 | 36,2 |
| 9 | 38,1 | 37,5 | 40,6 | 38,7 |
| 12 | 38,9 | 36,4 | 37,8 | 37,7 |
| 15 | 41,3 | 41,3 | 42,7 | 41,8 |
| 16 | 42,3 | 44,5 | 40,3 | 42,4 |
| 19 | 47,6 | 47,3 | 46,9 | 47,3 |
| 21 | 54,2 | 54,6 | 58,1 | 55,6 |
| 23 | 52,5 | 69,7 | 57,4 | 59,9 |
| 26 | 69,7 | 68,3 | 68,1 | 61,7 |
| 28 | 70,2 | 71,4 | 70,9 | 70,8 |
| 30 | 78,1 | 78,4 | 78,2 | 78,2 |
| 33 | 79,5 | 79,0 | 79,4 | 79,3 |
| 36 | 80,6 | 80,1 | 80,0 | 80,2 |

Tabel 3 - De gehalten aan trimethylamine van het gestoomd produkt gedurende het bewaren bij 2° C, uitgedrukt in mg N %.

| Dagen | Reeks 1 | Reeks 2 | Reeks 3 | Gemiddelde |
|-------|---------|---------|---------|------------|
| Vers | 2,18 | 2,83 | 2,79 | 2,60 |
| 1 | 6,74 | 8,39 | 7,63 | 7,59 |
| 2 | 6,31 | 8,10 | 7,41 | 7,27 |
| 4 | 7,31 | 7,09 | 7,63 | 7,31 |
| 5 | 7,31 | 7,74 | 7,09 | 7,38 |
| 8 | 7,41 | 7,19 | 7,19 | 7,26 |
| 9 | 7,41 | 7,63 | 8,07 | 7,70 |
| 12 | 8,61 | 8,61 | 8,61 | 8,61 |
| 15 | 7,96 | 7,98 | 8,30 | 8,11 |
| 16 | 9,18 | 8,28 | 8,28 | 8,58 |
| 19 | 8,50 | 9,27 | 10,14 | 9,30 |
| 21 | 9,59 | 10,02 | 10,44 | 10,02 |
| 23 | 14,72 | 14,99 | 16,11 | 15,27 |
| 26 | 16,91 | 17,22 | 17,49 | 17,21 |
| 28 | 19,99 | 20,31 | 20,47 | 20,27 |
| 30 | 26,38 | 25,33 | 25,72 | 25,81 |
| 33 | 27,99 | 27,41 | 28,01 | 28,80 |
| 36 | 28,67 | 29,03 | 29,12 | 28,94 |

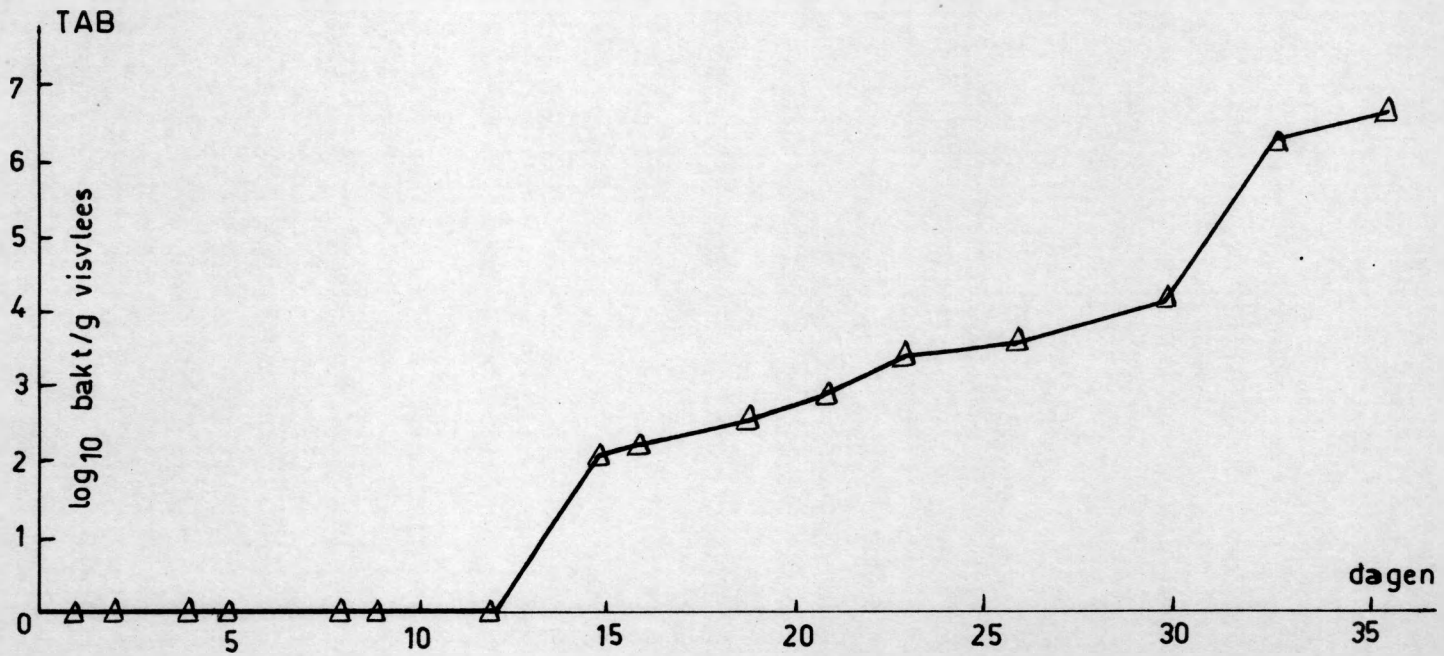
Tabel 4 - De gehalten aan peroxyden van het gestoomd produkt gedurende het bewaren bij 2° C, uitgedrukt in ml thio-sulfaat 0,001 N per gram vet.

| Dagen | Reeks 1 | Reeks 2 | Reeks 3 | Gemiddelde |
|-------|---------|---------|---------|------------|
| Vers | 4,7 | 4,7 | 4,6 | 4,7 |
| 1 | 5,3 | 5,5 | 5,6 | 5,5 |
| 3 | 6,6 | 7,2 | 6,9 | 6,9 |
| 7 | 7,6 | 6,9 | 7,4 | 7,3 |
| 10 | 9,3 | 8,9 | 9,0 | 9,1 |
| 14 | 10,0 | 9,9 | 10,7 | 10,2 |
| 18 | 12,3 | 11,1 | 11,7 | 11,7 |
| 21 | 15,2 | 16,0 | 14,6 | 15,7 |
| 25 | 19,1 | 18,5 | 19,3 | 19,0 |
| 28 | 29,8 | 26,2 | 26,8 | 27,6 |
| 32 | 30,4 | 30,9 | 28,4 | 29,9 |
| 36 | 35,4 | 34,9 | 36,3 | 35,5 |

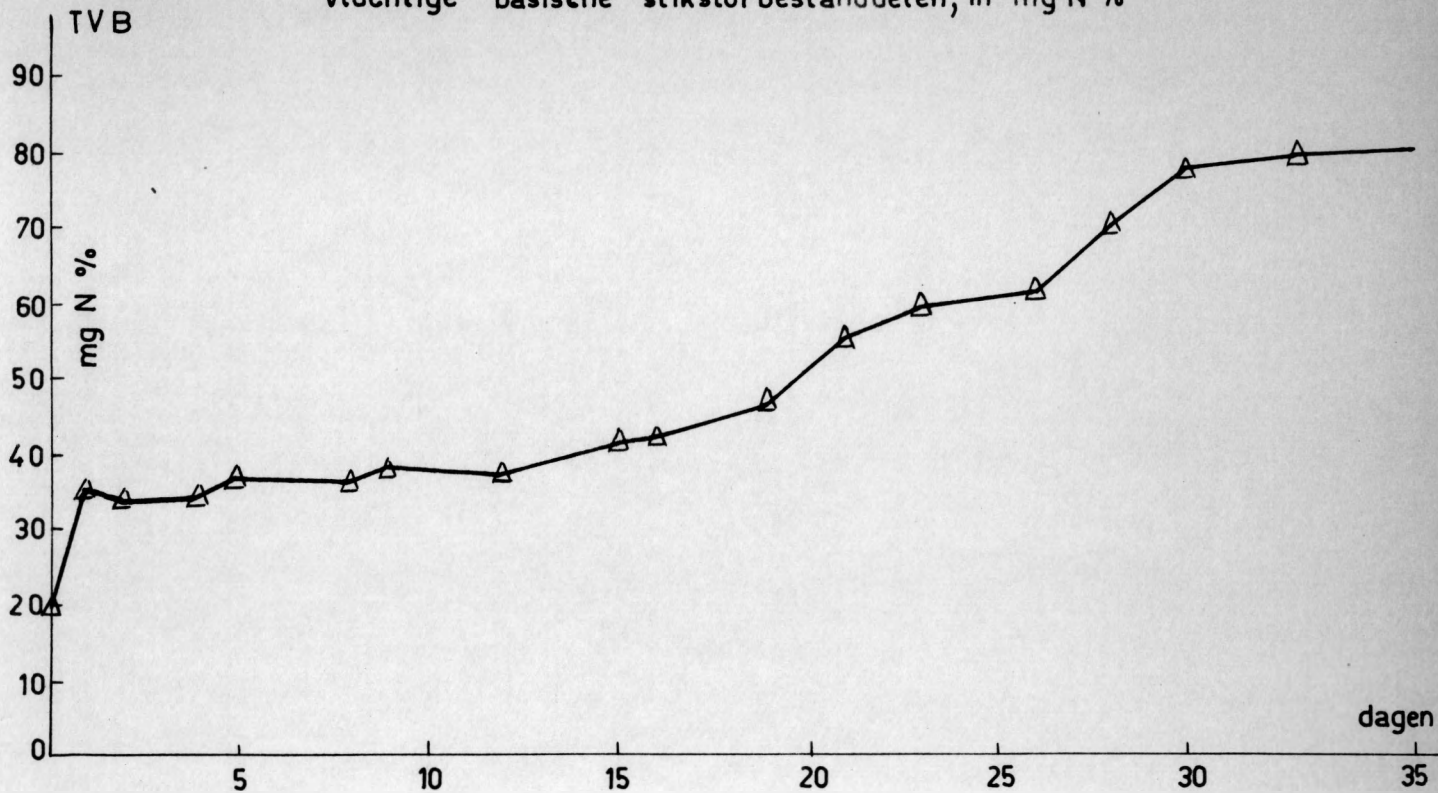
Tabel 5 - De gehalten aan malonaldehyde van het gestoomd produkt gedurende het bewaren bij 2° C, uitgedrukt in mg per kg visvlees.

| Dagen | Reeks 1 | Reeks 2 | Reeks 3 | Gemiddelde |
|-------|---------|---------|---------|------------|
| Vers | 1,16 | 1,13 | 1,25 | 1,18 |
| 1 | 3,41 | 3,32 | 3,88 | 3,54 |
| 3 | 4,51 | 4,03 | 5,82 | 4,79 |
| 7 | 7,77 | 7,99 | 6,21 | 7,32 |
| 10 | 7,87 | 8,23 | 8,15 | 8,08 |
| 14 | 8,21 | 8,37 | 9,11 | 8,56 |
| 18 | 10,51 | 10,44 | 9,88 | 10,28 |
| 21 | 12,80 | 13,73 | 12,57 | 13,03 |
| 25 | 12,99 | 14,54 | 14,93 | 14,15 |
| 28 | 13,78 | 12,49 | 13,76 | 13,34 |
| 32 | 15,81 | 15,44 | 16,62 | 15,96 |
| 36 | 19,32 | 18,56 | 17,75 | 18,54 |

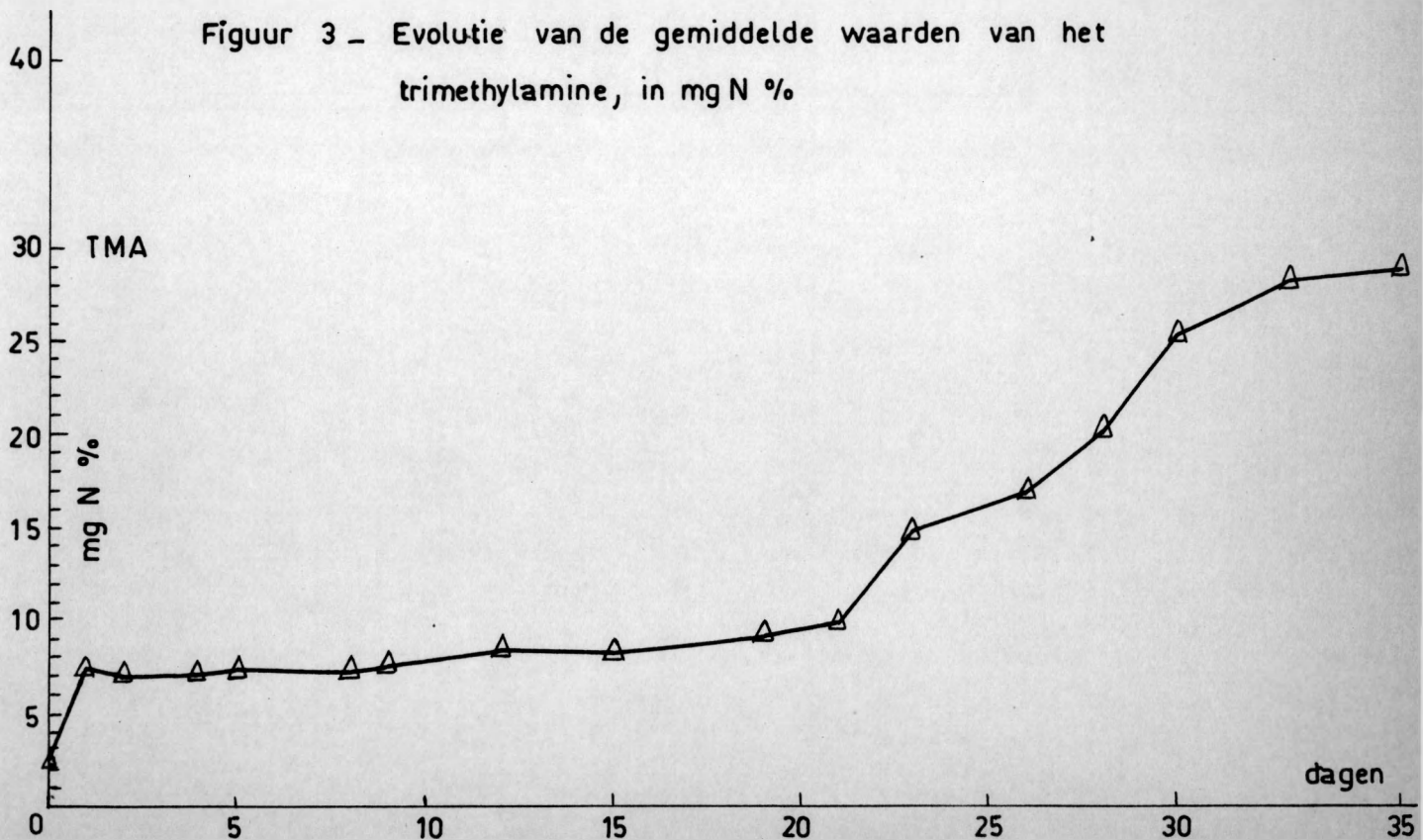
Figuur 1 - Evolutie van de gemiddelde waarden van het totaal aantal bacteriën per gram visvlees



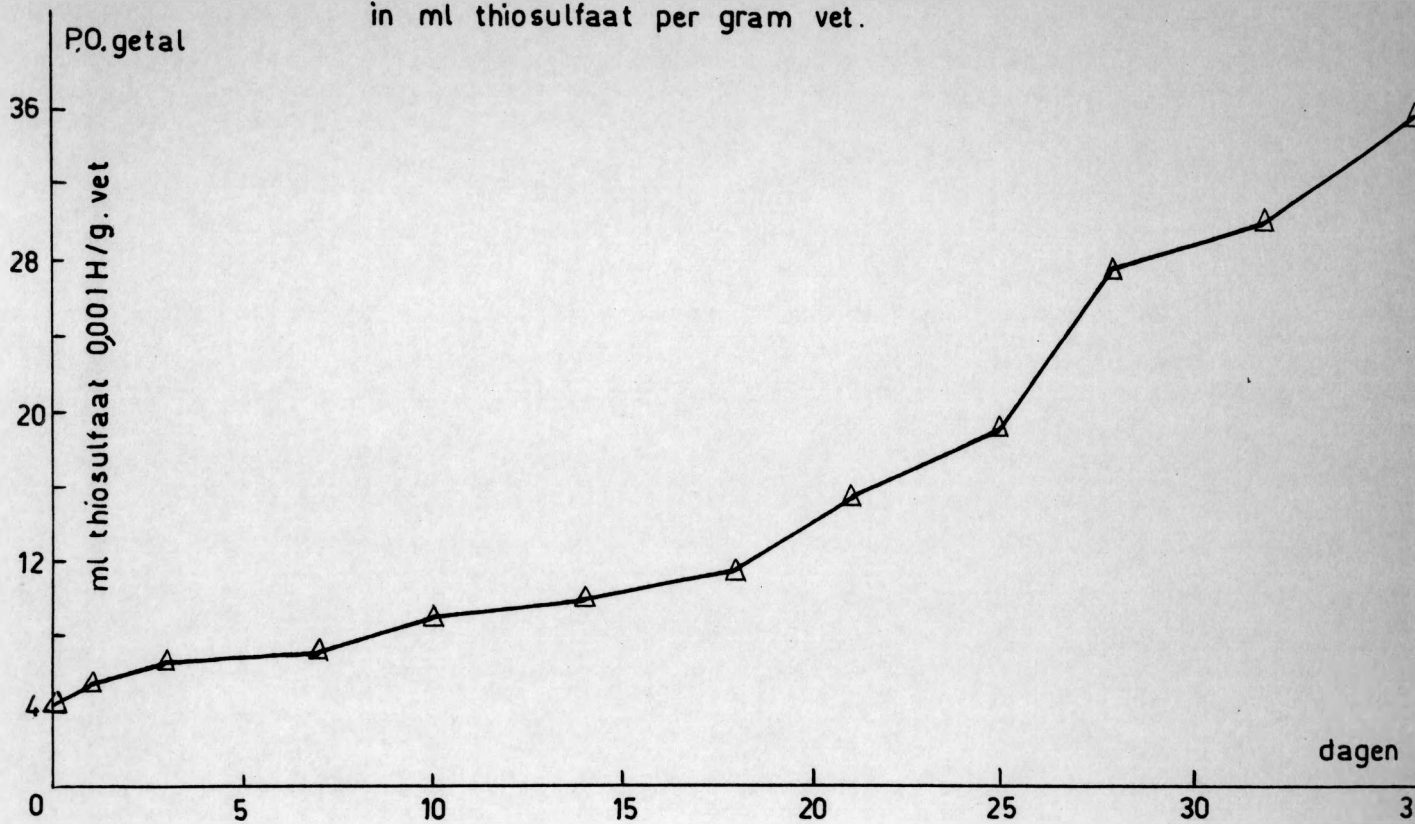
Figuur 2 - Evolutie van de gemiddelde waarden van het totaal aan vluchtige basische stikstofbestanddelen, in mg N %



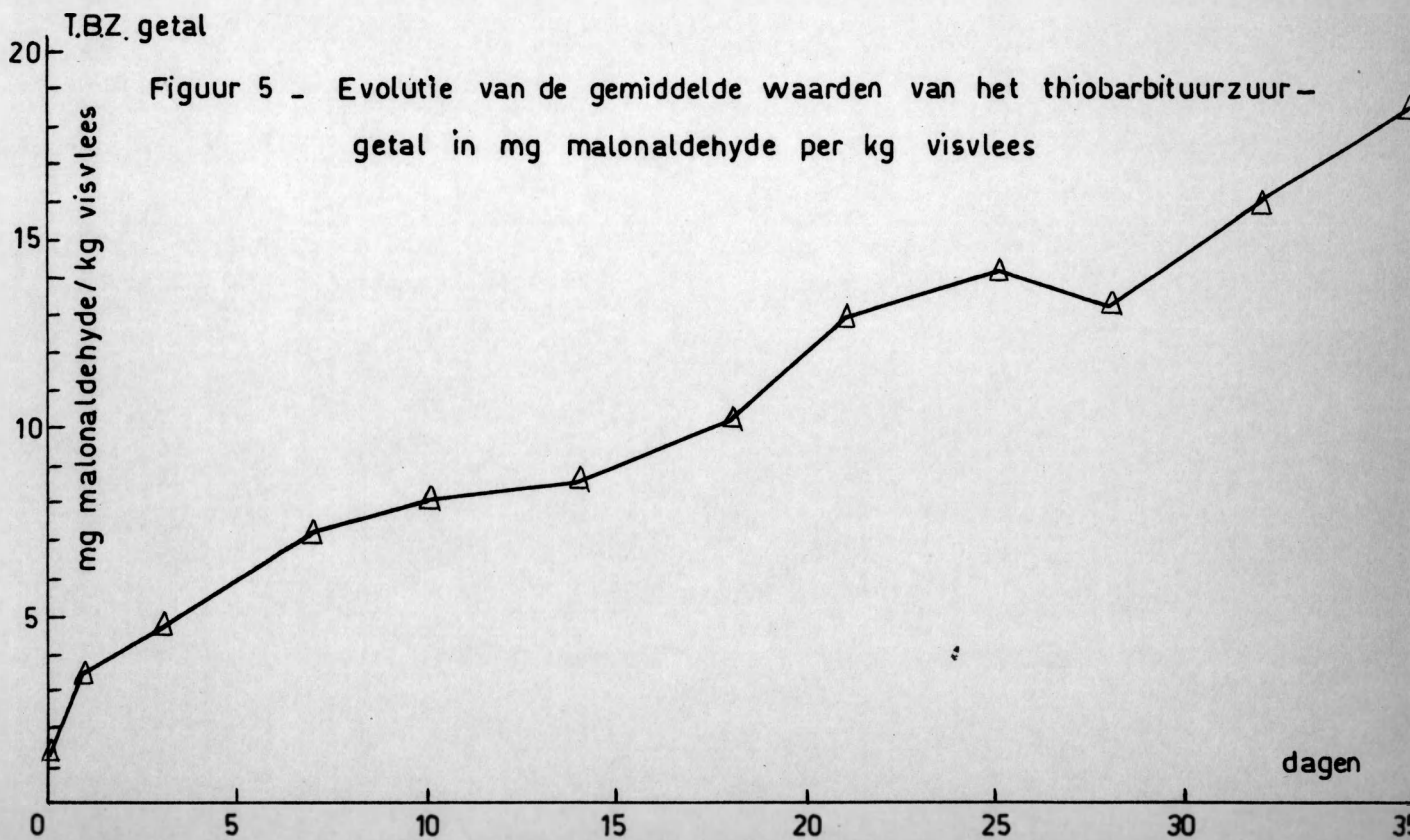
Figuur 3 - Evolutie van de gemiddelde waarden van het trimethylamine, in mg N %



Figuur 4 - Evolutie van de gemiddelde waarden van het peroxydegetal in ml thiosulfaat per gram vet.



Figuur 5 - Evolutie van de gemiddelde waarden van het thiobarbituurzuurgetal in mg malonaldehyde per kg visvlees



B. Bespreking.

Ten aanzien van de objektieve kwaliteitsbepalingen kan voor de vijf analyses, nl. het TAB, de TVB, het TMA, het PO en het TBZ worden geopteerd, gezien zich gedurende de bewaringsperiode een stijging van de waarden voordoet. De besluiten over deze resultaten worden verder besproken.

2. Resultaten en besprekingen van de technologische bepalingen.

A. Materiaalbalans.

a) Watergehalten.

In iedere reeks werden telkens 5 analyses op watergehalten verricht en de gemiddelde waarden hiervan worden in tabel 6 weergegeven.

Tabel 6 - Procentuele watergehalten van het vers, gestoomd en bewaard produkt.

| Reeks | Vers | Gestoomd | Bewaard 1 maand |
|-----------|-------|----------|--------------------|
| 1 | 71,61 | 64,33 | 60,91 |
| 2 | 72,18 | 64,56 | 60,94 |
| 3 | 70,96 | 64,53 | 59,63 |
| Gemiddeld | 71,58 | 64,47 | 60,50 |

b) Dosering van de uitloging.

Gedurende het stomen is er naast het gewichtsverlies door verdampen, tevens een belangrijk verlies door uitloging. Tabel 7 geeft de gemiddelde waarden weer van telkens 5 analyses,

waarbij zowel het vetgehalte, de vetvrije droge stof en het watergehalte werden bepaald.

Tabel 7 - Procentuele verliezen door uitlogen gedurende het stomen.

| Reeks | Vet | Vetvrije droge stof | Water | Totaal |
|-----------|------|---------------------|-------|--------|
| 1 | 4,78 | 0,46 | 3,67 | 8,91 |
| 2 | 4,39 | 0,47 | 3,72 | 8,54 |
| 3 | 4,59 | 0,51 | 3,09 | 8,19 |
| Gemiddeld | 4,59 | 0,48 | 3,49 | 8,55 |

c) Gewichtsverliezen.

Het gewichtsverlies op de haringen werd enerzijds bepaald gedurende de behandelingsprocessen, met name het pekelen, drogen, en stomen, terwijl anderzijds het bijkomend gewichtsverlies na 1 maand bewaartijd werd genoteerd. De resultaten zijn opgenomen in tabel 8 en vormen de gemiddelden van telkens 40 metingen.

Tabel 8 - Procentuele gewichtsoscillaties gedurende en na het proces.

| Reeks | Pekelen | Drogen | Stomen | Totaal | Bewaartijd 1 maand | Totaal |
|-----------|---------|--------|--------|--------|--------------------|--------|
| 1 | +0,12 | -6,21 | -10,43 | -16,52 | -4,72 | -21,24 |
| 2 | +0,11 | -6,41 | -10,36 | -16,66 | -5,16 | -21,82 |
| 3 | +0,14 | -6,26 | -9,87 | -16,27 | -4,93 | -20,92 |
| Gemiddeld | +0,12 | -6,29 | -10,22 | -16,39 | -4,94 | -21,33 |

d) Bespreking.

Uit de tabellen 6, 7 en 8 blijkt dat het volgende kan worden opgemaakt :

- 5,07 % van het ingangsgewicht verdwijnt onder de vorm van droge stof, waaronder 4,59 % vet en 0,48 % vetvrije droge stof,

- 3,49 % van het ingangsgewicht gaat door uitloggen onder de vorm van water verloren,

- aan de hand van de resultaten van tabel 8 kan worden aangenomen, dat gedurende het drogen het grootste gedeelte van de verdamping plaats grijpt, terwijl het uitloggen primerend is voor het gewichtsverlies van 10,22 %,

- na 1 maand bewaartijd wordt nog een bijkomend gewichtsverlies van 4,94 % vastgesteld, zodat de totale verliezen procentueel op 21,33 % worden gebracht.

B. Zoutgehalte na het stomen.

Van de vers gestoomde haring werd telkens op 10 stuks de zoutconcentratie bepaald. De resultaten van deze bepaling zijn in tabel 9 weergegeven.

Tabel 9 - Gemiddelde procentuele zoutgehalten na stomen.

| Reeks | Gestoond |
|-----------|----------|
| 1 | 1,63 |
| 2 | 1,61 |
| 3 | 1,64 |
| Geniddeld | 1,03 |

Uit de tabel blijkt, dat 1,63 % zout in het gestoomd produkt aanwezig is.

C. Vetgehalten voor en na het stomen.

In tabel 10 komen de resultaten voor van de vetbepalingen vóór en na het stomen ; het geldt gemiddelde waarden van telkens 5 bepalingen.

Tabel 10 - Gemiddelde procentuele vetgehalten vóór en na het stomen.

| Reeks | Verse haring | Gestoomde haring |
|-----------|--------------|------------------|
| 1 | 19,59 | 20,14 |
| 2 | 18,03 | 20,37 |
| 3 | 19,28 | 19,84 |
| Gemiddeld | 19,30 | 20,12 |

Uit tabel 10 blijkt, dat het vetgehalte van de haringen bijzonder hoog mag worden genoemd.

Algemene besluiten.

Uit de reeks van objektieve kwaliteitsbepalingen en technologische onderzoekingen kan het volgende worden besloten :

1. Ten aanzien van het TAB :

Aanvankelijk zijn weinig of geen bacteriën aanwezig, waaruit kan worden afgeleid, dat het stoomproces een gedeeltelijke pasteurisatie heeft veroorzaakt.

2. Ten aanzien van de TVB :

Een sterke stijging na het stomen wordt genoteerd als gevolg van de warmteontwikkeling, waarbij stikstofbestanddelen vrijkomen die niet van bederfprocessen afkomstig zijn. Deze waarde dient dan ook gevoegd te worden bij de uiterste grens (45 mg N %) die vooropgesteld werd in een vorig onderzoek van de objectieve kwaliteitsnormen voor zacht gezouten gerookte haring (23). Hieruit kan worden opgemaakt dat de uiterste grens na ca 23 dagen wordt bereikt.

Verder dient opgemerkt te worden dat de TVB-waarden tussen de 1e en de 19e dag weinig variaties vertonen, hetgeen in overeenstemming is met de resultaten van het TAB, vermits TVB grotendeels gevormd wordt door bacteriële afbraak. De lichte stijging die wordt waargenomen, mag aan autolyse worden toegeschreven.

3. Ten aanzien van het TMA :

Vermits enerzijds het TMA een fraktie van de TVB uitmaakt, en anderzijds het TMA gevormd wordt door het bacteriële enzyme, het triamineoxydease, moet dit vlak verloop tussen de 1e en de 19e dag zich eveneens voordoen en dit wordt bevestigd door figuur 3. De grens voorgesteld door vorige onderzoekingen met zacht gezouten gerookte haring, wordt na ca 25 dagen bereikt.

4. Ten aanzien van het PO-getal.:

Voortgaande op de wijzigingen in smaak en reuk gedurende het bewaren en steunend op de studie van Banks (24), mag worden aangenomen dat vis met een peroxydegetal van 8 als licht ranzig mag worden betiteld, terwijl vanaf 20 werkelijke ranzigheid intreedt.

Volgens deze normen kan de ranzigheid van de gestoomde haring in onderhavig onderzoek beschouwd worden als licht ranzig na 8 dagen en als ranzig na 25 dagen.

5. Ten aanzien van het TBZ-getal :

Rekening houdend met de grenswaarden bepaald voor de TVB, het TMA en het PO, kan het TBZ-getal van ca 14 als maat voor ranzigheid worden gesteld.

6. Ten aanzien van de materiaalbalans :

Gedurende het stomen dient naast het verdampen rekening gehouden te worden met een belangrijk verlies door uitlogen, nl. van 8,55 %. Het totaal verlies na behandeling en na 1 maand bewaren loopt op tot 21 %.

7. Ten aanzien van het zoutgehalte:

Een stijging van het procentueel zoutgehalte doet zich voor na stomen.

8. Ten aanzien van het vetgehalte :

Een zeer lichte procentuele stijging van het vetgehalte manifesteert zich vóór en na het stomen. De waarde van het vetgehalte mag bijzonder hoog worden genoemd.

Rekening houdend met de bakteriële normen vooropgesteld in vorig onderzoek met zacht gezouten gerookte haring (23), zou de grens van 6,5 slechts na 36 dagen worden bereikt. De interpretatie is hier evenwel verschillend, aangezien het TAB bij het stomen tot 0 werd gereduceerd. In de vorige studie met zacht gezouten gerookte haring (23) werd een initiale belasting van 3 genoteerd en steeg deze belasting met 3,5 eenheden. Om bij gestoomde haring een stijging van 0 tot 3,5 te bekomen, zijn ca 25 dagen nodig. Dit stemt overeen met de tijdsgrens van de TVB, het TMA, het PO en het TBZ, zodat bij gestoomde haring de uiterste grens voor het TAB 3,5 is.

Samengevat kan worden besloten, dat de onderzochte objektieve kwaliteitsbepalingen bijzonder goed toepasselijk zijn voor de kwaliteitsbepaling van gestoomde haring en tevens een goed beeld geven van de bewaarkapaciteit van dit produkt. Er mag dan ook worden aangenomen, dat gestoomde haring, die bij 2° C wordt bewaard, gedurende 23 à 25 dagen voor menselijke konsumptie geschikt blijft. Eenmaal deze periode voorbij treedt, naast hoge graden van ranzigheid en andere diverse bederfverschijnselen, een intense schimmelgroei op.

Literatuur.

- (1) Reed, G.B., Rice, C.E., en Sinclair, R.J., Contrib. Can. Biol. Fisheries, 4, 229-55 (1929).
- (2) Gibbons, N.E., en Reed, G.B., J. Bact. 19, 73-88 (1930).
- (3) Reay, G.A., en Shewan, J.M., Advances in Food Research, 3, 343, (1949).
- (4) Mathet, C., Lekshmy, A., Pillai, V.K. en Bose, N., The Technology of Fish Utilisation. International Symposium Husum, May 1964. Fishing News (Books) Ltd, London.
- (5) Konig, J., Springer, J., Leipzig (1910).
- (6) Lüfcke, F., en Geidel, W., Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. 70, 411, (1935).
- (7) Conway, E., Microdiffusion Analysis and Volumetric Error. Crosby Lockwood and Son Ltd, London (1962).
- (8) Beatty, S.A. en Gibbons, N.E., J. Biol. Bd., Can., 3, 77-91, (1937).
- (9) Beatty, S.A., J. Fish. Res. Bd. Can., 4, 63-8 (1938)
- (10) Beatty, S.A., J. Fish. Res. Bd. Can., 4, 229-32 (1939).
- (11) Tarr, H.L.A., J. Fish. Res. Bd. Can., 5, (1940).
- (12) Dyer, W., Journal of the A.O.A.C., 42, 292, (1959).
- (13) Schormüller, J., Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Springer Verlag p. 61 (1961).
- (14) Lea, C.H., Proc. Roy. Soc. B. 108, 175-189 (1931).
- (15) Torladgis, B.G., Watts B.M., Younathan M.T. J. Am. Oil Chem. Soc. 37, 44 (1960).
- (16) Debevere, J., Ministerie van Landbouw, Proefstation voor Zeevisserij, Oostende, Werkgroep "Voorverpakking Vis" (I.W.O.N.L.) Publikatie nr. 1 (1967).
- (17) Vyncke, W., Ministerie van Landbouw, Proefstation voor Zeevisserij, Oostende. Publikatie nr. 5 (1964).
- (18) Antonacopoulos, M., Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch., 113, (1960).

- (19) Sidwell, C.G., Sahin, H., Benca, M., Mitchell, J.M., J. Am. Oil Chem. Soc., 31, 603, (1954).
- (20) Patson, S., Keeney, M., Kurtz, G.W., J. Am. Oil Chem. Soc. 28, 391, (1951).
- (21) Official methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists (9th Ed.) Washington A.O.A.C. (1960), 235, nr 18008.
- (22) Official methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists (9th Ed.) Washington A.O.A.C. (1960), 235, nr 18005.
- (23) Debevere, J. en De Clerck, R., Ministerie van Landbouw, Proefstation voor Zeevisserij, Oostende - Werkgroepen "Voorverpakking Vis" en "Visverwerkende Bedrijven", Publikatie nr. 2 (1968).
- (24) Banks, A., J. Soc. Chem. Ind. 57, 124-128 (1938).

