

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

=====

Werkgroep "Visverwerkende Bedrijven" (I.W.O.N.L.)

Objectieve kwaliteitsbepaling van

gestoomde makreel.

=====

door D. DECLERCK.

Augustus 1970.

42 - VB (I.W.O.N.L.) / 10, 1970.

Inleiding.

Het roken van visserijprodukten behoort tot de oudste vormen van konservering en beoogt tot de valorisatie van deze produkten bij te dragen.

Tot voor enkele jaren steunde de kwaliteitsbeoordeling van de produkten echter enkel op subjectieve gronden ; de gerookte en gestoomde produkten werden alleen organoleptisch op kleur en smaak gekeurd. De laatste 15 jaar geraakte over de organoleptische eigenschappen niettemin vrij veel bekend.

Tilgner C. S. (1) en Shewan (2) stelden de fenolen en zuren, uit de rook afkomstig, verantwoordelijk voor de aroma en de smaak van het produkt. Tegenwoordig wordt ook gewezen op het belang van enkele carbonylverbindingen (diacetyl, vaniline) voor de aromavorming.

De eigen kleur van de fenolen, de carbonylverbindingen, de oxidatieprodukten van fenolen, de reacties tussen carbonylverbindingen in eiwitten en de caramelisatieprodukten van pentosen worden als voornaamste oorzaken van kleurvorming op gerookte produkten genoemd (Tilgner 3).

De konserverende werking van het rookproces berust op de hierbij optredende uitdroging. Voorts bevat de rook konserverende bestanddelen, waaronder mierenzuur, azijnzuur, benzoëzuur, bepaalde aldehyden en fenolen door Tilgner (3) met naam worden genoemd.

Variërende hoeveelheden zout, rookafzetting en vochtverlies geven eveneens een kortere of langere houdbaarheid van het gerookt of het gestoomd produkt.

Uit een en ander volgt, dat het van uitzonderlijk groot belang is de waarde van deze processen (pekelen, roken, stomen) aan de hand van objectieve kwaliteitsbepalingen te kunnen vastleggen.

Onderhavige studie omvat dan ook een objectieve kwaliteitsanalyse van gestoomde makreel.

1. Materiaal en methoden.

Als grondstof werd uitgegaan van twee partijen diepbevroren makreel. Na 1 uur pekelen in een oplossing van 15 % NaCl, waarvan de verhouding vis/pekel 1/3 bedroeg, werd de makreel gewassen om het zout op de huid weg te nemen. Vervolgens werd de makreel in een experimentele rooktunnel van het type "Torry Research Station" opgehangen.

Bij het ophangen van de makreel werd de thermostaat van de rooktunnel op 50° C ingesteld. Na een droogperiode van 2 uur werd de thermostaat op 80° C gebracht. Het stoomproces bij 80° C werd na 60 minuten beëindigd (figuur 1).

Beide partijen gestoomde makrelen werden afzonderlijk in een koelruimte bij 2° C opgeslagen.

Aan de hand van een reeks objectieve kwaliteitsbepalingen werd de houdbaarheid en het bederf van gestoomde makreel nagegaan.

Het totaal aantal bacteriën of T. A. B. werd bepaald volgens een techniek op punt gesteld door Debevere (4).

Voor de bepaling van de totale vluchtige basische stikstofbestanddelen of T. V. B. werd de methode van Lücke en Geibel (5)

gevolgd ; hierbij werd echter de stoomdestillatie-apparatuur van Antonacopoulos (6) gebruikt.

Het trimethylamine of T. M. A. werd gedoseerd aan de hand van de picraatmethode van Dyer (7), maar dan op het destillaat van de T. V. B.

De stoomdestillatie op het ranzig produkt, bij zure pH, voorgesteld door Tarladgis (8), werd eveneens weerhouden. Deze destillatie laat toe het thiobarbituurzuurgetal of T. B. Z. -getal aan te geven.

Aan de onderzoeken werd eveneens een technologische studie gekoppeld, teneinde de materiaalbals, de zout- en de vetverandering en de kleurafzetting gedurende de behandelingsprocessen te kunnen nagaan.

De drogestof bepaling geschiedde volgens de methode van de A. O. A. C. (9).

Voor de zoutdosering werd de methode van Volhard (10) en voor de vetdosering de extraktiemethode van Soxhlet weerhouden.

Met betrekking tot de kleurafzetting op de huid en het visvlees werden twee methoden aangewend, nl. de fenolbepaling volgens Folin-Ciocalteu (11), Miller, G. L. (12), Rieder H. P. (13), waarbij alle fenolen worden bepaald en de 4-aminoantipyrinemethode volgens Snell F. D. en Snell G. T. (14), waarbij alleen de paraongesubstitueerde fenolen worden gedoseerd.

In het onderzoek werd de kleur evenwel bepaald op het destillaat dat door middel van de stoomdestillatieapparatuur van Antonacopoulos wordt verkregen. Het af te destilleren mengsel werd

vooraf aangezuurd tot pH=1, om storende elementen, als T.M.A., in het destillaat te vermijden.

2. Resultaten en besprekingen.

2.1. Technologisch Onderzoek.

Het gemiddeld droge stofgehalte van beide partijen verse makreel bedroeg 40,2 %. Na het stomen beliep het gemiddeld droge stofgehalte 44,96 %. Het gewichtsverlies na het stomen was uitgedrukt in percenten van het aanvangsgewicht, 11,01 %. Na 1 maand bewaartijd steeg het totale gewichtsverlies tot 15,91 %.

Als gemiddeld procentueel zoutgehalte vóór het stomen werd 0,52 % bekomen. Een zekere uitloging van het zout greep plaats en na het stomen was het gehalte nog 0,39 %.

Het procentuele vetgehalte vóór het stomen bedroeg 8 % en na het stomen was het vetgehalte tot 9,05 % gestegen.

Ten aanzien van de fenolafzetting op de huid en in het visvlees werd voor het totaal aantal fenolen (p. gesubstitueerde en p. ongesubstitueerde) genoteerd : 20 mgr/kg visvlees (tabel 1) en 366 mgr/kg vishuid (tabel 2).

Tabel 1. - Gehalte aan fenolen in mg/kg visvlees.

Folin methode p. gesubstitueerde p. ongesubstitueerde	4-amonoantipyrine methode p. ongesubstitueerde fenolen	p. gesubstitueerde fenolen
20	9,37	10,63

Tabel 2. - Gehalte aan fenolen in mg/kg vishuid.

Folin methode p. gesubstitueerde p. ongesubstitueerde	4-aminoantipyrine methode p. ongesubstitueerde fenolen	p. gesubstitueerde fenolen
366	58,6	307,4

Het geringe fenolgehalte in het visvlees valt te verklaren uit het stoomproces zelf. De hoge aanvangstemperatuur van 50° C tijdens de droogperiode heeft als gevolg dat de huid snel wordt dichtgeslagen waardoor de opname van de rookbestanddelen in het visvlees alleen bij de aanvang van de droogperiode mogelijk is.

2.2. Kwaliteitsonderzoek.

Na 1, 6, 10, 16, 26, 33, 41, 48, 55, 62 dagen werden telkens zes vissen van elke partij op T.A.B., T.V.B., T.M.A. en T.B.Z. ontleed.

De resultaten zijn in de tabellen 3, 4, 5, 6 opgenomen en in de grafieken 2, 3, 4, 5 uitgezet.

Tevens werden de produkten op reuk, smaak en uitzicht nagegaan.

Uit de reeks van de objectieve kwaliteitsbepalingen kan het volgende worden besloten :

- (a) Ten aanzien van de reuk, de smaak en het uitzicht.

Na 26 dagen treden sporen van schimmelgroei op. Er werd vastgesteld dat de schimmelvorming vooral tot uiting komt onder de kieuwen en op plaatsen waar de huid gekwetst is.

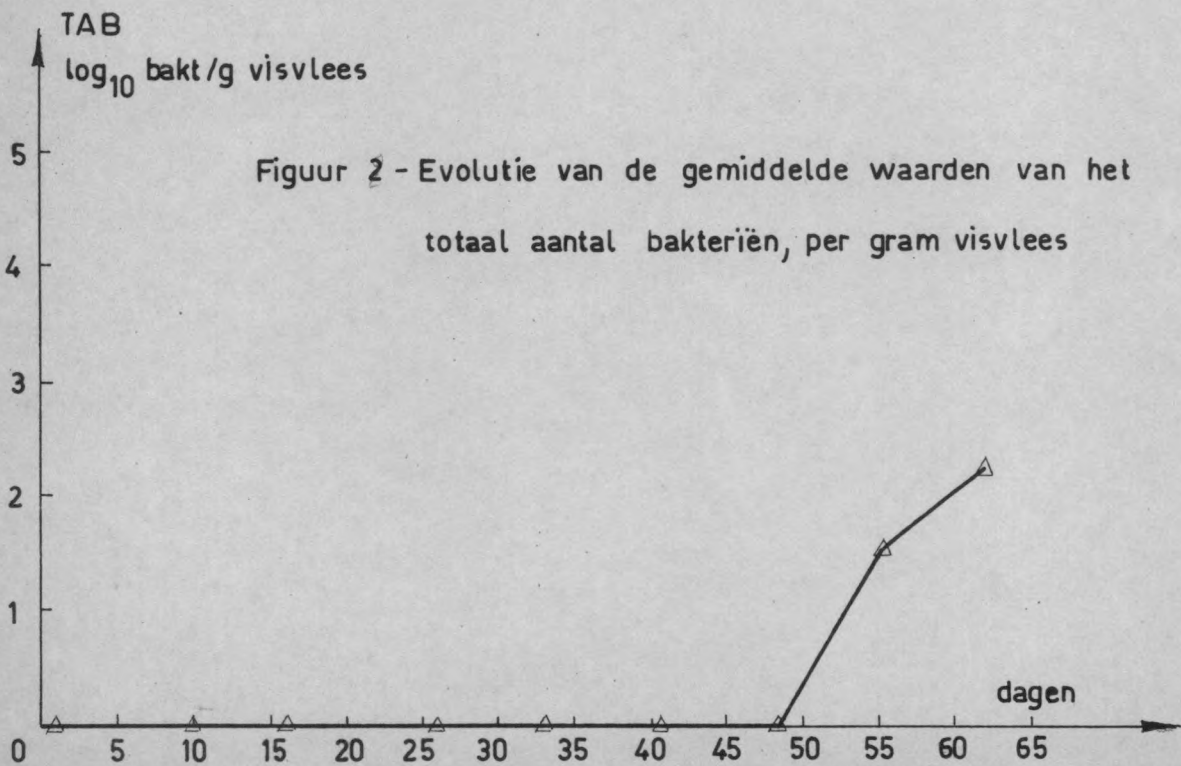
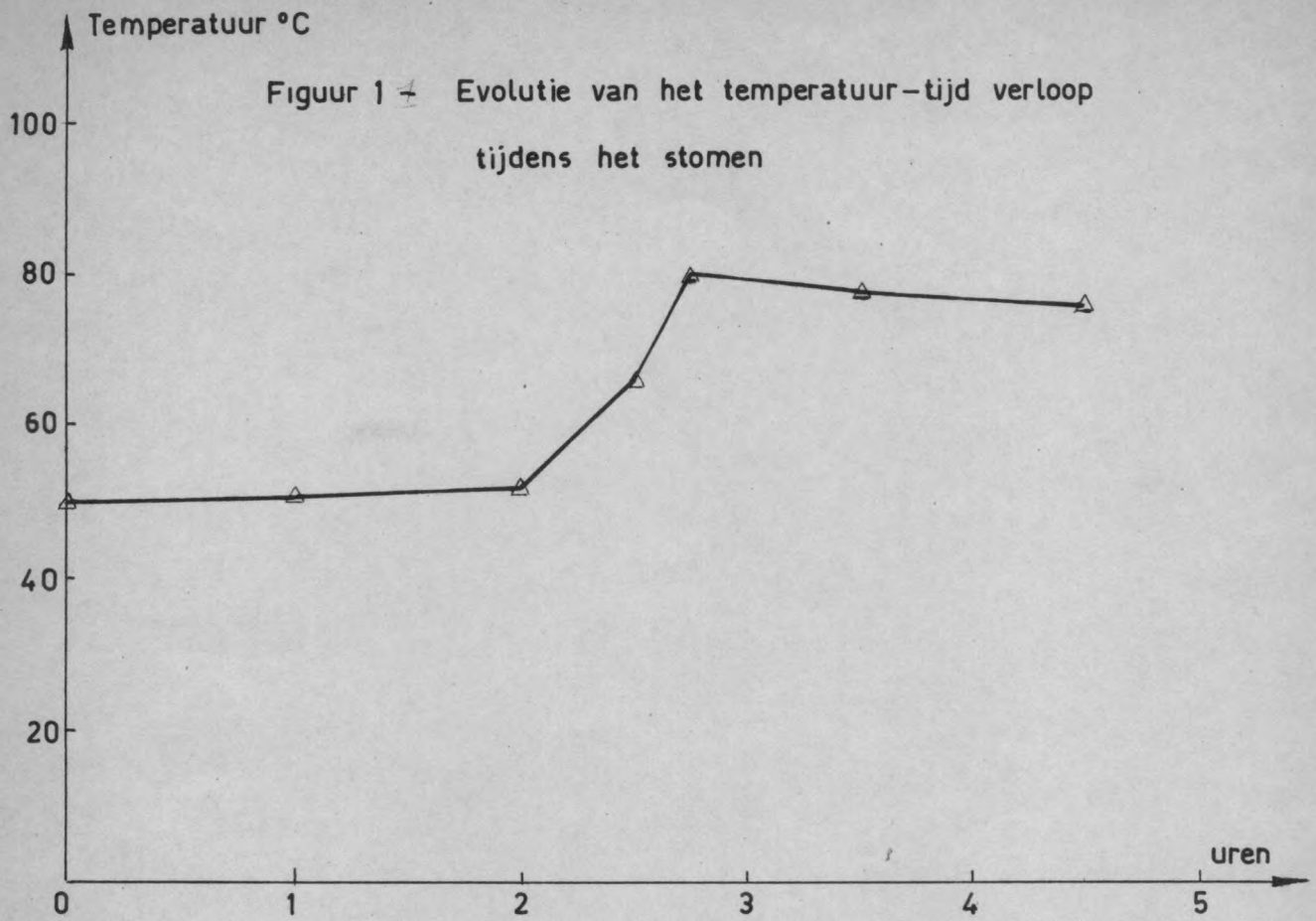
Daar de schimmelvorming vooral het gevolg is van luchtinfectie kunnen experimenten in het kader van de voorverpakking van gerookte en gestoomde produkten wellicht een geschikte oplossing brengen.

(b) Ten aanzien van het T. A. B.

Slechts na 55 dagen bewaartijd werden de eerste bacteriën geteld (tabel 3, figuur 2). Dit komt tot uiting in het T. V. B. - en het T. M. A. -gehalte : terzelfdertijd werd immers een aanzienlijke verhoging waargenomen. Dat aanvankelijk weinig bacteriën werden genoteerd, is te wijten aan het stoomproces dat als een pasteurisatie kan doorgaan.

Tabel 7. - Totaal aantal bacteriën, uitgedrukt in \log_{10} per gram visvlees

Dagen	Reeks 1	Reeks 2	Gemiddelden
Vers	0	0	0
Gestoomd 1	0	0	0
6	0	0	0
10	0	0	0
16	0	0	0
26	0	0	0
33	0	0	0
41	0	0	0
48	0	0	0
55	1,3	1,7	1,5
62	2,1	2,28	2,19



c. Ten aanzien van de T. V. B.

Een stijging van 7 mg N % werd na het stomen bekomen, hetgeen gedeeltelijk mag worden toegeschreven aan het stoomproces. De T. V. B. steeg gedurende de eerste 40 dagen met slechts 3,5 mg N %. Deze geringe stijging mag aan autolyse worden toegeschreven daar op dit ogenblik het T. A. B. nul was.

De uiterste grens (45 mg N %) die vooropgesteld werd bij de objectieve kwaliteitsbepaling voor zacht gezouten haring (15) werd bereikt na 62 dagen (tabel 4, figuur 3). Het totaal aantal bacteriën bedroeg op dit ogenblik 2,19 uitgedrukt in \log_{10} per gram visvlees.

Tabel 4. - Gehalte aan totaal vluchtige stikstofbestanddelen van het gestoomd produkt uitgedrukt in mg N %, gedurende het bewaren bij 2° C.

Dagen	Reeks 1	Reeks 2	Gemiddelde
Vers	20,3	21,7	21
Gestoomd	28	28	28
6	28	27,3	27,65
10	28	28	28
16	28	28	28
26	28	28	28
33	29,4	29,4	29,4
41	31,5	29,4	29,95
48	33,6	32,9	33,25
55	33,6	35	34,3
62	43,7	43,4	43,55

d. Ten aanzien van het T.M.A.

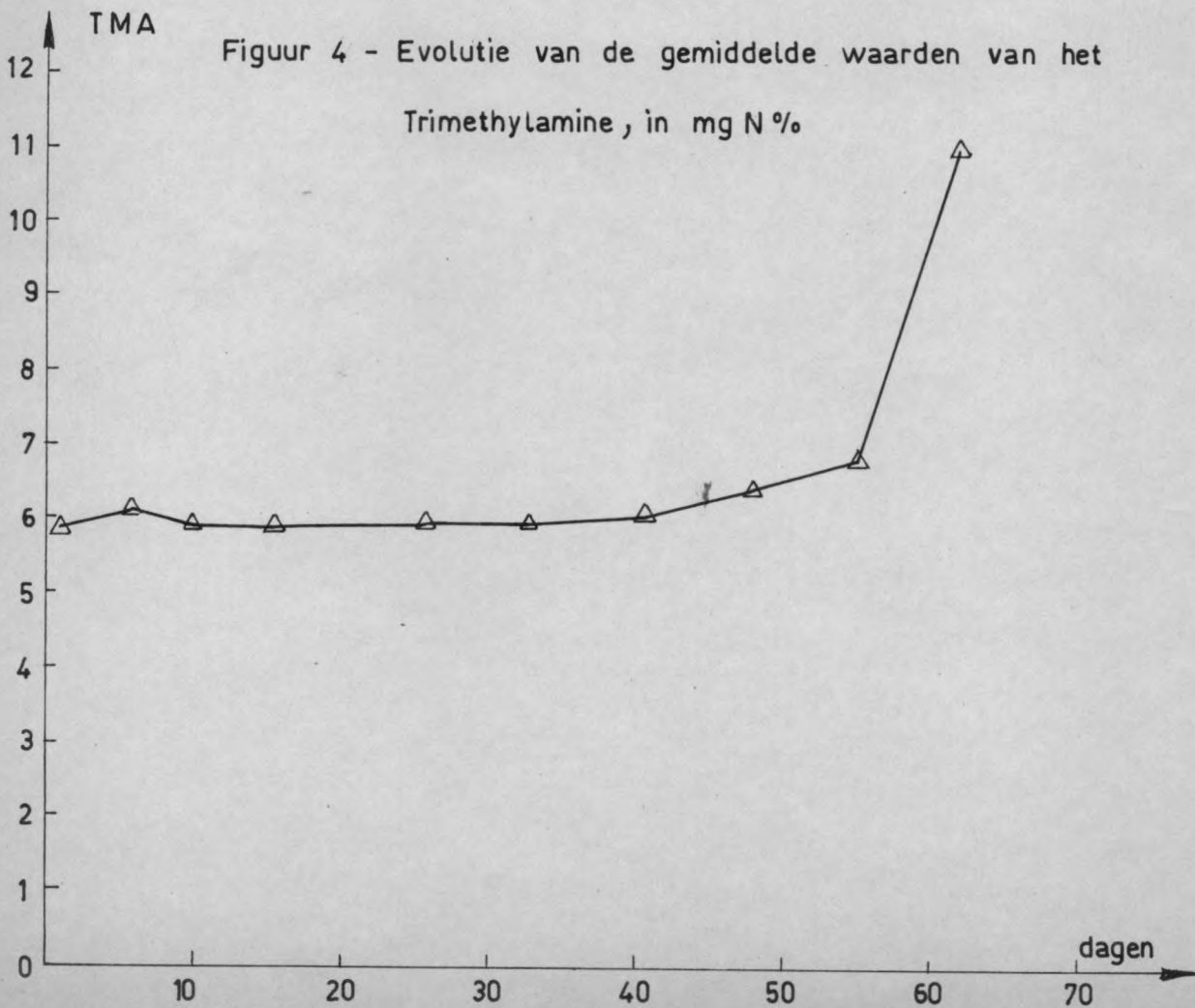
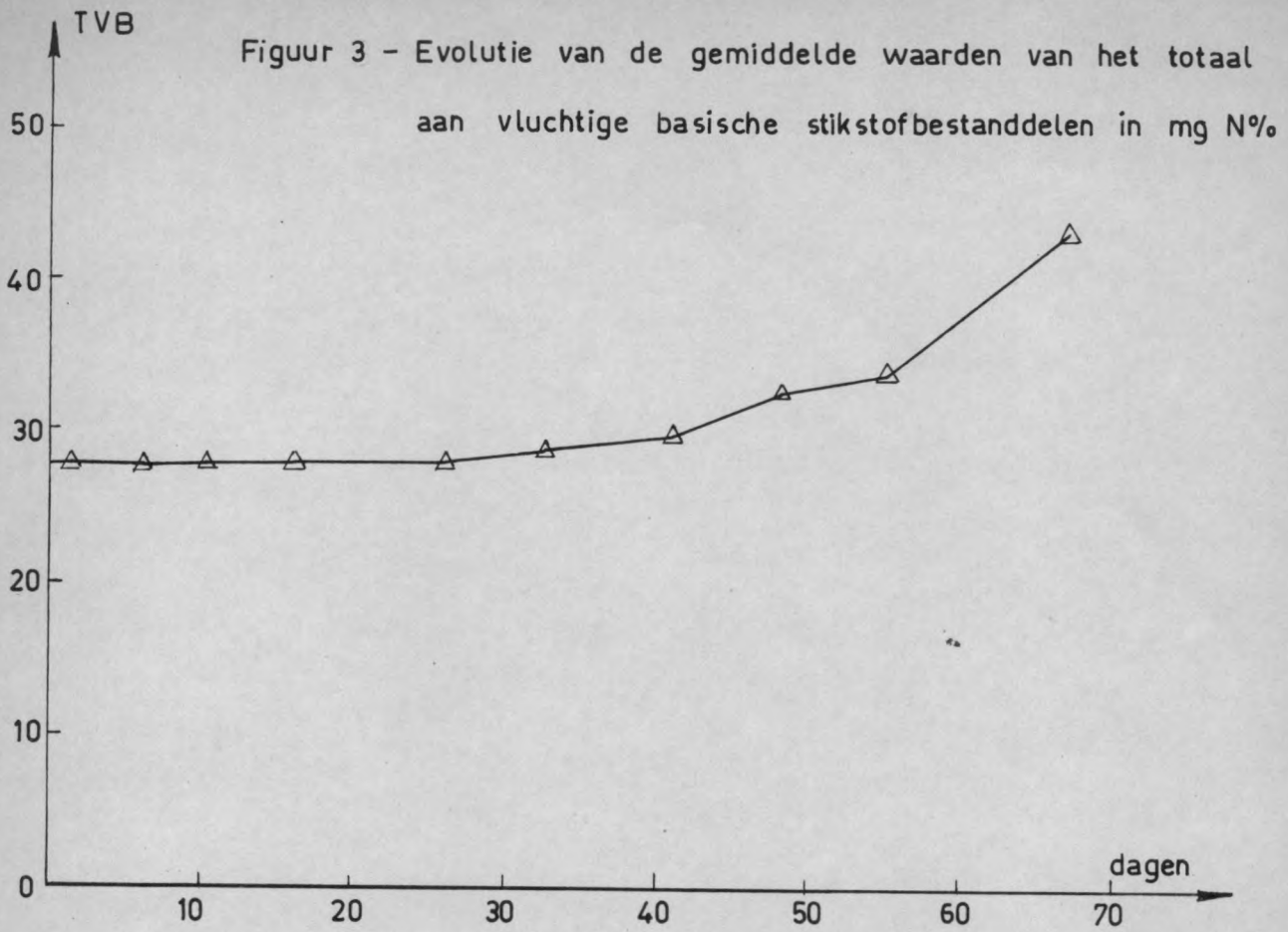
Het trimethylamineoxydase, een enzyme van bacteriële oorsprong dat het T.M.A.O. naar T.M.A. omzet, wordt niet gevormd gedurende de eerste 40 dagen van de bewaarperiode (tabel 3).

Als gevolg van de ontwikkeling van de microflora op het einde van de bewaarcyclus gaat het T.M.A. gevoelig stijgen (tabel 5, figuur 4).

De grenswaarde van de T.V.B. (45 mg N %) is bereikt na 62 dagen. Op dit tijdstip is de grenswaarde van het T.M.A. (17 mg N %) nog niet bereikt : zij bedraagt 11,07 mg N %.

Tabel 5. - Gehalte aan trimethylamine van het gestoomd produkt, uitgedrukt in mg N %, gedurende het bewaren bij 2° C.

Dagen	Reeks 1	Reeks 2	Gemiddelde
Vers	2,7	2,46	2,58
Gestoomd	5,67	6,099	5,89
6	6,31	6,099	6,2
10	5,671	6,206	5,93
16	5,67	6,206	5,93
26	5,885	6,099	5,99
33	6,206	5,885	6,045
41	6,313	5,992	6,15
48	6,527	6,42	6,47
55	6,848	7,062	6,95
62	10,914	11,235	11,07



e. Ten aanzien van het T.B.Z. getal.

Na het stomen daalt het T.B.Z. getal van 2 eenheden (tabel 6, figuur 5). De grenswaarde (15 mg malonaldehyde per kg visvlees) werd na 62 dagen nog niet bereikt : de waarde belooft immers 12,85 mg malonaldehyde per kg visvlees.

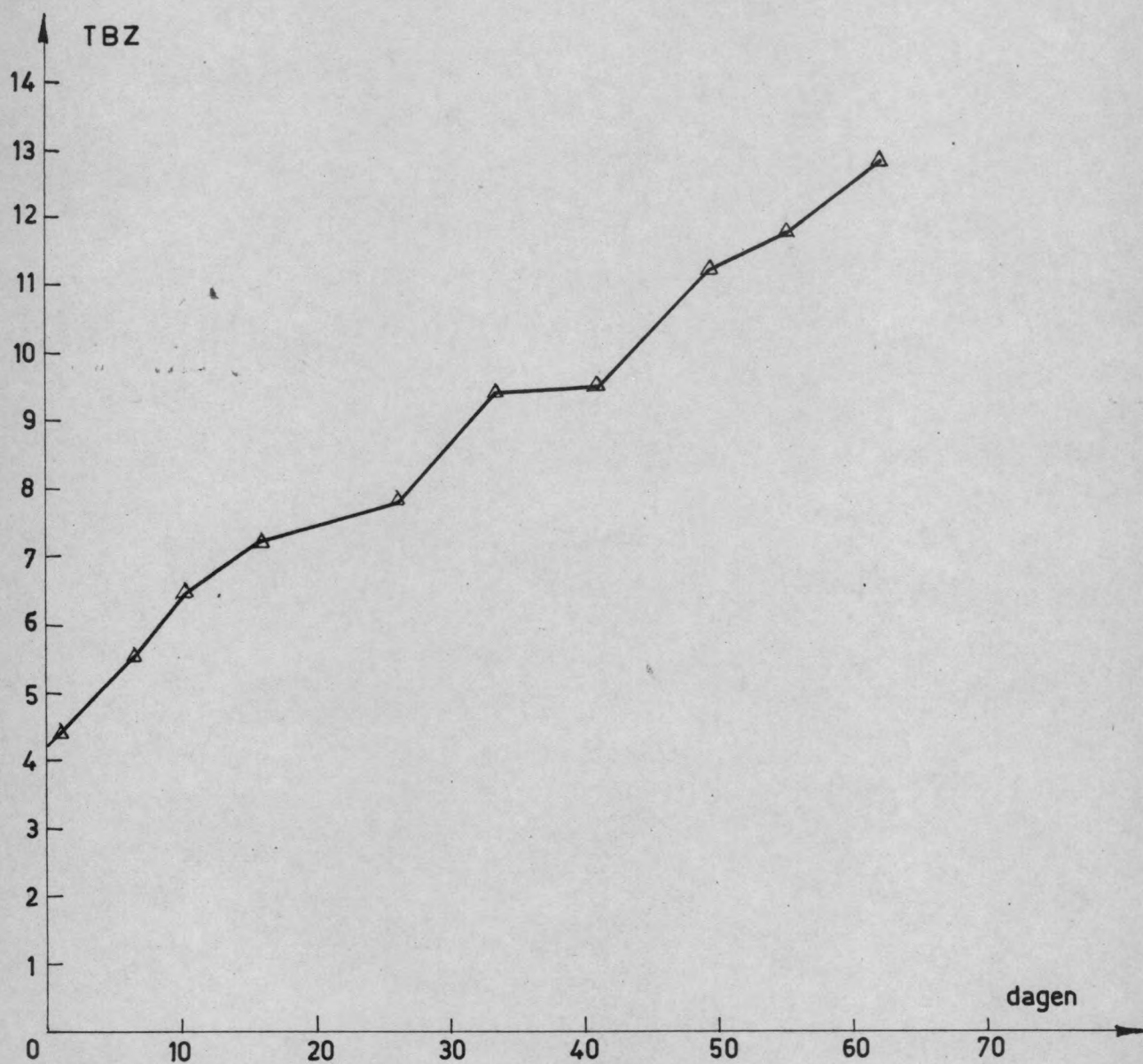
Tabel 6. - Gehalte aan malonaldehyde van het gestoomd produkt, uitgedrukt in mg per kg visvlees, gedurende het bewaren bij 2° C.

Dagen	Reeks 1	Reeks 2	Gemiddelde
Vers	6,08	5,74	5,92
Gestoomd	4,2	4,6	4,4
6	5,33	5,76	5,54
10	6,4	6,588	6,49
16	6,912	7,45	7,18
26	7,45	8,2	7,82
33	10,1	10,63	10,36
41	10,53	10,26	10,39
48	11,25	11,12	11,18
55	11,77	11,69	11,88
62	12,636	13,1	12,85

3. Samenvatting.

Aangenomen kan worden, dat gestoomde makreel, bij 2° C bewaard, gedurende 60 dagen voor menselijke konsumptie geschikt blijft, rekening houdend met de eigenschappen van de grondstof en afgezien van de schimmelgroei die na 26 dagen optreedt.

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



Literatuur.

1. Tilgner, D. J., Miler, K., Prominski, J. en Darnowska G.,
Technologija Mesa, 1962, sp. ed. 18-21, 37-39.
2. Shewan, J. M., Chem. & Ind., 1949, 501-505
3. Tilgner, D. J., Fleischwirtsch. 47 (1967), 373-378.
4. Debevere, J., Ministerie van Landbouw, Rijksstation voor Zee-
visserij, Oostende, Werkgroep "Voorverpakking Vis" (I. W. O. N. L. -
T. W. O. Z.) (1967).
5. Lücke, F. en Geibel, W., Z. Lebensmittel- Unters. u. Forsch.
70, 411 (1935).
6. Antonacopoulos, M., Z. Lebensmittel Unters. u. Forsch., 113 (1960).
7. Dyer W. (1959), Journal of the A. O. A. C., 42 (2), 292.
8. Tarladgis, B. G., Watts, B. M., Jounathan, M. T. J. Am. Oil Chem.
Soc., 37, 44 (1960).
9. Official methods of Analysis of the Association of Official Agricul-
tural Chemists (9th Ed.), Washington A. O. A. C. (1960).
10. Official methods of Analysis of the Association of Official Agricul-
tural Chemists (9th Ed.), Washington A. O. A. C. (1960).
11. Folin, F. G. en Marchall A., Ber, 64 (1931) 2825-2827.
12. Miller, G. L., Anal Chem., 31 (1959), 964.
13. Rieder, H. P., Clin. Chim. Acta 4 (1959) 733-740.
14. Snell, F. D. en Snell C. T., Colorimetric methods of analysis.
Princeton 1953, vol. 3, 117-119, vol. IIIa, 91.
15. Debevere, J. en De Clerck, R., Ministerie van Landbouw, Proef-
station voor Zeevisserij, Oostende - Werkgroepen "Voorverpakking
Vis en Visverwerkende Bedrijven" (I. W. O. N. L. - T. W. O. Z.) (1968).