

MINISTERIE VAN LANDBOUW

Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek  
Kommissie voor T.W.O.Z.

Voorzitter : F. LIEVENS, Directeur-Generaal

---

*No 3*

Z O U T D O S E R I N G S T E C H N I E K E N

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

Voorzitter : R. BOELS

Leden : P. HOVART, W. DESCHACHT en K. DEFLOOR

## Z O U T D O S E R I N G S T E C H N I E K E N (1)

+++++

Bij de studie van industriële technieken voor de transformatie van verse vis tot half- of volkonserven dient rekening gehouden te worden met het zout.

Het zouten van de verse grondstof kan door bestrooien gebeuren (droogzouten) of kan met behulp van een zoutoplossing uitgevoerd worden. Al naar gelang de aangewende zoutconcentraties en de samenstelling van het gebruikte zout worden het uitzicht, de consistentie, de geur, de smaak en de houdbaarheid van de verse grondstof in minder of meerdere mate gewijzigd.

Kwantitatief is het zout belangrijk met het oog op het verlengen van de houdbaarheid van het produkt en verder omwille van de typische smaken bij de verschillende afgewerkte produkten, waaraan door een geschikt zoutgehalte wordt bijgedragen.

Wanneer evenwel rekening gehouden wordt met het "zouteffect" van de één- en de tweewaardige kationen op de aminozuren en de eiwitten, dan ligt het voor de hand dat de kwalitatieve samenstelling van de gebruikte pekkel een belangrijke invloed heeft op het aspekt en op de smaak van het afgewerkte produkt. Verder is het waarschijnlijk dat door de verhouding tussen één- en tweewaardige kationen, het verloop van sommige processen bepaald wordt en dat bij een te hoge concentratie aan tweewaardige kationen de smaak ongunstig beïnvloed wordt.

---

(1) Deze techniek werd op punt gesteld op het Proefstation voor Zeevisserij door de heer W. DESCHACHT.

De opgenomen hoeveelheid zout wordt voor een gegeven grondstof bepaald door de temperatuur - duur - concentratie combinatie. Onder een gegeven grondstof dient echter verstaan te worden vis met niet al te grote variaties in afmetingen en met nagenoeg dezelfde chemische samenstelling.

Ofschoon het trieren op grootte mogelijk geworden is, mag men aannemen dat het nog een tijd zal aanlopen vooraleer een voldoende betrouwbaar inzicht zal verkregen worden in de chemisch belangrijke verschillen die er binnen één en dezelfde partij grondstof kunnen optreden en zal er zeker niet getrieerd kunnen worden op grond van de chemische samenstelling.

Ten aanzien van de invloed van de kwalitatieve samenstelling van de pekels kan slechts een onderzoek doorgevoerd worden wanneer technieken voorhanden zijn die een samenstellingsanalyse toelaten.

Er kan er op gewezen worden dat alle gebruikte zout afkomstig is uit de zee. De samenstelling van het zeezout is echter in de loop der tijden aan belangrijke wijzigingen onderhevig geweest en het afgezette en uitgebaatte klipzout kan dan ook in belangrijke mate verschillend zijn van de huidige samenstelling van het zeezout.

Volgens PERES en DEVEZE bedraagt de hoeveelheid van de chloorionen, die afkomstig zijn uit het natriumchloride, in zeewater gemiddeld 85,93 % van de totaliteit. GOLDBERG citeert de waarde 85,32 % en CZENSNY geeft voor de samenstelling van zeezout eveneens de waarde 85,32 % aan. Deze verhouding is echter aan schommelingen onderhevig en de plaatselijke relatieve concentratie aan "natriumchloorionen" kan

belangrijke verschillen vertonen ten aanzien van deze gemiddelde waarden. Deze schommelingen in de samenstelling van het zeewater oefenen enerzijds een belangrijke invloed uit op de levende organismen en hebben anderzijds voor gevolg, dat het brute zeezout, qua kwantitatieve samenstelling, aan belangrijke variaties onderhevig is.

Ten einde de zoutopname onder die wisselende voorwaarden onder industriële kondities tot eenzelfde waarde te laten verlopen voor een gegeven type van eindprodukt zou het bijzonder interessant zijn over een eenvoudige doseringstechniek te beschikken, die zou toelaten het onttrekken van het zout aan de pekels op de voet te volgen. Met deze techniek en uitgaande van een gegeven hoeveelheid pekels met een gekende aanvangskoncentratie en een gegeven hoeveelheid vis zou het mogelijk moeten zijn qua zoutconcentratie in het eindprodukt behoorlijk reproduceerbare resultaten te bekomen.

In dit verslag worden de resultaten van twee analoge technieken, onderling vergeleken met het oog op het gebruik voor kontinu metingen in pekels.

#### 1. De keuze van de analyse methode.

Wanneer geschikt personeel en een goed uitgerust laboratorium ter beschikking staan kan iedere chemische of fysicochemische techniek toegepast worden. De klassieke methoden, zoals de titratie naar VOLHARD, de titratie naar MOHR en de titratie met MERCURINITRAAT laten toe om nauwkeurige gegevens omtrent de chloriden gehalten te verkrijgen. De kleinere bedrijven beschikken echter over geen voldoende getraind personeel dat dergelijke trage en omslachtige methoden kan uitvoeren. Veeleer dient gezocht te worden naar snelle,

zo mogelijk kontinu werkwijzen waarbij de apparatuur de aflezing toelaat van het zoutgehalte.

Een instrumentele methode, die onder laboratorium voorwaarden zeer goede resultaten kan opleveren, berust op het meten van de geleidbaarheid van de oplossingen. In water oplosbare zouten ondergaan het verschijnsel van de dissociatie waarbij positief en negatief elektrisch geladen deeltjes ontstaan. De geleidbaarheid van water wordt hierdoor zeer sterk verhoogd en uit de meting kan het zoutgehalte afgeleid worden op voorwaarde dat de temperatuur genoteerd wordt, dat de pH van de oplossing gekend is en dat de samenstelling van de opgeloste zouten aan geen variaties onderhevig is. Dergelijke techniek werd door FLETCHER aangewend voor het onderzoek van zeewater. Het is evenwel duidelijk dat deze methode niet specifiek is en bij de analyse van pekels sterk gestoord zal worden door de veranderingen in de waterstofionen concentratie gedurende het pekelen, door de schommelingen van de temperatuur en van de samenstelling van het zout en door het in oplossing komen van aminozuren, oplosbare eiwitfrakties, vetten en zo meer, waardoor het geleidend vermogen beïnvloed wordt.

Uiteraard is het steeds gewenst, maar niet altijd mogelijk, om een specifieke techniek aan te wenden. In het geval van opgeloste zouten dient dan rekening gehouden te worden met de verschillende delen waaruit dit zout opgebouwd is. Het gewone keukenzout dissocieert tot natriumionen en tot chloorionen. Iedere techniek die steunt op de dosering van de chloorionen zal slechts een juiste concentratie bepaling toelaten van het keukenzout in oplossingen waarin geen andere chloriden voorhanden zijn. Technieken die toelaten het gehalte aan natriumionen vast te stellen zullen slechts dan een behoorlijke analyse van het keukenzout toelaten wanneer geen andere

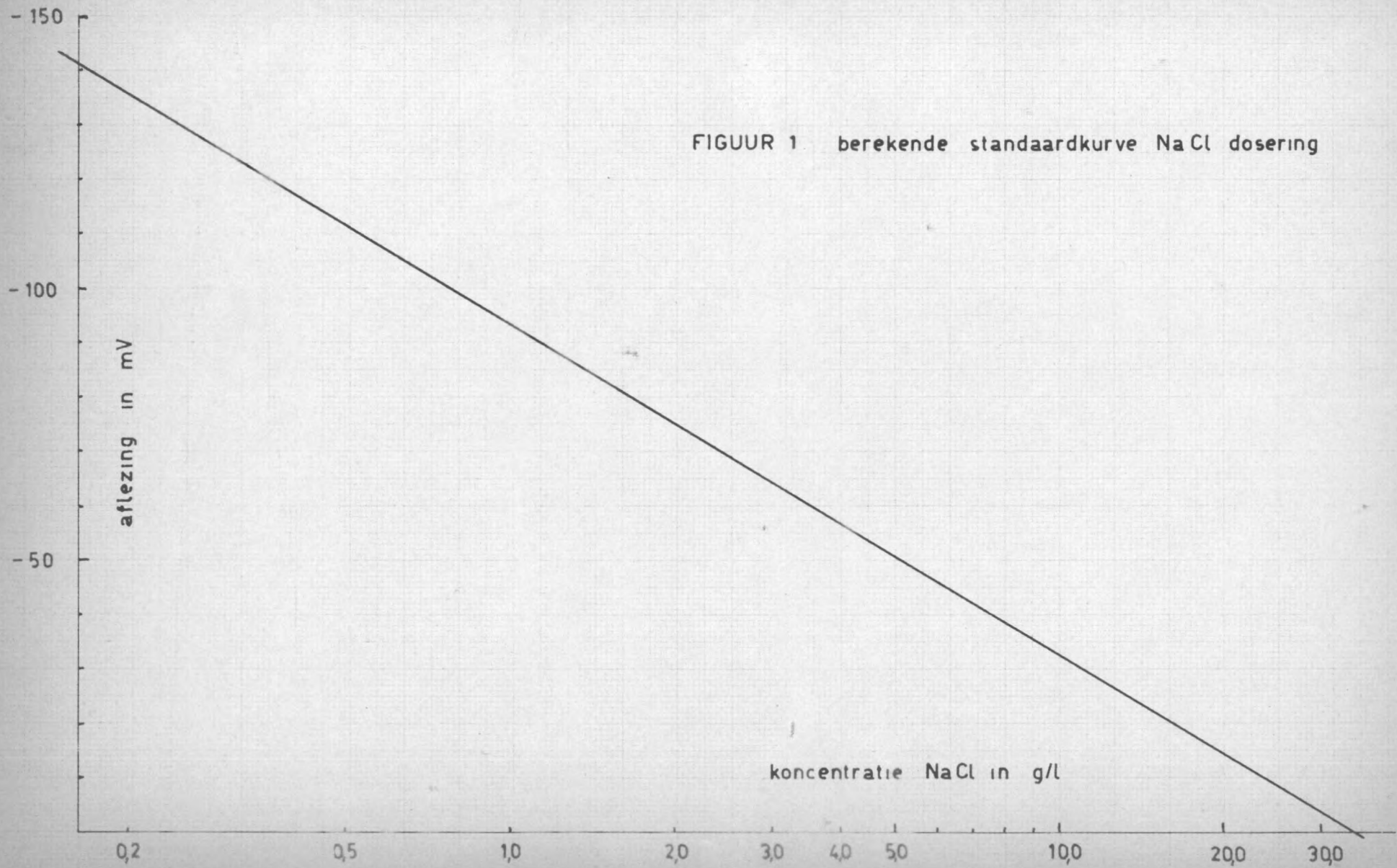
natriumhoudende zouten in de oplossing voorkomen.

Door KOLTHOFF en door STRIVENS worden enkele onderzoeken gerefereerd waarin het chloridengehalte met een instrumentele techniek vastgesteld wordt. In deze onderzoeken werd met behulp van de potentiometrie geprobeerd om oplossingen met een lage concentratie aan natriumchloride te analyseren. Daar dergelijke methode tegemoet komt aan de gestelde eisen van specificiteit, eenvoudigheid van uitvoering en zelfs toelaat om continu en registerend te werken werd een onderzoek ingesteld naar de mogelijkheden van deze techniek om oplossingen met een hoge concentratie te analyseren.

Analoog aan deze methode is de potentiometrische techniek voor de dosering van de natriumionen. Sedert enkele tijd werd door de firma's BECKMAN en ELECTRONIC INSTRUMENTS een natriumgevoelige glaselektrode ontwikkeld. Dergelijke elektrode werd aangewend in onderzoeken uitgevoerd door LEONARD, BOWER en TAULI. Een commercieel verkrijgbare elektrode werd aangepast aan een alhier kourant gebruikte pH-meter.

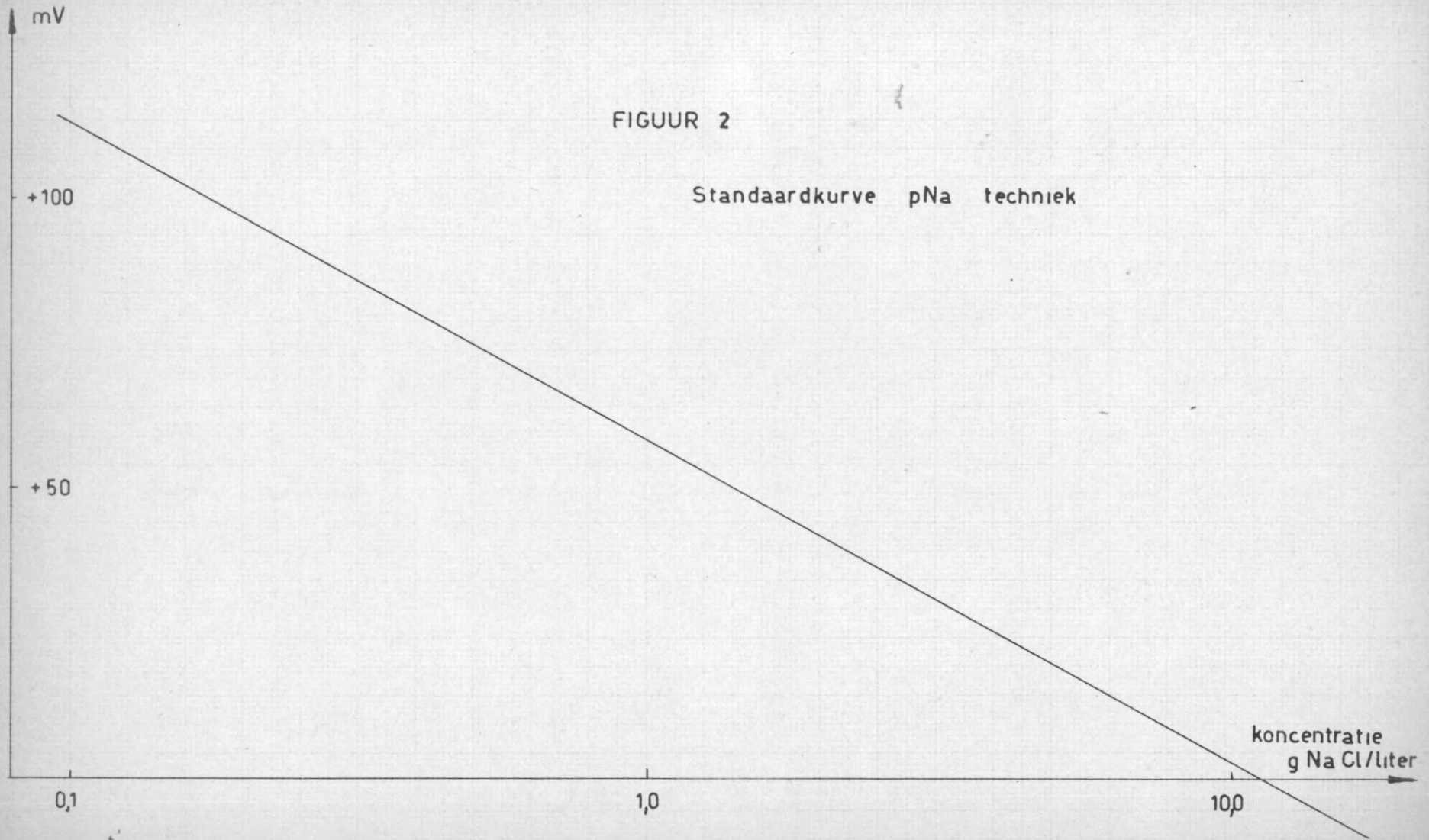
Voor beide technieken werd achtereenvolgens bestudeerd : het verband tussen de aanduiding in mV en de concentratie, de invloed van de indompelduur op het op stand komen van een stabiele potentiaal en de nauwkeurigheid van de analyse. Voor een uitvoerige bespreking van de theoretische grondslagen waarop beide technieken steunen en van de individuele resultaten met iedere techniek afzonderlijk bekomen, wordt verwezen naar het verslag nr. 2 en nr. 3 van het Proefstation voor Zeevisserij.

FIGUUR 1 berekende standaardkurve NaCl dosering



FIGUUR 2

Standaardkurve pNa techniek



## 2. Resultaten en discussie.

### 2.1. Betrekking tussen de concentratie en de mV aanduiding in het lage concentratieinterval.

#### 2.1.1. De pCl techniek.

Uit de verzamelde gegevens blijkt zeer duidelijk dat bij concentratie lager dan 30.0 g/liter een semi-logaritmisch verband bestaat tussen de aanduiding in mV en de concentratie. De best aangepaste rechte door de experimentele punten wordt weergegeven door de vergelijking

$$y = - 233,40 + 50,08 x'$$

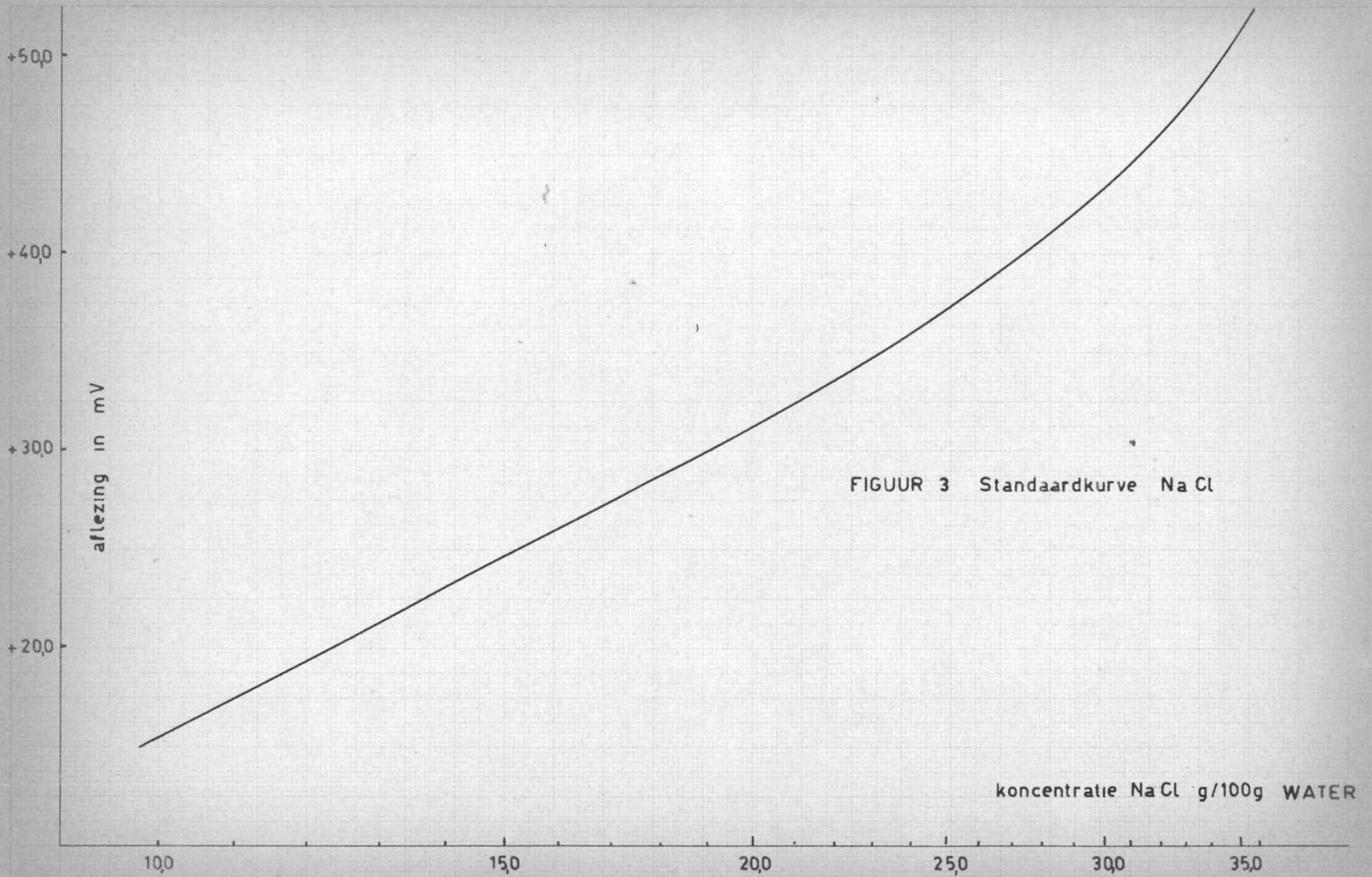
waarin y de spanning in mV voorstelt en x' het logaritme is van de concentratie aan natriumchloride in mg/liter uitgedrukt. In figuur 1 wordt deze berekende rechte voorgesteld.

#### 2.1.2. De pNa techniek.

Voor oplossingen met een zoutconcentratie lager dan 40,0 g/liter wordt uit de bekomen resultaten eveneens tot een semi-logaritmisch verband besloten. De best aangepaste rechte doorheen de experimentele punten beantwoordt aan de vergelijking

$$y = 261,83 - 55,02 x'$$

waarin y een gekodeerde waarde van de potentiaal voorstelt en x' het logaritme van de concentratie in mg/liter uitdrukt. De grafische voorstelling van deze rechte vindt men in figuur 2.



FIGUUR 3 Standaardkurve Na Cl

koncentratie NaCl g/100g WATER

### 2.1.3. Vergelijking van beide methoden.

Wanneer beide methoden vergeleken worden, dan kan opgemaakt worden dat bij toenemende concentraties de spanning bij de pCl techniek evolueert van negatieve naar positieve waarden en bij de pNa methode van positieve naar negatieve waarden.

Een tweede feit is dat uit de algemeen geldende vergelijking

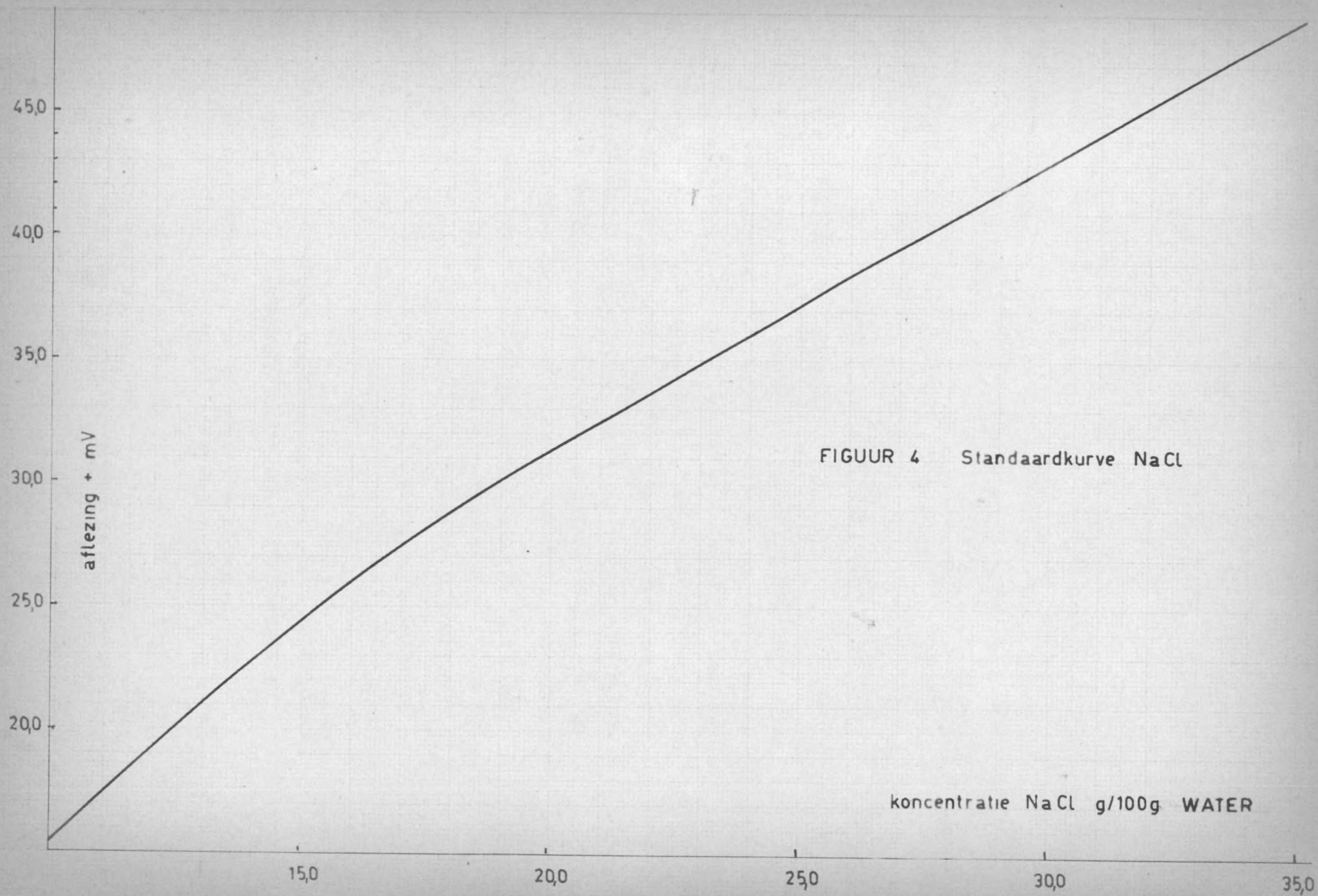
$$y = a + bx$$

volgt dat voor een dekadisch verschil in concentratie bij de pCl methode een verschil van 50,08 mV en bij de pNa methode een verschil van 55,02 mV gevonden worden. Dit houdt onder meer in dat de pNa methode iets gevoeliger mag genoemd worden dan de pCl methode met de aangewende meetapparatuur en elektrodes. Hierover wordt verder gehandeld onder 2.3.3. Beide gegevens kunnen echter vergeleken worden met de theoretische waarde afgeleid uit de betrekking van NERNST. Bij een temperatuur van 20° C voor de te analyseren oplossing bedraagt deze waarde 58,16 mV, zodat de pNa methode het best de theoretische verwachtingen benadert.

## 2.2. De analyse van oplossingen met een hoge concentratie.

### 2.2.1. De pCl techniek.

Met behulp van deze techniek werden oplossingen die nagenoeg verzadigd waren aan natriumchloride onderzocht. De theoretische semi-logaritmische betrekking tussen de concentratie en aflezing op het meetinstrument is hierbij verloren gegaan, zodat een experimentele standaardkurve dient aangewend te worden. Dergelijke standaardkurve kan zowel op semi-logaritmisch papier (figuur 3), als in een lineair assenstelsel



FIGUUR 4 Standaardkurve NaCl

koncentratie NaCl g/100g WATER

uitgezet worden (figuur 4).

#### 2.2.2. De pNa methode.

Deze techniek is niet geschikt voor het onderzoek van oplossingen met een concentratie aan zout groter dan ongeveer 60,0 g/liter.

#### 2.3. Afreesnauwkeurigheid op het instrument.

In 2.1.3. werd reeds gewezen op het feit dat de pNa methode het best de theoretische gradient van 58,16 mV benadert voor een dekadische verschil in concentratie. Dit verschil is uitgesproken genoeg om tot een betere afreesnauwkeurigheid op het instrument te besluiten. Immers op grond van de waarnemingen met de lage concentraties wordt voor de pNa methode een variantie van 0,2809 met 165 vrijheidsgraden en voor de pCl methode een variantie van 0,4225 met 120 vrijheidsgraden gevonden. De berekende F waarde wordt dus  $0,4225/0,2809 = 1,504$  met 120 en 165 vrijheidsgraden. Voor 100 en 150 vrijheidsgraden en met 5 % overschrijdingskans geeft SNEDECOR een theoretische waarde gelijk aan 1,34 en met 1 % overschrijdingskans gelijk aan 1,51.

#### 2.4. Vergelijking van de pCl techniek met de pNa techniek uit het standpunt van de analysesnelheid.

De resultaten tonen aan dat met de pNa methode ongeveer 3 maal sneller tot een stabiele eindpotentialaalkomen wordt dan met de pCl methode. De metingen gebeuren met eerstgenoemde techniek reeds na anderhalve minuut onderdompelen in de te onderzoeken vloeistof, waar bij de pCl

methode zeker op vijf minuten dient gerekend te worden.

2.5. De vergelijking van de pCl techniek met de pNa techniek vanuit het oogpunt van de pH van de te onderzoeken oplossingen.

De pCl techniek dient uitgevoerd te worden op oplossingen met een pH waarde kleiner dan of hoogstens gelijk aan 6.0. De pNa techniek wordt het liefst toegepast op oplossingen met een pH waarde begrepen tussen 7.0 en 10.0. De eigenschappen voorkomend aan de indikatorelektrode zijn hiervoor verantwoordelijk. In beide gevallen is het op het laboratorium eenvoudig genoeg om het gewenste pH gebied te bekomen, hetzij door het gebruik van een druppel sterk gekoncentreerd zwavelzuur, hetzij door een druppel ammoniakoplossing toe te voegen aan ongeveer 50 ml testoplossing. Bij het kontinu volgen van de evolutie van het zoutgehalte stelt dit echter een moeilijker op te lossen probleem. Oplossingen gemaakt met gewoon water vertonen echter een pH waarde die lager is dan 6,0 ten gevolge van het oplossen van het koolzuur uit de lucht.

3. Besluit.

Op grond van de opgesomde punten zou voor een laboratoriumtechniek de pNa methode de voorkeur verdienen. Voor de industriële toepassing in de visverwerkende sektor verdient de pCl techniek evenwel de meeste aandacht. Inderdaad het is niet alleen mogelijk om de hoogste concentratie te meten, maar het pH gebied van de oplossingen ligt in het optimale pH gebied voor de pCl techniek, de indikator elektrode is bestand tegen een ruwe behandeling, de gevoeligheid

is niet veel lager dan bij de pNa techniek en het langzamer bereiken van de eindpotentialiaal heeft geen invloed wanneer traag verlopende processen gevolgd dienen te worden. Bijzonder handig is uiteindelijk het feit dat de beide elektrodes voor de pCl meting niet noodzakelijk aangesloten dienen te worden op een pH-meter. Iedere mV meter met een geschikt meetbereik laat de pCl techniek toe. Dit is niet het geval wanneer gewerkt wordt met een gaselektrode, zoals bij pH en pNa metingen. Het gebruik van een dergelijke indikator elektrode met zeer hoge weerstand vereist immers het gebruik van een mV meter met hoge ingangsinpedantie, zodat voor het continu volgen de totale uitrusting bestaat uit de meetelektrodes, de pH meter en de registreerinrichting.

Wanneer de standaardkurve weergegeven in figuur 4 bekeken wordt, dan volgt uit dit onderzoek nog een laatste belangrijke vaststelling. Voor een pekkel met 250 g zout/liter water wordt een mV aanduiding van + 37,4 mV gevonden. Wanneer in totaal 25 kg zout gebruikt worden en er 8 kg zout onttrokken worden aan de pekkel dan zou hierdoor de potentialiaal dalen tot 27,5 mV. Het onttrekken van het zout aan de pekkel gaat echter gepaard met een afgave van water. Neemt men aan dat terzelfdertijd 20,0 kg water bijkomt, dan zou bij benadering een potentialiaal van 25,6 mV als eindwaarde gevonden worden. Het gehele proces zou derhalve doorgaan in een meetinterval van ongeveer 12 mV. Wanneer dergelijke verandering gevolgd wordt op een schrijver met een meetbereik van 0 - 100 mV, zal de verandering ongeveer 8 % bedragen van het gehele meetbereik. Op een schrijver met een instelbaar meetbereik tussen 0 - 10 tot 0 - 100 mV, zal de aanvangspotentialiaal als uiterste grens kunnen ingesteld worden, zodat het registreren van de zoutopname ongeveer 33 % van de schaalbreedte zou beslaan. Behoudens de keuze van de schrijver is het theoretisch ook

