

MINISTERIE van LANDBOUW
Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek
KOMMISSIE voor T.W.O.Z.

(Voorzitter : F. LIEVENS, Directeur-Generaal)

=====

N° 15

Mogelijkheden van de objectieve kwaliteitsbepaling
voor de praktijk

Werkgroep "Behandeling Vis"
Voorzitter : P. HOVART
Leden : R. BOELS, C. GILIS, W. VERSTRAETE
en W. VYNCKE

1965

I N L E I D I N G

+!+!+!+!+!+!+!+!+!

Een van de eerste doelstellingen van de werkgroep "Behandeling Vis" is het opzoeken en het op punt stellen van technieken die toelaten de vis in betere staat van versheid te behouden.

Hiervoor zijn echter doeltreffende methoden voor kwaliteitsbepaling noodzakelijk.

De meest voor de hand liggende techniek om de kwaliteit of de versheid van de vis te bepalen is de organoleptische keuring (⌘). Alhoewel in verschillende landen (bv. Groot-Brittannië, Canada) een hoge graad van doeltreffendheid en nauwkeurigheid bereikt werd door gebruik te maken van een z.g.n. "taste panel", toch blijft deze methode subjektief ; zij is daarenboven tijdrovend en vergt een ploeg gespecialiseerde keurders.

Om deze redenen werden vanaf het begin van het wetenschappelijk onderzoek over visbederf pogingen aangewend om de kwaliteit van de vis vast te stellen door middel van laboratoriumbepalingen. Men tracht aldus hetzij voor het bederf representatieve chemische verbindingen op

(⌘) Het begrip "kwaliteit" heeft een objektieve en subjektieve betekenis doch wordt in deze studie gebruikt in de betekenis van "versheidstoestand".

te sporen, hetzij bepaalde fysische toestanden van de vis (bv. slapheid van het vlees) nauwkeurig vast te stellen en te volgen, hetzij nog de bacteriologische gesteldheid te bepalen.

Talrijke methoden werden voorgesteld, o.a. de bepaling van het totaal aantal bacteriën, van de vrije aminozuren, van de sulfhydrylgroepen, van de katalase- en fosfataze-aktiviteit enz. Het is echter gebleken dat deze methoden slechts een beperkte waarde bezitten.

Als methoden die meer geschikt blijken te zijn voor objectief kwaliteitsonderzoek, vallen te vermelden : het bepalen van de pH, de vluchtige stikstofbasen, de vluchtige reducerende stoffen, de vluchtige zuren, de elektrische weerstand van het visvlees en de brekingsindex van het oogvocht. In de jongste jaren werd ook meer en meer aandacht besteed aan de afbraakprodukten van de nucleoprotiden, waarbij vooral het inosine en het hypoxanthine te vermelden zijn.

Op het Proefstation voor Zeevisserij werden door W. VYNCKE (1) reeds een zestal methoden bestudeerd, nl. de bepaling van de totale vluchtige basische stikstof van het visvlees en van het oogvocht, van het trimethylamine, van de pH, van de brekingsindex van het oogvocht en van de elektrische weerstand van het visvlees met de z.g.n. "vistester".

Naast het vastleggen van de meest geschikte proefomstandigheden werden de mogelijkheden in verband met het formuleren van objectieve kwaliteitsnormen getest en

de voor- en nadelen van de verschillende methoden bestudeerd.

Door de werkgroep "Behandeling Vis" werden deze methoden in de praktijk toegepast op kabeljauw (*Gadus morhua*), leng (*Molva byrkelange*), rode poon (*Sebastes marinus*), pladijs (*Pleuronectes platessa*) en haring (*Clupea harengus*). In meer beperkte mate werden ook garnaal (*Crangon vulgaris*) en Noorse kreeft (*Nephrops norvegicus*) in het onderzoek betrokken.

Onderhavig rapport behandelt de eerste resultaten van het kwaliteitsonderzoek die met deze soorten werden bekomen.

In een eerste paragraaf wordt het probleem van de objectieve kwaliteitsnormen besproken, terwijl een tweede paragraaf enkele praktische toepassingen van de objectieve kwaliteitsbepaling beschrijft.

§ 1.- HET BEPALEN VAN OBJECTIEVE KWALITEITSNORMEN.

Behalve hun gebruik in het vergelijkend laboratoriumonderzoek voor de studie van de factoren die de kwaliteit van de vis beïnvloeden, beogen de objectieve methoden het bepalen van voor de praktijk geldende objectieve kwaliteitsnormen. Deze kunnen twee aspecten omvatten : (a) het bepalen van de grens van het bederf, d.w.z. het vaststellen of de vis nog geschikt is voor menselijke consumptie of niet en (b) het indelen van de vis in kwaliteitscategorieën.

Er dient dadelijk gewezen te worden op het feit dat geen enkele van de beschreven methoden in staat is hiervoor welbepaalde grenzen op te geven en dit wegens de onvermijdelijke variaties van de vis die te wijten zijn aan ouderdom, seizoen, visgrond, enz.

Mits het nodig voorbehoud en op enkele uitzonderingen na, kunnen voor de verschillende geteste methoden wel gemiddelde grenzen opgegeven worden. Deze werden voor volgende vissoorten bepaald :

Kabeljauw (*Gadus morhua*), 2.500 vissen

Rode poon (*Sebastes marinus*), 1.000 vissen

Leng (variëteit blauwe leng - *Molva byrckelange*), 500 vissen

(a)

(a) De proefnemingen werden uitgevoerd met blauwe leng ; controleproeven wezen echter uit dat dezelfde resultaten bekomen worden met witte leng (*molva vulgaris*).

Pladijs (*Pleuronectes platessa*), 1.800 vissen
Haring (*Clupea harengus*), 1.000 vissen.

Tevens werden ook meer beperkte hoeveelheden schaaldieren, nl. garnaal (*Crangon vulgaris*) en Noorse kreeft (*Nephrops norvegicus*) in het onderzoek betrokken.

De proefnemingen liepen over een periode van 21 maanden (april 1963 - december 1964).

Tijdens deze proefnemingen was het niet mogelijk een gedetailleerde organoleptische keuring (bv. met puntenschema en taste panel) uit te voeren. Niettemin werd de vis in drie categorieën ingedeeld : (1) zeer goed, (2) goed tot middelmatig goed en (3) op de grens van het bederf of bedorven.

Tabel 1 tot 6 geven de normen aan die als basis worden genomen (a).

(a) De TVB van het oogvocht werd enkel op kabeljauw toegepast.

TVB = totale vluchtige basische stikstof ; TMA = trimethylamine ; BI = brekingsindex van het oogvocht.

Tabel 1.- Voorgestelde objectieve kwaliteitsnormen voor kabeljauw (*Gadus morhua*).

Kwaliteit	TVB	TVB oogvocht	TMA	BI	Vistester Q-waarden	pH
Zeer goed	< 20 mg N %	< 15 mg N %	0 - 3 mg N %	< 1,3370	> 40	} < 6,9
Goed tot middelmatig goed	20 - 45 mg N %	15-40 mg N %	3-10 mg N %	1,3370-1,3400	40 - 15	
Op de grens van het bederf of bedorven	> 45 mg N %	> 40 mg N	> 10 mg N %	> 1,3400	< 15	> 6,9

Tabel 2.- Voorgestelde objectieve kwaliteitsnormen voor rode poon (*Sebastes marinus*).

Kwaliteit	TVB	TMA	BI	Vistester	pH
Zeer goed	< 15	0 - 3	< 1,3365	> 40	} < 6,5
Goed tot middelmatig goed	15 - 35	3 - 10	(⊗)	40 - 10	
Op de grens van het bederf of bedorven	> 35	> 10	(⊗)	< 10	> 6,5

(⊗) niet betrouwbaar

Tabel 3.- Voorgestelde objectieve kwaliteitsnormen voor leng (Molva byrkelange).

Kwaliteit	TVB	TMA	BI	Vistester	pH
Zeer goed	< 20	0 - 2	< 1,3365	> 40	} < 6,9
Goed tot middelmatig goed	20 - 40	2 - 6	(⌘)	40 - 10	
Op de grens van het bederf of bedorven	> 40	> 6	(⌘)	< 10	> 6,9

(⌘) niet betrouwbaar.

Tabel 4.- Voorgestelde objectieve kwaliteitsnormen voor pladijs (Pleuronectes platessa).

Kwaliteit	TVB	TMA	BI	Vistester	pH
Zeer goed	< 20	0 - 3	< 1,3375	> 50	} < 7,0
Goed tot middelmatig goed	20 - 40	3 - 10	1,3375 - 1,3415	50 - 15	
Op de grens van het bederf of bedorven	> 40	> 10	> 1,3415	< 15	> 7,0

Tabel 5.- Voorgestelde objectieve kwaliteitsnormen voor haring (Clupea harengus).

Kwaliteit	TVB	TMA	Vistester	pH
Zeer goed	< 20	0 - 3	> 30	} < 6,4
Goed tot middelmatig goed	20 - 35	3 - 1	(⊗)	
Op de grens van het bederf of bedorven	> 35	> 10	(⊗)	> 6,4

(⊗) niet betrouwbaar.

Tabel 6.- Voorgestelde objectieve kwaliteitsnormen voor garnaal (Crangon vulgaris) en Noorse kreeft (Nephrops norvegicus).

Kwaliteit	TVB	TMA	pH (⊗)
Zeer goed	< 25 mg	0 - 3 mg	< 7
Goed tot middelmatig goed	25-50 mg	3 -15 mg	7 - 8
Op de grens van het bederf of bedorven	> 50 mg	> 15 mg	> 8

(⊗) gemeten op een fijngekapt mengsel.

Uit deze resultaten blijkt, dat de BI voor rode poon en leng geen bevredigende resultaten gaf en enkel als een éézijdige test moet worden beschouwd. Voor rode poon kwam WEGNER (2) tot hetzelfde besluit. Een uitleg hiervoor is wellicht te zoeken in het feit dat beide vissoorten in zeer diepe wateren gevist worden en dat bij het bovenhalen van de vangst de ogen door de drukvermindering beschadigd worden.

Voor haring werd met de vistester ook geen bevredigende resultaten bekomen. Dit is hoogst waarschijnlijk te wijten aan het vetgehalte en de grote teerheid van deze vis. De vistester is immers zeer gevoelig voor kneuzingen en beschadigingen van het visvlees. Lage vistesterwaarden kunnen dan ook op twee feiten wijzen, nl. ofwel is de haring in tamelijk gevorderde staat van bederf ofwel heeft de haring mechanische **beschadiging** ondergaan, doch het visvlees kan nog als goed aangezien worden. Hogere waarden (>30) wijzen echter meestal altijd op haring van zeer goede kwaliteit.

Bij de studie van de objectieve kwaliteitsmethoden zelf (1) werd ondervonden dat de lage pH-waarden minder betrouwbaar waren en onderhevig konden zijn aan tamelijk sterke variaties. Om deze reden werd geen onderscheid gemaakt tussen "zeer goed" en "goed tot middelmatig goed". De hoge waarden zijn echter meestal een zeer nuttige indicatie voor de nabijheid van de grens van het bederf.

Verder valt op te merken dat de vette of halfvette vissen (haring, rode poon) lagere TVB - en pH- waarden vertonen. Bij het beoordelen van de kwaliteit dient hiermede

rekening te worden gehouden. Neemt men bv. de normen van magere vissen dan komt de beoordeling gunstiger uit dan zij in werkelijkheid is. Het tegenovergestelde geval doet zich voor bij schaaldieren : deze vertonen hogere TVB- en pH-waarden. Ook dit dient in aanmerking te worden genomen.

Tenslotte dient de nadruk te worden gelegd op het feit dat de voorgestelde normen enkel als leidraad kunnen worden beschouwd en dat soms met andere factoren rekening dient te worden gehouden. Zo zal bijvoorbeeld een bezoedeling van de vis met mazout niet door de objectieve kwaliteitsmethoden kunnen worden bepaald, alhoewel de vis dan zeker van slechte kwaliteit is.

Deze normen gelden daarenboven enkel wanneer de opgegeven methoden (zie bijvoegsel 2) nauwkeurig gevolgd worden en op voorwaarde dat minstens 10 vissen voor de bepaling genomen worden.

In de praktijk werden de gunstigste resultaten bereikt door volgende werkwijze te volgen : waar enigszins mogelijk wordt de vis, behalve aan de organoleptische keuring, aan minstens vier objectieve kwaliteitsmethoden onderworpen. Indien de resultaten van drie van deze vier methoden overeenstemmen, wordt de globale beoordeling aanvaard, zoniet wordt de laagste kwotering genomen, of wordt enkel rekening gehouden met de organoleptische keuring.

In grote lijnen stemmen de bekomen normen overeen met degene die door andere onderzoekers werden opgesteld. Er moet hierbij echter gewezen worden op het feit dat de gegevens enkel rechtstreeks vergelijkbaar zijn als

strikt dezelfde methoden toegepast worden, hetgeen meestal niet het geval is.

Voor de TVB van het visvlees geven LUCKE en GEIDEL (3) als grens voor het bederf 45 mg, TREIBER (4) 35 mg en STANSBY (5) 25 mg. Voor magere vissen houdt WITTFOGEL (6) het bij 30 mg en voor rode poon bij 22 mg.

Voor de TMA geeft de Canadese gezondheidsinspectie 6 mg N % op (7).

Voor de pH van magere vis vermelden YAMAMOTO en SONEHARA (8) 6,85, WITTFOGEL (6), LUDORFF (9) en TREIBER (4) 6,8 à 7,0. Voor vette vissen geven YAMAMOTO en SONEHARA (8) 6,28 aan. Voor rode poon citeert WITTFOGEL (10) 6,5.

Voor de brekingsindex van het oogvocht van magere vissen stellen PROCTOR en medewerkers (11) en WEGNER (12) een meer volledige classificatie voor ; tabel 7 geeft hiervan een overzicht.

Tabel 7.- Vergelijking van voorgestelde normen voor de B.I.

Kwaliteit	Proctor en medewerkers	Wegner	Eigen onderzoek (kabeljauw)
zeer goed	1,3347 - 1,3366	1,3340 - 1,3360	minder dan 1,3370
goed	1,3367 - 1,3380	1,3361 - 1,3385	} 1,3370 - 1,3400
middelmatig	1,3381 - 1,3393	1,3386 - 1,3399	
slecht	1,3394 en meer	1,3400 en meer	1,3401 en meer

Voor de elektrische weerstand geeft HENNINGS
(13) een grenswaarde van $Q = 20$ op voor kabeljauw en haring
en van 14 voor rode poot.

§ 2.- PRAKTISCHE TOEPASSINGEN VAN DE OBJECTIEVE KWALITEITSBEPALING.

A. De kwaliteit van de vis bij de aanvoer.

Om een inzicht te verkrijgen in de algemene kwaliteit van de aangevoerde vis werden op regelmatige tijdstippen steekproeven verricht in de vismijn te Oostende en te Zeebrugge (≡). De voorgestelde normen werden hierop toegepast.

Hiervoor werd in de meeste gevallen enkel de vistester gebruikt, omdat dit de enige werkelijke veldtechniek is. Enkele aanvullende proefnemingen werden echter ook verricht met de brekingsindex van het oogvocht.

Van de vangst van 1 schip werden 5 bennen genomen op willekeurige plaatsen verspreid over gans de aangevoerde partij. De proefvis (70 à 200 vissen volgens de grootte en de soort) werd dan met de vistester onderzocht en de resultaten procentueel uitgedrukt (tabellen 8 en 9).

(≡) Enkel pladijs.

Tabel 8.- Waarnemingen met de vistester in de vismijn te Oostende (in %)

A. Grote en middenslag kabeljauw - Noordzee						
Proef	1	2	3	4	5	6
Datum	11-12-63	16-12-63	30-12-63	7- 1-64	14- 1-64	
Vistesterwaarden						
> 40	88	64	82	58	55	
40 - 15	12	36	18	37	44	
0 - 15	0	0	0	5	1	

B. Grote en middenslag kabeljauw - IJsland						
Proef	1	2	3	4	5	6
Datum	21- 1-64	12- 2-64	25- 2-64	16- 6-64	23- 6-64	30- 6-64
Vistesterwaarden						
> 40	44	77	0	34	17	39
40 - 15	56	19	98	63	71	51
0 - 15	0	4	2	3	12	10

C. Kleine gullen - Noordzee						
Proef	1	2	3	4	5	6
Datum	2- 3-64	10- 3-64	17- 3-64	7- 4-64	14- 4-64	
Vistesterwaarden						
> 40	0	2	0	5	57	
40 - 15	75	65	75	90	32	
0 - 15	25	33	25	5	11	

Tabel 9.- Vergelijking van de resultaten bekomen op kabeljauw met de vistester en de brekingsindex (in %).

Proef	A1		A3		B1		B4		C2	
Categorieën	Vis- tester	BI	Vis- tester	BI	Vis- tester	BI	Vis- tester	BI	Vis- tester	BI
Zeer goed	88	84	82	79	44	40	34	27	2	3
Goed tot middel- matig goed	12	16	18	21	56	59	63	70	65	67
Op de grens van het bederf of bedorven	0	0	0	0	0	1	3	3	33	30

Uit deze steekproeven blijkt dat - zoals te verwachten - de Noordzee-kabeljauw duidelijk beter is dan de IJslandse, waar de grootste hoeveelheid vis in de tweede categorie gerangschikt staat en waar een niet te onderschatten deel van minderwaardige kwaliteit is. Er dient hierbij niet uit het oog verloren dat de vis na deze vaststellingen meestal nog verschillende dagen dient bewaard te worden vooraleer hij de consumment bereikt.

Dat de grootte en de biologische gesteldheid van de vis eveneens een rol spelen blijkt wel uit de waarnemingen verricht op kleine gullen, waar een groot deel reeds van slechte kwaliteit is bij de aanvoer. Dit komt trouwens overeen met de ondervinding uit de praktijk.

Voor rode poon en blauwe leng, beide IJslandse vissoorten, is de toestand zeer analoog met de IJslandse kabeljauw, nl. een overwegende hoeveelheid tweede kwaliteit en een tamelijk groot deel "derde keuze".

Op het gebied van de kwaliteitsverbetering valt dus voor deze soorten nog veel te doen.

Gans anders is de toestand voor pladijs waar het grootste deel van de vis in eerste categorie gerangschikt werd en waar geen enkele maal derde keuze voorkwam.

B. Het al dan niet afkeuren van vis.

In geval van betwistingen of van twijfel betreffende het al dan niet afkeuren van een bepaalde partij vis kan de objectieve kwaliteitsbepaling nuttige inlichtingen geven. Dit werd reeds in de praktijk met succes toegepast. Voorbeelden hiervan worden gegeven in bijlage 1.

C. Het vergelijken van twee of meer partijen vis.

Wanneer een bepaald bedrijf verschillende partijen vis aangekocht heeft en er een verschillende bestemming moet aan geven, kan de objectieve kwaliteitsbepaling eveneens nuttig zijn. Wanneer bijvoorbeeld een partij magere vis diepbevoren moet worden, dan zal de vistester zeer vlug de beste partij hiervoor uitkiezen.

Ook vóór de aankoop van in de vismijn tentoongestelde vis, of van ingevoerde vis, kan een zeer vlug inzicht in de kwaliteit van een bepaalde partij bekomen worden. Als voorbeeld hiervan kan gewezen worden op proefneming F 4 (tabel 8). Het betrof hier ingevoerde pladijs, die organoleptisch van goede kwaliteit was. Wanneer men echter de vergelijking maakt met partij F 5, die dezelfde dag in de vismijn te Oostende te koop gesteld was, bemerkt men dat deze laatste ongetwijfeld nog beter was en een grotere bewaarcapaciteit bezat.

D. Het nagaan van de homogeniteit van een partij vis.

Alhoewel de individuele waarden onvermijdelijk van elkaar verschillen, toch kan mits een weinig ervaring meestal goed uitgemaakt worden of men te doen heeft met een goed homogene vangst of met "gemengde vis". Tabel 10 geeft hiervan een voorbeeld voor kabeljauw. Er werden 6 bennen genomen en telkens 2 vissen per ben geanalyseerd.

Tabel 10.- Voorbeelden van goede en slechte homogeniteit (kabeljauw).

Goede Homogeniteit		Slechte Homogeniteit		
BI	Vistester	BI	Vistester	
1,3363	58	1,3361	48	
1,3366	50	1,3363	32	
1,3368	41	1,3359	20	
1,3362	50	1,3394	32	
1,3362	54	1,3371	56	
1,3364	50	1,3378	33	
1,3365	58	1,3388	13	
1,3372	43	1,3374	26	
1,3360	58	1,3401	32	
1,3361	56	1,3390	36	
1,3360	60	1,3377	15	
1,3370	52	1,3365	41	
Gemiddelde	1,3364	52	1,3376	32
Standaard afwijking	0,00034	6,5	0,0013	12,3

In dezelfde zin kan ook de manier van lossen van de vis nagegaan worden. In geval van goede homogeniteit stijgen de gemiddelde waarden regelmatig naarmate oudere vis gelost wordt ; tabel 11 geeft hiervan een voorbeeld. Hierbij werd telkens de vangst van één schip gevolgd en de BI respectievelijk te 22 u (aanvang lossen), te 24 u en te 5 u 30 (einde lossen) bepaald.

Tabel 11.- Voorbeeld van homogene en niet homogene manier van lossen (BI - kabeljauw).

A. HOMOGEEN			
	22 u	24 u	5 u 30
	1,3375	1,3379	1,3377
	1,3370	1,3369	1,3389
	1,3368	1,3371	1,3383
	1,3361	1,3372	1,3400
	1,3363	1,3370	1,3395
	1,3360	1,3370	1,3390
	1,3375	1,3371	1,3385
	1,3370	1,3372	1,3397
	1,3369	1,3365	1,3405
	1,3372	1,3373	1,3400
	1,3360	1,3361	1,3385
	1,3362	1,3371	1,3388
Gemiddelde	1,3367	1,3370	1,3391
Standaard-afwijking	0,0005	0,0004	0,0008
B. NIET HOMOGEEN			
	22 u	24 u	5 u 30
	1,3378	1,3378	1,3400
	1,3370	1,3390	1,3405
	1,3360	1,3380	1,3380
	1,3392	1,3365	1,3395
	1,3365	1,3401	1,3365
	1,3388	1,3385	1,3410
	1,3371	1,3375	1,3385
	1,3364	1,3395	1,3390
	1,3390	1,3370	1,3375
	1,3357	1,3385	1,3395
	1,3372	1,3375	1,3404
	1,3359	1,3360	1,3380
Gemiddelde	1,3379	1,3372	1,3390
Standaard-afwijking	0,0013	0,0012	0,0014

SAMENVATTING EN BESLUITEN

+:+:+:+:+:+:+:+:+:+:+:+:+:+:+:+

Volgende objectieve kwaliteitsmethoden werden in de praktijk getest : de bepaling van de totale vluchtige basische stikstof van het visvlees en van het oogvocht, van het trimethylamine, van de pH, van de brekingsindex van het oogvocht en van de elektrische weerstand van het visvlees.

Van deze methoden is enkel het bepalen van de elektrische weerstand van het visvlees als snelle veldtechniek geschikt ; het geeft nuttige inlichtingen betreffende de versheidstoestand en de bewaarcapaciteit van magerere vissen. Voor vette vissen echter (bv. haring) zijn de metingen meestal onbetrouwbaar door de grote teerheid van deze vissen.

Wat betreft de pH van het visvlees, werd ondervonden dat de lage waarden minder betrouwbaar zijn en onderhevig kunnen zijn aan sterke variaties. De hoge waarden zijn echter meestal een zeer nuttige indicatie van de nabijheid van de grens van het bederf.

De brekingsindex van het oogvocht geeft bevredigende resultaten uitgenomen voor rode poon (*Sebastes marinus*) en leng (*Molva byrkelange*). Voor deze vissoorten zijn enkel de lage waarden betrouwbaar.

De overige methoden (totale vluchtige basische stikstof en trimethylamine) werken bevredigend op alle

onderzochte vissoorten.

Globaal gezien is uit de proeven gebleken dat de objektieve kwaliteitsbepaling reële mogelijkheden biedt voor de praktijk. Een voorwaarde hiervoor is echter dat de verschillende methoden oordeelkundig toegepast worden en dat altijd een voldoende aantal vissen aan de proeven onderworpen worden.

Op deze wijze konden, mits het nodig voorbehoud, kwaliteitsnormen voorgesteld worden en de mogelijkheden in verband met het keuren van de vis, het vergelijken van twee of meer partijen vis en het nagaan van de homogeniteit ervan nader onderzocht worden.

Tenslotte dient vermeld dat het onderzoek niet ten einde is maar verder gezet wordt met andere vissoorten en nieuwe kwaliteitsmethoden, o.a. de bepaling van de vluchtige reducerende stoffen, van de vluchtige zuren en van de ammoniak.

B I J L A G E 1

===== =

Dat de objectieve kwaliteitsbepaling waardevol kan zijn blijkt wel uit het feit dat de beschreven methoden reeds in talrijke gevallen van reële hulp waren voor de praktijk. Ter illustratie worden een viertal gevallen gegeven waar de werkgroep Behandeling Vis daadwerkelijk kon tussenkomen.

Geval 1.

Een ganse partij haring werd in de vismijn te Oostende afgekeurd. De reder was hiermede echter niet akkoord en verklaarde dat de betrokken vis, alhoewel niet van eerste kwaliteit, naar zijn mening toch nog goed was. Na verschillende discussies besloten de partijen het advies te vragen van de werkgroep Behandeling Vis. De haring werd onderworpen aan verschillende objectieve kwaliteitsmethoden die uitwezen dat de vis zeker nog niet als slecht kon worden aangezien. Tengevolge van deze resultaten besloten de keurders hun beslissing in te trekken en kon aan de reder een aanzienlijk financieel verlies gespaard worden.

Geval 2.

In de inrichting van een visgroothandelaar was de frigo-installatie tijdens een feestweek-end (3 dagen) defect geraakt en een groot deel van de vis (kabeljauw) aanzienlijk opgewarmd. Daar de vis feitelijk nog 4 dagen moest bewaard worden vreesde de groothandelaar dat hij op dit ogenblik van slechte kwaliteit zou zijn. Het advies van de werkgroep werd gevraagd. Met behulp van de vistester en de brekingsindex van het oogvocht kon worden uitgemaakt dat de vis die blootgesteld was geweest aan de hogere temperatuur nog slechts een kleine bewaarcapaciteit bezat, terwijl de vis die in ijs gebleven was nog zeer goed was. Zich hierop steunende besloot de groothandelaar de partij vis onmiddellijk - zij het met een licht verlies - te verkopen, om een groter verlies na 4 dagen te vermijden.

Op te merken valt dat een bewaarproef de kwaliteitsvoorspellingen ten volle bevestigde.

Geval 3.

Het betrof hier een betwisting over ingevoerde garnaal waarbij beweerd werd dat bepaalde partijen van slechte kwaliteit waren. Het advies van de werkgroep werd gevraagd. Een uitgebreid laboratoriumonderzoek wees uit dat de verschillende partijen garnaal van goede kwaliteit waren. Ook bewaarproeven toonden aan dat ze zelfs enkele dagen in goede staat konden worden bewaard. Op deze manier konden de discussies snel worden bijgelegd en werden de klachten ingetrokken.

Geval 4.

Een partij op zee diepbevoren vis was accidenteel ontdooid en in de diepvriesfrigo in het schip traag terug bevroren. Bij de aankomst van de vis in de thuishaven werd gevraagd na te gaan in hoeverre de betrokken partij vis in kwaliteit verminderd was. De objectieve kwaliteitsbepalingen wezen uit dat de vis die ontdooid geweest was duidelijk geleden had en niet meer van eerste hoedanigheid was. Na het vernemen van deze resultaten besloot dereder de betrokken partij niet meer verder te stockeren, zoals gepland, maar onmiddellijk te verkopen. Op deze manier kon een groot financieel verlies worden vermeden.

BIJLAGE 2.- GEVOLGDE WERKWIJZEN

=====

1. Bepaling van de totale vluchtige basische stikstof (TVB).

De voorgestelde methode is gebaseerd op deze van LUCKE en GEIDEL (3), waarbij echter de stoomdestillatie wordt toegepast.

- Reagentia

- Magnesiumoxyde, zuiver
- Zwavelzuur, 0,1 N
- Natriumhydroxyde, 0,1 N
- Gemengde indikator voor stikstoftitraties (Mischindikator 5, Merck)

- Apparatuur

De apparatuur door ANTONACOPOULOS (14) voorgesteld, wordt gebruikt. De kolven van 2 l worden elektrisch verwarmd.

- Werkwijze

De te onderzoeken vis wordt door een vleesmolen gedraaid en zorgvuldig doorengemengd. Een homogeen monster van 10 g wordt in de rektiekolf gebracht ; 2 g magnesiumoxyde en een weinig silicium-antischuimmiddel worden toegevoegd en de koeler, waarvan het uiteinde gedompeld wordt in 25 ml 0,1 N zwavelzuur, wordt onmiddellijk aangesloten. Van zodra het water in de stoomgenerator begint te koken, wordt de kraan gesloten en de destillatie juist 20 min doorgevoerd. Na toevoeging van een achttal druppels indikator wordt het overtollig zwavelzuur teruggetitreerd met 0,1 N natriumhydroxyde.

2. Bepaling van het trimethylamine (TMA).

Het TMA wordt bepaald door kolorimetrie van het picraat volgens DYER (15).

Het principe kan als volgt geschetst worden.

Het TMA, dat door extractie of destillatie uit de vis geïsoleerd werd, wordt in een organisch solvent (bv. tolueen) overgebracht. Hiervoor is het echter noodzakelijk dat het TMA dat als zout voorkomt, in vrije base zou worden omgezet; dit geschiedt door toevoeging van kaliumcarbonaat. Ammoniak, dat eveneens aanwezig is, stoort de reactie en wordt dan ook geblokkeerd door formaldehyde. Na deze bewerkingen volstaat het het tolueen te drogen (het water stoort eveneens de bepaling) en het TMA te bepalen als picraat, door het toevoegen van een picrinezuuroplossing.

Meestal wordt de extractiemethode toegepast.

W. VYNCKE (1) bepaalt echter ook het TMA rechtstreeks op het destillaat van de TVB-bepaling. Dit laat toe beide methoden te combineren en tijd te winnen.

- Reagentia

- Trichloorazijnzuuroplossing : 7,5 % in water
- Tolueen p.a., gedroogd over watervrij natriumsulfaat
- Picrinezuuroplossing : stockoplossing : los 2 g droog picrinezuur, p.a. in 100 ml watervrij tolueen op; werkoplossing : verdun 1 ml tot 100 ml met watervrij tolueen.
- Kaliumcarbonaatoplossing : los 100 g in 100 ml water op.
- Formaldehydeoplossing : verdun 10 ml commercieel formol 40 % (geschud met magnesiumcarbonaat en gefiltreerd) tot 100 ml met water.
- Natriumsulfaat, korrelig, watervrij.

- Apparatuur

Coleman Junior Spectrofotometer met ronde buizen van 19 mm diameter.

- Werkwijze

Een homogeen - door de elektrische vleesmolen gedraaide vis - monster van 100 g wordt afgewogen en in een

mixer gebracht ; 200 ml 7,5 % trichloorazijnzuuroplossing worden toegevoegd. De mixer laat men 2 min draaien.

Vervolgens wordt 1 ml van de bovenste vloeistof afgepipeteerd en in een maatglas van 50 ml, voorzien van een polyethyleenstop, gebracht. Men voegt 4 ml water bij, 1 ml formadehydereagens, 10 ml tolueen en 3 ml kaliumcarbonaatoplossing. Men sluit het maatglas en schudt heftig gedurende 30 sec ; men pipeteert 5 ml van de tolueenlaag in een maatglas van 10 ml voorzien van een polyethyleenstop en waarin 0,3 g korrelig natriumsulfaat gebracht werden. Men sluit de buis en schudt zachtjes enkele malen om het tolueen te drogen. Het gedroogde tolueen wordt in een droge colorimeterbuis gegoten, 5 ml picrinezuuroplossing worden toegevoegd en de oplossing wordt gemengd door voorzichtig schudden. Men leest de extinctie af bij een golflengte van 400 μ m en vergelijkt met de ijkcurve.

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

Voor de bepaling van het TMA in het destillaat wordt volgens de te verwachten concentratie 1 à 2 ml destillaat aan de proef onderworpen.

Dezelfde werkwijze wordt verder gevolgd.

Voor routine-onderzoek blijkt het niet noodzakelijk het volume van het destillaat juist te stellen. Controleproeven hebben immers uitgewezen dat dit volume voldoende konstant is.

3. Het bepalen van de pH.

Tijdens de proefnemingen werd de rechtstreekse meting in het visvlees toegepast. Hiervoor werd een speciale gekombineerde glazen insteekelektrode met naaldvormig uiteinde gebruikt. In de vis werd vooraf met behulp van een lancetnaald een kleine prik gegeven, waardoor het insteken van de elektrode vergemakkelijkt werd.

Tijdens de meting dient gewaakt te worden dat de glazen elektrode niet gekrast wordt, bv. door visgraten en dat zij regelmatig zorgvuldig gereinigd wordt ; er wordt immers gewerkt in een zeer eiwitrijk milieu, zodat eiwitachtige verbindingen gemakkelijk aan de glazen elektrode kunnen kleven en verkeerde resultaten geven. Op te merken valt dat naast een puntvormige elektrode, ook een elektrode met mikrobol kan gebruikt worden.

Gedurende de proeven werden telkens 4 metingen per vis verricht : 2 vooraan en 2 achteraan. Het gemiddelde van deze 4 metingen bleek een goede maatstaf te zijn voor het bederf.

4. De brekingsindex van het oogvocht (BI).

De gebruikte methode steunt hoofdzakelijk op deze die door PROCTOR en medewerkers (11) en WEGNER (12) voorgesteld werd.

Met behulp van een injectiespuit van 2 ml wordt het oogvocht uit het oog van de vis getrokken en gedurende 5 min gecentrifugeerd ; twee druppels worden op het prisma van een Abbé-refractometer gebracht en de brekingsindex wordt afgelezen. De temperatuur wordt hierbij op $20^{\circ} \text{C} \pm 1,5^{\circ} \text{C}$ gehouden.

Op te merken valt dat voor vissen met kleine ogen (bv. platvis) het oogvocht best dient samengegoten te worden. Ook voor grote vissen kan dit gebeuren : de proefnemingen wezen uit dat de afgelezen waarde goed overeenkomt met het gemiddelde berekend uit de BI van de afzonderlijke vissen. Het is echter aan te bevelen zoveel mogelijk de individuele waarden te bepalen, daar hierdoor een beter inzicht in de homogeniteit van het monster vis wordt bekomen.

5. Bepaling van de TVB van het oogvocht.

Als aanvulling van de refractometrie werd ook de TVB van het oogvocht bepaald. Een bijkomend voordeel van deze methode is dat voor controle-onderzoek geen enkele vis dient geschonden te worden, zoals dit het geval is voor de bepaling van de TVB van het visvlees.

De bepalingen werden op 5 à 10 ml samengegoten oogvocht volgens de hoger beschreven techniek uitgevoerd en de resultaten uitgedrukt in mg N per 100 ml oogvocht.

6. De elektrische weerstand van het visvlees.

In 1963 heeft HENNINGS (13) een apparaat, "vistester" (Intelection Fishtester V, Dethloff-Electronic, Hamburg, Duitsland) genaamd, op punt gesteld dat steunt op volgend principe.

De wanden van de cellen van het visvlees gedragen zich als condensatoren, waarvan de capaciteit hoog is wanneer de vis zeer vers is. Naarmate het bederf vordert, verhoogt echter de permeabiliteit van de wanden door de enzymatische en bacteriële afbraak van de eiwitten en vermindert de capaciteit. Een relatief hoogfrequentie stroom ondervindt weinig of geen invloed van de capaciteit van de celwanden, echter wel een relatief laagfrequentie stroom.

De verschillen in wisselstroomweerstand (impedantie) gemeten bij twee frequenties worden aldus kleiner om tenslotte bij bedorven vis nul te benaderen. Zij laten aldus toe het bederf van de vis te volgen. Als meest geschikte frequenties werden 1 en 16 kHz gekozen.

Om beide wisselstroomweerstand (impedanties) te vergelijken, wordt de schakeling van het apparaat zo verwezenlijkt dat een waarde Q bekomen wordt, die aangeeft met hoeveel procent de bij de frequentie van 1 kHz gemeten weerstand R_L groter is dan bij de frequentie van 16 kHz gemeten weerstand R_H :

$$Q = \frac{(R_L - R_H) \cdot 100}{R_H} = \left[\frac{R_L}{R_H} - 1 \right] \cdot 100$$

Bij pas gevangen vis benadert Q dus 100 en bij bedorven vis 0. De waarde Q wordt conventioneel uitgedrukt in "versheidsgraden" en heeft het voordeel onafhankelijk te zijn van de temperatuur, de dikte van de vis en andere factoren, daar beide weerstanden R_L en R_H op dezelfde manier beïnvloed worden.

Praktisch gezien wordt Q gemeten door twee grafietelektroden in contact te brengen met de vis. De waarde kan onmiddellijk afgelezen worden.

HENNINGS heeft voor een zestal belangrijke vissoorten het verband versheidsgraden - organoleptische keuring bepaald en dit uitgedrukt in z.g. "ijdsdagen", t.t.z. het aantal dagen dat de vis nog goed in ijs kan bewaard worden.

Het is echter gebleken dat de structuur van het visweefsel volgens de plaats in de vis verschilt en dus de meting beïnvloedt ; zo zijn de metingen bv. dicht bij de kop boven de buikholte iets lager. Om vergelijkbare resultaten te bekomen dient de bepaling steeds op dezelfde plaats uitgevoerd te worden, bij voorkeur op het einde van de buikholte. Voor de Gadiden (bv. kabeljauw) ligt dit onder de tweede rugvin op de zijlijn.

De methode blijkt verder door volgende factoren beïnvloed te worden :

- (a) de huid van de vis : metingen zonder huid (bv. filets) zijn met het huidig apparaat moeilijk uit te voeren ; ook op ontschubde vis kan de bepaling niet verricht worden.
- (b) de aanwezigheid van elektrolyten : metingen op gezouten vis bv. zijn onmogelijk.
- (c) beschadiging van de cellen door kneuzingen, bevriezing, uitdroging, enz. ; de methode is aldus bv. niet geschikt voor diepvriesvis.

L I T E R A T U U R

::*:*:*:*:*:*:*:*:*

1. VYNCKE, W. - De Objektieve Kwaliteitsbepaling van vis - I. Het bederf van de vis en de methoden om de versheid te bepalen - Proefstation voor Zeevisserij, Oostende, 1964.
2. WEGNER, H. - Weitere Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Refraktometrie bei der Frischebeurteilung von Seefischen - Archiv für Lebensmittelhygiene, 4, 90, 1962.
3. LUCKE, F. en GEIDEL, W. - Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung, 70, 441, 1935.
4. TREIBER, H. - Die Bestimmung des Frischegrades (Qualität) von frischem Seefisch und dessen Filet - Deutsche Lebensmittel Rundschau, 6, 146, 1959.
5. STANSBY, M. - Industrial Fishery Technology - Reinhold Publishing Corporation, New York, blz. 369, 1963.
6. WITTFOGEL, H. - Uniform methods of inspection and analysis of fish and fish products in international trade and uniformity of terminology - in : Sanitary Regulations for Fish and Fish products OECD, Parijs, blz. 152, 1961.
7. Documentation sur la définition et le contrôle de la qualité du poisson aux Etats-Unis d'Amérique et au Canada, OECE, Paris, EPA/AG(60) 19, blz. 73, 1960.
8. YAMAMOTO, M. en SONEHARA, M. - Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries, 19, 761 1953.
9. LUDORFF, W. - Fische und Fisch-Erzeugnisse - Berlin, Verlag A. Hayn's Erben, blz. 147, 1960.
10. WITTFOGEL, H. - Difficulties in controlling quality of iced and frozen fish - FAO Symposium on the Significance of Fundamental Research in the Utilization of Fish, Husum, 1964.
11. PROCTOR, B., NICKERSON, J., FAZZINA, T., RONSIVALLI, L., SMITH, R. en STERN, J. - Rapid determination of the quality of whole eviscerated haddock - Food Technology, 13 (4), 224, 1959.
12. WEGNER, H. - Refraktometrische Messungen der Augenflüssigkeit zur Frischebeurteilung von Seefischer - Archiv für Lebensmittelhygiene, 4, 83, 1960.

13. HENNINGS, C. - Ein neues elektronisches Schnellverfahren zur Ermittlung der Frische von Seefischen - Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, 119 (6), 461, 1963.
14. ANTONACOPOULOS, N. - Verbesserte Apparatur zur quantitativen Destillation wasserdampf-flüchtiger Stoffe - Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, 113 (2), 113, 1960.
15. DYER, W.- Report on Trimethylamine in fish - Journal of the A.O.A.C., 42 (2), 292, 1959.