

s 293 B10

FISKERIDIREKTORATET  
BIBLIOTEKET

KJEMISKE OG FYSISKE  
FORANDRINGER I FISK  
SOM PRODUSERES TIL  
TØRRFISK.

V/HEINE BLOKHUS

[1978]

## 1. Innledning

Ved lufttørking av fisk foregår en rekke forandringer i fiskemuskelene. Disse er ofte nøye knyttet sammen i et avhengighetsforhold, da forandringer av de ytre fysiske vilkår påvirker de kjemiske forandringene som utvikles i fiskens indre. En har derfor funnet å måtte behandle disse to feltene samlet, selv om de ut fra andre betraktninger vanligvis holdes adskilt som uavhengige og selvstendige fagområder.

Den kunnskap en har i dag fra praktiske undersøkelser av tørkeforløpet under vekslende ytre vilkår og tilhørende kjemiske forandringer, spesielt i fiskens proteinfunksjon, er meget sparsomme. Litteraturen gir også lite stoff til belysning av denne siden av saken.

Det stoff en her presenterer prøver å nyttiggjøre det materiale som en har tilgjengelig ved å sette det inn i en viss sammenheng med andre kjente fenomener av generell karakter anvendt på det produkt en har praktisk erfaring for oppstår under visse kjendte ytre vilkår.

Dersom en hadde tatt seg tid til å vente med tørrfiskkurset til våre nye laboratorier hadde fått gjort visse grunnbyggende undersøkelser av tørkeprosessen, ville en ha hatt en langt bedre bakgrunn for å fremlegge et tilfredsstillende vel begrunnet lærestoff på dette område.

## 2. Råstoffet

For tørrfiskproduksjon, som for all annen produksjon av fiskevarer, er det en vesentlig betydning for ferdigvarens kvalitet at en anvender et førsteklases råstoff. Dette fremgår særlig tydelig dersom en sammenligner produksjonen av linefanget Lofots tørrfisk med det som produseres av trålfangster, overståtte garnfangster o.l. Linefanget fisk som henges i Lofoten er av meget høy ferskhetsgrad, da den vanligvis ilandføres den ene dags ettermiddag og henges på hjell neste dags formiddag. Fisk som er produsert på denne måte gis nesten uten unntak en ferdigvare av prima kvalitet med innslag av sekunda under normale tørkeforhold. Men overstått garnfisk fra samme felt og produsert under like vilkår vil uten unntak gi en Afrika-kvalitet. Det samme vil være tilfelle med trålfanget fisk som er gammel i is.

Det har innarbeidet seg en praksis på produksjonsleddet at råstoffet ved kjøp kanaliseres til de ulike anvendelser

ut fra følgende prioritering:

1. Dagfanget kystfisk, selges fersk som iset fisk eller skjæres til fersk eller frossen filet, eller henges for produksjon av prima tørrfisk.
2. Fisk fra fjerne felter oppbevart i is fra 1 til 1½ uke skjæres til filet for frysing.
3. Fisk fra fjernere felter oppbevart i is utover denne tidsrammen og overstått garnfisk går til salting.
4. Fisk som er av for dårlig kvalitet til salting henges til tørrfisk for Afrika-markedet.

Kvalitetsforskriftene har resignert og tatt dette til følge. Det fremgår av at ferskfiskforskriftenes §2 bare påbyr bruk av kvalitetsfisk til fersk anvendelse (ising + frysing), mens dette kravet ikke gjelder for råstoff til salting og henging. Der gjelder bare §§ 3 - 19 i ferskfiskforskriftene som omhandler krav til fiskens behandling og til bygningsmessig og hygienisk standard ombord i båten og for tilvirkningsanlegg på land. Vilkåret for kvalitetsheving av tørrfisk (og saltfisk/klippfisk) er derfor at kvalitetsforskriftene skjerper ferskhetskravet til råstoff til disse anvendelsene.

For oversiktens skyld skal en kort resymere de kvalitetsendringer som foregår i rå fisk (torskearter) lagret i is:

Tidsrom	Tilstand	Bryter ned	Kvalitet
Første uken	Dødsstiv	Vevsenzymer	God (9-7)
Første halvdel Annen uke	Slappere	moderat bakterie- virksomhet (Bakterieenzymer)	Lite god (6)
Annen halvdel Annen uke	Lukt svakt syrlig.	Tiltakende bakterie- virksomhet.	Dårlig (5)
Tredje uke	Lukt bedervet, bløt	Forråtnelses- bakterier	Berdervet (4)
Fjerde uke	Lukt råtten, opløst		Råtten (3-2)

Mengden og arten av noen nedbrytingsprodukter som fremkommer på grunn av bakterieaktiviteten kan skisseres slik (torskearter):

mg/100 g (sirkatall)

Tidsrom	Trimetylamin	Ammoniakk	Total flyktig nitrogen
Første uke	1 - 2	14	14 - 15
Første halvdel annen uke	2 - 6	13	15 - 20
Andre halvdel annen uke	6 - 15	14 - 20	20 - 35
=====			
Tredje uke	15 - 50	20 - 50	35 - 100
Fjerde uke	>50	>50	>100

Som kjent spalter bakterier trimetylaminoksyd til trimetylamin og proteinene til ammoniakk. Total flyktig nitrogen er vanligvis i det vesentligste summen av disse to komponentene.

I tilknytning til det som er sagt innledningsvis om sammenhengen mellom god råstoffkvalitet og høy vrakermessig kvalitet på ferdigvaren, vil en gjerne bemerke at dette ikke automatisk gjenspeiler seg i ferdigvarens innhold av forannevnte kjemiske spaltningsprodukter. Dette skal en senere komme nærmere tilbake til.

### 3. Tørkeprosessen

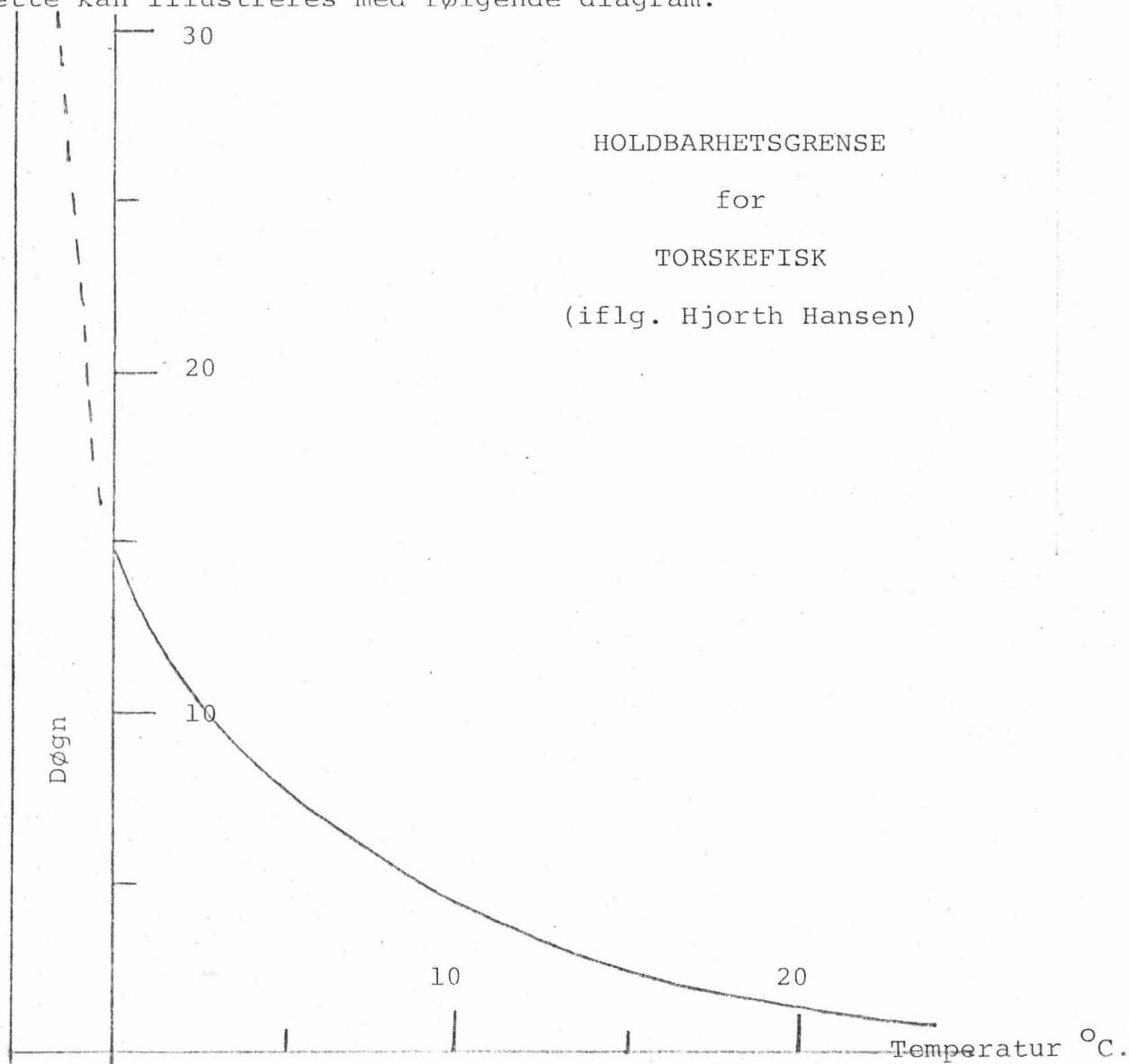
Lufttørking av fisk er en ballansegang mellom nedbrytende krefter og den konserverende eller bremsende effekt på disse som tapet av vann medfører. For å oppnå den rette kvalitet på tørrfisken, både når det gjelder utseende og smaksegenskaper, så er det en hel rekke faktorer ut over selve råstoffets egenskaper og tilstand som er av betydning. Meteorologiske forhold som temperatur, sollys, nedbør og luftfuktighet er viktig. Bakterienzymer bryter ned proteinene. Skal tørrfisken få rette kvalitetsegenskapene, må ikke denne virksomheten gå for langt. Det skal foregå en modning eller som det også kalles en fermentering. Prosessen minner således om spekeprosessen som foregår i fisk og kjøtt og

med produksjon av fersk ost. Det kan selvsagt være forskjellige preferanser i ulike tørrfiskmarkeder. På samme måte som noen markeder foretrekker milde oster og noen skarpe, slik kan en si at Italiamarkedet foretrekker en svakt fermentert variant av tørrfisk og Afrikamarkedet en sterkere. Den tredje variant av den fisken som både av utseende, lukt og smak har gått så langt i sin utvikling at den ikke har gjennomgått en begrenset modning, men har gått over til en mer ukontrollert bedervelse. Det er spesielt denne fisken en skal konsentrere oppmerksomheten om i kontrollarbeidet, men det kan likevel være nyttig å få et visst innblikk i prinsipielle problemstillinger.

En skal derfor se litt nærmere på hvordan hver av de nevnte faktorer av ulik natur vil virke inn på utviklingen av råfisk av forskjellig ferskhetsgrad under tørking på hjell:

a) Temperatur:

Fra råstoffkurset har en kjennskap til hvordan råfiskens holdbarhet forandres ved oppbevaring ved ulike temperaturer. Dette kan illustreres med følgende diagram:



Av dette vil en se at holdbarheten i is ved 0°C er ca. 12 - 14 døgn.

Ved 6°C er den halvparten

" 12 " er den fjerdeparten

" 18 " er den åttendeparten

" 24 " er den sekstendeparten

" ÷ 1 " en og enhalv gang så lang

" ÷ 2 " omtrent dobbel så lang

Disse holdbarhetstidene utvides utvilsomt etter hvert som vanninnholdet i fisken avtar under fremtørkingen, men en mangler sikre data om i hvilken grad. Den utvides helt til vanninnholdet i fisken er kommet ned på ca. 15 %, da er bakterievirksomheten blitt minimal.

Temperaturen kan skade fiskens kvalitet både hvis den er for høy og hvis den blir for lav. I første tilfelle kan en produsere sur og eventuelt brent fisk og i det andre tilfelle frostskaadet "fos" fisk. Fisk på hjell som er av høy ferskhetsgrad taper denne relativt hurtig ved høy temperatur f.eks. opp mot + 20 °C selv etter kort tid. Råstoff av dårlig ferskhetsgrad er under like vilkår utsatt for hurtig bederelse. Blir temperaturen høy over en viss tid, vil fisken bli sur uavhengig av råstoffets opprinnelige tilstand. Stor fisk er mer utsatt for å bli sur enn mindre fisk, da den tar lengere tid å gjennomtørke, og derfor i lang tid vil ha kjøtt langs ryggbeinet i de tykkere deler som har nok fuktighet i behold til at stor bakterievirksomhet kan utvikle seg. Ved å åpne fisken ved ryggbeinet kjenner en i slike tilfeller surstanken. Luktintensiteten vil være vekslende og tiltar med graden av bederelse. I utpregede tilfelle er den sterkt frastøtende.

En annen tørkeskade som skyldes for høy temperatur er at fisken blir "køkt" eller "brent" i overflaten. Slik skade oppstår når høy lufttemperatur opptrer i kombinasjon med kraftig innfallende (stråleintensitet av) sollys. Dette resulterer i at bindevevet i skinnen på fisken (kollagen) omdannes til en seig limaktig masse (glutin). Dette er et kjent fenomen også med kunstig tørking av klippfisk (bråtørking). Resultatet av dette er at når temperaturen faller igjen, stivner denne limaktige massen og tetter igjen porene i overflaten slik at videre tørking hemmes. Skjer dette tidlig i tørkeperioden, kan/fisken inneholde store vannmengder på samme tidspunkt som fisk som ikke er "brent" er ferdig fulltørket. Slik "brent" fisk har oftest en unaturlig intens skinnende glans på skinnen og er ofte vassen og bedervet i kjøttet.

Frostskader på tørrfisk oppstår når temperaturen faller under 0 °C. Den vannmengde i råfisken som fryser ut til is ved ulike temperaturer lavere enn 0 °C er:

<u>Temperatur</u>	<u>Utfrosset % av vannet.</u>
0 °C	0
÷ 1 "	ca.19
÷ 2 "	" 39 (Kritisk )
÷ 3 "	" 70
÷ 4 "	" 74 (temperatur)
÷ 5 "	" 77
÷ 10 "	" 81
÷ 20 "	" 96

Dette viser at faren for frostskader er tilstede allerede ved ÷ 2 °C, og at utviklingen av iskrystaller er størst ned til ÷ 5 °C (kritisk temperaturområde). Da frost på vårhengt fisk ofte oppstår straks etter at fisken er hengt, vil slike skader ofte påføre fisken større skader enn fisk som har hengt en tid og således har mistet mye av vanninnholdet. På fisk hengt på førjulsvinteren må en regne med frostskader som det vanligste. Langsom frysing i det kritiske temperaturområdet er mer skadelig enn hurtigere frysing ved lavere temperaturer, da det dannes iskrystaller av mindre størrelse. Derfor er det mange som fryser råfisken før hending, spesielt i makktiden om sommeren. Derved unngår en makkfisk som går til vrak, men kvaliteten på slik ferdigvare blir bare Afrika-kvalitet.

Graden av frostskade på hjell varierer med frysebelastningen fra mindre skade begrenset til overflaten nær skinnet til helt utsprengt fisk som er minst like voluminøs som den var som råfisk. En sier at den er "pølsefrossen". Slik fisk har tapt vevsvæsken og består vesentlig av binde- og støttevev. Fos hyse er ettertraktet som gnagelisk, da den har en søt smak og er behagelig å gnage på etter å være banket.

Mindre frostskader fører til froststriper rett under skinnet på tørrfisken i form av langsgående utsprengninger fra ørebein til ned mot sporkringla. Disse er smale, og vanligvis under ca. 0,5 cm høye og godt synlige. Fargen på kjøttet av frostskadd tørrfisk vil gi en ide om graden av skade. Gulaktig farge ved de minste skadene og rødfarget når skaden blir mer omfattende. I begge tilfeller med en naturlige kjøttglans som er til stede når vevsvæsken er i behold i cellene. "Pølsefos" fisk er lys gul og uten

kjøttglans i tillegg til utsprængningen av vevet.

Slik frostskaidd fisk egner seg ikke til luting eller bløting da den går i oppløsning i samsvar med graden av frostskaaden. Den gir derfor lavt eller i verste fall minimalt utbytte som lutefisk. Den henger heller ikke sammen ved koking.

#### Vanntap.

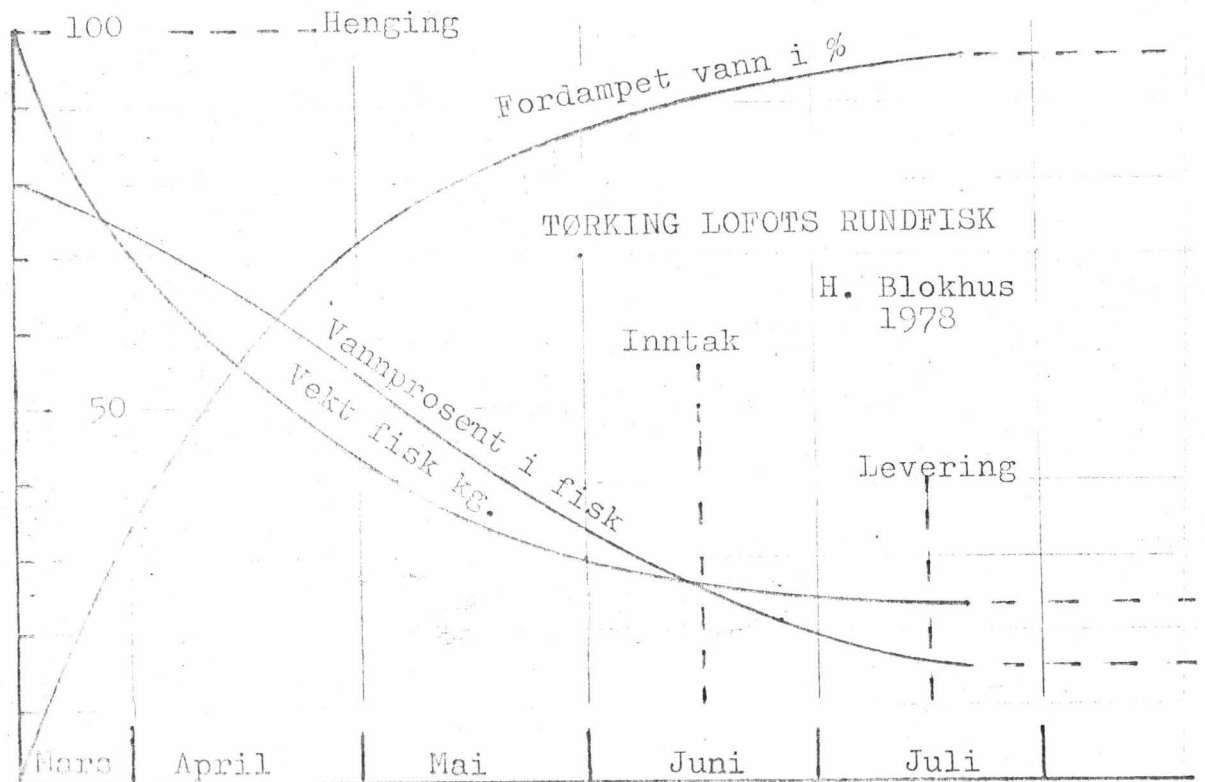
Hovedhensikten med tørrfiskproduksjonen er å gjøre fisken holdbar ved å fjerne vann. Det gjelder at vanntapet går hurtig nok til å hindre at bakterievirksomheten blir så stor at varen bederves. Uansett temperatur foregår ingen tørking i luft som er mettet med vanndamp, dvs. at dens relative fuktighet er 100 % (se forelesning i hygrometri).

Som kjent er det to hovedtyper av atmosfærisk luft, tropeluft og polarluft, og hvor disse møtes dannes en front. Tropeluften strømmes mot Norskekysten fra Atlanteren, og både fordi den kommer over havet hvor det foregår stadig fordamping og fordi den er varm og kan ta opp mye vanndamp, har den ofte skyer som kan avkjøles når den møter polarluften. Derved blir den mettet og avgir regn. Slik luft er vanlig fra syd og sydvest. Polarluften er derimot kald og vil ofte komme fra nord og nordvest eller nordøst. Den strømmes ofte over land mot Nord-Norge og vil derfor ha avgitt fuktighet ved å presses over fjellkjeder o.l., samtidig som den sakte varmes opp. Dette fører til at den har liten relativ fuktighet. Den har derfor god tørkeevne. Det er derfor at forholdene for tørrfiskproduksjon er så gunstige i Nord-Norge.

Det kan være av en viss interesse å få et bilde av hvordan fisken taper vann under praktiske forhold. For tørking av Lofots rundfisk fremgår dette av følgende diagram:

Se neste side:





Av dette vil det fremgå at fisken har tapt halvparten av sitt opprinnelige vanninnhold på mindre enn en måned. Tørkingen går hurtigst i begynnelsen. Egentlig foregår den i to ulike faser. Så lenge den er fuktig i overflaten, fordamper vannet fra fisken som fra overflaten av en vannpytt, men etter hvert som vannet får lenger vei å passere for å nå overflaten, går tørkingen suksessivt senere. Diagrammene viser at når fisken er leveringstør med ca. 15 % vanninnhold, har den avgitt ca 96 % av sin opprinnelige vannmengde.

Det viser seg at tørketapet består praktisk talt bare av vann. Dryppet fra fisken de første dagene på hjell består praktisk talt av rent vann og utgjør en forholdsvis liten del av fiskens vekt.

Dersom en kjenner råstoffets kjemiske analyse, kan en lett beregne tørrfiskens vektmessige og prosentvise sammensetning.

Rund rå Lofotstorsk har f.eks. følgende sammensetning:

Protein:	ca. 17,6	g/100g
Fett:	" 0,3	"
Aske:	" 1,2	"
Vann:	" 80,5	"
Analysereest	" 0,4	"

Sum 100 g/100g

=====

1000 kg råfisk torsk inneholder da:

<u>Komponenter</u>	<u>ca. kg</u>
Protein:	176
Fett:	3
Aske:	12
Vann:	805
Rest:	<u>4</u>

I alt 1.000 kg  
=====

Av 1000 kg sløyd hodekappet råfisk får en vanligvis 230 kg = 11.5 vekter a 20 kg leveringstørr Lofots rundfisk.

Da praktisk talt bare vann tapes, inneholder 230 kg tørrfisk (av 1000 kg råfisk):

<u>Komponenter</u>	<u>ca. kg</u>		<u>ca. g/100g</u>
Protein:	176	= $\frac{176}{230}$	= 76,5
Fett:	3	= $\frac{3}{230}$	= 1,3
Aske:	12	= $\frac{12}{230}$	= 5,2
Rest:	4	= $\frac{4}{230}$	= 1,8
<hr/>			
Tils.	195		= 84,8
Vann: (230 ÷ 195) = 35	= $\frac{35}{230}$		= 15,2

---

I alt: 230 kg = 100.0 g/100g  
=====

Det er fordampet  $805 \div 35 = 770$  kg vann pr 1000 kg råfisk.

Dersom en hadde produsert rotskjær torsk av av fisken i forrige eksempel, kunne en også lett beregne tilnærmet vektutbytte og kjemisk sammensetning av denne.

Ryggene av 1000 kg fisk veien ca. 95 kg og har følgende analyse og vektfordeling:

<u>Komponenter</u>	<u>ca. g/100g</u>	<u>ca. kg</u>
Protein:	16,1	15,3
Fett:	0,4	0,4
Aske:	8,8	8,4
Rest:	0,4	0,4
Vann:	<u>74,3</u>	<u>70,5</u>
<hr/>		
Tils.	100 g/100g	95,0 kg
=====		

Fremtørket rotskjær Lofotstorsk inneholder da:

Komponent		ca. kg	ca. g/100g
Protein:	176,0 ÷ 15,3 =	160,7	80,1
Fett:	3,0 ÷ 0,3 =	2,7	1,3
Aske:	12,0 ÷ 8,4 =	3,6	1,8
Rest:	4,0 ÷ 0,4 =	3,6	1,8
		170,6	85,0
Vann:	201 ÷ 170,6 =	30,4	15,0
I alt		201,0 kg	100 g/100g

Av dette fremgår at 1000 kg råfisk gir ca. 10 vekter a 20 kg leveringstørr rotskjær, og av denne fisken har det fordampet  $805 \div 70,5 \div 30,4 = 704,1$  kg vann.

På samme måte kan tørrfiskens sammensetning og analyse beregnes tilnærmet, dersom en kjenner råfiskens analyse og normale utbytteprosenten, eller en kan basere seg på at leveringstørr fisk ikke bør inneholde mer vann enn ca. 15 g/100g.

Til orientering kan en holde seg til følgende tilnærmede gjennomsnittlige prosentvise sammensetning av de fiskeslag som normalt fremtørkes til tørrfisk:

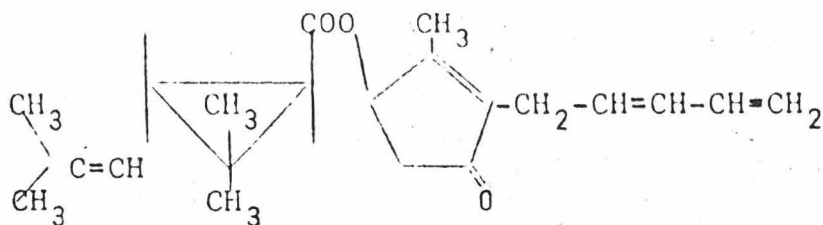
Art.	g/100g				
	Protein	Fett	Aske	Vann	Analyserest
Torsk	17,6	0,3	1,2	80,5	0,4
Sei	18,0	0,6	1,3	78,5	0,6
Hyse	18,0	0,4	1,2	79,5	0,9
Lange	20,0	0,3	0,8	78,0	0,9
Brosme	19,0	0,5	1,3	78,8	0,4

#### 4. Bekjempelse av insekter.

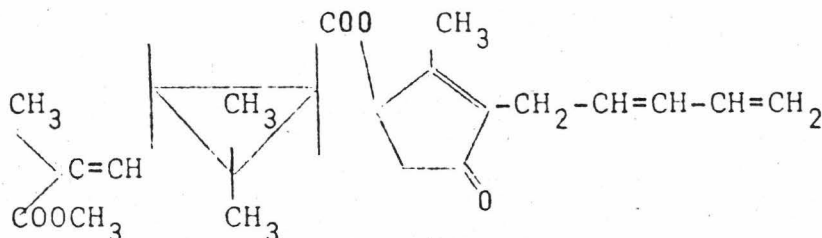
Det brukes kjemiske stoffer i kampen mot snyltere på tørrfisk, både på fisk som skal henges for tørking, eventuelt henges på hjell i rå tilstand, og på fulltørket vare under lagring på pakkhus før eksportskipning.

##### a) Makkfluebekjempelse.

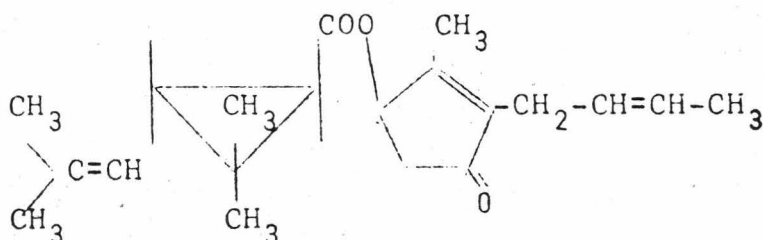
Til vern mot makkflue i sommertiden bruker en et uttrekk av stoffer fra en afrikansk plante som heter Pyrethrum og som ligner mye på vår prestekrage. Det finnes fire aktive komponenter i planten, Pyrethrin I, Pyrethrin II, Cinerin I og Cinerin II som alle regnes for ufarlige for mennesker da de nedbrytes i fordøyelseskanalen. De kan alle inaktiveres av solyset. Deres kjemiske oppbygning er komplisert og de har følgende formler:



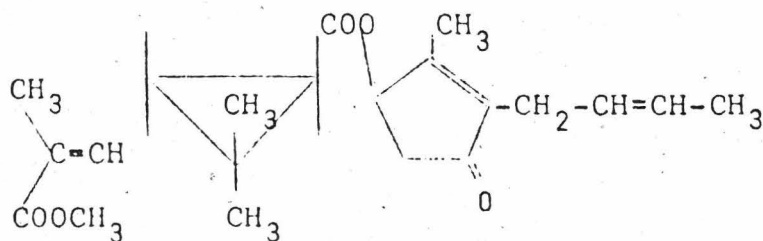
Pyrethrin I, en ester dannet ved kombinasjon av chrysantheminsyre og keto-alkoholen pyrethrolon.



Pyrethrin II, en ester dannet ved kombinasjon av pyrethrinsyre og keto-alkoholen pyrethrolon.



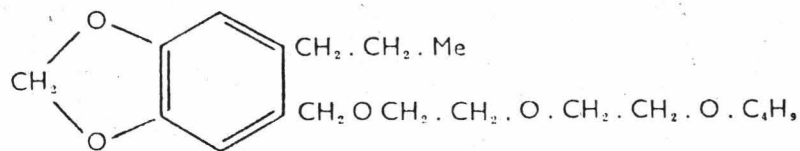
Cinerin I, en ester dannet ved kombinasjon av chrysantheminsyre og keto-alkoholen cinerolon.



Cinerin II, en ester dannet ved kombinasjon av pyrethrinsyre og keto-alkoholen cinerolon.

Fisken kan enten behandles ved dypping i et bad tilsatt pyrethrum eller stoffet kan sprøytes på fisken på hjell. Det vises i denne forbindelse til kursets øvrige lærestoff for den praktiske gjennomføringen av dette. Alle fire komponenter i pyrethrum er aktive i kampen mot flueplagen. De understøtter tilsynelatende hverandre. Enda mer blir virkningen forsterket ved tilsetning av stoffer som

som virker som synergister, dvs. at en kan bruke langt svakere oppløsninger av et stoff og få like sterk virkning når en synergist er tilsatt. Dette fenomenet som kalles synergisme oppstår når to stoffer i blanding gir langt høyere virkning enn de ville ha enkeltvis. Stoffet Piperonylbutoksyd virker som synergist på Pyrethrum. Det har følgende formel:



Stoffet er en gul olje og påstås å være ufarlig for varmblodige dyr. Pyrethrum virker som en nervegift på insektene og fører til at de får krampe og lammes.

b) Bekjempelse av biller.

En rekke biller angriper tørrfisk, spesielt når den blir liggende over en sesong til neste vår. Sei er særlig utsatt for billeangrep.

Billene spiser på fisken og legger eggene sine i den slik at larvene har god næring når de er klekket. Angrepet kan være så sterkt på den enkelte fisk at praktisk talt alt kjøtt er oppspist og bare skinn og bein er igjen.

Til bekjempelse av biller benyttes ofte gassing. Blåsyre - gass - eller kjemisk rettere uttrykt Hydrogencyanid - er foretrukket. Dette er et stoff med ukomplisert kjemisk oppbygning med formelen HCN. Den virker på blodets hemoglobin og blokkerer dets evne til å binde oksygen løst til seg for transport frem til den enkelte celle og avgivelse der. Hydrogencyanidet binder seg fast til hemoglobinet på oksygenets plass og blokkerer derfor forbrenningen (åndingen) i den enkelte celle . Det foregår en indre kvelning. Gassen er litt lettere enn luft da luftens "molekylvekt" er 29 som gir litervekten  $29 : 22,4 = 1.293$  g/liter, mens hydrogencyanidets molekylvekt blir:

$$\begin{array}{r} \text{H} = 1 \\ \text{C} = 12 \\ \text{N} = 14 \\ \hline \text{HCN} = 27 \\ \hline \hline \end{array}$$

som gir litervekten  $27 : 22,4 = 1.254$  g/liter.

Derfor må rom eller skuten som fisken lagres på under gassing lukkes helt tett så ikke gassen unnviker opp i luften. Gassen er umåtelig giftig og den kan bare behandles av spesialister autoriserte

for denne oppgaven med utstyr egnet for dette.

5. Innhold av spaltningsprodukter i tørrfisk.

Ved det tidligere FI-KJE-TE (nåværende Sentrallaboratorie er gjort en rekke kjemiske undersøkelser av fremtørket fisk, herunder innhold av trimetylamin, ammoniakk og total flyktig nitrogen.

Resultatene gjengis som følger:

Rotskjærfisk			
mg/100g			
	TMA-N	NH <sub>3</sub> -N	Tot.fl. N
1. Sei, innetørket	64 - 114 - 157	47 - 94 - 194	174 - 208 - 250
2. Sei, utetørket	82 - 93 - 117	58 - 82 - 109	149 - 176 - 200
3. Brosme, innetørket	96 - 101 - 106	131 - 132 - 133	227 - 233 - 239
4. Brosme, utetørket	67	99	166
5. Torsk, innetørket	39 - 154 - 264	103 - 143 - 162	142 - 288 - 426
6. Torsk, utetørket	82 - 136 - 204	87 - 121 - 139	204 - 257 - 329

Rundfisk

7. Torsk, utetørket	20 - 102 - 181	138 - 264 - 492	189 - 366 - 641
---------------------	----------------	-----------------	-----------------

Ovenstående omfatter 130 enkeltfisk i fra ulike distrikter. Hver tallrekke gir minimum - middel- og maksimalverdier som er funnet.

Det er ingen sammenheng mellom organoleptisk kvalitetsbedømmelse og kjemiske funn i tørrfisk. Dette vil fremgå av følgende:

Fisk	Vraking	TMA-N	NH <sub>3</sub> -N	Tot.fl.N
Prima, Hollender	Lofots nattstått line	136	181	317
Afrika, sur	Lofots 2 netters garn	120	165	285

En må derfor søke etter andre kjemiske komponenter for å få karakterisert tørrfiskens kvalitetstilstand. De som benyttes på fersk, iset fisk strekker ikke til.