



Titill:	Þróun nema sem greina ferskleika fisks
Höfundar:	Guðrún Ólafsdóttir, Emilía Martinsdóttir, Einar Helgi Jónsson, Rögnvaldur Ólafsson
Rit Rf númer:	42
Verknúmer:	90.403
Útgáfudagur:	24. febrúar 1995
Blaðsíðufjöldi:	17
Styrktaraðili:	Rannsóknarráð Íslands (áður Rannsóknaráð ríkisins)
Ágrip á íslensku:	<p>Í ritinu er fjallað um rokgjörn efni og lykt, sem myndast í fiski við geymslu í ís, ásamt niðurstöðum mælinga á rokgjörnum efnum með tinoxíðnemum, rafefnanemum, gasgreini og massagreini. Einnig er lýst þróun mælibúnaðar með rafefnanemum. Helstu niðurstöður mælinga með tinoxíðnemum voru þær að svörun nemanna við rokgjörnum efnum bæði í þorski og karfa jókst með geymslutíma í ís og bar mjög vel saman við hefðbundið skynmat á hráum og soðnum fiski. Niðurstöður mælinga með rafefnanemum sýndu að svörun nemanna við rokgjörnum efnum í þorski jókst með geymslutíma í ís á sama hátt og svörun tinoxíðnemanna. Rafefnanemarnir eru mun sérhæfðari en tinoxíðnemarnir fyrir þau efni sem myndast í fiski við geymslu í ís (t.d. ammoníaki, trímetylamíni, rokgjörnum brennisteinsefnum og alkóhólum). Niðurstöður rannsókna á rokgjörnum efnum með gasgreini og massagreini sýndu að einkennandi ferskleikaefni með plöntu- og sveppalykt voru til staðar í þorski og karfa. Þróaður hefur verið mælibúnaður og handhægt mæliforrit fyrir mælingar á rokgjörnum efnum í fiski, þannig að nú liggur fyrir frumgerð af mælitæki sem fyrirhugað er að reyna í iðnaðinum.</p>
Lykilord á íslensku:	Lykt, rokgjörn efni, tinoxíðnemar, rafefnanemar, gasgreining, skynmat
Summary in English:	<p>In this report is an overview of volatile compounds and characteristic odour in fish and also results of measurements of volatile compounds by tin oxide sensors, electrochemical sensors and GC-MS. The experimental set up that was developed for the measurements of volatile compounds in cod with electrochemical sensors is described. The response of the tin oxide sensors to volatile compounds in cod and ocean perch increased during storage in ice and these results were comparable to the results of sensory analysis of raw and cooked fish. The responses of the electrochemical sensors to cod also increased with days in ice. The electrochemical sensors were more selective to the spoilage compounds that develop in fish during storage in ice such as ammonia, TMA, volatile sulphur compounds and ethanol. The results of the measurements of volatile compounds by GC-MS showed that compounds with characteristic fresh odour such as plant- and mushroom-like odours are present in cod and ocean perch. The development of the experimental set up has resulted in a prototype that includes a measurement device for the electrochemical sensors combined with a user friendly computer program. This prototype is now ready for trials in the industry.</p>
English keywords:	Odour of fish, volatile compounds, tin oxide sensors, electrochemical sensors, gas chromatography (GC), sensory evaluation

EFNISYFIRLIT

Bls.

1. HLUTI. Rokgjörn efni og lykt sem myndast í fiski og mælinga rok gjarnra efna. Yfirlit.....	1
1. INNGANGUR.....	1
2. EINKENNANDI LYKT OG ROKGJÖRN EFNI SEM MYNDAST Í FISKI VIÐ GEYMSLU Í ÍS - GASGREINIRANNSÓKNIR.....	3
3. MÆLINGAR Á ROKGJÖRNUM EFNUM MEÐ TINOXÍÐNEMUM	
3.1 Helstu eiginleikar tinoxíðnema.....	5
3.2 Samantekt á helstu niðurstöðum mælinga á þorski og karfa með tinoxíðnemum.....	6
3.3. Ályktanir um mælingar með tinoxíðnemum.....	8
2. HLUTI. Þróun mælibúnaðar og mælingar á ro gjörnum í þorski með rafefnanemum	8
1. INNGANGUR.....	8
2. FRAMKVÆMD.....	11
2.1 Mælingar á stöðlum með rafefnanemum.....	11
2.2 Mælingar á þorski með rafefnanemum.....	11
3. NIÐURSTÖÐUR.....	12
3.1 Niðurstöður mælinga á stöðlum með rafefnanemum.....	12
3.2 Niðurstöður mælinga á þorski með rafefnanemum.....	12
4. LOKAORÐ.....	14
5. HEIMILDIR.....	16

Verkefnið var samvinnuverkefni Rannsóknastofnunar fiskiðnaðarins og Raunvísindastofnunar Háskólans og fékk styrk frá Rannsóknaráði ríkisins árin 1991-1993. Fyrri áföngum verkefnisins var ítarlega lýst í áfangaskýrslum til RR (áfangaskýrsla 1. des. 1992, hlutaskýrsla, janúar 1993 og áfangaskýrsla 2, nóv. 1993). Þátttakendur í verkefninu af hálfu Rf voru Guðrún Ólafsdóttir og Emilía Martinsdóttir og af hálfu Raunvísindastofnunar Rögnvaldur Ólafsson. Í upphafi verkefnisins tóku Þorsteinn Sigfússon, prófessor við HÍ og Julian Gardner við Warrick háskóla í Bretlandi einnig þátt í verkefninu. Verkefnið hefur ráðið starfsmenn í lengri og skemmri tíma. Starfsmenn síðari ár voru Þórunn Rán Jónsdóttir og Einar Helgi Jónsson.

Eftirfarandi lokaskýrsla er í tveimur hlutum. Í fyrsta hluta er yfirlit um rokgjörn efni og lykt í fiski og mælingar rokgjarnra efna með nemum ásamt helstu niðurstöðum í fyrri áföngum verkefnisins með tilvísun í skýrslur. Í síðari hluta verða kynntar niðurstöður verkefnisins úr síðasta áfanga þess, en hann fjallar um þróun mælibúnaðar með rafefnanemum og mælingar á rokgjörnum efnum í þorski með rafefnanemum.

1. HLUTI. Rokgjörn efni og lykt sem myndast í fiski og mæling rokgjarnra efna með nemum - yfirlit

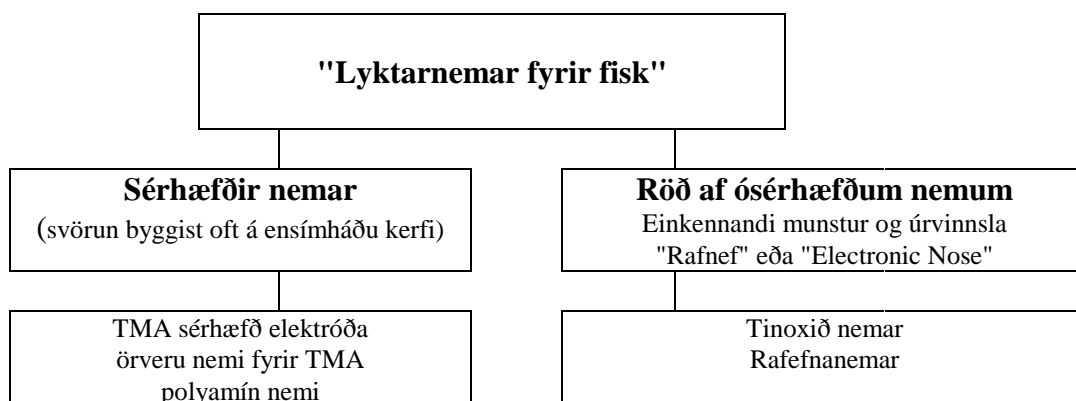
1. INNGANGUR

Löng hefð er fyrir því að nota skynmat til að meta ferskleika fisks og í raun er skynmat besti mælikvarði á ástandi fisksins þar sem um er að ræða mat á öllum skemmdarþáttum eins og lykt, útliti, áferð og bragði. Þótt aðrar og hlutlægar aðferðir hafi verið þróaðar hafa þær nær eingöngu verið notaðar til stuðnings skynmati. Skynmat er tvímælalaust besti mælikvarðinn á óskir neytenda.

Hins vegar fylgir sá ókostur skynmati að það krefst þjálfaðra dómara og slíkt er dýrt og tímafrekt. Þess vegna hefur leit að hentugri hlutlægri mælingu til að meta ferskleika fisks farið fram árum saman.

Þegar verkefnið hófst voru að koma á markað tæki með ýmsum lyktarnemum til að meta gæði matvæla í einhverri mynd m.a. bandarískt tæki (Sensodyne) sem notað var í upphafi verkefnisins. Í dag þremur til fjórum árum seinna er staðan sú að stærri

matvælafyrirtæki erlendis eru að byrja nota ýmiss konar lyktarnema til gæðamats í sinni framleiðslu (Nestlé í Sviss).



Mynd 1. Notkun "lyktarnema" til að greina rokgjörn efni í fiski

Mynd 1 sýnir þær tvær leiðir sem aðallega hafa verið notaðar í rannsóknum á notkun nema fyrir rokgjörn efni eða "lyktarnema". Annars vegar er um að ræða að nota einn mjög sérhæfðan nema sem greinir ákveðin efni (Wong og Gill, 1987), og hins vegar að nota nokkra ósérhæfða nema, sem hafa aðeins mismunandi svörun og mynda þannig einkennandi munstur fyrir mismunandi lykt. Oft er beitt fjölpátta úrvinnsluaðferðum á munstur sem myndast vegna mismunandi svörunar nema og hefur þessi tækni hlotið nafnið "rafnef" eða "gervinef".

Raðir af ósérhæfðum nemum hafa verið notaðar til að greina ýmsar gastegundir t.d. í viðvörunarkerfum (Stetter o.fl., 1986), en einnig til að greina rokgjörn efni í ýmsum drykkjarvörum (Pearce o.fl. 1993) og í kjöti (Winqvist o.fl., 1993). Til að greina ferskleika fisks hafa verið notaðir bæði hálfleiðarar eins og tinoxíð nemar (Storey, o.fl., 1984; Egashira o.fl., 1990; Ólafsson o.fl., 1992a) og rafefnanemar (Ólafsdóttir o.fl., 1994; Schweizer- Berberich, 1994).

Á síðustu árum hefur orðið mikil framþróun í framleiðslu nema sem skynja efni í gasfasa og mikill áhugi er að nýta þessa framþróun nema fyrir fisk. Sérstaklega þykir fýsilegur sá möguleiki að nota "lyktarnema" til að meta gæði fisks á fljótlegan hátt, án þess að eyðileggja sýnið og í þessu verkefni voru markmiðin eftirfarandi:

- að nota mismunandi gerðir nema til að mæla rokgjörn efni sem myndast í fiski við geymslu í ís og finna á þann hátt ferskleika fisksins.

- að efla þekkingu á efnafræði fiskilyktar með því að mæla og bera kennsl á rokgjörn efni í fiski með gasgreini og massagreini.
- að beina þróun sértækra nema inn á fisk þ.e. þróa nema fyrir þau efni sem eru einkennandi fyrir fiskilykt.

2. EINKENNANDI LYKT OG ROKGJÖRN EFNI SEM MYNDAST Í FISKI VIÐ GEYMSLU Í ÍS - GASGREINIRANNSÓKNIR

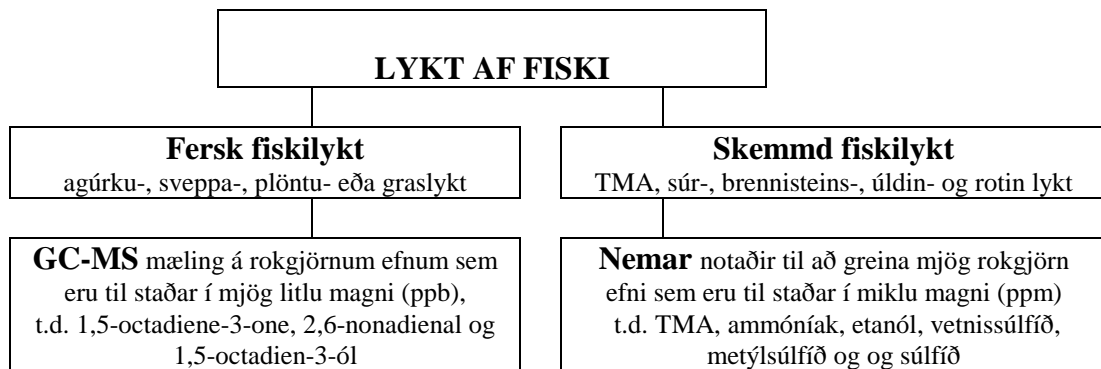
Lykt er samsett úr mörgum efnum sem hafa mismunandi lyktareiginleika og eru til staðar í mismiklu magni. Það eru ekki endilega þau efni sem eru í mestu magni sem hafa mest áhrif á heildarlyktina heldur skiptir máli hver lyktarþröskuldur þessara efna er. Í töflu 1 er samantekt á einkennandi lykt og rokgjörnum efnum í fiski.

Tafla 1. Einkennandi lykt og rokgjörn efni sem myndast við geymslu á fiski í ís

Ferskleikastigi (Elliot, 1946)	Einkennandi lykt (Shewan, 1953)	Rokgjörn efni í fiski
FERSKT	í fyrstu lítil lykt, en síðan kemur skörp (fersk), jöð-, sterkju- og málmkennd lykt	C ₆ -C ₉ carbonyl efni t.d. 1,5-octadiene-3-one, 2,6-nonadienal, bromophenol
HLUTLAUST	mildari lykt, þörungum og skelfisk lykt, hlutlaus lykt	C ₆ -C ₉ alkóhól efni t.d. 1,5-octadiene-3-ól, 3,6-nonadien-1-ól
SÆTT	fúkkalykt, lykt af nýslegnu grasi, sem breytist og verður blendið súrt og sætt	hexanal, etanól, própanól, 3-metyl-1-bútanól og sýrur
SKEMMT	harðfisklykt, brauð-, bjór- eða gerlík lykt, súr mjólk, eða fitulykt, þrái, TMA, ammóníakslykt,	TMA, ammoníak, etanól og ediksýra, mjólkursýra, c,4-heptenal, 2,4-heptadienal, 2,4,7-decatrienal
ÚLDIÐ	úldið, brennisteinslykt, skemmt grænmeti, sviti	brennisteinsefni, esterar, stuttar keðjur af sýrum og esterum (ediksýra og smjörsýra), arómatísk efni (fenól, fenetanól, indól og skatól)

Í þessu verkefni var markmiðið að tengja lyktina sem myndast á hverju skemmdarstigi við ákveðin efni sem einkennda lyktina. Þau efni sem einkenna ferska fiskilykt eru ekki vel þekkt, en þau myndast vegna ensímháðs niðurbrots á ómettuðum fitusýrum í fiski (Hsieh o. fl. 1988, 1989). Stutt er síðan fyrst var borið kennsl á þessi efni í vatnafiski með því að nota gasgreini og massagreini (Josephson o.fl., 1983, 1984). Þetta eru ómettuð alkóhól, aldehyð og ketonar með 6 til 9 kolefnisatóm. Efni sem einkenna ferska fiskilykt, eru t.d. 1,5-octadien-3-one með einkennandi geranium lykt (ákveðin blómategund) og 2,6-nonadienal sem hefur agúrkulykt. Þegar þessi efni blandast síðan saman ásamt fjölda annarra efna myndast fersk fiskilykt.

Í verkefninu voru settar upp aðferðir til að mæla þessi efni með gasgreini og massageini. Rannsakaðar voru fisktegundir sem veiðast hér við land, eins og þorskur og karfi. Fylgst var með magni fersku efnanna, þegar fiskurinn er geymdur á ís (Áfangaskýrsla 1992; Hlutaskýrsla 1993), en svipaðar rannsóknir hafa verið gerðar í vatnafiski (Josephson o. fl., 1986).



Mynd 2. Rokgjörn efni í fiski, sem einkenna ferska lykt og skemmdarlykt, og aðferðir til að greina þessi efni.

Með því að nota sérhæfðan lyktunarbúnað "sniffer" á gasgreini var hægt að lykta af efnunum þegar þau komu af gasgreinisúlunni. Einkennandi málm-, geranium-, sveppa- og agúrku-lykt voru til staðar bæði í þorski og karfa og þessi lykt fannst af sýnum allan geymslutíma fisksins í ís. Þó svo að hægt væri að lykta af þessum efnum þá voru þau til staðar í svo litlu magni að erfitt var að magngreina þau og bera kennsl á þau með massageini. Með því að leita að ákveðnum massabrotum var hægt að sýna fram á að sum þau efni sem voru til staðar í vatnafiski (Josephson o.fl., 1983) voru einnig til staðar í sjávarfiski eins og 1-octen-3-one, 1,5-octadien-3-one, 1-octen-3-ol og 1,5-octadien-3-ol, en í mjög litlu magni (ppb). Þessi efni voru 10-50 sinnum meiri í vatnafiski en í þessum sýnum. Þrátt fyrir að magn þeirra sé svona lítið þá einkenna þau samt fersku fiskilyktina vegna þess að lyktarþröskuldur þeirra er svo lágur. Þá er átt við efni eins og 1,5-octadien-3-one, en lyktarþröskuldur þess er 0,001 ppb (Whitfield o.fl., 1982). Þessi efni hafa því áhrif á ferska fiskilykt áður en hefðbundnu skemmdarefnin hlaðast upp.

Í upphafi verkefnisins var stefnt að því að nota nema til að greina þessi fersku efni. Hins vegar kom fljótlega í ljós að ekki reyndist mögulegt að mæla þau með tinoxíðnemum þar sem magn þeirra er svo lítið (mælist í ppb) og auk þess er

gufuþrýstingur þeirra mjög lágur. Stefnt er að því í áframhaldandi rannsóknum að mæla þessi fersku efni með gasgreini og massagreini og magngreina þau þannig að hægt verði að meta áhrif þeirra á lykt á fyrstu dögum eftir veiði áður en skemmdarefnin hlaðast upp.

Sum þau efni sem einkenna skemmdarlykt eru vel þekkt eins og efni með brennisteini (t.d. vetnissúlfíð) ásamt amínum, arómatískum efnum, alkóhólum (etanól) og rokgjörnum sýrum (ediksýra og smjörkýra), sem eru m.a. myndefni niðurbrots baktería á amínósýrum og fitusýrum í fiski. TMA, ammóníak og önnur amín einkenna fiskilykt, sérstaklega TMA sem minnir á lykt af harðfiski, en auk þess eru myndefni þránunar fitu (t.d. 2,4-heptadienal) vel þekkt og einkennandi fyrir fiskilykt (McGill o.fl., 1977; Karahadian og Lindsay, 1989). Þegar þessi niðurbrotsefni hafa myndast í miklu magni er fiskurinn orðinn vel úldinn. Styrkur sumra þessara rokgjörnu efna sem myndast vegna örverugróðurs er mjög hár (ppm) og er þá átt við mjög rokgjörn efni eins og TMA og ammóníak (Hebard o.fl., 1982), einnig vetnissúlfíð og metýlsúlfíð (Herbert o.fl., 1975) og etanól (Ahmed og Matches, 1983; Kelleher og Zall, 1983). Rannsóknir okkar miðuðu að því að kanna hvort tinoxíðnemarnir væru nægilega næmir til að greina þessi efni frá fiski.

3. MÆLINGAR Á ROKGJÖRNUM EFNUM MEÐ TINOXÍÐNEMUM

3.1 Helstu eiginleikar tinoxíðnema

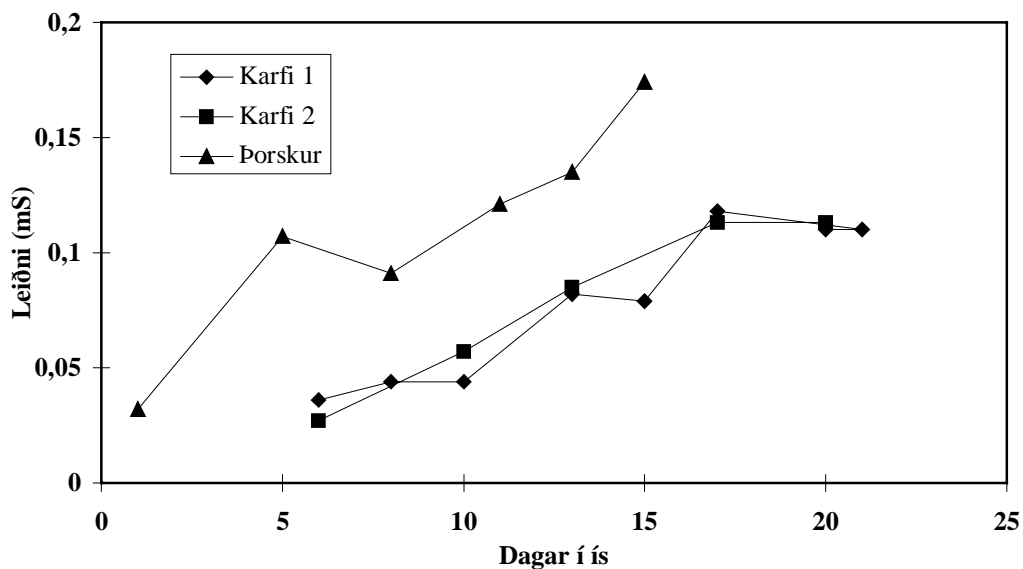
Tinoxíðnemar voru fengnir frá Figaro Engineering Inc. (Osaka; Japan) og eftirfarandi nemar voru notaðir: TGS 823 sem er næmur fyrir alkóhólum, TGS 824 næmur fyrir ammoníaki, TGS 825 næmur fyrir vetnissúlfíði og TGS 882 sem er næmur fyrir alkóhólum og lífrænum lofttegundum.

Tinoxíðnemar eru hálfleiðarar sem mæla breytingu í leiðni á yfirborði nemanna. Ekki er að fullu ljóst á hverju svörun nemanna byggist, en hún tengist yfirborðsvirkni eða hvörfum á yfirborði þar sem breyting verður á leiðni vegna oxunar eða afoxunar á efnum. Breyting á leiðni er þannig í beinu hlutfalli við breytingu á styrk efna í gasfasa.

Kostir þessara nema byggjast á því að þeir eru ódýrir, hafa stuttan svörunartíma (30 sek.) og góða endingu, en þó þarf að gera ráð fyrir að yfirborðsmengun geti haft áhrif á svörun þeirra.

3.2 Samantekt á helstu niðurstöðum mælinga á þorski og karfa með tinoxíðnemum

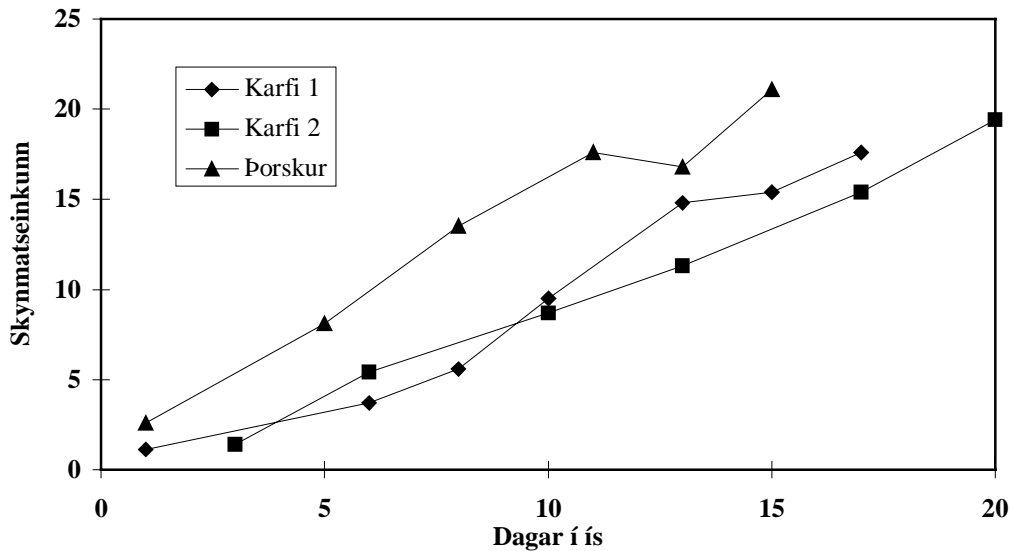
Í verkefninu voru gerðar þrjár viðamiklar geymslupólstilraunir, tvær fyrir karfa (Áfangaskýrsla, 1992) og ein fyrir þorsk (Áfangaskýrsla, 1993). Á mynd 3 er sýnd svörun tinoxíðnema á móti dögum í ís fyrir bæði þorsk og karfa.



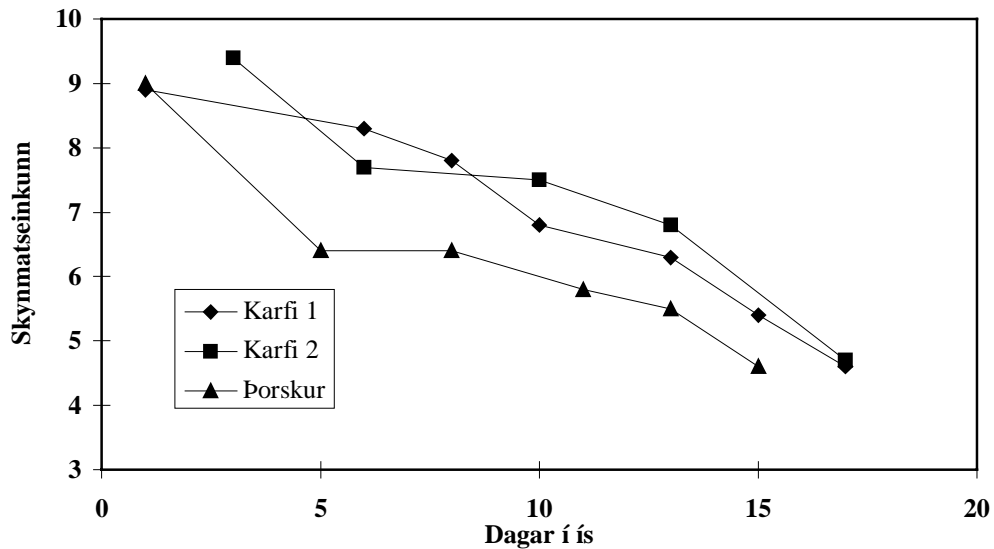
Mynd 3. Mælingar á karfa og þorski með tinoxíðnema (TGS 825)

Hér var valinn einn nemi (TGS 825) til að sýna dæmigerða svörun fyrir nemana, en niðurstöður hinna nemanna voru mjög sambærilegar. Það er vel þekkt að skemmdarhraði fyrir karfa er mun hægari en fyrir þorsk og þessar niðurstöður sýna það vel. Hallatalan fyrir þorskniðurstöðurnar er mun hærri (hraðari skemmd) heldur en fyrir karfatilraunirnar tvær sem eru mjög álíka. Karfatilrauninum ber vel saman og það virðist sem mjög sambærilegar niðurstöður fáiist fyrir skemmdarferilinn fyrir karfa, þó að tilraunirnar séu gerðar á mismunandi árstíma. Frávikin má sennilega rekja til þess að um er að ræða einstaklingsmun á fiskunum.

Á myndum 4 og 5 eru sýndar niðurstöður skynmats á hráum og soðnum fiski úr sömu tilraunum.



Mynd 4. Hrámat á karfa og þorski



Mynd 5. Soðið mat á karfa og þorski

Einkunnastiginn fyrir hráa fiskinn byggist á svonefndri gæðastuðulsáðferð (Kvalitetsnormer på fisk) þar sem hver gæðapáttur fær einkunn frá 0 til 3 eftir vægi þáttarins. Þessar einkunnir eru síðan lagðar saman í svonefndan gæðastuðul sem fylgja á beinni línu eftir geymslutíma í ís. Gæðastuðullinn fer hækkandi eftir geymslutíma í ís. Mat á soðnum fiski byggir á svonefndum Torry skala þar sem einkunn 10 er gefin fyrir alveg ferskan fisk og niður í 3 fyrir mjög skemmdan fisk. Niðurstöður skynmatsins eru mjög sambærilegar við mælingar með tinoxíðnemunum.

Þær gefa til kynna að skemmdarhraði þorsks sé mun hraðari en fyrir karfa og niðurstöðum úr karfatilraununum tveimur ber mjög vel saman.

3.3 Ályktanir um mælingar með tinoxíðnemum

Svörun tinoxíðnemanna við auknum styrk af þeim efnum, sem eru einkennandi fyrir skemmd í fiski var línuleg fyrir þann styrk sem mælist í fiski. Rannsóknir okkar sýndu að helsti galli tinoxíðnemanna er sá að þeir eru ekki nægilega sérhæfðir til að greina mismunandi efnaflokkka, þótt þeir séu seldir sem slíkir. Einnig var það neikvætt að nemarnir reyndust rakaháðir og langtímarek kom fram í þeim við notkun. Að auki sýndu nýir nemar allt önnur tölugildi en eldri nemar, sem olli erfiðleikum við kvörðun. Það sem aðallega réð úrslitum um að ekki var haldið áfram að nota tinoxíðnema var, að þeir voru vanhæfir til þess að greina í sundur mismunandi efnaflokkka sem myndast í fiski. Þess vegna var ákveðið að reyna annars konar nema, svonefnda rafefnanema.

2. HLUTI. Þróun mælibúnaðar og mælingar á rokgjörnum efnum í þorski með rafefnanemum

1. INNGANGUR

Í verkefninu hefur verið unnið að þróun sýnatökubúnaðar og sýnatökuaðferða til að greina rokgjörn efni í fiski með nemum, en markmiðin eru aðallega þrjú:

- Að tryggja að sem mest af niðurbrotsefnunum sem myndast í fiski komist í gasfasa, og að þynning efnanna verði sem minnst áður en þau berast til nemanna.
- Að mæliaðferðin lágmarki áhrif ytri aðstæðna á mæliniðurstöður.
- Að mæliaðferðin henti sem liður í framleiðsluferli í fiskiðnaði.

Sú aðferð sem hentar best er að ákveðin þyngd af hráefninu er tekin á geymslustað sem sýni og sett í ílát, t.d. úr gleri. Sýnið þarf að fylla vel út í ílátið, en þó þannig að það lofti vel um. Lok er sett á ílátið, og rokgjörn efni sem koma frá sýninu safnast fyrir í loftrýminu kringum það.

Gasnemun er komið fyrir í lokinu, en mælingar frá þeim gefa til kynna hversu hratt rokgjörn efni safnast upp í loftrýminu. Uppsöfnunarhraði efnanna er í hlutfalli við magn niðurbrotsefna frá örverum á yfirborði fisksins, og þá um leið í öfugu hlutfalli við gæði. Mælingar frá nemunum eru gerðar með reglulegu millibili í ákveðinn tíma, t.d. 10 mínútur, og notaðar í gæðamatið (úrvinnsla). Til að auka uppgufunarhraða niðurbrotsefnanna og flýta fyrir dreifingu efnanna í rýminu er loftinu komið á hreyfingu með viftu. Hitastig sýnis og lofts er mælt til að geta leiðrétt áhrif breytilegs hitastigs á uppgufunarhraða.

Þetta fyrirkomulag var þróað og sannreynt síðastliðinn vetur. Á sama tíma var tekin ákvörðun um að nota rafefnanema í stað tinoxíðnema. Rafefnanemar sem notaðir voru fengust frá Dräger fyrirtækinu í Þýskalandi og einnig frá City Technology Ltd. í Englandi. Rafefnanemar samanstanda af þremur elektróðum eða skautum (reference, counter- og sensing electrode), sem eru umlukin raflausn og rokgjörn efni komast inn í nemann yfir gegndræpa himnu. Svörun nemanna við ákveðnum efnum er því háð hversu auðveldlega efnin komast yfir himnuna, flutningi í vökvafasanum og rafeiginleikum efnanna sjálfra (Cao o.fl., 1992). Í fyrstu voru reyndir rafefnanemar frá Dräger, sem sérhæfðir voru fyrir efnin CO, H₂S, SO₂, NO og NO₂. Þegar í ljós kom

að enginn þessara nema var næmur fyrir TMA og ammoníaki var leitað víða að rafefnanemum sem væru sérhæfðir fyrir þessi efni sem eru mikilvæg niðurbrotsefni í fiski. Slíkir nemar virtust vandfundnir en fengust að lokum frá City Technology. Frá þeim voru einnig fengnir nemar sérhæfðir fyrir CO og H₂S.

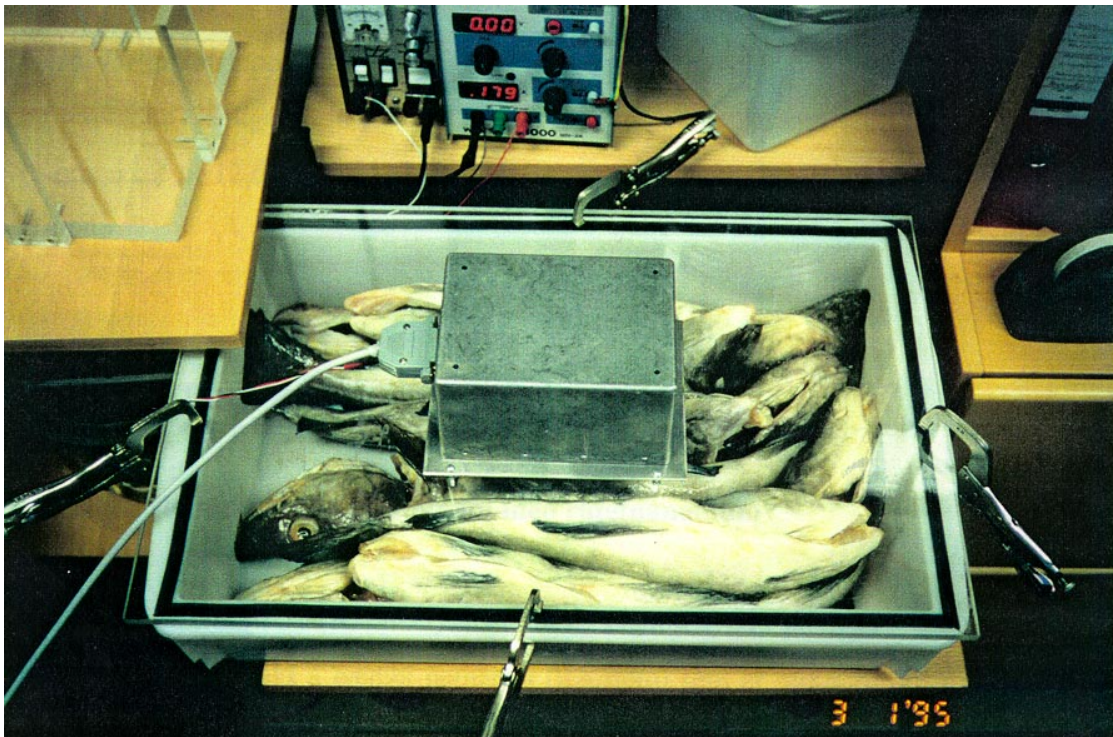
Lokamarkmiðið er að koma með búnað og aðferðir sem geta nýst í fiskiðnaðinum. Mun fleiri mælingar þarf til að þróa úrvinnsluaðferðir og meta áreiðanleika aðferðarinnar. Einnig þarf að gera samanburðartilraunir með fleiri en eitt sett af nemum. Ennfremur er nauðsynlegt að fara með búnaðinn út í fiskvinnsluhús til að fá starfsfólk þar til að framkvæma mælingar með okkur og afla upplýsinga um hvernig nemunum reidir af í því umhverfi, en það er hluti af verkáætlun í verkefninu "Notkun lyktarnema við mat á gæðum hráefnis fyrir fiskmjöl".

Til að auka afköstin í mælingunum og gera mælibúnaðinn meðfærilegri var ákveðið að setja nemana og tilheyrandi rafbúnað í þar til gert mælibox, og skrifa hugbúnað fyrir PC vél sem les inn mælingar frá boxinu.

Mæligögnin eru skráð jafnóðum og látin birtast grafískt á skjá (sjá mynd 6). Nú er lokið vinnu við smíði á tveimur mæliboxum sem eru frumgerðir af mælibúnaði tengdum hugbúnaði. Nemarnir eru festir ofaná göt á stálplötu. Magnarakortið og tölvukortið er einnig fest á þessa plötu, og svo er álboxi hvolfst yfir og skrúfað fast (sjá mynd 7). Mælibúnaðurinn samanstendur af níu gasnemunum, hitanema, viftu, magnarakorti og tölvukorti. Viftan og hitaneminn eru fest neðan á plötuna. Síðan er sagað gat á lokið á ílátinu sem sýnið er sett í, sem er aðeins minna en stálplatan, og hún skrúfuð föst á lokið. Þannig er auðvelt að skrúfa mæliboxið á þá stærð af loki sem notuð er hverju sinni, en ílát sem henta til mælinga á ólíkum fisktegundum eru mismunandi að stærð. Þessi vélbúnaður er hugsaður sem frumgerð fyrir mærkaðshæfan vélbúnað.



Mynd 6. Skjámynd af mælingu með nemunum



Mynd 7. Mælibúnaður með rafefnanum fyrir roksgörn efni í fiski

2. FRAMKVÆMD

Notuð var frumgerð mælibúnaðarin, ásamt hitanema, og sýnatökurýmið var lokaður þéttur flakabakki (22.6 lítrar) með gúmmíkanti og loki úr plexigleri. Sex mismunandi nemar voru notaðir frá tveimur fyrirtækjum (CO og H₂S frá Dräger, og CO, H₂S, SO₂, NH₃ frá City-Tec).

2.1 Mælingar á stöðlum með rafefnanemum

Gerðar voru mælingar á stöðlum þar sem 0,5, -3 µL af TMA(11,2, 16,8, 22,4 og 33,6 ppm), dímetýldísúlfíði (DMDS) (7,2, 14,4 og 21,6 ppm) og etanóli (9,3, 18,5 og 27,8 ppm) í vökvaformi var sprautað í 22,6 lítra mælirými.

2.2 Mælingar á þorski með rafefnanemum.

Gerð var geymsluþolstilraun á þorski. Fenginn var nýveiddur línuþorskur, ísaður vel og geymdur í kæligeymslu Rf við 0°C. Á hverjum sýnatökudegi voru teknir 6 þorskar (u.þ.b. 12,2 til 12,6 kg) og komið fyrir í sýnatökubúnaði. Mælt var við stofuhita í 20 mínútur.

3. NIÐURSTÖÐUR

3.1 Niðurstöður mælinga á stöðlum með rafefnanemum

Mælingar á stöðlum TMA, dímetýldísúlfíði og etanóli sýndu línulega svörun nemanna. Í töflu 2 er samantekt á næmni nemanna (µA/ppm) sem er reiknuð sem hallatala línu sem fæst úr þremur endurteknum mælingum af mismunandi styrk efnanna. CO-Dräger neminn virðist næmastur gagnvart etanóli og hann svarar einnig DMDS. CO- neminn frá City sýnir hins vegar enga svörun gagnvart etanóli og

DMDS. H₂S neminn frá Dräger virðist vera sérhæfður gagnvart brennisteinsefnum eins og sést á því að hann er mun næmari gagnvart DMDS heldur en etanóli.

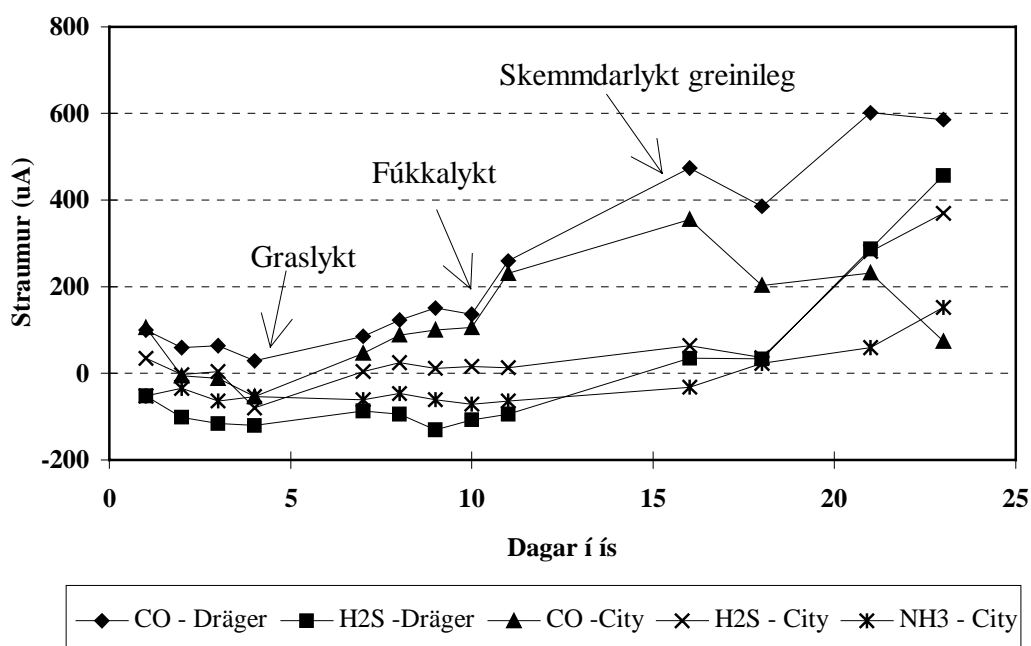
Tafla 2. Næmni ($\mu\text{A/ppm}$) rafefnanema fundin sem hallatala línu sem er fengin úr þremur endurteknum mælingum af hverjum styrk efna milli 5 og 50 ppm

Efni	Næmni mismunandi nema ($\mu\text{A/ppm}$)					
	CO-Dräger	H ₂ S- Dräger	CO-City	H ₂ S- City	SO ₂ - City	NH ₃ - City
etanól	0,130	0,023	0	0	0	0
dímetyldísúlfíð	0,234	0,254	0	0,095	0,205	0
TMA	0	0	0	0	0	0,010

NH₃-neminn er mjög sérhæfður og svarar einungis TMA, en er ekki mjög næmur. Almennt eru nemarnir frá City Technology sérhæfðari en Dräger-nemarnir, en ekki eins næmir.

3.2 Niðurstöður mælinga á þorski með rafefnanemum

Á mynd 8 eru sýndar niðurstöður mælinga á þorski með rafefnanemum.



Mynd 8. Mælingar á þorski með rafefnanemum

Í mæliforritinu er safnað nokkrum síðustu mælipunktum áður en mælingar á fiski hefjast og er notað meðaltal síðustu mælinga áður en eiginleg mæling hefst sem upphafsgildi. Mæligildin (straumur) sem sýnd eru á myndinni eru lokagildi mælinga eftir 20 mínútur (meðaltal þriggja síðustu mælipunkta) - upphafsgildi mælinga á hverjum tíma.

Í ljós kom að nemarnir svöruðu misjafnlega, einkum þegar líða tók á geymslutímann og skemmdarefnin mynduðust. Mælingar á fyrsta degi eru fremur háar hjá nemunum sem svara. Fiskurinn var nýveiddur og var enn í dauðastirðnun. Erfitt að segja til um á þessu stigi hvaða þýðingu þetta hefur. Til þess þarf að gera frekari rannsóknir.

Báðir CO-nemarnir sýna greinilega svörun á 6. til 7. degi í ís. CO-City neminn virðist sérhæfðari heldur en CO-Dräger neminn því sá síðarnefndi svarar bæði etanóli og brennisteinsefnum eins og sést í töflu 1. Þetta sést einnig ef svörun nemanna er skoðuð á 16. degi og áfram. CO-nemarnir sem höfðu fylgst að fram að þessu fara að sýna ólíka svörun og áhugavert var að fylgja því eftir. Þetta gerist á sama tíma og H₂S og NH₃ nemarnir byrja loksins að sýna greinilega svörun eða á 16. degi. Mælingum var haldið áfram fram á 23. dag til þess að skoða þessa ólíku svörun nemanna nánar, þó svo að fiskurinn væri orðinn skemmdur.

Hefðbundið skynmat fór ekki fram í þessari tilraun nema af höfundum skýrslunnar sem töldu þorskind hafa um 18 daga geymsluþol. Á 4. degi var greinileg graslykt af tálknum og á 10. degi var vottur af fúkkalykt í tálknum. Fúkkalyktin var orðin greinileg á 11. degi. Fúkkalykt er hugsanlega sambland af efnum með sveppalykt eins og 1,5-octadien-3-ol og 1,5-octadien-3-one sem hefur einkennandi geraníum-plöntulykt. Þessi efni hafa greinst í þorski, en athyglisvert væri að magngreina þau með gasgreini og fylgjast með því hvernig styrkur þeirra breytist á geymslutímanum. Graslykt er einkennandi fyrir efni eins og hexanal sem mælst hefur í fiski með gasgreini og massagreini, en ekki er hægt að greina það með gasnemum vegna þess að styrkur þess er lágur ((ppb)(Josephson o.fl. , 1983; Josephson o.fl., 1984)) og þess vegna sýna nemarnir ekki viðbragð. Á 16. degi var greinileg skemmdarlykt úr tálknum og þá sýna allir nemarnir viðbragð. Þá er styrkur hinna hefðbundnu skemmdarefna eins og brennisteinsefna og amína orðinn hár (>ppm).

4. LOKAORÐ

Niðurbrotsefni í fiski hafa verið mikið rannsökuð og hin hefðbundnu skemmdarefni eru vel þekkt, en efni sem valda ferskri fiskilykt eru minna rannsökuð.

Í verkefninu hefur verið sannreynt með gasgreini og massagreini að einkennandi ferskleikaefni eru til staðar bæði í þorski og karfa geymdum í ís. Áhugavert er að halda áfram þeim rannsóknum og kanna nánar hvernig styrkur þessara efna breytist í fiski í ís. Stefnt er að því að hafa áhrif á þróun sértækra nema fyrir þessi efni. Með því að rannsaka nánar hvernig styrkur þeirra breytist í fiski, er hugsanlega hægt að fylgjast með tapi á ferskleika fisks með sértækum nemum.

Góður árangur hefur náðst í verkefninu að mæla skemmdarefni í fiski með nemum og fylgjast þannig með skemmd. Mælingar á rokgjörnum efnum í karfa og þorski með tinoxíðnemum sýndu góða fylgni við daga í ís og hefðbundnar aðferðir eins og skynmat, sem notaðar eru til að meta skemmd. Mælingar á rokgjörnum efnum í þorski með rafefnanemum sýndu að þeir eru sérhæfðari heldur en tinoxíðnemarnir og geta þannig greint í sundur mismunandi efnaflokkka sem myndast í fiski. Nauðsynlegt væri að mæla jafnframt með gasgreini, samhliða mælingum með nemunum, þau efni sem við erum að mæla með gasnemunum til þess að bera kennsl á einstök efni. Þannig væri hægt að skilgreina nánar skemmdarferilinn og auðveldara yrði að kvarða gasnema. Á Rf er nú þegar til gasgreinibúnaður til að mæla t.d. rokgjörn amín og alkóhól, en stefnt er að því að fá sértækan nema á gasgreini fyrir brennisteinsefni.

Frumgerð af handhægum sýnatöku- og mælibúnaði og forriti til að mæla fisk með rafefnanemum er nú á því stigi að auðvelt verður að halda áfram mælingum á fiski, á mismunandi fisktegundum og safna gögnum til að hægt sé að þróa úrvinnsluaðferðir og kvörðunaraðferðir fyrir nemana. Mælingar með rafefnanemum á þorski gefa það góða raun að full ástæða er til bjartsýni hvað það varðar að nota megi rafefnanema til ferskleikamælinga í fiskiðnaði. Auk þess eru miklar vonir bundnar við smíði á handhægu tæki til gæðamats á hráefni fyrir fiskmjölsvinnslu sem unnið er að í framhaldi af þessu verkefni með styrk frá Rannsóknarráði Íslands (áður Rannsóknaráði ríkisins).

ÞAKKARORÐ

Þátttakendur verkefnisins vilja þakka Rannsóknarráði Íslands (áður Rannsóknaráði ríkisins) styrkveitingar til verkefnisins.

HEIMILDIR

Ahmed, A. og Matches, J.R., 1983. Alcohol production by fish spoilage bacteria. *J. Food Prot.*, 46, 1055-1059.

Cao, Z., Buttner, W.J. and Stetter, J.R., 1992. The properties and application of amperometric gas sensors. *Electroanalysis*, 4, 253-266.

Egashira, M., Y. Shimizu og Y. Takao, 1990. Trimethylamine sensor based on semiconductive metal oxides for detection of fish freshness. *Sensors and Actuators*, B1, 108-115.

Elliot, R.P. 1947. Evaluation of surface pH as a freshness index for fish fillets. *Food Research* 12 (2) 87.

Gardner, J.W., P.N. Bartlett, G.H. Dodd og H.V. Shurmer, 1990. The Design of an Artificial Olfactory System. Í "Chemosensory Information Processing", NATO ASI Series Vol. H39. D. Schild (Ed) 131-173.

Hebard, C.E., G.J. Flick, og R.E. Martin, 1982. Occurrence and significance of trimethylamine oxide and its derivatives in fish and shellfish. Úr "Chemistry and Biochemistry of Marine Food Products", (Ed.) R.E. Martin, bls 149. AVI Publishing Co., Inc., Westport, CT.

Herbert, R.A., J.R. Ellis og J.M. Shewan, 1975. Isolation and identification of the volatile sulphides produced during chill-storage of North Sea Cod (*Gadus morhua*). *J. Sci. Food Agric.* 26, 1195.

Hsieh, R.J., German, J.B. and Kinsella, J.E. 1988. Lipoyxygenase in fish tissue: some properties of the 12-lipoyxygenase from trout gill. *J. Agric. Food Chem.* 36, 680-685.

Hsieh, R.J og J.E. Kinsella, 1989. Lipoyxygenase generation of specific volatile flavor carbonyl compounds in fish tissue. *J. Agric. Food Chem.* 37(2) 279-286.

Josephson, D.B., R.C. Lindsay og D.C. Stuibler, 1983. Identification of compounds characterizing the aroma of fresh Whitefish (*Coregonus Clupeaformis*). *J. Agric. Food Chem.*, 31, 326-330.

Josephson, D.B., R.C. Lindsay og D.C. Stuibler, 1984. Variations in the occurrences of enzymically derived volatile aroma compounds in salt- and freshwater fish. *J. Agric. Food Chem.*, 32, 1344-1347.

Josephson, D.B., R.C. Lindsay og G. Ólafsdóttir, 1986. Measurement of Volatile Aroma Constituents as a Means for Following Sensory Deterioration of Fresh Fish and Fishery Products. Úr Proceedings of an International Symposium á vegum University of Alaska Sea Grant Program, Anchorage, Alaska, U.S.A., D.E. Kramer og J. Liston (Ed.), bls. 27-47. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

Kelleher, S.D. og Zall, R.R., 1983. Ethanol accumulation in muscle tissue as a chemical indicator of fish spoilage. *J. Food Biochem.* 7, 87-91.

Kvalitetsnormer på fisk, 1991. Lokaskýrsla til Norræna iðnaðarsjóðsins. Verkefni unnið í samvinnu Íslendinga, Dana, Norðmenn og Færeyinga.

- Lindsay, R.C., D.B. Josephson og G. Ólafsdóttir, 1986. Chemical and biochemical indices for assessing the quality of fish packaged in controlled atmospheres. *Úr Proceedings of an International Symposium á vegum University of Alaska Sea Grant Program, Anchorage, Alaska, U.S.A., D.E. Kramer og J. Liston (Ed.), bls. 221. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.*
- Martinsdóttir, E., G. Ólafsdóttir, R. Ólafsson, Þ.R. Jónsdóttir, 1993. Þróun nema sem greina ferskleika fisks. *Áfangaskýrsla 2 fyrir RR, Nónv. 1993. Skýrsla Rf 28*
- McGill, A.S., R. Hardy og F.D. Gunstone, 1977. Further analysis of the volatile components of frozen cold stored cod and the influence of these on flavour. *J.Sci. Food Agric. 28, 200-295.*
- Ólafsdóttir, G., H. Pálmadóttir, R. Ólafsson, E. Martinsdóttir, Þ.R. Jónsdóttir, 1993. Þróun nema sem greina ferskleika fisks. *Hlutaskýrsla fyrir RR, Gasgreinmælingar á rokgjörnum efnunum í karfa. Jan., 1993*
- Ólafsdóttir, G., E. Martinsdóttir, E.H. Jónsson, 1994. Measurements of volatile compounds in capelin (*Mallotus villosus*) by GC and electrochemical sensors. *Western European Fish Technologists Association Meeting 25-29th Sept., 1994 Nantes, France.*
- Ólafsson, R., E. Martinsdóttir, G. Ólafsdóttir og Þ.R. Jónsdóttir, 1992a. Þróun nema sem greina ferskleika fisks. *Áfangaskýrsla fyrir RR, Des. 1992.*
- Ólafsson, R., E. Martinsdóttir, G. Ólafsdóttir, Þ.I. Sigfússon og J.W. Gardner, 1992b. Monitoring of fish freshness using tin oxide sensors. In "Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose", J.W. Gardner og P.N. Bartlett (Eds), *Kluwer Academic Publ 257-272.*
- Pearce, T.C., J.W. Gardner og S. Friel, 1993. Electronic Nose for Monitoring the Flavour of Beers. *Analyst, April, Vol. 118.*
- Schweizer-Berberich, P.-M., S. Vaihinger and W. Göpel 1994. Characterisation of food freshness with sensor arrays. *Sensors and Actuators B, 18-19, 282-290.*
- Shewan, J.M., MacIntosh, R.G., Tucker, C.G. and Ehrenberg, A.S.C. , 1953. The development of a numerical scoring system for the sensory assessment of the spoilage of wet white fish stored in ice. *J.Sci. Food Agric., 4(6), 283.*
- Shurmer, H.V. and J.W. Gardner., 1992. Odour discrimination with an electronic nose. *Sensors and Actuators B, 8, 1-11.*
- Stetter, J.R., P.C. Jurs, S.L. Rose, 1986. Detection of Hazardous Gases and Vapors: Pattern Recognition Analysis of Data from an Electrochemical Sensor Array. *Anal. Chem. April, 860-866.*
- Storey, R.M., Davis, H.K., Owen, D. og Moore, L. 1984. Rapid approximate estimation of volatile amines in fish. *J. Food Technol., 19*
- Winqvist, F., E.G. Hörnsten, H. Sundgren and I. Lundström, 1993. Performance of an electronic nose for quality estimation of ground meat. *Meas. Sci Technol. 4 1493-1500.*
- Whitfield, F.B., Freeman, D.J., Last, J.H., Bannister, P.A. og Kennett, B.H. 1982. Oct-1-en-3-ol and (5Z)-octa-1,5-dien-3-ol, compounds important in the flavour of prawns and sand-lobsters. *Aust. J. Cehm. 35, 373.*
- Wong, K og T.A. Gill, 1987. Enzymatic determination of trimethylamine and its relationship to fish quality. *J. Food Sci. 52(1) 1-4.*