

Verkefnaskýrsla til  
Rannsóknarráðs Íslands  
2 - 99



# Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins

DESEMBER 1999

**TÝRÓSÍNÚTFELLINGAR**

**Í EDIKSVERKAÐRI SÍLD**

**Guðmundur Stefánsson**  
**Sigurgeir Kortsson**



<i>Titill / Title</i>	Týrosínútfellingar í ediksverkaðri síld		
<i>Höfundar / Authors</i>	Guðmundur Stefánsson og Sigurgeir Örn Kortsson		
<i>Skýrsla Rf / IFL report</i>		<i>Útgáfudagur / Date:</i>	Desember 1999
<i>Verknr. / project no.</i>	1357		
<i>Styrktaraðilar / funding:</i>	Síldarútvegsnefnd og Rannsóknarráð Íslands		
<i>Ágrip á íslensku:</i>	<p>Hvítar útfellingar sem myndast á edikverkaðri síld við langvarandi kæligeymslu voru einangraðar, hreinsaðar og efnagreindar. Amínósýrur voru greindar í vökvagreini en snefilmálmur voru ákvarðaðir með atómgleypni. Gerðar voru rannsóknir á leysanleika amínósýrunnar týrosíns í salt- og sýrulausnum við mismunandi hitastig (0 - 23°C).. Til þessa var þróuð einföld aðferð til að magngreina amínósýruna týrosín með ljósgleypnimælingu.</p> <p>Niðurstöður sýndu að útfellingarnar samanstanda að meginhluta til af amínósýrunni týrosín. Amínósýrurnar phenýlalanín, lýsín og leusín mældust einnig en í mun minna magni en týrosín. Af öðrum efnum fannst snefilmagn af kalsíumi, sinki, magnesíumi og kopari í útfellingunum. Rannsóknir á leysanleika týrosíns sýndu að leysanleiki amínósýrunnar minnkar með vaxandi saltstyrk (0 - 14%) og lækkandi hitastigi (0 - 23°C). Leysni týrosíns jókst til muna við lágt sýrustig (<math>\leq</math> pH 3,5) einnig er línuleg fylgni milli leysanleika týrosíns og vaxandi ediksýrustyrks á bilinu 0 - 2,5%. Tvígildar jónir s.s. kalsíum og magnesíum virtust ekki hafa áhrif á leysanleika týrosíns.</p>		
<i>Lykilorð á íslensku:</i>	<i>Síld, ediksverkun, , týrosínútfellingar, matvælavinnsla, geymsluþol</i>		
<i>Summary in English:</i>	<p>White precipitates, which develop on vinegar cured herring during prolong cold storage, were isolated, cleaned and analysed. The amino acids were measured using an HPLC and trace elements by an atomic absorption spectrophotometer. The solubility of the amino acid tyrosine was also examined in salt and acid solutions at various temperatures. A simple method was developed to measure the solubility of tyrosine in different environments using light spectroscopy.</p> <p>The results showed that the precipitates mainly consist of the amino acid tyrosine. The amino acids phenylalanine, lysine and leusine were also detected but in low amounts. Calcium, magnesium, zinc and copper were found, but in trace amounts. The results of the studies on the solubility of tyrosine imply that the solubility decreases with increasing salt concentration (0-14%) and increasing temperature (0 -23°C). The solubility of tyrosine increased significantly when the pH dropped down below pH 3,5.</p> <p>Acetic acid (0 - 2,5%) and the solubility of tyrosine correlated linearly with the concentration of acetic acid (0 - 2,5%). Bivalent ions such as magnesium and calcium did not seem to have affect the solubility of tyrosine.</p>		
<i>English keywords:</i>	<i>Herring, vinegar curing, tyrosine precipitates, food processing, storage life</i>		

**Týrósinútfellingar í  
ediksverkaðri síld**

**Verkefnaskýrsla 02 - 99  
Desember 1999**

Guðmundur Stefánsson  
Sigurgeir Örn Kortsson



# EFNISYFIRLIT

1. INNGANGUR .....	3
2. FRAMKVÆMD.....	4
2. 1. EFNI OG TÆKI.....	4
2. 2. GREINING Á FRÍUM AMÍNÓSÝRUM Í ÚTFELLINGUNUM.....	4
2. 3. KÖFNUNAREFNISMÆLINGAR .....	5
2. 4. SNEFILEFNAMÆLINGAR .....	5
2. 4. TILRAUNIR Á LEYSANLEIKA TYROSÍNS.....	5
2. 4. 1. Aðferðapróun .....	5
2. 4. 2. Mælingar .....	5
3. NIÐURSTÖÐUR OG ÁLYKTUN .....	6
3. 1. EFNAGREININGAR Á ÚTFELLINGUM.....	6
3. 1. 1. Amínósýrugreiningar .....	6
3. 1. 2. Köfnunarefnismælingar .....	7
3. 1. 3. Málm- og steinefnamælingar .....	7
3. 2. LEYSANLEIKI TYROSÍNS.....	8
3. 2. 1. Aðferðapróun .....	8
3. 2. 2. Áhrif salts og sýrustigs .....	9
3. 2. 3. Áhrif hitastigs.....	12
3. 2. 4. Áhrif magnesíums og kalsíums .....	12
4. UMRÆÐA .....	13
5. ÞAKKARORÐ.....	13
6. HEIMILDASKRÁ .....	14

## 1. INNGANGUR

Megintilgangur þessara rannsókna var að rannsaka hvítar kúlulaga útfellingar sem koma fram á edikverkaðri síld við langvarandi geymslu. Borgstrom (1969) greinir frá því að hvítar týrosínútfellingar komi fram í ýmsum verkuðum matvælum og þá aðallega svissneskum osti en einnig í edikverkaðri síld, söltuðum ansjósum, svínakjöti, beikoni og pylsum. Parry og Bainton (1990) gerðu rannsóknir á hvítum útfellingum í söltuðum makríl og fundu út að meginuppistaðan í útfellingunum var amínósýran týrosín (> 40%) en þess utan fundust einnig amínósýrurnar phenylalanín, glutamic sýra, aspartic sýra og lýsín en í mun minna magni. Steinefni eins og natríum, kalsíum, kalíum og magnesíum mældust samanlagt rúmlega 4 % (Parry og Bainton, 1990). Í greinarstúfi eftir Truscott og Hoogland (1955) er sagt frá því að tyrosínútfellingar í edikverkaðri síld aukist til muna ef sami þekillinn er notaður mörgum sinnum við forsöltun á síld. Einnig er þess getið að þessar útfellingar séu u.þ.b. 95 % týrosín. Að öðru leyti eru litlar nýjar upplýsingar um þessar útfellingar og hvaða þættir hafa áhrif á myndun þeirra í edikverkaðri síld.

Edikverkun á síld byggist á því að ediksýran og saltið verka sem rotvörn og tekur hráefnið upp bæði salt og sýru. Magn efnanna ræður miklu um það hvaða áferð og einkenni lokaafurðin fær en síldin verður stífari fyrir tilstilli saltsins og sýrunnar (Rodger o.fl., 1989). Við verkunina hverfur hrábragðið og soðkennt bragð kemur fram (Meyer, 1965). Afurðin fær jafnframt einkennandi áferð og skiptir miklu máli að síldin hafi rétta mýkt þegar hún er niðurlögð í krukkur með sósum. Útfellingar fara ekki að sjást, að öllu jöfnu, fyrr en síldin hefur verið geymd lengur en sex mánuði en mikið hagsmunamál er að halda síldinni stöðugri í að minnsta kosti 12 mánuði. Salt- og ediksýrumagn og hitastig eru þeir þættir sem aðveldast er að stjórna og hafa jafnframt mikil áhrif á það hvernig lokaafurðin lítur út.

Í þessu verkefni voru tvö markmið höfð að leiðarljósi. Annar vegar að einangra, hreinsa og efnagreina þessar hvítu útfellingar og hins vegar að kanna hvaða áhrif þættir eins og sýru-, saltstyrkur og hitastig hafa á leysanleika týrosíns. Einnig var athugað hvaða áhrif tvígildar jónir eins og magnesíum og kalsíum hafa á leysni týrosíns. Þessar jónir koma með vatninu og saltinu sem notað er en geta verið í mismiklu mæli eftir því hvaðan vatnið og saltið kemur. Við framkvæmd tilrauna var leitast við að nýta sér kosti tilraunahagana (*experimental design*).

Verkefnið var unnið í samstarfi Íslandssíldar og Rf.

## **2. FRAMKVÆMD**

### **2. 1. Efni og tæki**

Hvítar útfellingar voru plokkaðar af ediksverkaðri síld sem var eldri en sex mánaða gömul. Útfellingarnar voru þvegnar með vatni og þurrkaðar við u.þ.b. 103°C fyrir efnagreiningar.

Við amínósýrugreiningar var notaður háþrýstivökvagreininir (Hewlett Packard, Series 1050) með flúrljómunarnema. Ómtæki (e. *ultrasonic*. Bransonic 321) var notað til að sprengja upp útfellingarnar. Eftirfarandi efni voru notuð við mælingarnar: 0.1 N HCl og metanól frá Merck, acetate bufferlausn pH 7.0, amínósýrustaðall (10 µl af hverri amínósýru), og hvarflausn sem inniheldur o-phthaldialdehyde (Aldrich), 2-mercaptóetanol (Sigma) og metanól leystu upp í 0.4 M bórat buffer (pH 10).

Eftirfarandi efni voru notuð við tilraunir á leysanleika týrosíns: L-týrosín, natríum klóríð, magnesíum klóríð hexahýdrat, kalsíum klóríð, ediksýra 96% og natríum acetate. Öll efnin voru "pro analysis" og framleidd af Merck. Auk þess var notaður síupappír frá Whatman nr. 42 (hægur). Mælingar á leysanleika týrosíns voru gerðar með ljósgleypnimæli (Varian DMS 80 UV/visible spectrophotometer, England).

### **2. 2. Greining á fríum amínósýrum í útfellingunum**

Útfellingarnar voru formeðhöndlaðar á tvo mismunandi vegu fyrir amínósýrugreiningu. Annars vegar var dregið út í 0.1 M HCl lausn til að mæla magn frírra amínósýra í sýninu. Til að auðvelda útdrátt voru kúlurnar sprengdar upp með hátíðni hljóðbylgjum í ómbaði. Hins vegar voru útfellingarnar leystar upp í 6 M HCl lausn og soðnar undir "refluxi" í 24 klst en við þessa meðferð vatnsrofna peptíðtengin. 6 M HCl blandan er því næst hlutleyst með NaOH. Við greiningu á amínósýrunum var 1 ml af innri staðli bætt út í 20 ml af útdráttarblöndu. Einn ml af þessari blöndu var tekinn og þynntur 25 falt með vatni og mældur á vökvagreininum. Þeirri vinnuaðferð var fylgt að þrjú blanksýni sem innihéldu ekkert nema innri staðalinn (N-val) voru

mæld á tækinu. Einnig voru staðallausnin og sýnið mæld þrisvar sinnum. Við útreikninga voru meðaltöl mælinganna notuð til að finna magn amínósýra í útfellingunum.

### **2. 3. Köfnunarefnismælingar**

Köfnunarefnismagn útfellinganna var mælt með aðferð Kjeldahls, ISO 5983-1979. (Kjeltec auto sampler system, 1035 analyser og 2020 digestor frá Tecator AB, Svíþjóð.)

### **2. 4. Snefilefnaefnamælingar**

Snefilefnaefnamælingar voru gerðar með atómgleypnimælingum (atomic absorption spectrometer, 1100 B, Þýskaland). Sýnin voru brotin niður í tölvustýrðum hitaofni (Salvis thermocenter, Salvis AG, Sviss) fyrir mælingu í atómgleypnimæli

## **2. 4. Tilraunir á leysanleika tyrosíns**

### **2. 4. 1. Aðferðaþróun**

Amínósýran tyrosín hefur arómatískan hóp sem hefur gleypnitopp við 274.6 nm í vatnslausn. Kannað var hvort unnt væri að nota ljósgleypnimælingar til þess að magngreina tyrosín í vatnslausnum. Staðalkúrfa tyrosíns var mæld og einnig voru gerðar fjölmargar tilraunir á leysanleika tyrosíns við ýmsar aðstæður. Ávallt var reynt að hafa líkönin einföld svo túlkun þeirra yrði ekki of flókin og eins til að fá fram áhrif hvers þáttar fyrir sig á leysni tyrosíns.

### **2. 4. 2. Mælingar**

Fast magn af tyrosíni var vegið í mæliflöskur þannig að yfirmettuð lausn fékkst<sup>1</sup>. Öðrum efnum sem nota átti var bætt út í blönduna og það leyst allt saman vel upp. Prófað var fyrir áhrifum salts, ediksýru, magnesíums og kalsíums. Til að stilla sýru-

---

<sup>1</sup> Mettunarmark tyrosíns við 25°C er 0,453 g/L.



stigið af var notaður ediksýrubúffer. Þar sem týrosínið er mjög torleyst var þess vandlega gætt að lausnin næði jafnvægi og týrosínið leystist vel upp. Lausnirnar voru því hristar í um tvo sólarhringa. Í næsta skrefi voru allar lausnirnar síaðar í gegnum Whatman síupappír og þar á eftir voru blöndurnar þynntar fimmfalt og að lokum gleypnimældar við 274.5 nm. Hámarksgleypni týrosíns í vatnslausn á þessu bylgjusviði er við 274.6 nm en þar sem ekki eru um að ræða stafrænar stillingar á ljósgleypnimælinum var valið að mæla við u.þ.b. 274.5 nm. Við mælingar á áhrifum magnesíums og kalsíums var eftirfarandi líkan sett upp: pH 3.8 – 4.8, salt 6.5 – 10.5%, kalsíum ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 10 - 110 mg/l og magnesíum ( $\text{Mg}^{2+}$ ) 4 - 44 mg/l. Hámarks-magn tvígildu jónanna var allt að tífalt meira en í þækli ediksíldar að öllu jöfnu.

### 3. NIÐURSTÖÐUR OG ÁLYKTUN

#### 3. 1. Efnagreiningar á útfellingum

Magnbundin mæling var gerð á amínósýrum í útfellingunum. Einnig var köfnunarefnismagnið ákvarðað og málm- og steinefnamagn.

##### 3. 1. 1. Amínósýrugreiningar

Helstu niðurstöður eru þær að amínósýran týrosín var meginuppistaðan í útfellingunum (tafla 2). Þegar dregið var út með 0.1 M HCl og mældar fríar amínósýrur í sýninu mældist amínósýran tyrosín um 87 % af þurrefnisþunga útfellinganna. Eftir vatnsrof með "refluxi" í 6 M saltsýrulausn (HCl) fékkst að heildarmagn týrosíns í sýninu væri um 90 % af þurrefnisþunganum. Eilítið magn af phenýlalaníni greindist og sömuleiðis mældist lýsín og leusín.

**Tafla 1. Amínósýrugreining á hvítum útfellingum í ediksverkaðri síld.**

	<b>Meðhöndlun</b>	
<b>Amínósýrur</b>	0,1 M HCl útdráttur í ómbaði	6 M HCl "reflux" í 24 klst
	Hlutfall af þurrefnisvigt (n=3)	Hlutfall af þurrefnisvigt (n=3)
Týrosín	87 ± 13 %	91 ± 16 %
Phenýlalanín	3.7 ± 0,3%	3 ± 3%
Leusín	0.2 ± 4%	0.3 ± 0.5 %
Lýsín	1 ± 1 %	2.9 ± 0.5 %

Af þessum niðurstöðum sést að bróðurparturinn af útfellingunum er amínósýran týrosín. Einungis þrjár aðrar amínósýrur reyndust vera í mælanlegu magni þ.e. phenýlalanín leusín og lýsín.

### 3. 1. 2. Köfnunarefnismælingar

Niðurstöðurnar úr köfnunarefnismælingunum eru þær að það mælist vera  $7.80 \pm 0.02$  %. Hlutfall köfnunarefnis í týrosíni er 7.73 % og hlutfall köfnunarefnis í phenýlalaníni<sup>2</sup> er 8.48 %. Aðrar amínósýrur sem greindust eru með lægri mólmassa og þar af leiðandi hærra köfnunarefnishlutfall. Þessar niðurstöður renna enn frekari stoðum undir það að langmest sé af tyrosíni í þessum útfellingum (um 90%). Þegar tyrosín og phenýlalanín eru skoðuð sérstaklega kemur í ljós að miðað við magn þeirra í útfellingunum (skv. amínósýrugreiningu) er samanlagt köfnunarefnishlutfall þeirra nálægt 7.80 %. Þetta fæst með því að taka týrosíngildi úr töflu 1 í dálknum fyrir hydrolysu (0.91 g/g) og phenýlalaníngildið (0.037 g/g) sem fékkst með því að draga út með 0.1 M HCl. Samanlagt gerir þetta um 0.95 g/g og eftirfarandi samband gildir:

$$7.73 \%^3 * 0.91 + 8.48 \%^4 * 0.04 = 7.37 \%$$

Þetta útreiknaða gildi er nærri mæligildinu sem fékkst með aðferð Kjeldahls.

### 3. 1. 3. Málm- og steinefnamælingar

Niðurstöðurnar eru í stórum dráttum þær að ekki reyndist mikið af þessum efnum í útfellingunum (sjá töflu 2). Í töflu 2 er einnig sýnt magn snefilefna í síld. Þessar upplýsingar eru hér eingöngu til frekari fróðleiks en ekki er hægt að bera þessi gildi beint saman við snefilefnamagn í útfellingunum.

---

<sup>2</sup> Næst mest er af þessari amínósýru í útfellingunum.

<sup>3</sup> Hlutfall köfnunarefnis í týrosíni.

<sup>4</sup> Hlutfall köfnunarefnis í phenýlalaníni.

**Tafla 2. Málm- og steinefna­mælingar á útfellingunum úr ediksverkaðri síld.**

Málm- og steinefni	Málm- og steinefna­magn (ppm) í útfellingum (þurr­efnislutfall)	Málm- og steinefna­magn (ppm) í síld (votefnislutfall)*
Sink	82,3 ± 3,4	7
Kopar	3,72 ± 0,13	0,9
Járn	93,2 ± 2,1	9
Magnesíum	23,2 ± 2,9	250
Kalsíum	303 ± 26	250

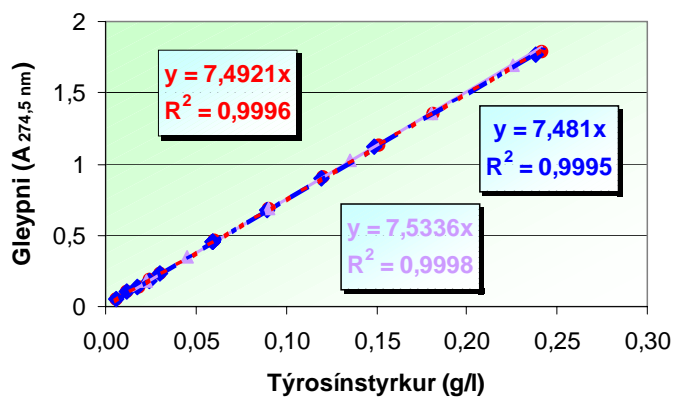
\*Hafa ber í huga að málm- og steinefna­magn í síld er mjög breytilegt eftir árstíma.

### 3. 2. Leysanleiki tyrosíns

Staðfesta varð hvort hægt væri að nota ljósgleypnimælingar til þess að mæla leysanleika tyrosíns við mismunandi skilyrði. Í framhaldi af því var hægt að meta áhrif sýru-, saltstyrks og hitastigs á leysanleika tyrosíns. Einnig voru áhrif magnesíums og kalsíums könnuð.

#### 3. 2. 1. Aðferðaþróun

Niðurstöður aðferðaþróunar á því að nota ljósmæli við mælingar á leysanleika tyrosíns við ýmsar aðstæður komu vel út. Hægt var að nota ljósgleypnimæli til að kanna áhrif ýmissa efna á leysanleika tyrosíns í einföldum líkönum. Hins vegar reyndist ekki unnt að nota þessa aðferð til þess að



**Mynd 1.** Staðalkúrfa fyrir tyrosín. Línulegt samband er milli gleypni og magns tyrosíns í vatnslausn

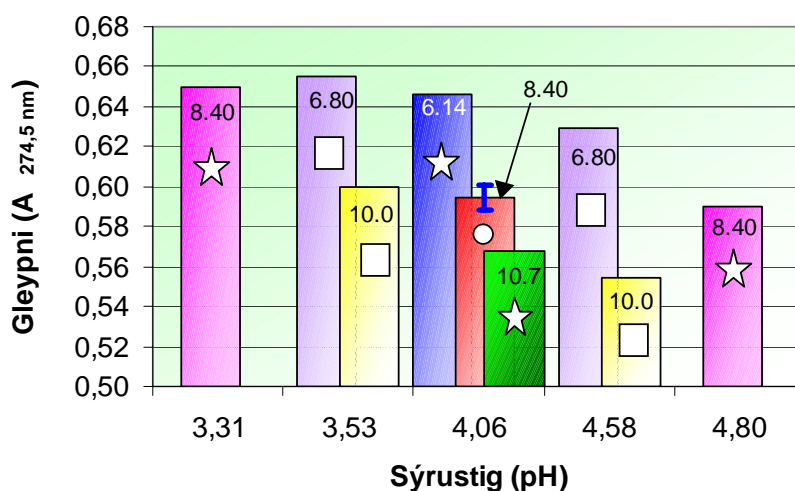
meta tyrosín í þækli ediksíldar þar sem alltof mikið var af truflandi efnum í þæklinum s.s. öðrum amínósýrum og fleiri efnum. Staðalkúrfa tyrosíns (mynd 1) hefur góða samsvörun (e. *precision*) þ.e.a.s. þegar tilraunir voru endurteknar þá fengust samsvarandi útkomur. Annað sem var ekki síður mikilvægt er að línulega sambandið milli

gleypni og týrosínsstyrk var mjög góð. Mismunurinn á hallatölunum reyndist undir einu prósentu.

### 3. 2. 2. Áhrif salts og sýrustigs

Helstu niðurstöður voru þær að breyting bæði á salt- og sýrustyrk valda marktækum breytingum á leysanleika tyrosíns. Ekki greindust víxlhrif milli þessara þátta. Þ.e.a.s. áhrif þeirra á leysanleika tyrosíns voru óháð hvor öðrum. Aukinn saltstyrkur hefur neikvæð áhrif á leysanleika týrosíns, þ.e. því meira salt, því minni leysni. Áhrif sýrustigs eru óreglulegri en áhrif saltsins.

**Áhrif sýrustigs.** Yfir breytt sýrustigsbil hefur lækkun sýrustigs jákvæð áhrif á leysanleika týrosíns. Þetta sést best með því að skoða mynd 2. Sem dæmi standa

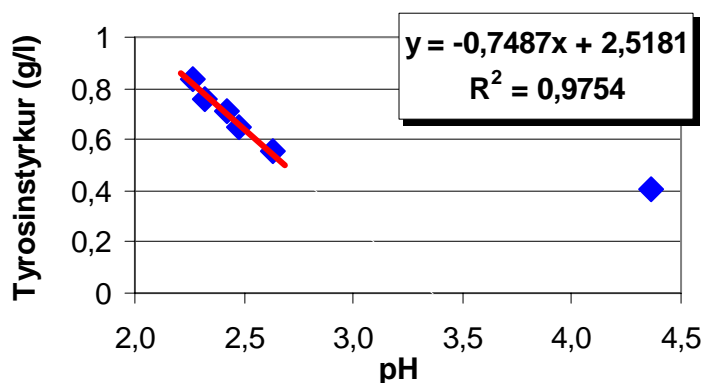


*Mynd 2. Sambandið milli leysanleika tyrosín, sýru- og saltstyrks. Gildin efst á súlunum er saltstyrkurinn í hverri blöndu. Stjörnumerktu súlurnar eru stjörnuþunkturarnir í CCD (e. central composite design) módelinu. Kassamerktu súlurnar eru kassapunkturarnir og hringmerkta súlan er miðgildið sem var mælt fimm sinnum og er staðalfrávikðið á súlunni.*

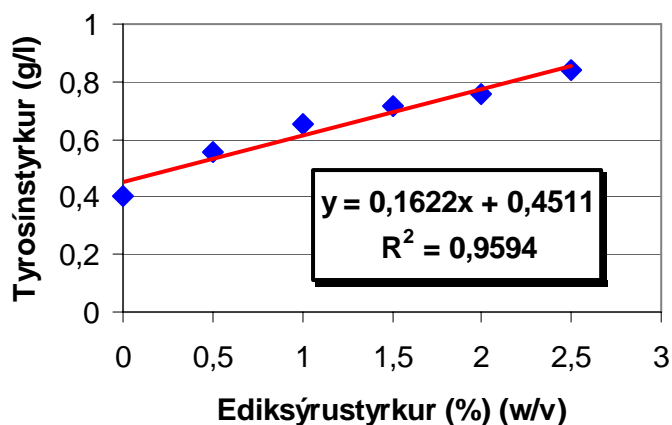
súlur eitt, fimm og níu, talið frá vinstri, fyrir blöndur sem innihalda 8.4 % af salti. Þegar þær eru bornar saman sést að ekki er mikill munur á milli blandanna sem eru við pH 4.80 og 4.06 en töluverður munur er á þeim og blöndunni við pH 3.31. Marktækur munur ( $p < 0.05$ ) fékkst einnig þegar gerðar voru mælingar á sýrustigsbilinu pH

3.8 til 4.8. Hins vegar olli það ekki marktækum mun á leysni týrosíns að breyta sýrustiginu á bilinu pH 4.1 – 4.6.

Áhrif sýrustigs á leysanleika týrosíns á sýrustigsbilinu pH 4-7.3 voru nokkuð óregluleg. Jafnhleðslupunktur týrosíns er við pI 5.65 en leysnin var samt sem áður ekki lægst við það sýrustig. Það er ekki fyrir en sýrustigið er orðið lægra en u.þ.b. pH 3.5 að línuleg fylgni fer að vera með sýrustiginu og leysanleika týrosíns. Á mynd 3 er einn punktur sem sker sig verulega úr og fylgir hinum ekkert eftir. Í þessum punkti er enginn ediksýra. Það er alþýglisvert að ágætis fylgni er á milli hlutfalls ediksýrumagns (%) og leysanleika týrosíns og gildir það líka fyrir blöndu sem inniheldur enga ediksýru (mynd 4).

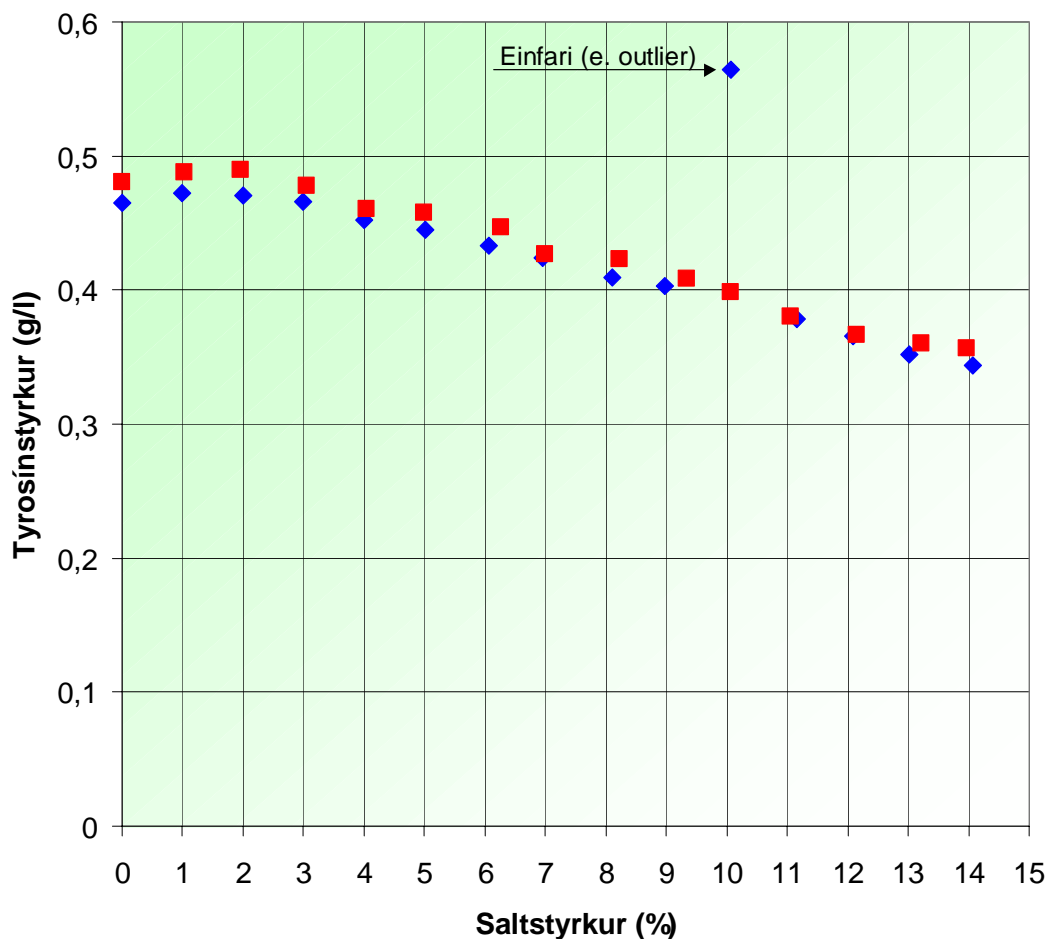


**Mynd 3.** Línuleg fylgni milli leysanleika týrosíns og lágs sýrustigs



**Mynd 4.** Línulegt samband milli leysanleika týrosíns og hlutfallslegs ediksýrustyrks (%).

**Áhrif salts.** Aukinn saltstyrkur minnkaði leysni týrosíns jafnt og þétt og engar stórfelldar breytingar urðu á leysninni þó saltstyrkurinn breytist eilítið (mynd 5). Vísbendingar um þetta má einnig sjá á mynd 2 á bls. 9. Leysnin eykst dálítið þegar



*Mynd 5. Áhrif saltstyrk á leysanleika týrosíns í vatnslausn*

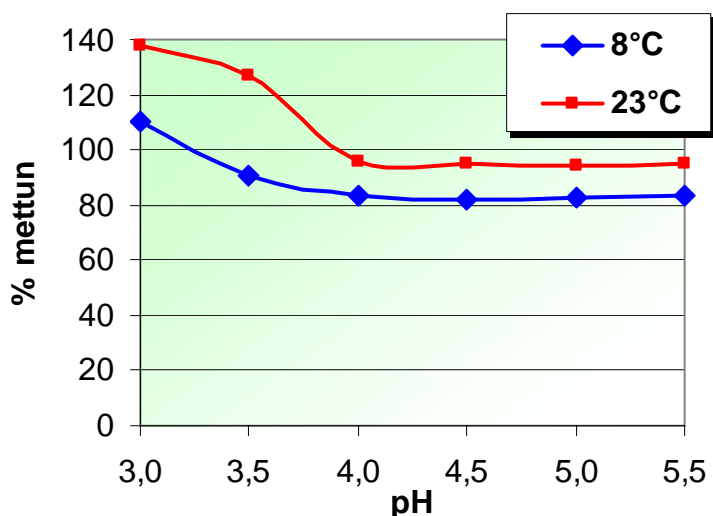
saltstyrkurinn fór úr núlli upp í 2 % og er það vegna svokallaðra "salting in" áhrifa saltsins. Síðan fer leysnin að minnka hægt og bítandi. Á línuritinu eru tvær línur sem falla ekki alveg fullkomlega saman og raunar var önnur línan algerlega fyrir ofan hina. Líkleg skýring á þessu er sú að hitastigið hafði ekki verið það sama þegar mælingarnar voru gerðar sem leiðir til þess að leysnin var heldur meiri í öllum blöndum efri línunar, þ.e. þeirri rauðu. Ekki er ástæða til að ætla að hér sé um að ræða kerfis-skekkju í ljósgleypnimælinum þar sem samsvörun staðalkúrfunar er mikil.

### 3. 2. 3. Áhrif hitastigs

Hækkandi hitastig veldur aukinni leysni týrosíns í vatnslausn (mynd 6). Niðurstöðurnar sýna einnig að leysanleiki týrosíns eykst snögglega þegar sýrustigið fer niður fyrir pH 3,5. Það er í fullu samræmi við það sem áður hefur komið fram. Þessar breytingar eru tölfræðilega marktækar

( $p < 0,05$ ), þ.e.a.s. breyting á hitastiginu og/eða sýrustiginu veldur tölfræðilega marktækum breytingum á leysni týrosíns.

Hækkandi hitastig hefur mikil áhrif á leysanleika týrosíns. Sem dæmi vex leysni um 15,9 % við að hækka hitastigið úr 8 °C í 23°C fyrir hópinn við pH 4,5. Þetta samsvarar 1,1 prósentustigs hækkun fyrir hverja celsíusgráðu. Þessi áhrif eru mun meiri við lægstu sýrustigin eins og sést á mynd 6. Sambærilegar niðurstöður fengust þegar gerðar voru mælingar á hitastigsbilinu 0 – 5°C nema hvað þar var munurinn um 3 prósentustig fyrir hverja celsíusgráðuhækkun.



*Mynd 6. Áhrif hitastigs og sýrustigs á leysanleika týrosíns. Ávallt var um að ræða mettaðar týrosínblöndur. 100% mettun samsvarar leysni týrosíns í vatnslausn við 25°C (0,453 g/l).*

### 3. 2. 4. Áhrif magnesíums og kalsíums

Hvorki magnesíum, ( $Mg^{2+}$ ) né kalsíum, ( $Ca^{2+}$ ), hafa tölfræðilega marktæk áhrif á leysanleika týrosíns. Þetta er niðurstaðan úr tilraun sem gerð var þar sem leysni týrosíns við mismunandi saltstyrk, pH, magnesíum- og kalsíumstyrk var könnuð. Þess ber þó að gæta að afskrifa ekki áhrif þessara jóna í myndun útfellinganna þar sem þær geta haft áhrif á ensímvirknina.

## 4. UMRÆÐA

Amínósýrugreiningar á hvítum útfellingum í edikssíld leiddu í ljós að þær samanstanda fyrst og fremst af amínósýrunni týrosín. Týrosínið reyndist vera um 90% af þurrefnisþunga útfellinganna en phenýlalanín um 4%. Einnig greindist leusín og lysín í mælanlegu magni. Köfnunarefnismælingar með Kjeldahl-aðferð renndu enn frekari stoðum undir þessar niðurstöður. Þessar niðurstöður eru í samræmi við fyrri rannsóknir (Parry og Bainton, 1990; Borgstrom, 1969)

Lítið mældist af steinefnum og málmum í útfellingunum.

Saltmagnið og sýrustigið hefur mikil áhrif á leysnaleika týrosíns. Aukinn saltstyrkur veldur jafnri og þéttri minnkun á leysanleika tyrosíns. Áhrif sýrustigsins reyndust óreglulegri og þá sérstaklega á sýrustigsbilinu pH 4 - 7. Þegar sýrustigið fellur niður fyrir pH 3,5 eykst leysnin hratt og þá verður fylgnin milli leysanleika týrosíns og sýrustigs línuleg.

Tvígildar magnesíum- og kalsíumjónir hafa ekki marktæk ( $p < 0,05$ ) áhrif á leysanleika týrosíns. Hins vegar er ekki ástæða til að útiloka áhrif þeirra í myndunarferli útfellinganna þar sem þessar jónir geta örvað ýmis ensímhvörf.

Hitastig hefur greinileg áhrif og olli dálitlum vandkvæðum þar sem erfitt er að fá fullkomna samsvörun við eldri mælingar þegar tilraunir voru endurtekna. Breytingar á herbergishita milli daga geta valdi merkjanlegu fráviki frá fyrri mælingum þegar unnið er með fullmettaðar týrosínblöndur.

## 5. ÞAKKARORÐ

Þökkum Guðmundi Stefássýni hjá Íslandssíld fyrir hans framlag í þessu verkefni. Verkefnið var styrkt af RANNÍS.



## 6. HEIMILDASKRÁ

Alm, F. (1965). Scandinavian Anchovies and Herring Tidbits. Í: *Fish as food*, Borgstrom G. ed, Vol. III, bls. 215 - 216. Academic Press, New York.

Borgstrom, G. (1969). *Principles of Food Science, Food Microbiology and Biochemistry*. Vol II, bls. 69. The Macmillan Company Collier-Macmillan Kanada, Ltd., Toronto.

Meyer, V. Marinades. (1965). Í: *Fish as food*. Borgstrom, G. ed. Vol. III, bls. 165 - 191. Academic Press, New York

Parry, R. W. H. og Bainton, S. J. (1990). *Tyrosine-rich deposit on Mackerel in Sealed Brine Packs*. 23. bindi. nr. 1. Academic Press Ltd,

Rodger, G., Hastings, R., Cryne, C., og Bailey J. (1984). Diffusion Properties of Salt and Acetic Acid into Herring and Their Subsequent Effect on The Muscle Tissue. *Journal of Food Science*, 49. árg. 714-720.

Truscott, B. og Hoogland, P. L. (1955) „White specks on vinegar-cured herring“. Progress Reports of FRB Atlantic Coast Stations. Note No. 145. Atlantic Fisheries Experimental Station, [án útgefanda].