

V e r k e f n a s k ý r s l a t i l
Rannsóknarráðs Íslands
06 - 00

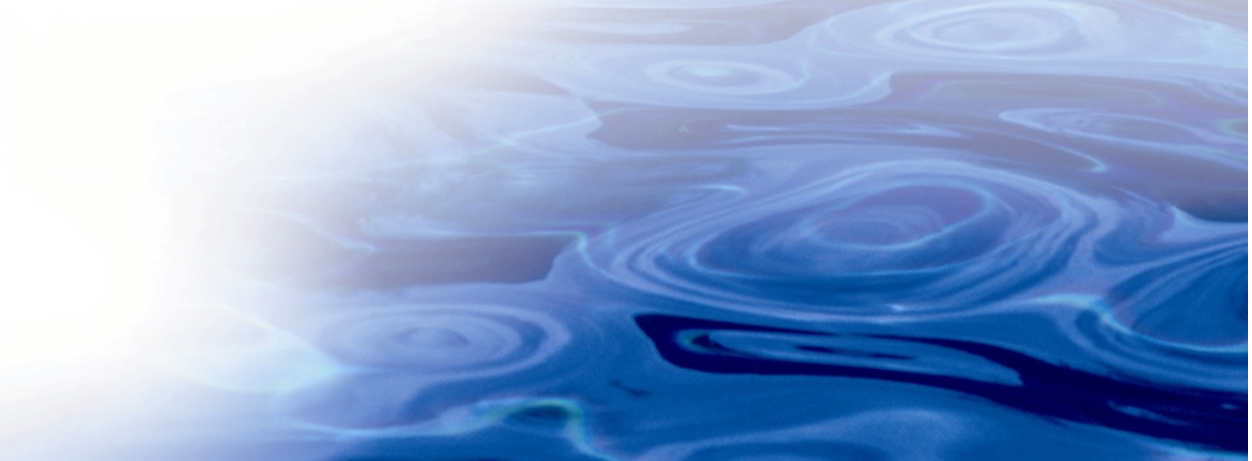


Rannsóknastofnun
fiskiðnaðarins

MARS 2000

Stöðugleiki frosinna
þorskafurða

Margrét Geirsdóttir





Titill / Title	Stöðugleiki frosinna fiskafurða		
Höfundar / Authors	Margrét Geirsdóttir		
Skýrsla Rf / IFL report	06-00	Útgáfudagur / Date:	29. mars 2000
Verknr. / project no.	1312		
Styrktaraðilar / funding:	Rannsóknarráð Íslands		
Ágrip:	<p>Markmið þessa verkefnisins er að kanna stöðugleika og geymsluþol frystra þorskafurða. Einnig að skoða hvort hægt sé að nota glermark (glass transition temperature) afurða við gerð spálíkana fyrir geymsluþol í frysti og sem stjórnþæki við vöruþróun. Breytingar í stöðugleika afurðanna eru mældar með skynmati, áferðar- og efnamælingum og metið hvaða þættir breytast mest og hafa aðallega áhrif á stöðugleikann. Einnig er markmið verkefnisins að mæla glermark í þorskholdi og kanna samspil þess og stöðugleika með gerð spálíkana fyrir geymsluþol afurða í frystigeymslu í huga. Þekking á stöðugleika og geymsluþoli verður nýtt við mat á neyslugæðum afurða sem leitt getur til meiri verðmætasköpunar. Þekking á glermarki getur nýst sem tæki við framleiðslustýringu og vöruþróun og þar með leitt til umbóta í vinnslunni.</p> <p>Miklar tafir hafa orðið á verkefninu, aðallega þar sem nauðsynlegt reyndist að kaupa nýjan frystibúnað á Rf m.a. vegna þessa verkefnis. Keypt var frystikista fyrir mjög lágt hitastig og frystihermar voru settir upp sem gefa möguleika á nákvæmri stillingu og skráningu á hitastigi. Niðurstöður úr mælingum eftir 6 mánuði í frysti verða birtar sumarið/haustið 2000.</p> <p>Erfiðlega hefur gengið að mæla glermark í þorskholdi. Þegar vinna hófst við að mæla glermark í þorski kom í ljós að kælibúnaður DSC tækis, sem notað er við mælingarnar, réð ekki við að kæla sýni niður í æskilegt hitastig. Styrkur fékkst frá Tækjakaupasjóði Rannsóknarráðs til að bæta við þennan búnað og kom nýr kælibúnaður í ágúst s.l. Er nú hægt að framkvæma mælingar við lægra hitastig og er rannsóknaraðstaða öll önnur eftir að þessi viðbót fékkst. Einnig var keyptur nýr hugbúnaður og tölva fyrir tækið sem eykur möguleika á úrvinnslu gagna. Ekki hefur tekist að mæla glermark í þorskholdi en vonast er til að breyttar mæliaðferðir muni gefa betri raun.</p>		
Lykilorð:	Þorskur, frystigeymsla, stöðugleiki, glermark, DSC.		

Efnisyfirlit

1. INNGANGUR.....	1
1.1 FRYSTING	1
1.2 GLERMARK.....	3
1.3 DSC MÆLINGAR.....	4
2. EFNI OG AÐFERÐIR.....	6
2.1 HRÁEFNI.....	6
2.2 MÆLINGAR.....	6
2.2.1 Eiginleikar hráefnis	6
2.2.2 Eðlisfræðilegar mæliaðferðir.....	6
2.2.3 Efnafræðilegar mæliaðferðir	7
2.2.4 Skynmat.....	7
2.3 GLERMARK.....	7
3. NIÐURSTÖÐUR OG UMRÆÐUR.....	8
3.1 GLERMARK.....	8
3.2 NÆSTU SKREF.....	9
4. ÁLYKTANIR	9
5. HEIMILDIR.....	10

1. INNGANGUR

Markmið þessa verkefnisins er að kanna stöðugleika og geymsluþol frystra þorskafurða. Einnig að skoða hvort hægt sé að nota glermark (glass transition temperature) afurða við gerð spálíkana fyrir geymsluþol í frysti og sem stjórnþæki við vöruþróun. Breytingar í stöðugleika afurðanna eru mældar með skynmati, áferðar- og efnamælingum og metið hvaða þættir breytast mest og hafa aðallega áhrif á stöðugleikann. Einnig verður glermark mælt og samspil þess og stöðugleika skoðað með gerð spálíkana fyrir geymsluþol afurða í frystigeymslu í huga. Þekking á stöðugleika og geymsluþoli verður nýtt við mat á neyslugæðum afurða sem leitt getur til meiri verðmætasköpunar. Þekking á glermarki getur nýst sem tæki við framleiðslustýringu og vöruþróun og þar með leitt til umbóta í vinnslunni.

1.1 Frysting

Frysting er algeng og góð varðveisluáðferð fiskafurða en þó eiga ýmsar breytingar sér stað í fiskinum við frystingu og geymslu í frosti. eru þessar breytingar meðal annars háðar tegund fisks og ferskleika hans, frystiaðferð og geymsluhitastigi (Haard, 1992). Auk breytinga á bragði og lykt, þá breytist áferð vöðvans og vinnslueiginleikar hans. Ýmsir áhrifaþættir hafa verið nefndir til sögunnar s.s. breytingar í vatnsfælni og leysni próteina auk breytinga í súlfhydryl/tvísúlfíð tengjum þeirra. Myndun formaldehyðs í sjávarfiskum er einnig nefndur sem áhrifaþáttur við breytingar í próteinum (Ang & Hultin, 1989). Breytingar í fitu s.s. oxun og vatnsrof, eiga sér einnig stað er geta leitt til breytinga í bragði, lykt og áferð (Ingemansson *et al.*, 1995). Frysting getur einnig haft áhrif á ýmsa lífefnafræðilega ferla og má þar nefna breytinga í ensímvirkni t.d. Ca^{2+} -ATPasa vöðvans (Mackie, 1993). Enn eru ótaldar allar samverkandi breytingar s.s. efnahvörf milli próteins og fitu.

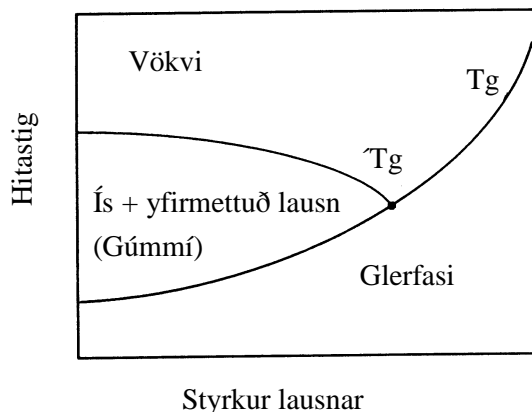
Hægt er að skipta áhrifum frystingar og frystigeymslu á prótein fiskvöðva í þrjá meginþætti. Í fyrsta lagi eru eðlisfræðileg áhrif ískristallamyndunar sem meðal annars leiða til aukins styrks uppleysta efna og pH breytinga auk áhrifa á vöðvabygginguna. Annar meginþátturinn er samspil próteina við aðra þætti vöðvans er leiðir til breytinga í myndbyggingu þeirra. Í þriðja lagi er niðurbrot trímetylámín-oxíðs (TMAO) sem

leiðir til myndunar formaldehyðs (FA) og dímethýlamíðs (DMA) en myndun FA getur leitt til krosstengja milli próteinsameinda (Mackie, 1993).

Ýmsar aðferðir hafa verið notaðar til að meta breytingar í frosnum fiski. Sem dæmi má nefna magn DMA/FA, mat á vatnsheldni, próteinleysni, vatnsfælni próteina, magni súlfhýdrýl hópa á próteinum, áferðarmælingar í tækjum, mælingar á fríum fitusýrum, rafdrátt og mælingar á ýmsum vinnslueiginleikum s.s. ýringu og seigju (Ang & Hultin, 1989; Hsieh & Regenstein, 1989). Skynmat (bragð, lykt, litur, áferð o.s.frv.) er nauðsynlegt til að kanna tengsl við neyslugæði vörunnar.

1.2 Glermark

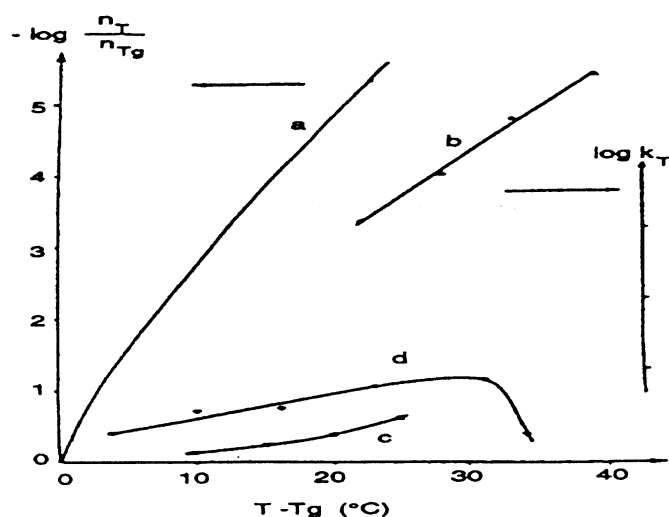
Purrkun og kæling matvæla verður oft til þess að þau verða amorphous eða formlaus. Í stað fasaskiptanna lausn - kristöllun þá verður varan gúmmíkennd (rubbery state) og síðan glerkennd (glassy state). Það hitastig þegar breytingin frá gúmmí yfir í gler á sér stað kallast glermark (T_g á mynd 1). Glerfasinn er formlaus, án kristöllum og með mikla seigju ($>10^{13.5}$ Pa·s). Eitt einkenni glerfasans er að hreyfanleiki sameinda er nær engin, á meðan töluverð hreyfing er möguleg í gúmmífasanum. Þess vegna er því haldið fram að möguleiki sameinda matvælna til að taka þátt í efnahvörfum hverfi nær alveg í glerfasanum sem leiði af sér stöðugleika. Þegar hitastig vörunnar er hækkað yfir T_g eykst hreyfanleiki sameindanna og möguleikar þeirra til að taka þátt í efnahvörfum eykst. Þessi hreyfanleiki eykst jafnt og þétt eftir því sem geymsluhitastig vörunnar og því er talið að stöðugleiki hennar minnki eftir því sem hitastig hennar hækkar (Roos & Karel, 1991; Blanshard, 1995). Glermark vöðva og vöðvaafurða er yfirleitt fyrir neðan frostmark.



Mynd 1. Fasalínurit fyrir tveggja þátta lausn. T_g glermark, T_g glermarkskúrfa (MacDonald & Lanier, 1991).

Þekking á T_g og sambandi þess við geymsluhitastig gæti leitt til möguleika á spálíkönnum fyrir geymsluþoli í frostgeymslu. Prófað hefur verið að bera saman hraðafasta (k_T) ákveðinnar breytinga í frostgeymslu við mismunandi hitastig við mismun geymsluhitastigs (T_s) og glermarks (T_g) (Blanshard, 1995). Breytingar sem skoðaðar hafa verið eru m.a. tap C-vítamíns í baunum, ískristallavöxtur í kjöti og aukin seigja eggjarauðu. Við þessar athuganir hefur komið í ljós að línulegt sambengi er milli $\log(k_T)$ og $T-T_g$ (mynd 2). Slíkt sambengi gefur möguleika á líkönnum er geta

spáð fyrir um breytingar við geymslu í frosti. Í unnum matvörum er hægt að hafa áhrif á T_g . Má þar nefna að með auknu vatnsmagni lækkar T_g en flókin kolvetni eins og maltódestrín geta hækkað T_g (Levine & Slade, 1988). Aukin þekking á samspili mismunandi þátta matvörunnar gefur því aukna möguleika á stýringu er varðar geymsluþol unninna fiskvara.

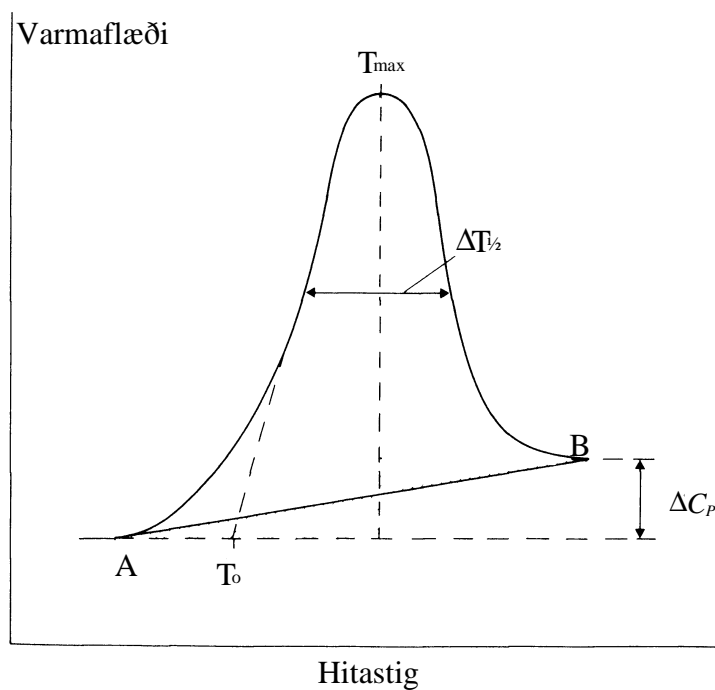


Mynd 2. a) WLF-jafnan ($\log(h_T/h_{T_g})$) sem jafngildir $\log(k_T/k_{T_g})$). b)-d) sýna ferla fyrir hraðafasta ($\log k_T$) ýmissa breytinga í frosti; b) tap C-vítamíns í baunum, c) ískristallavöxtur í kjöti, d) aukin seigja í eggjarauðu. WLF lýsir breytingum í seigju (h) þegar hitastig kerfis (T) hækkar yfir glermark þess (T_g) (Blanshard, 1995).

1.3 DSC mælingar

Ein af þeim aðferðum sem hægt er að nota til að meta glermark vöru er mæling á varmarýmd hennar. Öflugt tæki til þess er svo kallað Differential Scanning Calorimeter eða DSC (Gregory, 1995). Við DSC mælingu er sýni sett í tækið sem er hitað upp eða kælt með ákveðnum hraða (gráður / mínútu). Í þessu verkefni sem hér um ræðir er notast við DSC tæki sem fylgist með breytingu í hitastigi sýnisins á meðan það er hitað eða kælt. Ef fasaskifti verða í sýninu, t.d. kristöllun eða bráðnun verður hitastigbreyting í sýninu. Hitastigið getur hækkað ef um er að ræða útvermin fasaskifti (t.d. bráðnun) eða lækkað ef innvermin fasaskifti verða (t.d. frysting). Breytingin frá glerfasi yfir í gúmmífasa er dæmi um útvermin fasaskifti.

Dæmi um útvermna mælingu sést á mynd 3. Við mælingu á glermarki fæst ekki jafn afmarkaður toppur og sýndur er á myndinni. Við ákvörðun á glermarki er fundið við hvaða hitastig breyting í varmarýmd (ΔC_P) er mest.



Mynd 3. Hefðbundin DSC mæling þar sem T_{\max} = hitastig þegar varmaflæði er mest, T_0 = upphafshitastig topps, ΔC_P = breyting í varmarýmd, $\Delta T_{1/2}$ = breidd topps við hálfhá hæð, lína milli A og B er grunnlína toppsins (Wright, 1984).

2. EFNI OG AÐFERÐIR

2.1 Hráefni

Porsklök fryst í neytendapakningum. Geymd við -10, -18, -24 og -75°C.

2.2 Mælingar

Eftirfarandi mælingar eru framkvæmdar eftir mislanga geymslu í frysti. Á þessu stigi verða ekki sýndar niðurstöður úr mælingum, fyrstu niðurstöður eftir 6 mánaða geymslu í frysti verða birtar sumarið/haustið 2000. Aðferðir þær sem notaðar eru við tilraunina eru þó látnar fylgja í þessari skýrslu til fróðleiks.

2.2.1 Eiginleikar hráefnis

Efnasamsetning

Magn vatns, fitu, próteins, salts og ösku í hráefni mælt samkvæmt aðferðahandbók í gæðahandbók efnastofu Rf (Ghb-e-AM).

Örverur

Heildarlíftala (LT 22°C) mæld samkvæmt aðferðahandbók örverustofu Rf (Ghb-e-AM).

2.2.2 Eðlisfræðilegar mæliaðferðir

Áferð

Áferð mæld með áferðarmæli (Texture Analyser - XT2i frá Stable Microsystems, Englandi).

Vatnsheldni

Vatnsheldni (Water holding capacity; WHC) mælt með skilvindun. Um 2 g af hökkuðum fiskvöðva sett í plasthólk með net í botninn. Skilvindun í 5 mínútur við 1500 snúninga á mínútu. Massatap túlkað sem vatnstap.

Frystanlegt vatn

Magn af frystanlegu vatni mælt í Perkin Elmer DSC-7 mælitæki. Pyrex hugbúnaður er notaður til að ákvarða hitastig (upphafs og toppunkt) og orkubreytingu. Sýnastærð 20 mg af fiskholdi í lokuðu 30 μ l sýnahylki, keyrsluhraði 10°C/min frá -60°C til 15°C, tæki staðlað með Indium (hitastig og varmarýmd) og 10% NaCl lausn (hitastig), tómmt sýnahylki sem viðmiðunarsýni.

Afmyndun próteina

Magngreining á vöðvapróteinum og varmafræðilegur stöðugleiki mældur með Perkin Elmer DSC-7 mælitæki. Pyrex hugbúnaður notaður til að ákvarða hitastig (upphafs og topppunkt) og orkubreytingu. Sýnastærð 20 mg af fiskholdi í lokuðu 30 μ l sýnahylki, keyrsluhraði 10°C/min frá 15°C til 90°C, tæki staðlað með Indium (hitastig og varmarýmd) og 10% NaCl lausn (hitastig), tómmt sýnahylki sem viðmiðunarsýni.

2.2.3 Efnafræðilegar mæliaðferðir

Leysanleg prótein

Leysanleg prótein í LiCl- og KCl- lausnum mæld skv. Kelleher & Hultin, 1991.

Vatnsfælni próteina

Vatnsfælni próteina metin skv. Li-Chang *et al.*, 1984.

Dímetyl amín (DMA)

DMA mælt með gasgreiningu samkvæmt Perez-Matin *et al.*, 1987.

2.2.4 Skynmat

Þjálfaðir skynmatsdómarar á Rf meta áferð og ferskleika.

2.3 Glermark

Glermark ákvarðað með Perkin Elmer DSC-7 mælitæki. Glermark ákvarðað með Pyrex hugbúnaði sem fylgir tækinu. Sýnastærð 20 mg af sýni í lokuðu 30 μ l sýnahylki, keyrsluhraði 2°C/min frá -60°C til 15°C og 15 mínútna hvíld (annealing) eftir kælingu fyrir upphitun. Tæki staðlað með Indium (hitastig og varmarýmd) og 10% NaCl lausn (hitastig), tómmt sýnahylki sem viðmiðunarsýni.

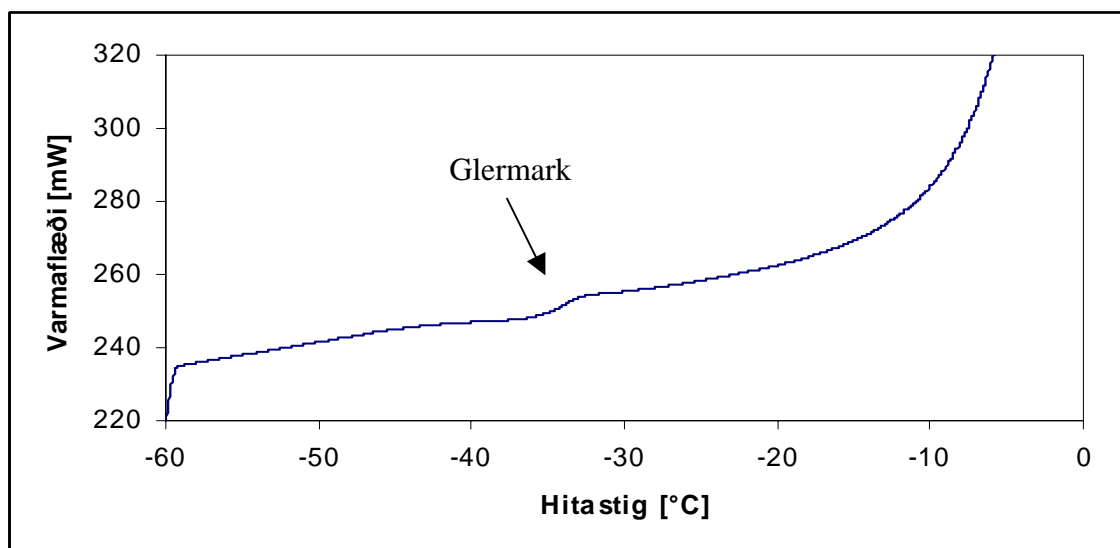
3. NIÐURSTÖÐUR OG UMRÆÐUR

Miklar tafir hafa orðið á verkefninu, aðallega þar sem nauðsynlegt reyndist að kaupa nýjan frystibúnað á Rf m.a. vegna þessa verkefnis. Keypt var frystikista fyrir mjög lágt hitastig og frystihemar voru settir upp sem gefa möguleika á nákvæmri stillingu og skráningu á hitastigi. Niðurstöður úr mælingum eftir 6 mánuði í frysti birtar sumarið/haustið 2000.

3.1 Glermark

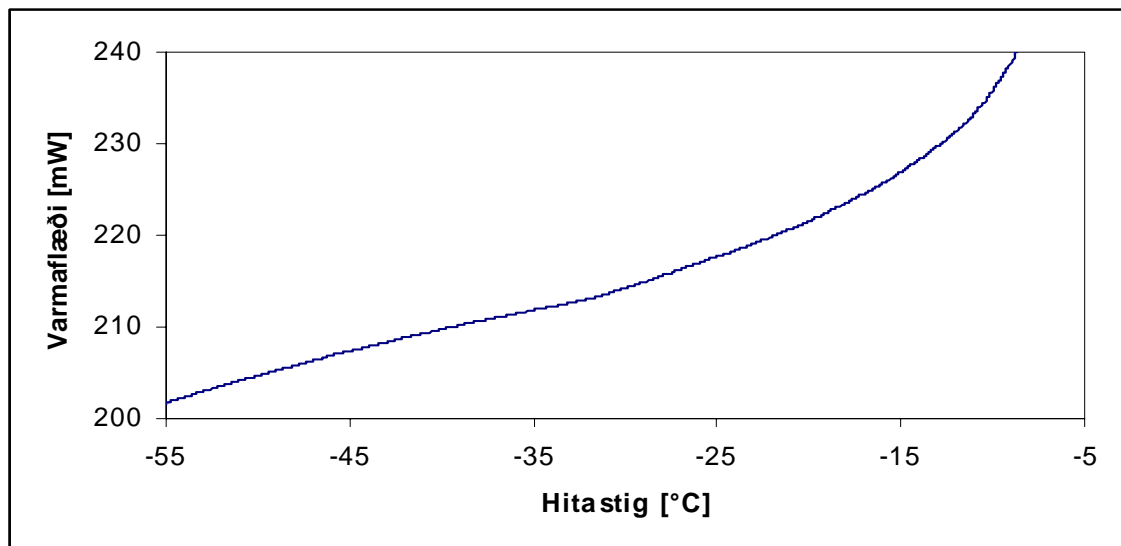
Erfiðlega hefur gengið að mæla glermark í þorksholdi. Þegar vinna hófst við að mæla glermark í þorski kom í ljós að kælibúnaður DSC tækis, sem notað er við mælingarnar, réð ekki við að kæla sýni niður í æskilegt hitastig. Styrkur fékkst frá Tækjakaupasjóði Rannsóknarráðs til að bæta við þennan búnað og kom nýr kælibúnaður í ágúst s.l. Er nú hægt að framkvæma mælingar við lægra hitastig og er rannsóknaraðstaða öll önnur eftir að þessi viðbót fékkst. Einnig var keyptur nýr hugbúnaður og tölva fyrir tækið sem eykur möguleika á úrvinnslu gagna. Niðurstöður þær sem kynntar eru hér fyrir neðan eru fengnar með hinum nýja tækjabúnaði.

Tilraun var gerð þar sem glermark í súkrósalausn var ákvarðað (mynd 4). Glermark súkrósa sést greinilega á mynd 4 við um -35°C . Samkvæmt niðurstöður úr Pyrex forritinu er það ákvarðað á $-34,2^{\circ}\text{C}$.



Mynd 4. DSC mæling á glermarki í 20% súkrósalausn. Keyrsluhraði $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Samskonar mæling var gerð á þorskholdi (mynd 5). Eins og fram kemur á myndinni er ekki sjáanlegt glermark í þorskholdi eins og kom fram í súkrósalausn. Þó er greinilegt hak á ferlinu við um -30°C .



Mynd 5. DSC mæling á þorskholdi. Keyrsluhraði $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.2 Næstu skref

Ekki hefur tekist að mæla glermark í þorskholdi. Næstu skref fela í sér að kanna hvort aðrað keyrsluáðstæður (breyting á keyrsluhraða, hvíldartíma o.s.frv.) gefi betri niðurstöður. Einnig verður kannað hvort mögulegt er að "draga" fram glermark í þorski með því að blanda efnum með þekktu, herra glermarki í hakkaðan vöðva.

Mælingum á frystum fiski verður haldið áfram og fyrstu niðurstöður birtar sumar/haust 2000.

4. ÁLYKTANIR

Mikar tafir hafa orðið á verkefninu er vel horfir með áframhaldandi rannsóknir. Ekki hefur tekist að mæla glermark í þorskholdi en vonast er til að breyttar mæliaðferðir muni gefa betri raun. Áfram verður haldið mælingum á frystum fiski.

5. HEIMILDIR

- Ang, J.F. og Hultin, H.O. (1989). Denaturation of cod myosin during freezing after modification with formaldehyde. *J. Food Sci.*, **54**, 814-818.
- Blanshard, J.M.V. (1995). The glass transition, its nature and significance in food processing. Í: Physico-chemical aspects of food processing (ritsjóri Beckett, S.T.). Blackie Academic & Professional, London, bls. 17-48.
- Gregory, R.B. (1995). Protein hydration and glass transition behavior. Í: Protein-solvent interactions (ritstjóri Gregory, R.B.). Marcel Dekker, New York, bls. 191-264.
- Haard, N.F. (1992). Í: Seafood Science and Technology (ritsjóri Blight, E.G.). Fishing News Books, Oxford, Bretlandi, bls. 176-209.
- Hsieh, Y.L. og Regenstein, J.M. (1989). Texture changes of frozen stored cod and ocean perch minces. *J. Food Sci.*, **54**, 824-826, 834.
- Ingemansson, R., Kaufmann, P. og Ekstrand, B. (1995). Multivariate evaluation of lipid hydrolysis and oxidation data from light and dark muscle of frozen stored rainbow trout. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 2046-2052.
- Levine, H. og Slade, L. (1988). Principles of "cryostabilization" technology from structure/property relationships of carbohydrate/water system - A review. *Cryo-letters*, **9**, 21-63.
- MacDonald, G.A. og Lanier, T. (1991). Carbohydrates as Cryoprotectants for Meats and Surimi. *Food Technology*, March, 150-159.
- Mackie, I.M. (1993). The Effects of freezing on Flesh Proteins. *Food Reviews International*, **9**(4), 575-610
- Roos, Y. og Karel, M. (1991). Applying state diagrams to foods processing and development. *Food Technol.*, **45**(12), 66-71, 107.
- Wright, D.J. (1984). Thermoanalytical Methods in Food Research Í: Biophysical Methods in Food Research, (ritstjóri Chan, H.W.-S.), Blackwell Scientific Publications, England, bls. 1-36.