

Verkefnaskýrsla til
Rannsóknarráðs Íslands
11 - 02



Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins

JÚNÍ 2002

STÖÐUGLEIKI FROSINNA
ÞORSKAFURÐA

LOKASKÝRSLA

Margrét Geirsdóttir



<i>Titill / Title</i>	Stöðugleiki frosinna þorskafurða / Stability of frozen cod products		
<i>Höfundar / Authors</i>	Margrét Geirsdóttir		
<i>Skýrsla Rf / IFL report</i>	11-02	<i>Útgáfudagur / Date:</i>	25. júní 2002
<i>Verknr. / project no.</i>	1312	Rannís nr. 971140097	
<i>Styrktaraðilar / funding:</i>	Rannsóknarráð Íslands / The Icelandic Research Council		
<i>Ágrip á íslensku:</i>	<p>Markmið þessa verkefnis var að kanna stöðugleika og geymsluþol frystra þorskafurða og einnig að skoða hvort hægt sé að nota glermark (glass transition temperature) afurða við gerð spálíkana fyrir geymsluþol í frysti og sem stjórnæki við vörubrúun. Breytingar í stöðugleika afurðanna eru mældar með skynmati, áferðar- og efnamælingum og metið hvaða þættir breytast mest og hafa aðallega áhrif á stöðugleikann.</p> <p>Tvær gerðir hráefnis (nýtt og gamalt) voru frystar og fylgst með breytingum við frystigeymslu við fjögur mismunandi hitastig. Upphaflega átti að geyma sýnin við -10°C, -18°C, -24°C og -75°C en vegna hönnunargalla í frystihermum reyndust lægstu hitastigin röng. Sýni voru tekin eftir 1, 2, 3 og 6 mánuði. Hæstu hitastigin eru hærri en mælt er með við frystigeymslu á fiski.</p> <p>Þrátt fyrir ítarlegar rannsóknir reyndist ekki unnt að mæla glermark í þorskholdi. Upphafleg markmið verkefnisins náðust því ekki öll en niðurstöður þess eru jákvæðar þar sem sú þekking sem aflað var í verkefninu mun reynast dýrmæt við áframhaldandi rannsóknir á stöðugleika fiskafurða í frysti og breytingar sem verða við frystigeymslu. Þekking á samspili áferðarmælinga með tækjum og skynmati eru sérstaklega mikilvægar.</p>		
<i>Lykilorð á íslensku:</i>	Fiskur, þorskur, frysting, stöðugleiki, glermark, skynmat, áferð		
<i>Summary in English:</i>	<p>The aim of the project was to follow the stability of frozen cod products and to observe if it is possible to make predictive models for storage life in frozen storage of cod products by using glass transition temperature. Changes during frozen storage were evaluated using sensory evaluation, chemical- and physicochemical methods. Glass transition temperature of the products was to be measured and the interaction of the stability and the glass transition to be evaluated. The aim was to use this knowledge on the stability to be used by the freezing industry when evaluating the consumer quality of the products. This will lead to improvements in the frozen products, which will result in added value of the products.</p> <p>Two types (new and aged) of material were frozen in at different temperatures (-10°C, -18°C, -24°C and -75°C). The highest temperatures are higher than recommended for storage of fish in frozen storage. By using two types of material and extreme temperatures; broader knowledge is accomplished in shorter time.</p> <p>In spite of intense research glass transition temperature was not obtained. Even though the original object of the project were not all obtained, vital information regarding what quality parameters are most affecting the stability of frozen cod products were obtained. Most remarkably the link between changes measured with sensory analysis and texture analysis. .</p>		
<i>English keywords:</i>	Fish, cod, frozen storage, stability, glass transition, sensory analysis, Texture analysis		

Efnisyfirlit

1.	INNGANGUR	1
1.1	FRYSTING.....	1
1.2	GLERMARK	2
1.3	DSC MÆLINGAR	3
2.	EFNI OG AÐFERÐIR	5
2.1	HRÁEFNI	5
2.2	GEYMSLUHITASTIG	5
2.3	EIGINLEIKAR HRÁEFNIS	6
2.4	SKYNMAT	6
2.5	EÐLISFRÆÐILEGAR MÆLIADFERÐIR	7
2.6	EFNAFRÆÐILEGAR MÆLIADFERÐIR	7
2.7	GLERMARK	7
2.8	TÖLFRÆÐILEG ÚRVINNSLA GAGNA	8
3.	NIÐURSTÖÐUR OG UMRÆÐUR	9
3.1	EIGINLEIKAR HRÁEFNIS	9
3.2	SKYNMAT	9
3.3	EÐLISFRÆÐILEGAR MÆLIADFERÐIR	14
3.4	EFNAFRÆÐILEGAR MÆLIADFERÐIR	20
3.5	GLERMARK	27
3.6	SAMANTEKT Á NIÐURSTÖÐUM	29
4.	ÁLYKTANIR	33
5.	HEIMILDIR	35

1. INNGANGUR

Markmið þessa verkefnisins var 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 var mældur með skynmati, áferðar- og efnamælingum og metið hvaða þættir breyttust mest og höfðu aðallega áhrif á stöðugleikann. Þekking á stöðugleika og geymsluþoli er hægt að nýta 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

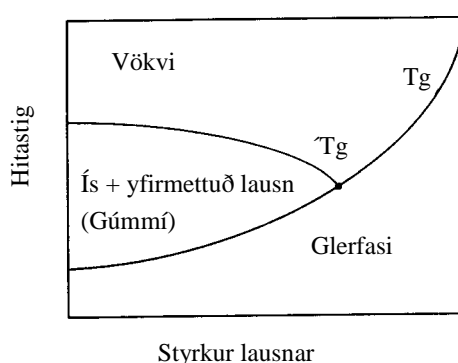
Frysting er algeng og góð varðveisluaðferð fiskafurða en þó eiga ýmsar breytingar sér stað í fiskinum við frystingu og geymslu í frosti. Eru þessar breytingar meðal annars háðar tegund fisks og ferskleika hans, frystiaðferð og geymsluhitastigi (Haard, 1992). Auk breytinga á bragði og lykt, þá breytist 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

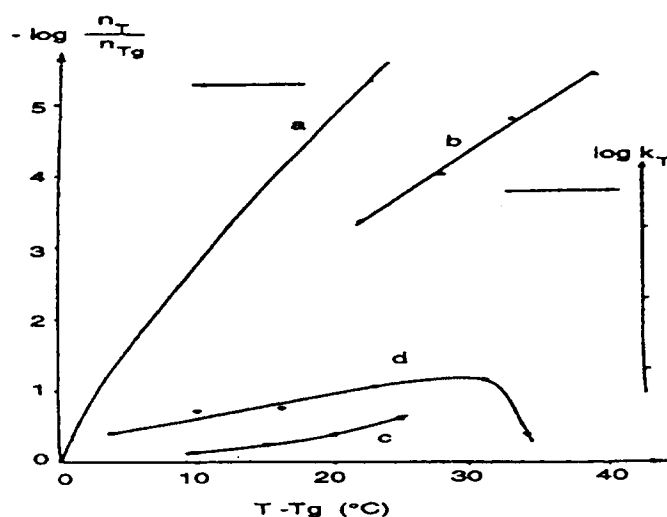
Purrkun og kæling matvæla verður oft til þess að þau verða amorphous eða formlaus. Í stað fasaskiptanna lausn - kristöllun þá verður varan gúmmíkennd (rubbery state) og síðan glerkennd (glassy state). Það hitastig þegar breytingin frá gúmmí yfir í gler á sér stað kallast glermark (T_g á mynd 1). Glerfasinn 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. Talið er að möguleiki sameinda matvælnanna 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 hækkar 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 frystigeymslu. 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 líkönum 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 maltóðextrín 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.

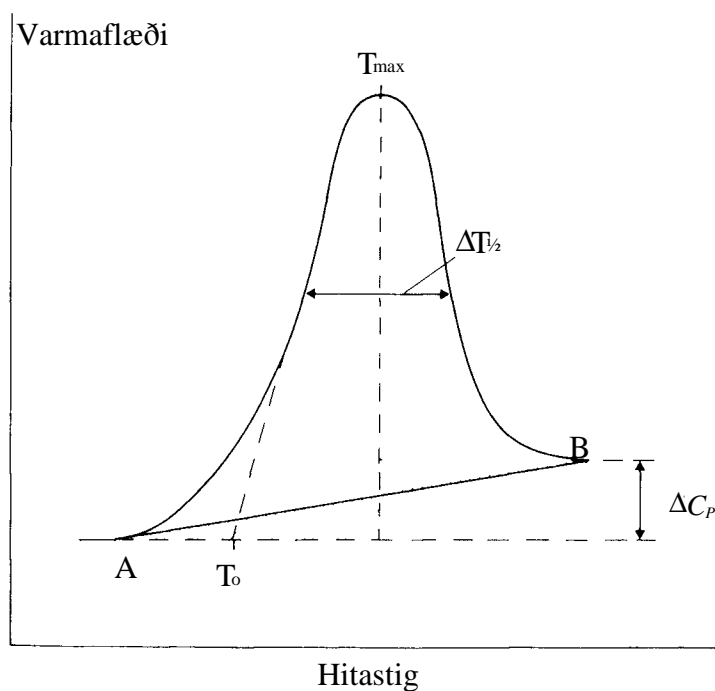


Mynd 2. a) WLF-jafnan ($\log(h_T/h_{T_g})$ sem jafngildir $\log(k_T/k_{T_g})$). b)-d) sýna ferla fyrir hraðafasta ($\log k_T$) ýmissa breytinga í frosti; b) tap C-vítamíns í baunum, c) ískristallavöxtur í kjöti, d) aukin seigja í eggjarauðu. WLF lýsir breytingum í seigju (h) þegar hitastig kerfis (T)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

1.3 DSC mælingar

Ein aðferð til að meta glermark vöru er mæling á varmarýmd hennar. Öflugt tæki til þess er Differential Scanning Calorimeter eða DSC (Gregory, 1995). Við DSC mælingu er sýni sett í tækið og 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 glerfasa 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 hálfu hæð, lína milli A og B er grunnlína toppsins (Wright, 1984).

2. EFNI OG AÐFERÐIR

2.1 Hráefni

Dorskflok fryst í neytendapakningum. Tvær gerðir hráefnis var notað í tilraunina.

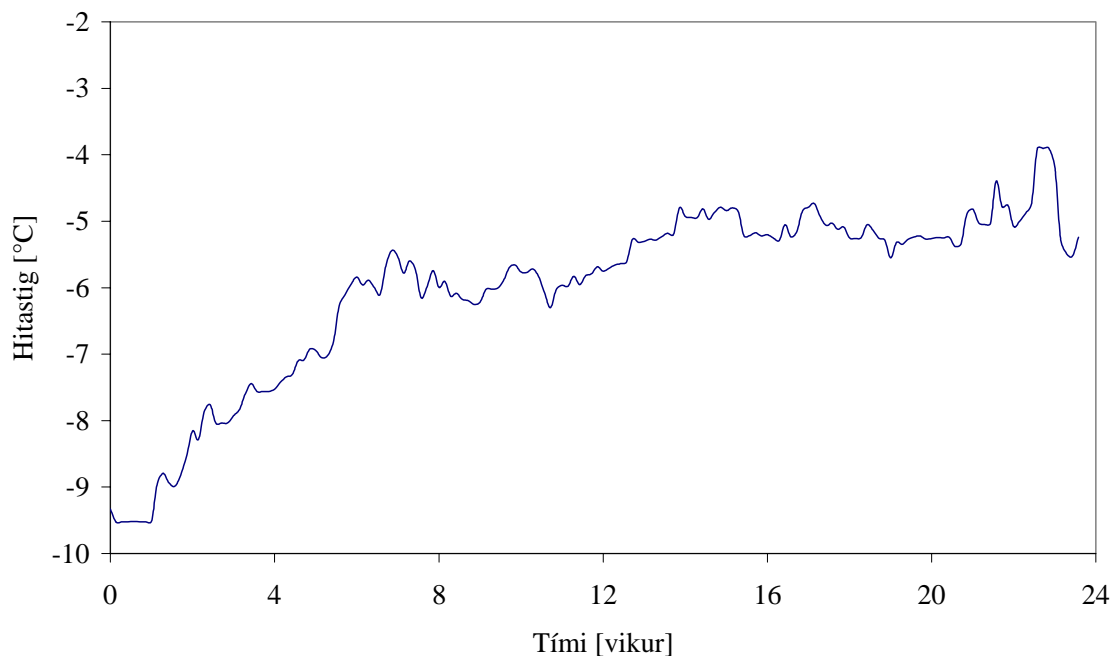
- a) Lausfryst miðju og hnakkastykki, veidd í júní 2001 og sett við mismunandi hitastig strax eftir frystingu.
- b) Lausfryst hnakkastykki í neytendaumbúðum. Veidd í júní 2000 og geymd við -24°C í ár, þá voru sýni mæld og sett við mismunandi hitastig.

Tvær gerðir hráefnis voru notaðar í verkefninu til að kanna hvernig upphafleg gæði hafa áhrif á glermark og þar með spálíkön.

2.2 Geymsluhitastig

Upphafleg áætlun gerði ráð fyrir að sýni væru geymd við -10°C , -18°C , -24°C og -75°C . Frystigeymsla Rf var notuð fyrir sýni geymd við -24°C og frystikista fyrir -75°C sýni. Hitastigssírta var komið fyrir í frystigeymslu við -24°C og reyndist hitastigið vera stöðugt allan geymslutímann. Hitasírta sem þolir mjög lágt hitastig (-75°C) var ekki til og því treyst á stillingar í frystikistu fyrir -75°C . Sýni við -10°C og -18°C voru geymd í nýjum frystihermum frá Celsíus hf. Fylgst var með hitastigi allan geymslutímann í frystihermum í tölvuforriti sem tengt er við þá. Í upphafi tilraunar var þess gætt að tölvuforritið sýndi rétt hitastig með samanburðarmælingu við sjálfvirka hitanema. Á tilraunátíma voru sjálfvirku hitanemarnir hafðir í frystihermum til að tryggja að hitastig væri skráð allan geymslutímann þar sem fyrir kom að tölvubúnaður bilaði og gögn töpuðust. Í lok tilraunar eftir 6 mánaða frystigeymslu voru sjálfvirku hitanemarnir fjarlægðir og gögn lesinn (mynd 4). Reyndist hitastig í frystihermum hafði hækkað frá upphafi tilraunar jafnt og þétt. Jafnvægihitastigið reyndist vera um 5 gráðum hærra heldur frystihermarnir höfðu verið stilltir á og lesið var af tölvutengdum hitanemum. Haft var samband við framleiðendur frystihermana. Reyndust hitanemar sem senda skilaboð til stjórnækja um hitastig í klefanum vera staðsettir beint fyrir framan kælitæki. Hrímmýnd settist á hitanema smátt og smátt fyrstu tvo mánuðina þangað til jafnvægi var náð. Mældu nemarnir lægra hitastig heldur en raunhitastig í klefunum og sendu röng skilaboð til stjórnækja allan tilraunátímann. Hitastigið hækkaði smátt og smátt þangað til jafnvægi á hrímmyndun var náð. Meðalhitastig í klefa stillt á -10°C reyndist vera –

6°C. Hitastig við -18°C var á sama hátt um -12°C. Á myndum og niðurstöðum eru sýni merkt með upphaflegu hitastigi -10°C og -18°C.



Mynd 4. Hitaferill í frystihermi frá Celsíus hf. stilltur á -10°C í 6 mánuði. Samskonar hitaferill fékst fyrir frystihermi stilltur á -18°C (niðurstöður ekki sýndar).

2.3 Eiginleikar hráefnis

2.3.1 Efnasamsetning

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

2.3.2 Örverur

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

2.4 Skynmat

Þjálfaðir skynmatsdómarar á Rf mátu áferð og ferskleika. Ferskleiki var metinn eftir Torry skala (viðauki 1) ásamt áferðarpáttunum seigur/meyr og þurr/safaríkur í upphafi og eftir 1, 2, 3 og 6 mánaða frystigeymslu.

2.5 Eðlisfræðilegar mæliaðferðir

2.5.1 Áferð

Áferð mæld með áferðarmæli (Texture Analyser - XT2i frá Stable Microsystems, Englandi) í upphafi og eftir 1, 2, 3 og 6 mánaða frystigeymslu.

2.5.2 Vatnsheldni

Vatnsheldni (Water holding capacity; WHC) mæld með skilvindun. Um 2 g af hökkuðum fiskvöðva sett í plasthólk með net í botninn. Skilvindun undir 2°C í 5 mínútur (Sorvall) við 324xg í upphafi og eftir 1, 2, 3 og 6 mánaða frystigeymslu.

2.6 Efnafræðilegar mæliaðferðir

2.6.1 Vatn

Vatn mælt í hverju sýni samkvæmt aðferðabók Rf í upphafi og eftir 1, 2, 3 og 6 mánaða frystigeymslu.

2.6.2 Sýrustig

Sýrustig mælt í hverju sýni samkvæmt aðferðabók Rf í upphafi og eftir 1, 2, 3 og 6 mánaða frystigeymslu.

2.6.3 Vatsleysanleg prótein

Leysanleg prótein í vatnsfasa mæld í hverju sýni samkvæmt aðferðabók Rf í upphafi og eftir 1, 2, 3 og 6 mánaða frystigeymslu.

2.6.4 Leysanleg prótein í saltlausnum

Leysanleg prótein í 1M LiCl- og KCl- lausnum við pH 7.2 mæld skv. Kelleher & Hultin, 1991 í upphafi og eftir 1, 2, 3 og 6 mánaða frystigeymslu.

2.7 Glermark

Glermark mælt með Perkin Elmer DSC-7 mælitæki. Glermark ákvarðað með Pyrex hugbúnaði sem fylgir tækinu. Sýnastærð 20 µg af sýni í lokuðu 30 µl sýnahylki, keyrsluhraði 2°C/min eða 10°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), tómt sýnahylki sem viðmiðunarsýni.

2.8 Tölfræðileg úrvinnsla gagna

Tölfræðiforritið NCSS var notað til að framkvæma tvíþátta ANOVA greiningu á niðurstöðum. Kannað var hvort marktækur munur væri milli einstakra sýna, þar sem sýni var ákveðin meðhöndlun, þökkun og tími í frysti. Fyrir utan texta í niðurstöðukafla er bent á Viðauka 2 þar sem hægt er að sjá á hvaða sýnum er marktækur munur miðað við 95% öryggismörk. Við greiningu á niðurstöðum í skynmati skal haft í huga að mælingar fara fram yfir sex mánuði. Einnig að það eru ekki alltaf sömu dómarar sem dæma sýnin vegna starfsmannaveltu hjá stofnuninni. Allir dómarar voru þjálfaðir í mati á soðnum þorski áður en þeir tóku þátt í tilrauninni.

Fjölpáttagreining var framkvæmd með tölvuforritinu Unscrambler®.

3. NIÐURSTÖÐUR OG UMRÆÐUR

3.1 Eiginleikar hráefnis

3.1.1 Efnamælingar

Efnasamsetning hráefnis í upphafi geymslutíma við mismunandi hitastig er svipað (tafla 1), fiskur veiddur 2000 er þó próteinríkari og feitari heldur en fiskur veiddur 2001.

Tafla 1. Heildarefnasamsetning hráefnis (lausfrosti þorsklök) við upphaf tilraunar. Hráefni merkt 2001 mælt strax eftir frystingu en hráefni merkt 2000 geymt í eitt ár við -24°C fyrir mælingu.

	2000	2001
Prótein	17,6	16,4
Fita	0,02	0,20
Vatn	81,6	82,8
Salt	0,1	0,3
Aska	1,2	1,0

3.1.2 Örverumælingar

Samkvæmt örverumælingu hráefnis við upphaf tilraunar reyndist örverufjöldin mun hærri í hráefni veitt 2001 (tafla 2). Fjöldi örvera minnkar við frystigeymslu og sýni 2000 sem hafa verið ár í frysti innihalda minna magn af örverum.

Tafla 2. Örverumælingar hráefnis (lausfrost þorsklök) við upphaf tilraunar. Hráefni merkt 2001 mælt strax eftir frystingu en hráefni merkt 2000 geymt í eitt ár við -24°C fyrir mælingu.

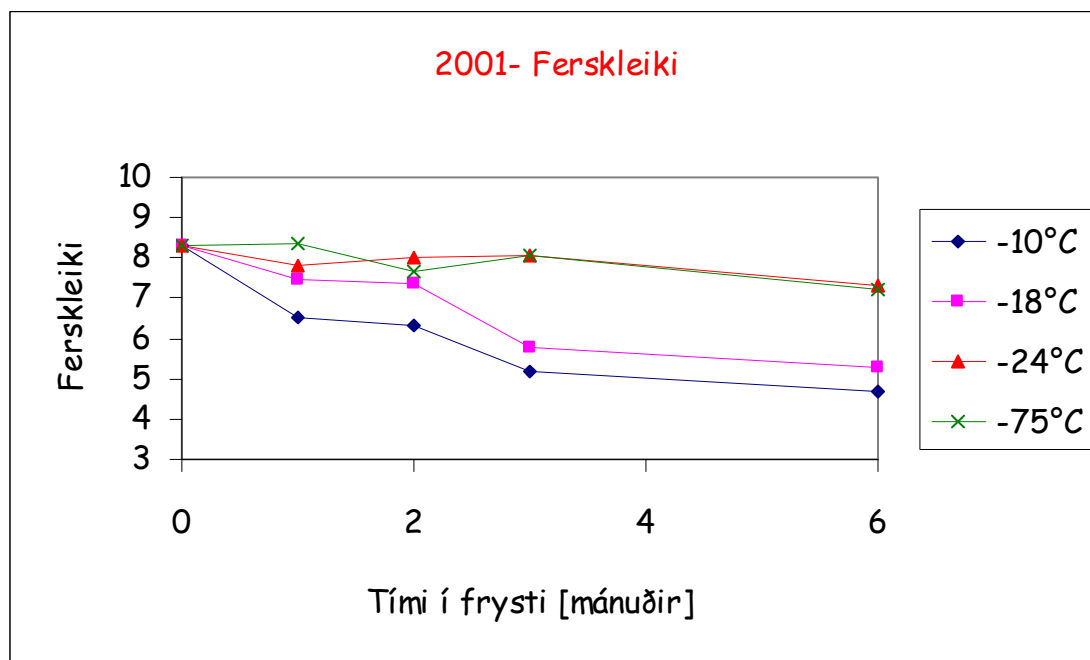
	2000	2001
Járnagar, svartar	16000	56000
Járnagar, alls	< 10	1500

3.2 Skynmat

3.2.1 Ferskleiki

Ferskleiki var metinn samkvæmt Torry skala. Torry skali (Viðauki 1) er frá 3 til 10 og er fiskur metinn óhæfur til neyslu ef hann fær einkunn fyrir ferskleika undir 5,5. Fiskur 2000 fékk einkunn 7,1 í upphafi tilraunar (mynd 6) en fiskur 2001 einkunn 8,3 (mynd 5). Geymsluhitastig hefur greinileg áhrif á ferskleiki fisks. Fiskur geymdur við -10°C fær marktækt (95% öryggismörk) lægri einkunn strax eftir mánaðar geymslu í frysti og er marktækt lægri en önnur sýni allan geymslutímenn. Fiskur geymdur við

-18°C fær einnig marktækt lægri einkunn eftir þriggja og sex mánaða geymslu heldur en önnur sýni (mynd 5). Fiskur geymdur við -10°C er metinn óhæfur til neyslu (ferskleiki < 5,5) eftir 3 mánaða geymslu. Fiskur geymdur við -18°C er metinn óhæfur eftir 6 mánaða geymslu.

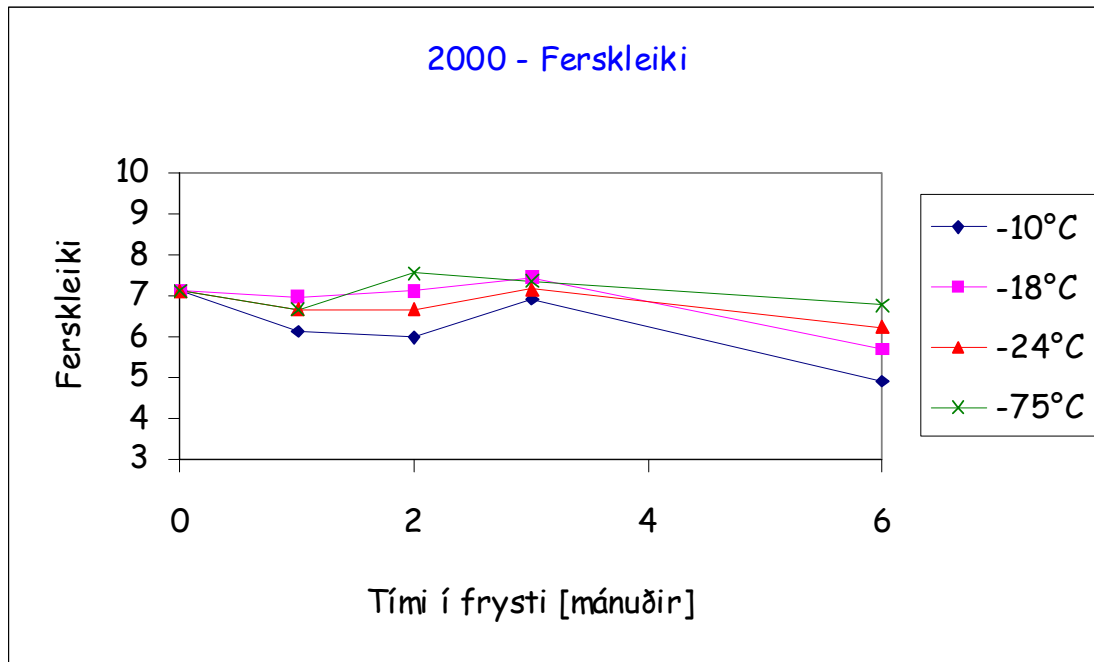


Mynd 5. Ferskleiki lausfrystra þorsklaka eftir allt að sex mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2001 og strax eftir frystingu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hver mæling er meðaltal 8 til 12 þjálfaðra skynmatsdómara. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

Minni munur er hjá eldri sýnum (2000) við geymslu í frysti við mismunandi hitastig (mynd 6). Eftir sex mánaða geymslu fær fiskur geymdur við -10°C marktækt lægri einkunn fyrir ferskleika en öll önnur sýni fyrir utan -18°C eftir 6 mánaða geymslu. Einnig er það sýni (-18°C eftir 6 mánuði) marktækt lægra en sýni eftir 3 mánuði en þó ekki marktækt lægra en upphafssýni og eftir einn og tvo mánuði. Þessar niðurstöður eru því nokkuð á reiki. Einungis sýni við -10°C eftir 6 mánaða geymslu er metið óhæft til neyslu samkvæmt Torry skala með einkunn lægri en 5,5.

Við samanburð á niðurstöðum fyrir eldra og nýrra hráefni skal haft í huga að hráefni frá 2000 eru hnakkastykki pakkað í neytendaumbúðir meðan nýrra hráefni frá 2001 eru lausfryst miðju og hnakkastykki. Hráefni frá 2001 er því verra og pakkað í síðri umbúðir. Virðist það því þola verr slæma meðhöndlun við hátt hitastig heldur en

hráefni 2000 þrátt fyrir að hráefni 2000 hafi verið geymt í eitt ár í frysti fyrir upphaf tilraunar.



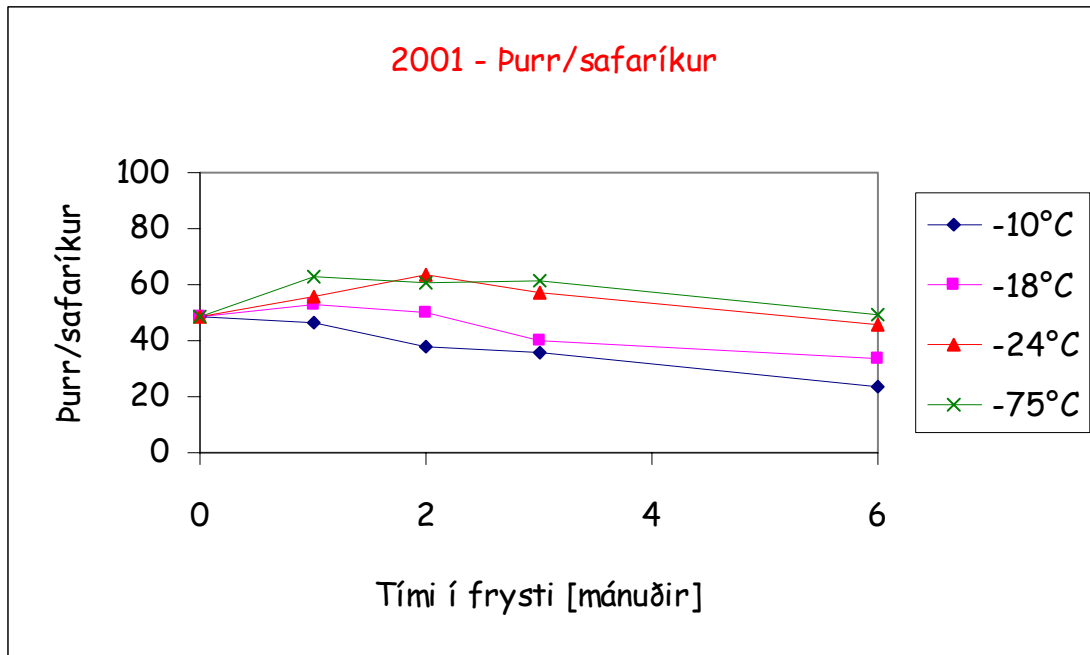
Mynd 6. Ferskleiki lausfrystra þorsklaka eftir allt að sex mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2000 og geymt í eitt ár við -24°C og að því loknu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hver mæling er meðaltal 8 til 12 þjálfaðra skynmatsdómara. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

3.2.2 Áferð

Dómarar voru beðnir um að meta tvo áferðarþætti, safi og meyrni.

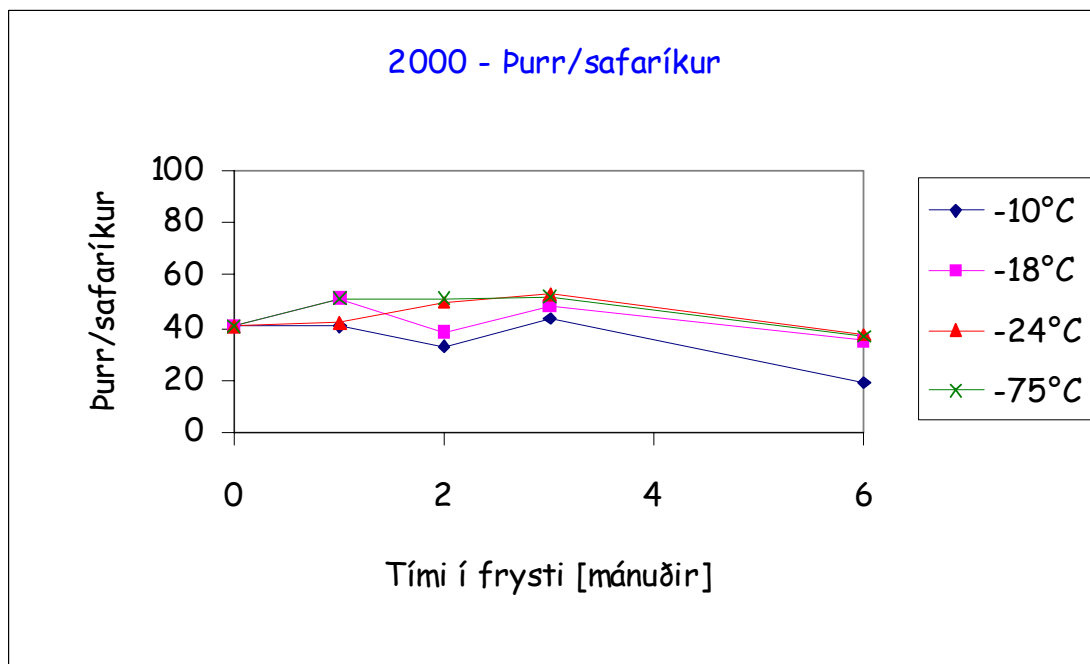
Þurr / safaríkur

Geymsluhitastig hefur greinileg áhrif á áferðarþætti fisks metið með skynmati. Fyrir hráefni 2001 (mynd 7) er fiskur geymdur við lægri hitastigin (-75°C og -24°C) ávallt metinn safaríkari en fiskur geymdur við hærri hitastigin. Ekki er marktækur munur á safi þessara sýna og upphafssýnis jafnvel eftir 6 mánaða frystigeymslu. Fiskur geymdur við -10°C er marktækt þurrari en öll sýni eftir 6 mánaða frystigeymslu fyrir utan -10°C eftir tvo og þrjú mánuði. Einnig er fiskur geymdur við -18°C í sex mánuði marktækt þurrari en sýni geymd við -24°C og -75°C eftir einn, tvo og þrjú mánuði í frysti.



Mynd 7. Safi lausfrystra þorsklaka eftir allt að sex mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2001 og strax eftir frystingu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hver mæling er meðaltal 8 til 12 hjálfaðra skynmatsdómara. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

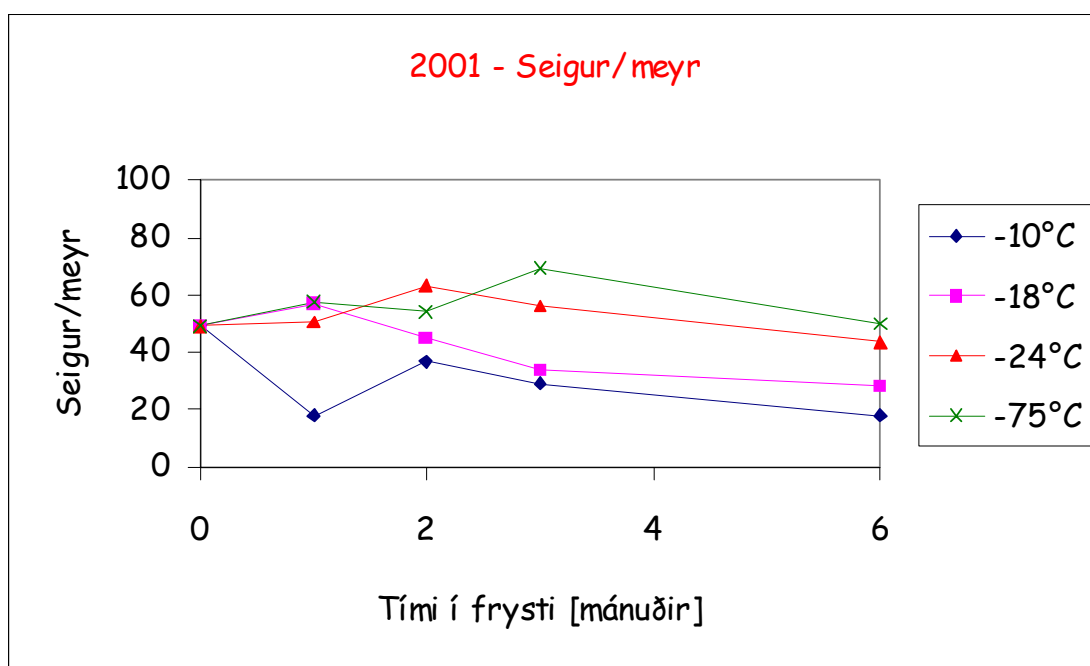
Ekki verður jafn mikil breyting á einkunn fyrir safu í eldri sýnum. Einungis er marktækur munur á sýni geymt við -10°C í sex mánuði og er það sýni marktækt þurrara en öll önnur sýni. Virðist sem eldri sýni hafi þegar tapað safu fyrir upphaf tilraunar og breytist ekki mikið við geymslu.



Mynd 8. Safi í lausfrystum þorsklökum eftir allt að sex mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2000 og geymt í eitt ár við -24°C og að því loknu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hver mæling er meðaltal 8 til 12 hjálfaðra skynmatsdómara. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

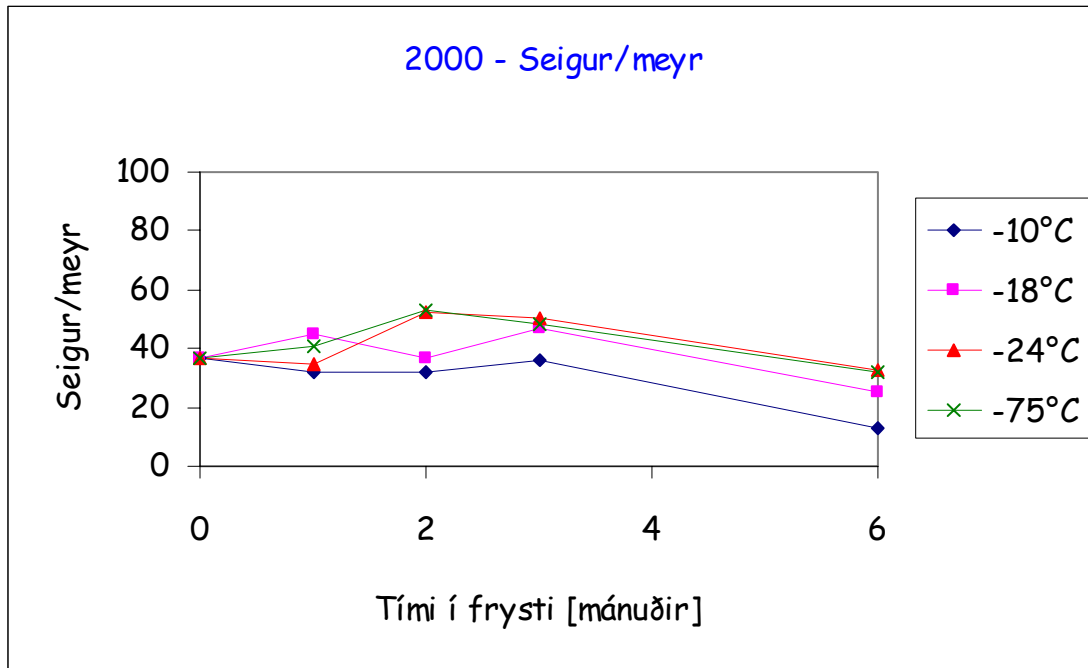
Seigur / Meyr

Hitastig hefur áhrif á meyrni sýna frá 2001 (mynd 9). Erfitt er að greina breytingu með tíma en í hverjum mælipunkti eru sýni geymd við hærra hitastig yfirleitt meyrara en önnur. Sýni geymd við -10°C og -18°C í sex mánuði eru marktækt seigari en öll önnur sýni. Einnig er sýni geymt við -75°C í þrjá mánuði marktækt meyrara en önnur sýni. Við greiningu á þessum niðurstöðum virðist að sýnatökudagur hafi áhrif á mat dómaranna. Þó er greinilegt eins og áður var sagt að hitastig hefur áhrif á meyrni sýnanna.



Mynd 9. Meyrni lausfrystra þorsklaka eftir allt að sex mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2001 og strax eftir frystingu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hver mæling er meðaltal 8 til 12 þjálfaðra skynmatsdómara. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

Minni munur er á eldri sýnum (mynd 10). Sýni geymd við -10°C í sex mánuði er marktækt seigara en öll önnur sýni. Líkt og fyrir yngri sýni hefur hitastig áhrif á meyrni sýna.



Mynd 10. Meyrni lausfrystra þorsklaka eftir allt að sex mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2000 og geymt í eitt ár við -24°C og að því loknu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hver mæling er meðaltal 8 til 12 þjálfaðra skynmatsdómara. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

3.3 Eðlisfræðilegar mæliaðferðir

3.3.1 Áferð

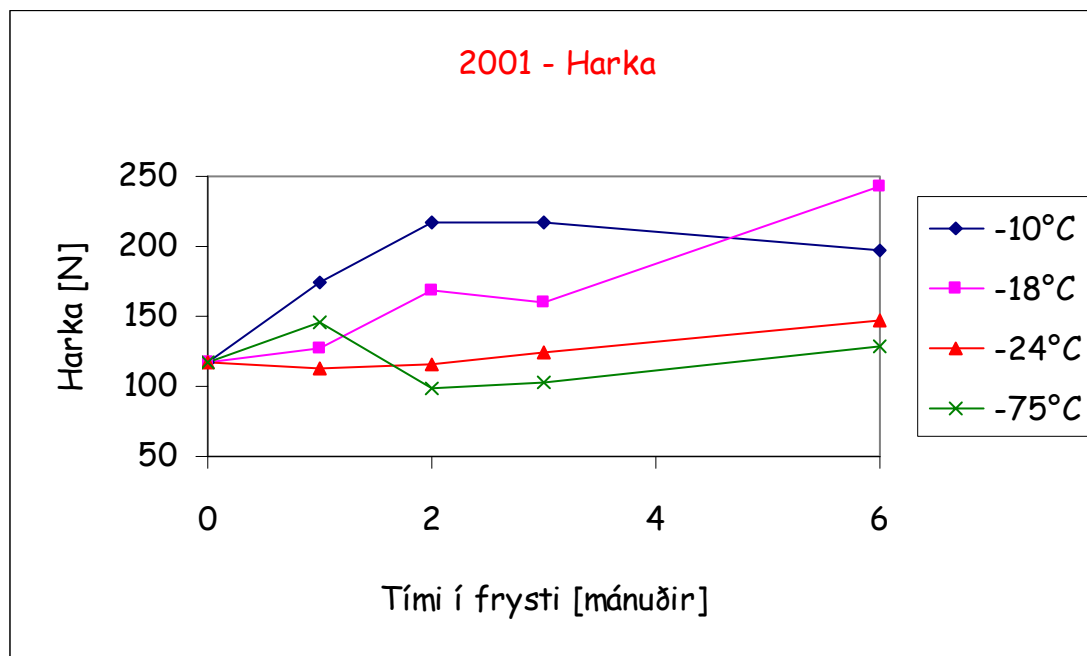
Áferð er mæld með áferðarmæli með TPA aðferð. Mælingin gefur niðurstöður sem harka og samloðun.

Harka

Harka er skilgreind sem sá styrkur sem þarf að beita til að bíta í fyrsta bita þegar matvælið er tuggið. Í upphafi tilraunar er ekki mikill munur á hörku nýrra og eldri sýna og er harkan lægri í eldri sýnum (myndir 11 og 12) en lægri harka er æskilegri. Hér og við túlkun á niðurstöðum skal haft í huga að eldri sýni eru hnakkabitar en nýrri sýni eru miðjustykki. Þetta getur skýrt hvers vegna nýrri sýnin fá hærra gildi fyrir hörku en áferð í fiskflaki er mismunandi eftir því hvar er mælt.

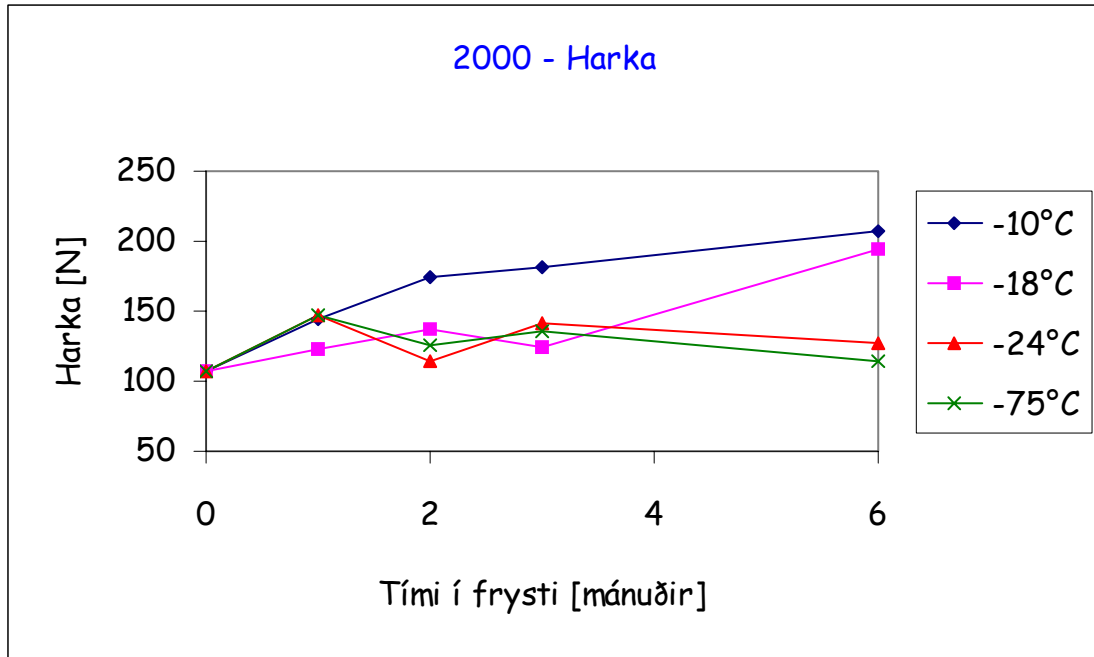
Greinilegt er að harka eykst í þeim sýnum sem geymd eru við hærra hitastig og sýni geymd við -75°C breytast minnst við frystigeymslu, en hjá sýnum geymd við -10°C eykst harka greinilega við geymslu í frysti. Á þetta við bæði hráefnin (myndir 11 og 12).

Harka í 2001 hráefni (mynd 11) fyrir sýni geymd við -10°C er marktækt hærri en harka annara sýna í öllum sýnatökupunktum. Þó ekki hærri fyrir sýni geymt við -18°C eftir sex mánaða geymslu sem er marktækt herra í hörku en önnur sýni.



Mynd 11. Harka lausfrystra þorskflaka eftir allt að þriggja mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2001 og strax eftir frystingu sett við mismunandi geysluhitastig. Hver punktur er meðaltal úr 12 mælingum. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geyslutímann samanber mynd 4.

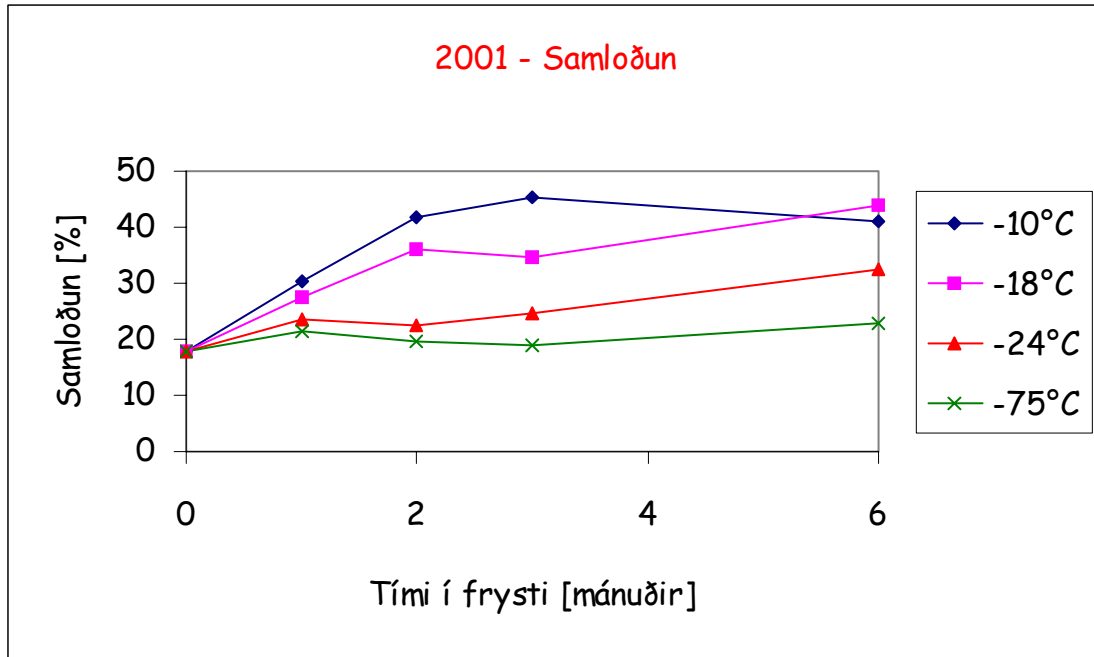
Niðurstöður fyrir eldri sýni (mynd 12) sýna að minni breyting verður á hörku. Er þetta í samræmi við niðurstöður úr áferðarmati með skynmati. Sýni geymd við -10°C er marktækt herra í hörku eftir 3 og 6 mánuði heldur en önnur sýni. Einnig sýni geymd við -18°C eftir sex mánaða frystigeyslu.



Mynd 12. Harka lausfrystra þorsklaka eftir allt að þriggja mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2000 og geymt í eitt ár við -24°C og að því loknu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hver punktur er meðaltal úr 12 mælingum. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

Samloðun

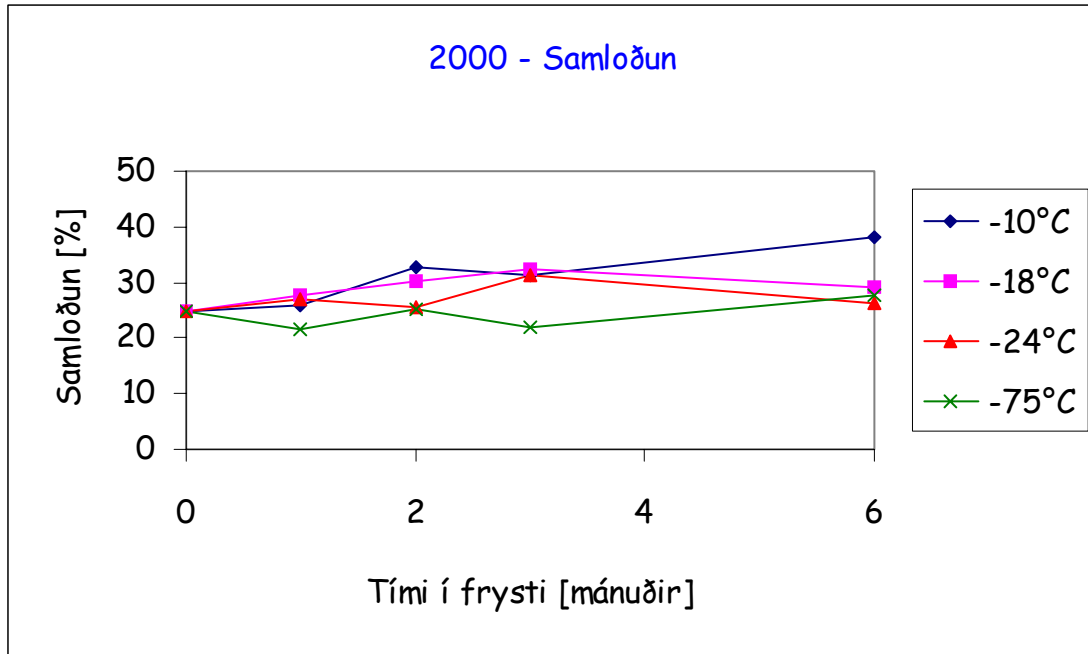
Há samloðun bendir til seigju og ákjósanlegt er að hafa samloðun sem lægsta; ferskur þorskur hefur samloðun um 12 %. Nýrri sýni hafa upphafsgildi um 18% (mynd 13) og er það í samræmi við þá staðreynd að hráefnið er nýr, frystur fiskur. Geymsluhitastig hefur greinilega áhrif á samloðnu. Strax eftir einn mánuð hafa nýrri sýni geymd við hærri hitastigin hækkað í samloðun og er þessi munur enn greinlegri eftir tvo mánuði. Munurinn er ekki mikill frá öðrum mánuði til loka tilraunar (mynd 13). Seinni mánuðina er breyting í samloðun farinn að koma fram fyrir sýni geymd við lægri hitastig. Marktækur munur á sýnum er greinilegur strax eftir mánaðargeymslu í frysti fyrir sýni við hitastig -10°C og -18°C . Einnig eru sýni geymd við -24°C eftir sex mánaða geymslu marktækt hærri í samloðun en sýni eftir styttri geymslutíma. Fiskur geymdur við -75°C er ekki marktækt hærri í samloðun en upphafssýni. Hitastig hefur því greinileg áhrif á samloðun mælt með áferðarmæli.



Mynd 13. Samloðun lausfrystra þorsklaka eftir allt að þriggja mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2001 og strax eftir frystingu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hver punktur er meðaltal úr 12 mælingum. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

Samskonar breyting verður í eldri sýnunum en upphafsgildi er þar mun hærra heldur en í nýju sýnunum eða um 25% (mynd 14). Breytist samloðun ekki marktækt nema fyrir sýni geymd við -10°C eftir þrjá og sex mánuði og sýni geymd við -18°C eftir sex mánaða geymslu.

Svipað og fyrir mælingar á hörku virðast eldri sýni hafa tekið út þær áferðarbreytingar sem verða áður en tilraunin hefst.



Mynd 14. Samloðun lausfrystra þorsklaka eftir allt að þriggja mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2000 og geymt í eitt ár við -24°C og að því loknu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hver punktur er meðaltal úr 12 mælingum. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímam samanber mynd 4.

3.3.2 Vatnsheldni

Við frystingu og frystigeyslu afmyndast prótein og hæfni þeirra til að binda vatn minnkar. Margar aðferðir eru notaðar til að meta vatnsheldni (Water holding capacity; WHC eða W%). Vatnsheldni er hér skilgreind sem hæfni sýnis til að halda í eigin vökva undir þrýstingi við skilvindun. W% er bundið vatn sem hlutfall af heildarvatnsinnihaldi fyrir skilvindun. Til að bera saman sýni með mismikið þurrefni fyrir skilvindun, getur vatnsheldni einnig verið sýnd sem g bundið vatn /g þurrefni (gV/gÞ). Eftirfarandi jöfnur eru notaðar við útreikningin:

$$W\% = \frac{100 - t - \Delta r}{100 - t} \cdot 100\%$$

$$\text{gV/gÞ} = \frac{100 - t - \Delta r}{100}$$

þar sem:

W% = Vatnsheldni (bundið vatn af upphaflegu vatnsinnihaldi (%))

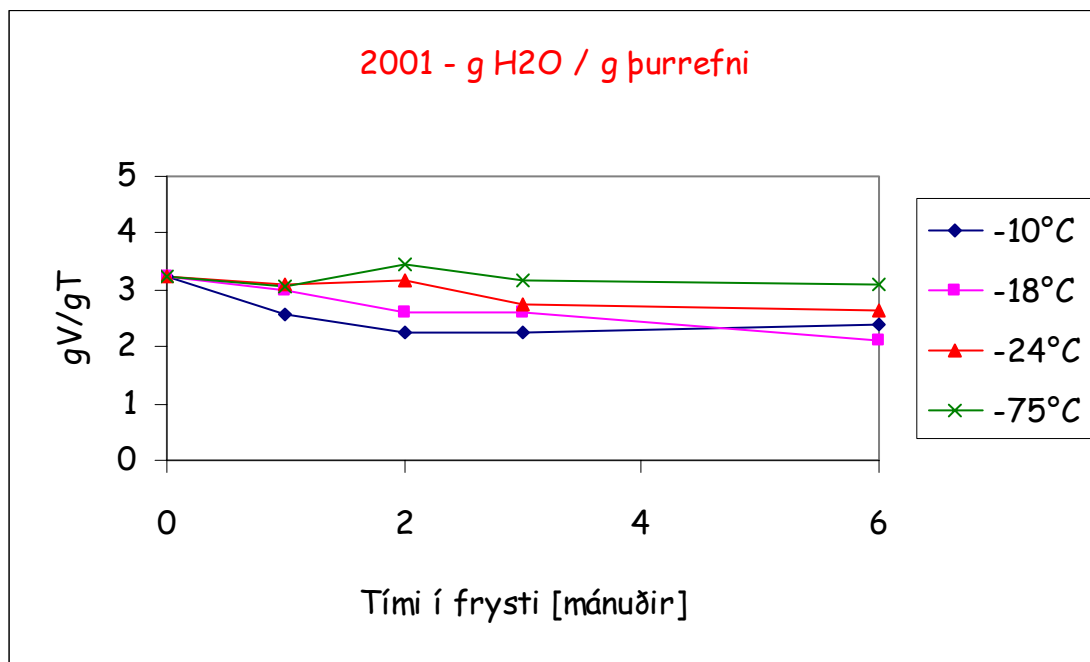
gV/gÞ = Vatnsheldni (g bundið vatn per g þurrefnis)

Δr = Hlutfallslegt þyngdartap við skilvindun = $\frac{\text{þyngd sýnis (fyrir)} - \text{þyngd sýnis (eftir)}}{\text{þyngd sýnis (fyrir)}} \cdot 100$

t = Þurrefni í sýni fyrir skilvindun = 100 – vatnsinnihald skv. töflum 4 og 5

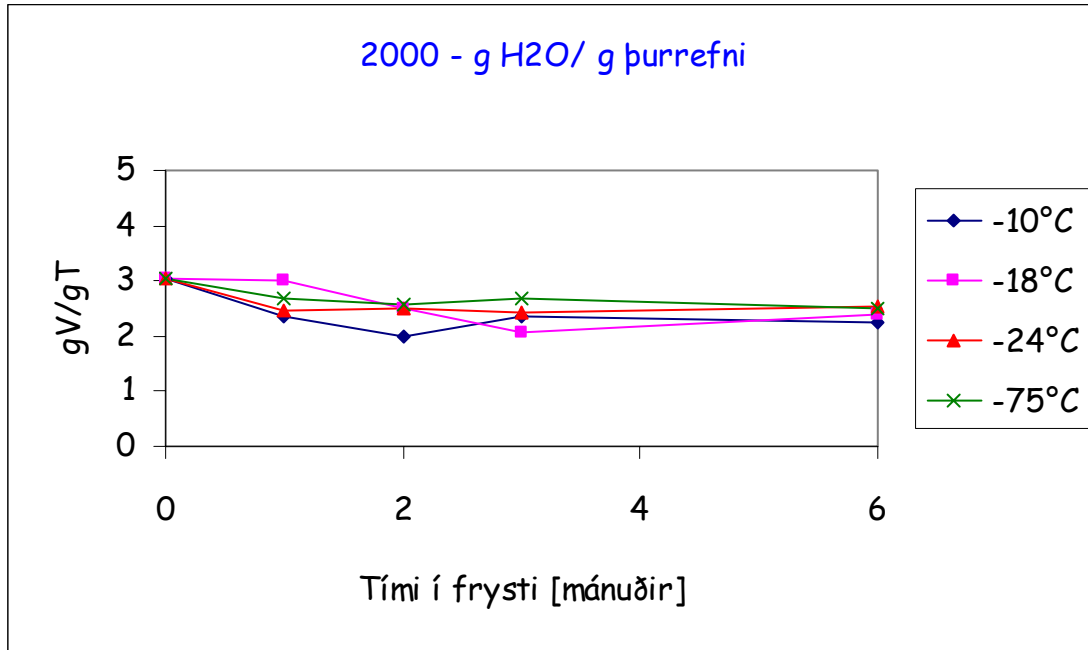
Niðurstöður eru hér sýndar sem g Vatns / g Þurrefni (myndir 15 og 16). Vatnsinnihald sýnanna er svipað og ekki mikill munur á þessum niðurstöðum og W%.

Samkvæmt niðurstöðum fyrir hráefni 2001 hefur geymsluhitastig áhrif á vatnsheldni. Minnst vatnsheldni er í sýni geymt við -10°C og eftir mánaðar frystigeymslu er vatnsheldnin marktækt lægri en í upphafssýni og helst það út geymslutímabilið fyrir sýni geymd við -10°C . Vatnsheldni sýna geymd við -18°C er marktækt lægri en í upphafssýni eftir tvo, þrjá og sex mánuði. Sýni geymt við -24°C tapar fyrst vatnsheldni sinni eftir sex mánaða geymslu en vatnsheldni sýnis geymt við -75°C er aldrei marktækt lægri en hjá upphafssýni. Eftir tvo mánuði í frysti eru áhrif hitastigs orðin greinileg, vatnsheldni er mest í sýni geymt við -75°C , því næst -24°C og minnst í sýnum við -18°C og -10°C .



Mynd 15. Vatnsheldni lausfrystra þorsklaka eftir allt að sex mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2001 og strax eftir frystingu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

Vatnsheldni sýna frá 2000 (mynd 16) er eitthvað lægri í upphafi tilraunar en hráefni 2001. Vatnsheldni er marktækt lægri en í upphafssýni hjá öllum sýnum strax eftir eins mánaðar geymslu í frysti og helst það út geymslutímabilið. Einungis sýni geymt við -18°C eftir mánaðar frystigeymslu sker sig frá.



Mynd 16. Vatnsheldni lausfrystra þorsklaka eftir allt að sex mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2000 og geymt í eitt ár við -24°C og að því loknu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

3.4 Efnafræðilegar mæliaðferðir

3.4.1 Vatn

Vatnsinnihald sýna var mælt í hverjum mælipunkti fyrir bæði ný (tafla 4) og eldri sýni (tafla 5). Ekki varð mikil breyting á vatnsinnihaldi við geymslu.

Tafla 4. Vatnsinnihald lausfrystra þorsklaka eftir allt að sex mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2001 og strax eftir frystingu sett við mismunandi geymsluhitastig.

Tími í frysti [mánuðir]	-10°C^*	-18°C^*	-24°C	-75°C
0	82,8	82,8	82,8	82,8
1	82,1	82,1	82,8	81,9
2	81,9	81,9	82,8	82,2
3	82,2	82,4	82,2	82,0
6	82,3	82,4	81,9	82,5

*Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

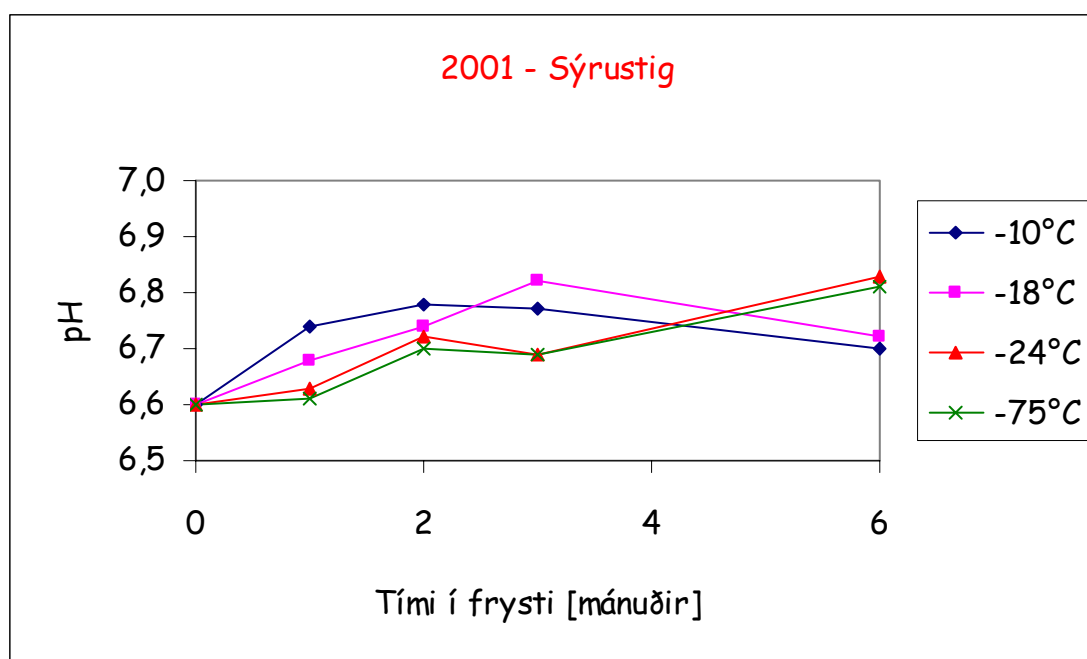
Tafla 5. Vatnsinnihald lausfrystra þorsklaka eftir allt að sex mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2000 og geymt í eitt ár við -24°C og að því loknu sett við mismunandi geymsluhitastig.

Tími í frysti [mánuðir]	-10°C^*	-18°C^*	-24°C	-75°C
0	81,6	81,6	81,6	81,6
1	81,2	82,0	81,9	80,7
2	80,4	81,0	80,1	80,4
3	81,2	81,3	81,6	80,9
6	81,1	81,5	81,3	80,9

*Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

3.4.2 Sýrustig

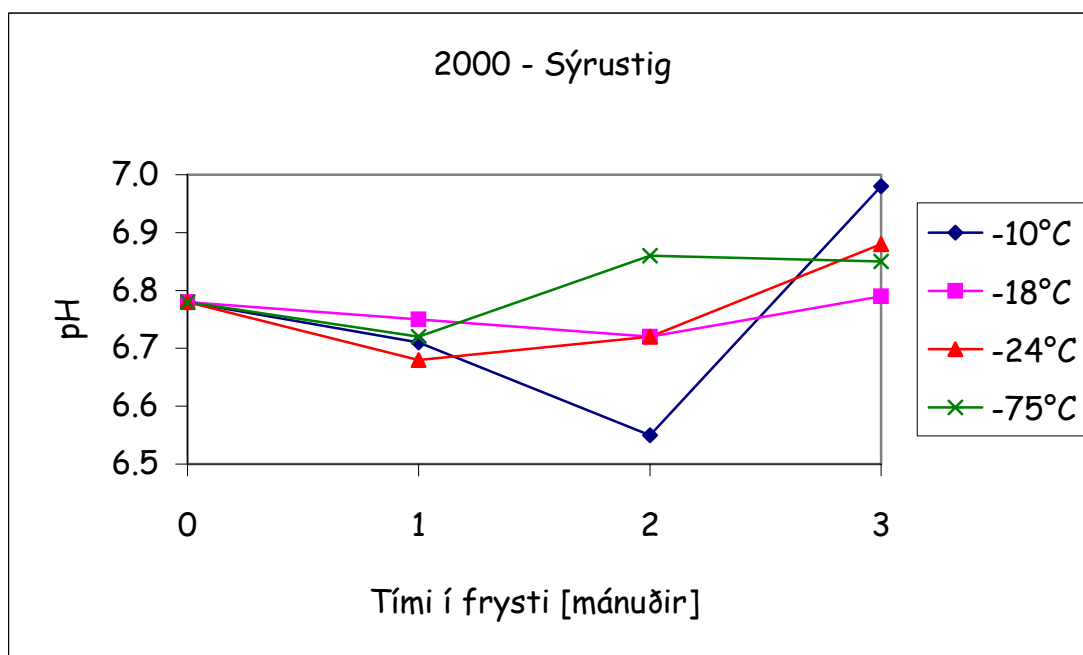
Fylgst var með breytingu á sýrustigi með geymslutíma. Í upphafi er sýrustig eldri fisks hærra eða um 6,8 (mynd 18) en 6,6 í nýrri fisknum (mynd 17). Með geymslu hækkar sýrustig yngri fisksins og er hækkunin meiri við lægra hitastig. Eftir tvo mánuði við -10°C er sýrustig fisksins orðið það sama og í eldra hráefni við upphaf tilraunar. Lítil breyting verður milli annars og þriðja mánaðar, fyrir utan að sýni geymt við -18°C mælist með hærra sýrustig (mynd 17). Eftir sex mánaða geymslu í frysti lækkar sýrustigið í sýnum við lægri hitastigin en byrjar að hækka fyrir þau sem eru við hærra hitastigið.



Mynd 17. Sýrustig lausfrystra þorsklaka eftir allt að sex mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2001 og strax eftir frystingu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

Sýrustig eldri sýna (mynd 18) lækkar hins vegar fyrsta mánuðina í frystigeymslu og er lækkunin svipuð hjá öllum sýnum. Eftir tvo mánuði breytist myndin – sýrustig helst óbreytt í sýnum geymd við -18°C og -24°C en lækkar í sýnum við -10°C en hækkar í -75°C sýnum. Aftur breytist myndin eftir þrjá mánuði en þá hækkar sýrustig í sýnum geymd við -10°C umtalsvert. Niðurstöðu fyrir sýrustig eftir sex mánaða geymslu vantar.

Lítið samhengi eða regla virðist því vera á breytingum á sýrustigi eftir tíma í frysti, geymsluhitastigi eða gæði hráefnis. Þó virðist sem sýrustig hækki í upphafi en komist í ákveðið hámark og byrji þá að lækka að nýju. Sýrustig í sýni 2001 geymt við -24°C er búið að ná pH 6.8 eftir sex mánaða geymslu (mynd 17), sama sýrustig og 2000 sýni í upphafi tilraunar (mynd 18) en það hráefni hafði verið geymt við -24°C í ár fyrir upphaf tilraunar.

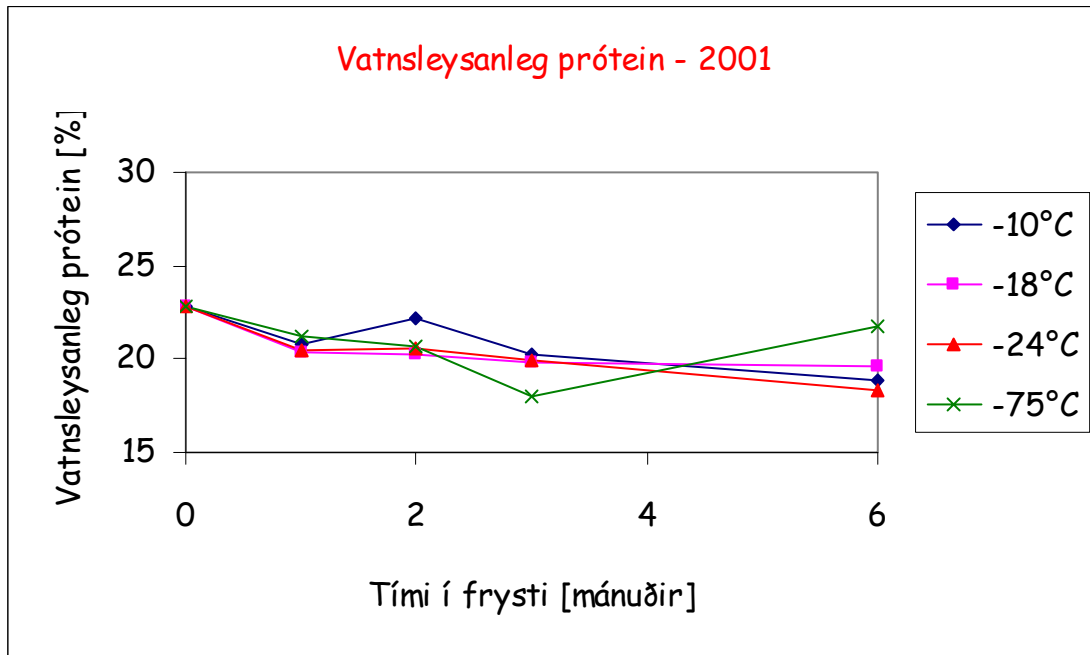


Mynd 18. Sýrustig lausfrystra þorskflaka eftir allt að þriggja mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2000 og geymt í eitt ár við -24°C og að því loknu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

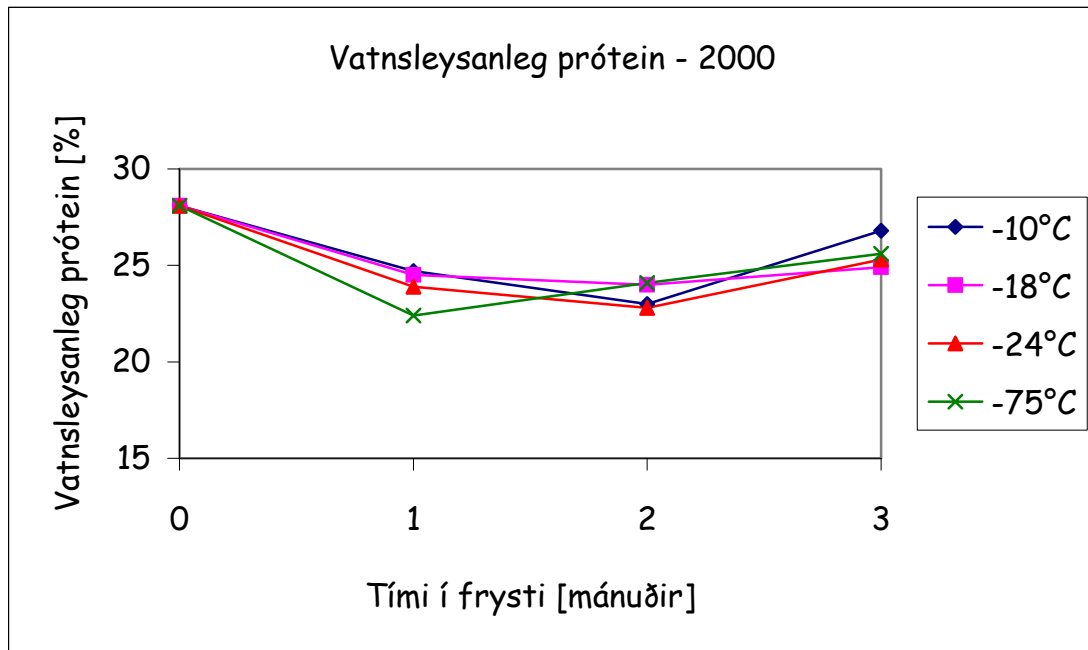
3.4.3 Vatnsleysanleg prótein

Prótein leysanleg í vatnsfasa eru aðallega blanda af fríum aminosýrum, vatnsleysanlegum vítamínum og öðrum efnum sem hafa lágan mólmassa. Afmyndun próteina við til dæmis frystingu og frystigeymslu veldur krossbindingu próteina sem gerir þau síður leysanleg. Í upphafi er mun hærra hlutfall próteina vatnsleysanleg í eldri fiski (mynd 20) en nýrri sýnum (mynd 19). Helst þessi munur eftir þriggja mánaða geymslu í frysti og á það við öll geymsluhitastig. Þessi niðurstaða bendir til að frystigeymsla valdi auknum styrk af próteinum með lágan mólmassa. Lítil breyting verður á magni vatnsleysanlegra próteina eftir 6 mánaða geymslu í hráefni 2001. Magn vatnsleysanlegra próteina var ekki mælt fyrir 2000 hráefni eftir 6 mánaða

geymslu. Af niðurstöðum að dæma virðist geymsluhitastig hafa minni áhrif heldur en geymslutími/sýnatökudagur á magn vatnsleysanlegra próteina.



Mynd 19. Hlutfall (%) vatnsleysanlegra próteina í lausfrystum þorsklökum eftir allt að sex mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2001 og strax eftir frystingu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

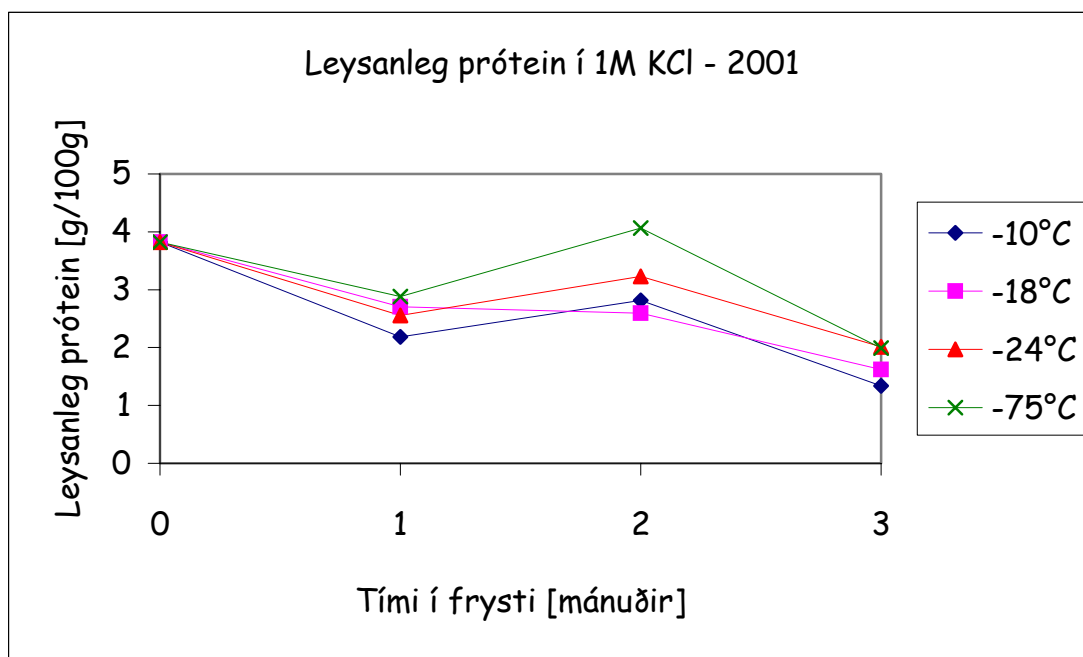


Mynd 20. Hlutfall (%) vatnsleysanlegra próteina í lausfrystum þorsklökum eftir allt að þriggja mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2000 og geymt í eitt ár við -24°C og að því loknu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

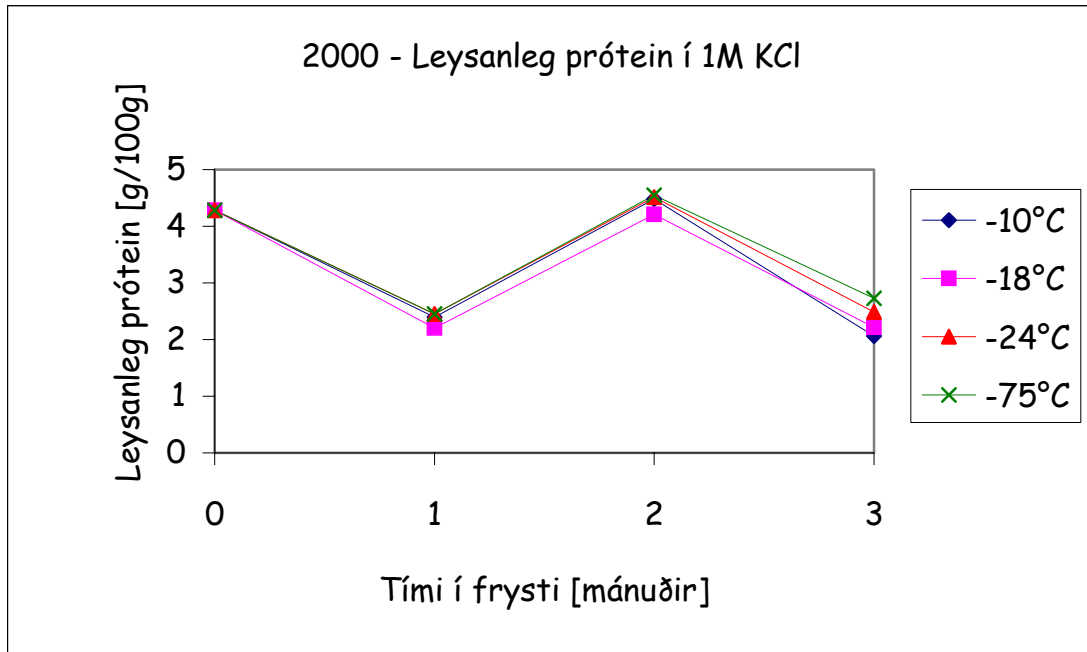
3.4.4 Leysanleg prótein í saltlausnum

Leysanleiki próteina er háður umhverfisþáttum svo sem hitastigi, sýrustigi og samsetningu lausna. Leysanleiki var mældur í 1M KCl og LiCl lausnum við pH 7,2. Rannsóknir hafa sýnt að létt prótein s.s. umfrymisprótein eru leysanleg í KCl lausn en stærri prótein svo sem vöðvatrefjaprótein eru leysanleg í LiCl lausnum (Ingólfssdóttir 1996; Stefansson & Hultin 1994).

Í KCl lausnum er leysanleiki próteina svipaður í upphafi tilraunar bæði fyrir eldra og nýrra hráefni (myndir 21 og 22). Niðurstöður sveiflast upp og niður og er erfitt að lesa eitthvað út úr þessum niðurstöðum. Magn leysanlegra próteina eftir 6 mánaða frystigeymslu var ekki mælt.

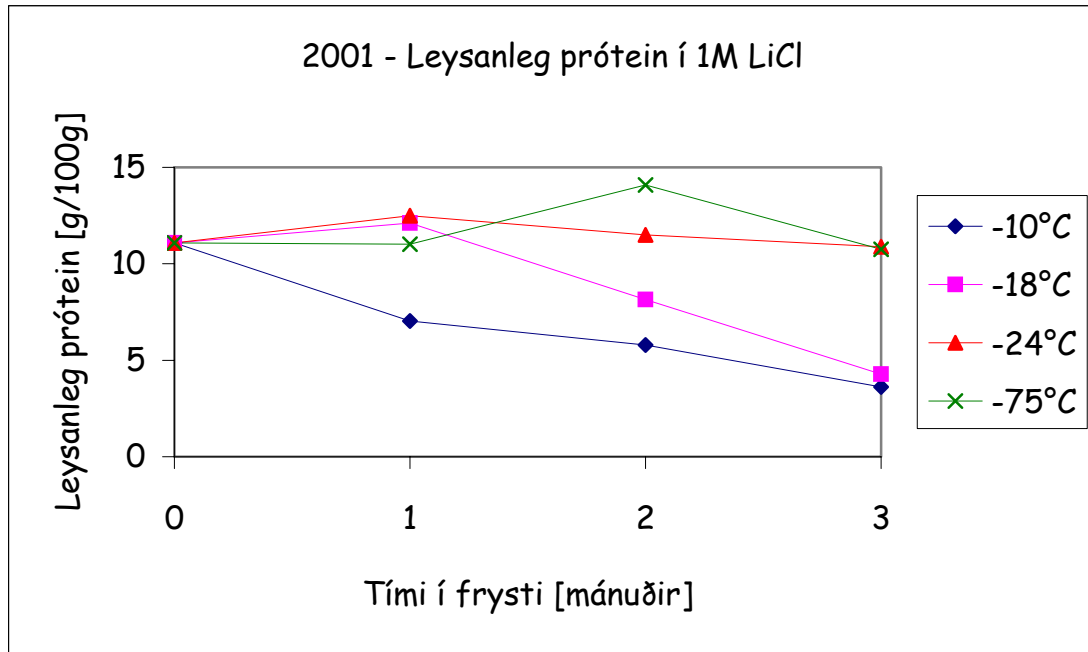


Mynd 21. Leysanleg prótein í 1 M KCl lausn í lausfrystum þorsklökum eftir allt að þriggja mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2001 og strax eftir frystingu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.



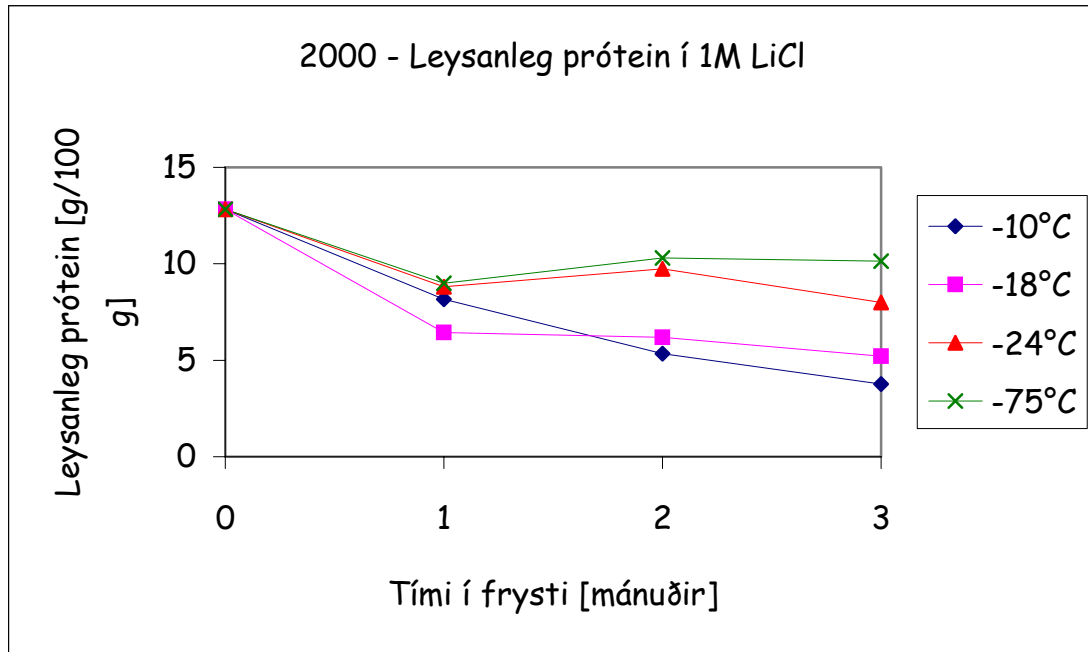
Mynd 22. Leysanleg prótein í 1 M KCl lausn í lausfrystum þorsklökum eftir allt að þriggja mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2000 og geymt í eitt ár við -24°C og að því loknu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

Í LiCl lausnum fást betri niðurstöður en fyrir KCl lausnir. Leysanleiki próteina er svipaður í upphafi tilraunar fyrir bæði hráefni (myndir 23 og 24). Geymsluhitastig hefur áhrif á leysanleika próteina fyrir bæði hráefnin og er leysanleikin áberandi minnstur fyrir sýni geymd við -10°C en mestur fyrir sýni geymd við -75°C . Er þetta í samræmi við þá kenningu að frysting valdi krossbindingu vöðvatrefjapróteina. Marktækur munur er á magni leysanlegra próteina í sýni geymt við -10°C eftir mánaðar geymslu í frysti miðað við upphafssýni. Eftir tveggja mánaða geymslu er einnig marktækur munur á upphafssýni og sýni geymt við -18°C . Magn leysanlegra próteina eftir 6 mánaða frystigeymslu var ekki mælt.



Mynd 23. Leysanleg prótein í 1 M LiCl lausn í lausfrystum þorskflökum eftir allt að þriggja mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2001 og strax eftir frystingu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

Magn leysanlegra próteina í 1M LiCl lausn í hráefni 2000 fellur hratt fyrsta mánuðinn í frysti. Marktækur munur er á magni leysanlegra próteina strax þá miðað við upphafssýni fyrir öll hitastig. Magn leysanlegra próteina hækkar ekki fyrir sýni geymd við lægri hitastigin (-24°C og -75°C) en heldur áfram að lækka við hærri hitastigin (-10°C og -18°C).

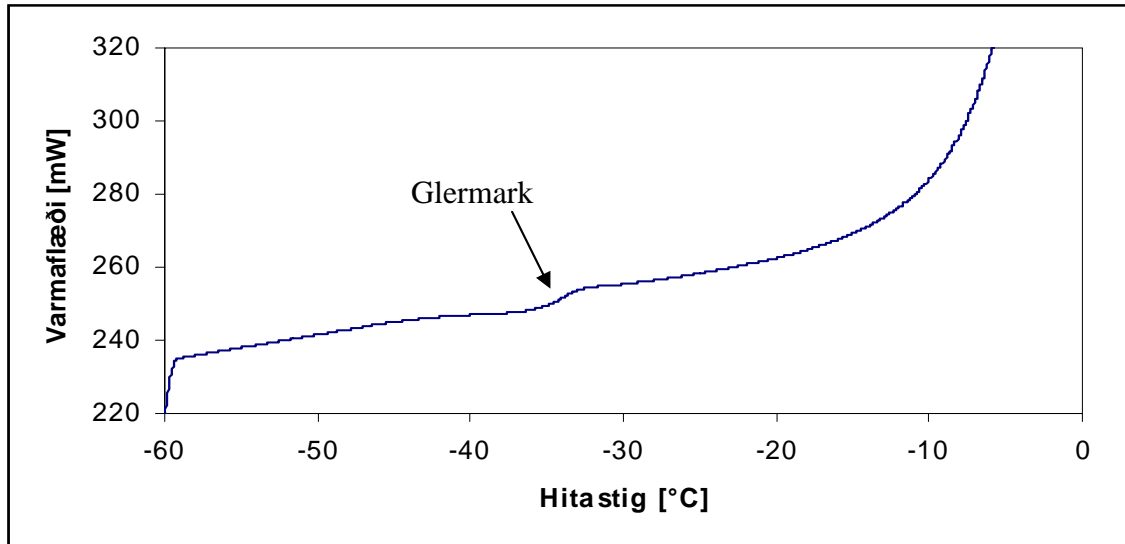


Mynd 24. Leysanleg prótein í 1 M LiCl lausn í lausfrystum þorsklökum eftir allt að þriggja mánaða geymslu við mismunandi hitastig. Hráefni veitt 2000 og geymt í eitt ár við -24°C og að því loknu sett við mismunandi geymsluhitastig. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

3.5 Glermark

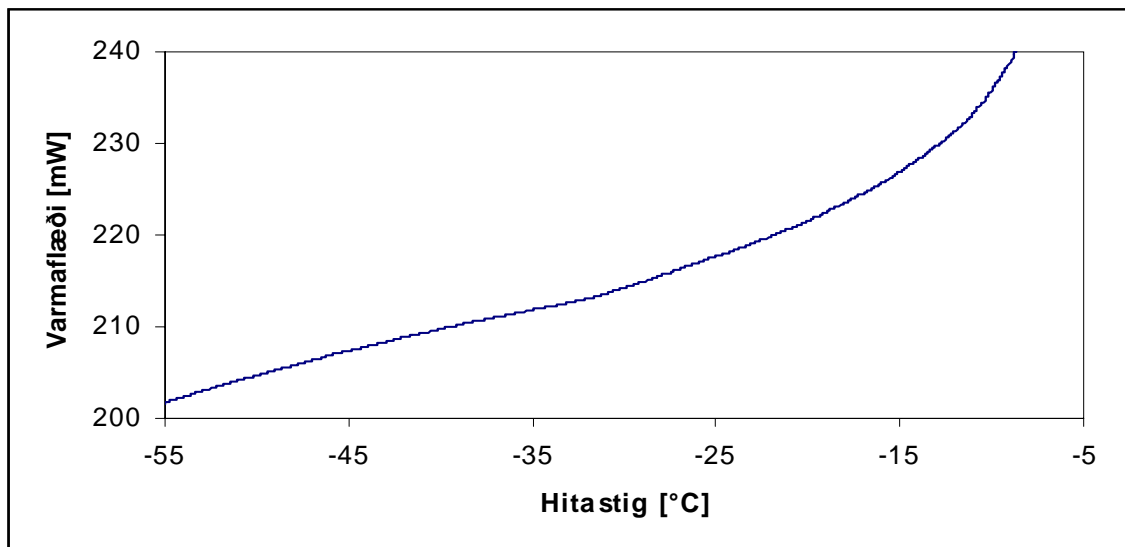
Erfiðlega hefur gengið að mæla glermark í þorsksholdi. Þegar vinna hófst við að mæla glermark í þorski kom í ljós að kælibúnaður DSC tækis, sem notað er við mælingarnar, réð ekki við að kæla sýni niður í æskilegt hitastig. Styrkur fékkst frá Tækjakaupasjóði Rannsóknarráðs til að bæta við þennan búnað. 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.

Glermark í súkrósalausn var ákvarðað (mynd 25). Glermark súkrósa sést greinilega og er samkvæmt niðurstöður úr Pyrex forritinu $-34,2^{\circ}\text{C}$ sem er í samræmi við niðurstöður sem aðrið hafa fengið (Levine & Slade, 1988).



Mynd 25. DSC mæling á glermarki í 20% súkrósalausn. Keyrsluhraði 2°C/min.

Samskonar mæling var gerð á þorskholdi (mynd 26). Eins og fram kemur á myndinni er ekki sjáanlegt glermark í þorskholdi eins og kom fram í súkrósalausn.



Mynd 26. DSC mæling á þorskholdi. Keyrsluhraði 2°C/min.

Vitað er að ef tveimur efnum með þekktu glermarki er blandað saman er hægt að reikna glermark blöndunnar samkvæmt jöfnunni:

$$T_{g, \text{blanda}} = \frac{T_{g,1} + T_{g,2}}{T_{g,1} + k \cdot T_{g,2}}$$

Þessi jafna á einungis við blöndu tveggja efna en ekki flóknari kerfi s.s. fisk. Ákveðið var að gera tilraun þar sem fiski var blandað í misstórum hlutföllum í lausnir með þekktu glermarki. Blandan var því næst sett í skilvindu og glermark lausnarinn mæld.

Ætlunin var að kanna hvort glermark lausnanna hækkaði eða lækkaði við að fisk var blandað í. Ekki fékst mælanlegur munur á glermarki lausnanna eftir að fiski var blandað út í lausnirnar (niðurstöður ekki sýndar).

Tilraunir hafa verið gerðar þar sem niðurbrotin fiskprótein (Fish protein concentrate) eru frostþurrkuð, vatnsinnihald stillt og glermark mælt (Jardim o.fl., 1999). Þorskur úr þessari tilraun var frostþurrkaður. Vatnsvirkni í hinu þurrkaða hráefni var 0,095 og vatnsinnihald 5,5%. Ítarlegar tilraunir voru framkvæmdar þar sem reynt var að mæla glermark í hinu þurrkaða hráefni. Sýnastærð og keyrsluhraða var breytt til að auka næmni mælingarinnar en án árangurs. Niðurstaða verkefnisins er að ekki er hægt að mæla glermark í þorskhaldi með þeim tækjabúnaði sem til er á Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins.

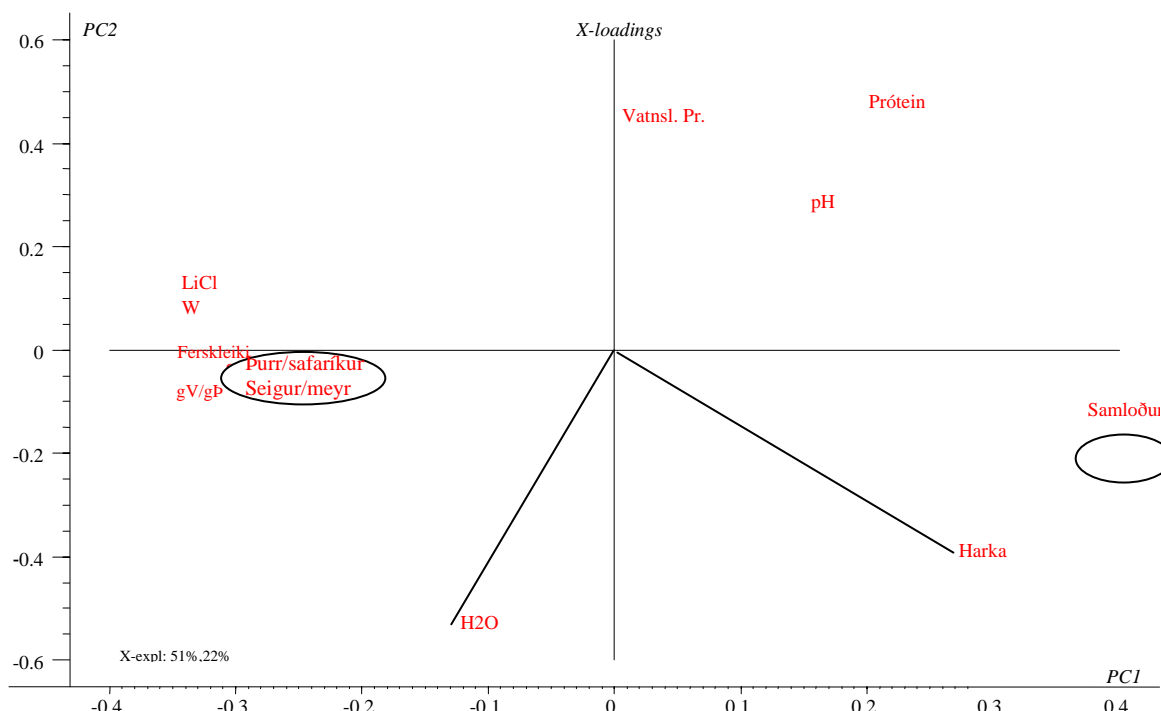
3.6 Samantekt á niðurstöðum

Niðurstöður sýna að geymsluhitastig hefur áhrif á eiginleika hráefnis en erfitt getur verið að átta sig á fylgni milli mismunandi mælipátta. Gott er að nota fjölpáttagreiningu til að bera saman niðurstöður og kanna samband mælipátta. Mynd 27 sýnir framlög breyta í rými fyrstu tveggja höfuðpátta (PC). Tengsl milli breyta ráðast af fjarlægðinni milli þeirra og horninu á milli vektors frá núllpunkti að breytu. Ef framlag tveggja breyta hafa sama formerki eins og til dæmis seigur/meyr og þurr/safaríkur á mynd 27 er það vísbending um að jákvæð fylgni sé á milli þeirra, þ.e. aukningu á annarri breytunni fylgir aukning á hinn breytunni. Andstæð formerki á framlögum er aftur á móti vísbending um neikvæða fylgni. Dæmi er samloðun og seigur/meyr á mynd 27. Horn milli vektora segir til um hversu mikil fylgnin er. Ef hornið er gleitt eða þröngt (0° eða 180°) er fylgni mikil (jákvæð eða neikvæð). Ef hornið er hornrétt (um 90°) er fylgni lítil, þ.e. þættir eru óháðir. Dæmi um óháða mælipætti á mynd 27 eru þættirnir Harka og vatnsinnihald (%H₂O). Fylgni milli þessara þátta er engin – hins vegar er fylgni milli hörku og vatnsheldni (gV/gT).

Ef breyta er staðsett langt frá núllpunkti er breytan mikilvæg en breyta sem liggur nálægt núllpunkti hefur lítið að segja fyrir um dreifingu sýnasafnsins.

Samkvæmt þessu er fylgni milli hárrar vatnsheldni (W% og gV/gÞ) og þess að sýni er safaríkt og meyr metið með skynmati. Einnig að sýni sem eru safarík og meyr fá háa einkunn fyrir ferskleika. Ef þættir eru gegnt hvor öðrum á grafinu er sagt að neikvæð fylgni sé á milli þáttana. Mikil samloðun og harka fylgir því lágri meyrni (seigur) og þurru sýni. Athyglivert er að ekki er fylgni milli þessara þátta og vatnsinnihalds (%H₂O) heldur vatnsheldni (gV/gÞ).

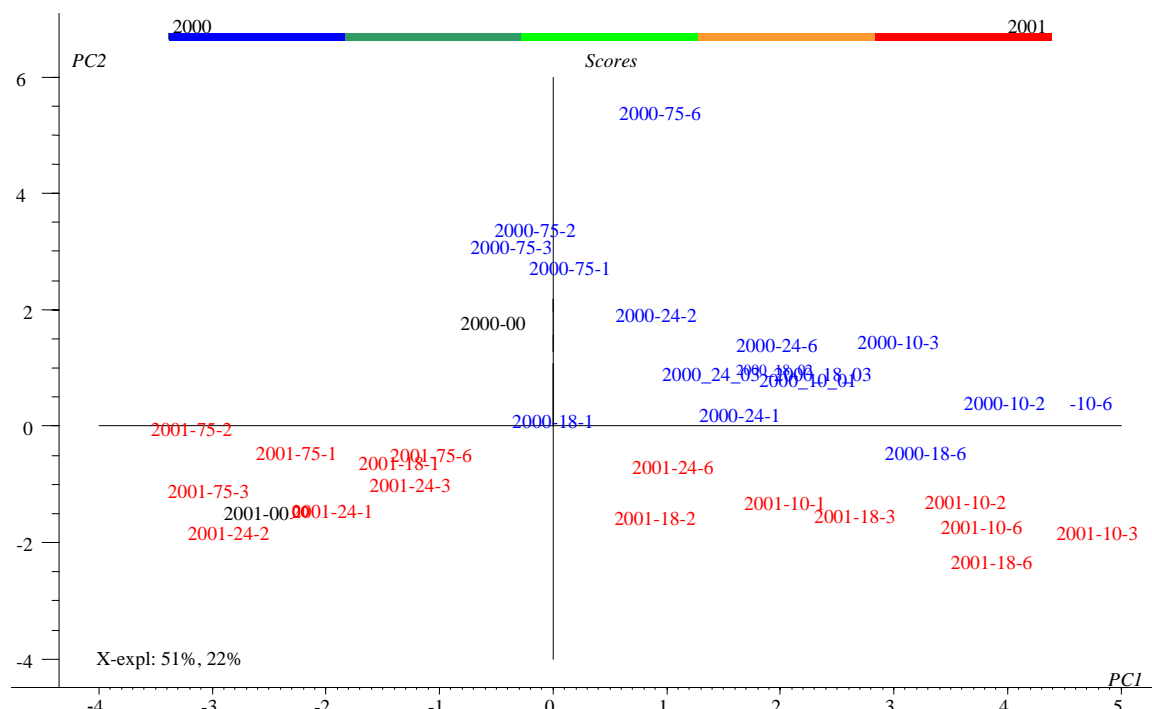
Fyrsti höfuðþáttur (PC1) skýrir 51% af breytileika í sýnamenginu og hafa mælþættirnir ferskleiki og vatnsheldni (gV/gT) mest áhrif. Áferðarþættir hafa einnig mikil áhrif á fyrsta höfuðþátt. Annar höfuðþáttur (PC2) skýrir 22% breytileika. Þar hefur mælþátturinn vatnsleysanleg prótein mest áhrif (mynd 27).



Mynd 27. Tveir fyrstu meginþættir (PC) í fjölþátta greiningu á mælingu á frystum þorski eftir allt að sex mánaða geymslu í frysti við mismunandi hitastig.

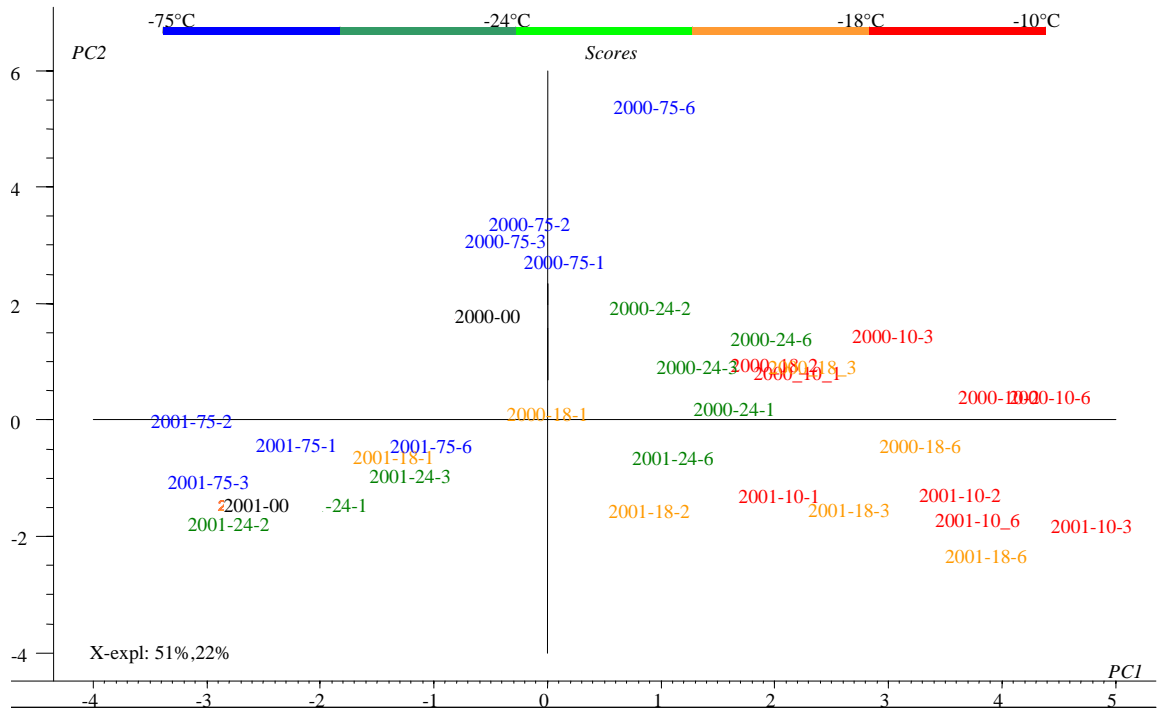
Á myndum 28 og 29 sést hvernig sýni raða sér upp miðað við staðsetningu breyta á mynd 27. Myndir 28 og 29 eru sama myndin en mismunandi sýni eru dregin fram á þessum tveimur myndum með notkun lita.

Hráefni frá 2000 og 2001 aðgreina sig aðallega eftir öðrum höfuðþætti (mynd 28; PC2). Eins og fram hefur komið er það magn leysanlegra próteina í vatni, sýrustig (pH) og efnasamsetning (prótein og vatn) sem hefur aðallega áhrif á PC2. Niðurstöður á myndum 17, 28, 19 og 20 og töflur 4 og 5 sýna að þessar niðurstöður breytast ekki "kerfisbundið" með hitastigi og tíma og eru óreglulegar. Breytileiki í gagnasafninu tengdur þessum þáttum er því aðallega tilkominn vegna mismunandi hráefnis.



Mynd 28. Tveir fyrstu meginþættir (PC) í fjölþátta greiningu á mælingu á frystum þorski eftir allt að sex mánaða geymslu í frysti við mismunandi hitastig. Rauð sýni: Háefni veitt 2001 og strax eftir frystingu sett við mismunandi geymsluhitastig. Blá sýni: Háefni veitt 2000 og geymt í eitt ár við -24°C og að því loknu sett við mismunandi geymsluhitastig. Svört sýni: Upphafssýni 2000/2001. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímann samanber mynd 4.

Fyrri höfuðþáttur (PC1) greinir sýnin niður eftir geymsluhitastigi og tíma (mynd 29). Sýni lengst til vinsti á mynd 29 voru geymd við -75°C . Eftir því sem lengra til hægri er farið á myndinni lækkar hitastigið og geymslutími lengist.



Mynd 29. Tveir fyrstu meginþættir (PC) í fjölpáttu greiningu á mælingu á frystum þorski eftir allt að sex mánaða geymslu í frysti við mismunandi hitastig. 2001: Hráefni veitt 2001 og strax eftir frystingu sett við mismunandi geymsluhitastig. 2000: Hráefni veitt 2000 og geymt í eitt ár við -24°C og að því loknu sett við mismunandi geymsluhitastig. Blá sýni: geymd við -75°C , græn sýni: geymd við -24°C , gul sýni: geymd við -18°C , rauð sýni: geymd við -10°C , svört sýni: upphafssýni. Hitastig sýna við -10°C og -18°C var ekki stöðugt yfir geymslutímam samanber mynd 4.

4. ÁLYKTANIR

Hönnunargalli í frystihermum, sem leiddi til rangs hitastigs, setur stórt strík í niðurstöður tilraunarinnar. Vegna þessa er erfitt álykta að út frá þeim niðurstöðum sem fengust. Að þessum forsendum gefnum er þó hægt að álykta eftirfarandi:

Nokkur markmið voru sett fram fyrir verkefnið (bls.1):

1) Kanna stöðugleika og geymsluþol frystra þorskafurða.

Miklar upplýsingar fengust í verkefninu. Við mjög lágt hitastig (-75°C) verður lítil breyting á stöðugleika og geymsluþol afurða er mikið. Upphafleg gæði skifta þar mestu. Við -24°C haldast upphafleg gæði hráefnis ágætlega en þó síður en við -75°C . Samkvæmt skynmati (Torry) er geymsluþol afurða yfir 6 mánuðir við þessi hitastig. Ekki er hægt að álykta um geymsluþol sýna lægri hitastigin.

2) Skoða hvort hægt sé að nota glermark (glass transition temperature) afurða við gerð spálíkana fyrir geymsluþol í frysti.

Ekki reyndist unnt að mæla glermark í þorskholdi með þeim tækjabúnaði sem Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins hefur yfir að ráða þrátt fyrir ítrekaðar tilraunir og mismunandi aðferðafræði. Af því leiðir að ekki reyndist heldur mögulegt að gera spálíkön fyrir geymsluþol í frysti. Þetta markmið verkefnisins náðist því ekki. Tvær gerðir hráefnis voru notaðar í verkefninu til að kanna hvernig upphafleg gæði hafa áhrif á glermark og þar með spálíkön. Þar sem ekki reyndist unnt að mæla glermark voru lítil not af tveimur gerðum hráefnis.

3) Meta hvaða þættir, mældir með skynmati, áferðar- og efnamælingum, breyttust mest og hafa aðallega áhrif á stöðugleikann.

Ferskleiki mældur með skynmati breyttist mest en áferðarþættirnir meyrni og safi metið með skynmati breytast einnig mikið sbr. fjölpáttagreiningu. Af efnamælingum er það leysanleiki próteina í LiCl lausn og vatnsheldni sem breyttist mest. Lækkun leysanleika í LiCl lausnum hefur verið tengdur við krossbindingu vöðvatrefjapróteina. Krossbinding þeirra leiðir af sér minni leysanleika og um leið dregur úr hæfni þeirra til að binda vatn. Verður fiskurinn eftir suðu þurr og seigur. Samband er milli áferðareiginleika og vatnsheldni en ekki vatnsinnihalds.

Markmið verkefnisins náðust ekki nema að litlu leyti. Í fyrsta lagi þar sem ekki tókst að mæla glermark og í öðru lagi vegna þess að bilun í tækjabúnaði dregur úr áreiðanleika niðurstaðna. Hins vegar fékst mikið magn niðurstaðna í verkefninu um samspil mismunandi mælipátta í frystum þorski eftir mismunandi geymslutíma. Hið flöktandi hitastig dregur úr notagildi niðurstaðna en þær öfgakenndu aðstæður sem hráefnið var geymt við gefa hins vegar mikla breydd í niðurstöðum. Þær gefa áhugaverðar upplýsingar um samspil mælinga með skynmati, efna- og áferðarmælingum. Greinilegt er að mælipættir svo sem áferð og leysanleg prótein er í samræmi við niðurstöður fengnar með skynmati. Telja má að ekki hafi verið áður gerð jafn viðamikil rannsókn á samspili margra mælipátta í frystum þorski eins og hér er gert, aðallega hvað viðkemur samspil áferðarmælingar með tækjum og skynmati.

Þrátt fyrir að öllum upphaflegum markmiðum verkefnisins hafi ekki öllum verið náð eru niðurstöður þess jákvæðar. Þekking sem aflað var í verkefninu mun reynast dýrmæt við áframhaldandi rannsóknir á stöðugleika fiskafurða í frysti og breytingum sem verða við frystigeymslu.

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 (ritstjóri 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 (ritstjóri 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.
- Ingólfssdóttir, S. (1996). Seasonal variations in some chemical and functional properties of cod (*Gadus Morhua*) Mince. A M.Sc. thesis. University of Iceland, Reykjavík.
- Jardim, D.C.P., Candido, L.M.B. og Netto, F.M. (1999). *Journal of Food Properties*, **2**(3), 227-242.
- Kelleher S.D og Hultin H.O. (1991). Lithium Chloride as a Preferred Extractant of Fish Muscle Proteins. *Journal of Food Science* **56**(2), 315-317.
- 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.
- Stefánsson, G. og Hultin, H.O. (1994). On the Solubility of Cod Muscle Proteins in Water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **42**, 2656-2664.
- 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.