

Verkefnaskýrsla Rf
33 - 06



Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins

Desember 2006

**Fiskduft -
Þurrkunaraðstæður og geymslupól**

**Margrét Bragdóttir
Irek Klonowski
Guðjón Þorkelsson**



Titill / Title	Fiskduft. Þurrkunaraðstæður og geymsluþol		
Höfundar / Authors	Margrét Bragðóttir, Irek Klonowski, Guðjón Þorkelsson		
Skýrsla Rf / IFL report	33 - 06	Útgáfudagur / Date:	Desember
Verknr. / project no.	1717		
Styrktaraðilar / funding:	Tækniþróunarsjóður		
Ágrip á íslensku:	<p>Forkönnun var gerð á áhrifum mismunandi vinnsluaðstæðna á gæði og stöðugleika frostþurrkaðs fiskdufts. Frostþurrkun á þorskhakki var gerð í tilraunafrostþurrkara við -5 °C og 25 °C. Gæði og geymsluþol duftsins var metið með mælingum á lit (Lab*), þránun (TBA-gildi) og með stöðugleikaprófi gagnvart þráun í Oxipres-tæki, auk þess sem mælt var vatnsinnihald og vatnsvirkni (aw) í duftinu. Helstu niðurstöður voru þær að erfitt reyndist að framleiða þorskdúft með heppilegu aw með þessari aðferð. Vatnsvirknin í fiskduftinu var lág, eða á bilinu 0,03 til 0,13, en stöðugleiki duftsins jókst með vaxandi aw. Litur duftsins gæti verið mælikvarði fyrir stöðugeika þess, því stöðugleikinn jókst eftir því sem duftið var rauðara (a*-gildi). Þránun jókst í duftinu við geymslu í herbergishita í tvo mánuði. Þránunin kom fram sem gulnun á duftinu og dálítill hækun á TBA-gildi. Álykta má að vatnsvirkni sé mikilvægur gæðafáttur fyrir frostþurrkað fiskduft og stöðugleikapróf (Oxipres) sé hentug aðferð til þess að meta geymsluþol þess.</p>		
Lykilorð á íslensku:	Fiskduft, frostþurrkun, vatnsvirkni, stöðugleiki, litur		
Summary in English:	<p>Preliminary experiment was done on the effect of different production conditions on the quality and stability of freeze-dried fish powder. Freeze-drying of cod mince was done in a lab-scale freeze dryer at -5 °C and 25 °C. The quality and stability of the powder was assessed by measuring colour (Lab*), rancidity (TBA-value), and by stability test on rancidity in an Oxipres apparatus, besides measuring water content and water activity (aw) of the powder. Main results were that it was difficult to produce cod powder with a suitable aw by this method. The aw of the fish powder was low, or in the region of 0.03 to 0.13, but the stability of the powder increased with higher aw. The colour of the powder might indicate its stability, because increased stability was observed with higher red colour (a*-value) intensity of the powder. Rancidity of the powder increased upon storage at room temperature for two months. The rancidity was observed as yellowing of the powder as well as some increase in TBA-value. It can be concluded that water activity is an important quality indicator for freeze-dried fish powder and stability test (Oxipres) is a practical measurement for assessing its shelf life.</p>		
English keywords:	Fish powder, freeze drying, water activity, stability, colour		

EFNISYFIRLIT

1. INNGANGUR	1
2. FRAMKVÆMD.....	2
3. NIÐURSTÖÐUR.....	8
4. UMRÆÐA OG ÁLYKTANIR.....	15
5. ÞAKKARORÐ	15
6. HEIMILDIR.....	16

1. INNGANGUR

Nýr tilraunafrostþurrkari á Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins (Rf) gerir kleift að rannsaka frostþurrkun og áhrif hennar á afurðir og eykur möguleika á að hefja þróunarvinnu við framleiðslu frostþurrkaðra afurða, til notkunar í alls konar sérþæði, fæðubótarefni og markþæði. Frostþurrkun er ferli þar sem vatn er fjarlæggt úr frosinni afurð með uppgufun við undirþrýsting. Frostþurrkun hefur yfirburði yfir aðrar þurrkunaraðferðir að því leyti að hún varðveitir betur bragð, lit, lífvirkni og aðra eiginleika í viðkvæmum afurðum (Fellows 2000, Boss o.fl. 2004). Rannsóknir á möguleikum frostþurrkunar hafa verið gefnar út á vegum Rf. Samantekt á stöðu frostþurrkunar matvæla og sjávarfangs var gefin út fyrir nokkrum árum (Eiður Guðmundsson o.fl. 1994), og niðurstaða hennar var að frostþurrkun sjávarafurða gæti verið góður kostur fyrir íslenskt sjávarfang. Rannsóknir hafa einnig verið gerðar á hagnýtingu jarðgufu til frostþurrkunar (Birgir Guðlaugsson 1998). Þær niðurstöður gáfu til kynna að hagnýting jarðgufu væri möguleg og gekk vel að frostþurrka afurðasýni. Var jafnvel talið að hagkvæmt gæti verið að hefja frostþurrkun á Íslandi. Mikill áhugi er fyrir hendi að halda áfram með rannsóknir og þróunarvinnu á frostþurrkuðum afurðum auk þess að halda áfram að kanna kosti og möguleika á hagnýtingu jarðgufu til frostþurrkunar. Nýlega kom síðan út skýrsla um frekari könnun á möguleikum frostþurrkunar á sjávarfangi (Guðjón Gunnarsson o.fl. 2006). Þar var gerð greining á helstu markaðsmöguleikum og taldar voru upp álitlegustu hugmyndir um frostþurrkun sjávarfangs. Þær helstu voru eftirfarandi: frostþurrkun á forsoðnum fiski og tilbúnum matvælum sem hráefni til framleiðslu á þurrmat, svo og frostþurrkun á rækju, krækling, eða þörungum sem hráefni í súpur. Einnig að þróa frostþurrkun á próteinum/hydrólýsötum til notkunar í heilsuvörur. Loks þyrfti að kanna leiðir til að ná niður orkukostnaði við frostþurrkun, t.d. með notkun jarðhita.

Frostþurrkun er dýr aðferð og hentar eingöngu fyrir gæðavörur sem seldar eru á sérörkuðum. Helstu frostþurrkuðu vörurnar úr sjávarfangi á markaði í dag eru skeldýr, rækja og prótein. Frostþurrkun er oft notuð við þurrkun á matvælum sem síðan eru notuð sem hráefni í önnur samsett matvæli. Sem dæmi má nefna að mikið magn af íslenski rækju er flutt út til frostþurrkunar. Líklegt má telja að hægt væri að frostþurrka og framleiða verðmætar afurðir úr íslensku hráefni á sambærilegan hátt.

Ljóst er að mörg tæknileg vandamál þarf að leysa varðandi þurrkun matvæla og sjávarfangs. Bragðgæði og geymsluþol afurðanna skipta líka miklu máli, einkum þegar kemur að neytendum og markaðsmálum. Þurrkaðar fiskafurðir eru mjög næringarríkar því þær innihalda hátt hlutfall af próteinum og fitu. Fituinnihald í þurrkuðum fiskafurðum hækkar hlutfallslega þegar búið er að fjarlægja vatnið og fitan verður aðgengilegri og viðkvæmari fyrir áhrifum súrefnis úr umhverfinu (Fennema 1976). Fita í fiskafurðum inniheldur heilsusamlegar ómettaðar fitusýrur af ómega-3 flokki, sem eru sérstaklega viðkvæmar fyrir þránun af völdum súrefnis (Khayat og Schwall 1983). Rannsóknir á fiskimjöli hafa sýnt að fitan í mjölinu oxast mjög greiðlega, en margir þættir hafa áhrif á það ferli (Barlow og Pike 1977). Þráavarnarefni eru mikilvæg til þess að hindra þránun, en það er ekki síður mikilvægt að hindra skemmdir á viðkvæmum fituefnum við vinnsluna sjálfa (Decker og Xu 1998). Þráahvata eins og t.d. járn, kopar og bóðrauða þarf að fjarlægja eins og hægt er úr umhverfinu og draga úr lýsingu sem getur haft örvandi áhrif á þránun (Bradley og Min 1992). Einnig þarf að draga úr aðgengi súrefnis og stýra vinnsluáðstæðum þannig að ferlið gangi hratt fyrir sig og við sem lægst hitastig, því hraði þránunar vex með hækkandi hitastigi. Frostþurrkunarferlið uppfyllir að mörgu leyti þessi skilyrði. Hitastigið er lágt, því vatnið er fjarlægt úr frosinni afurð og aðgengi að súrefni er einnig lítið, því þurrkunin fer fram við lofttæmi.

Tilgangur þessa verkefnis var að gera forkönnun á áhrifum mismunandi aðstæðna í frostþurrkun á gæði og stöðugleika fiskdufts eftir þurrkun.

2. FRAMKVÆMD

Hráefni

Við tilraunirnar voru notuð fersk flök af þorski (*Gadus morhua*), sem var u.þ.b. 1-2 daga gamall frá veiðum á línu. Flökin voru hökkuð í mixara (Braun electronic, Þýskalandi) á mesta hraða í u.þ.b. 2 mín.

Samanburðarsýni

Keypt voru nokkur sýni af öðru dufti til samanburðar fyrir stöðugleikamælingar. Fiskduft frá DPS (Dutch Protein & Services, Tiel, Hollandi), mjólkurduft: kaseinöt EM6 (VGÍ, Garðabær), og sojaduft: Maicon 70F (VGÍ, Garðabær).

Þurrkun og tilraunauppsetning

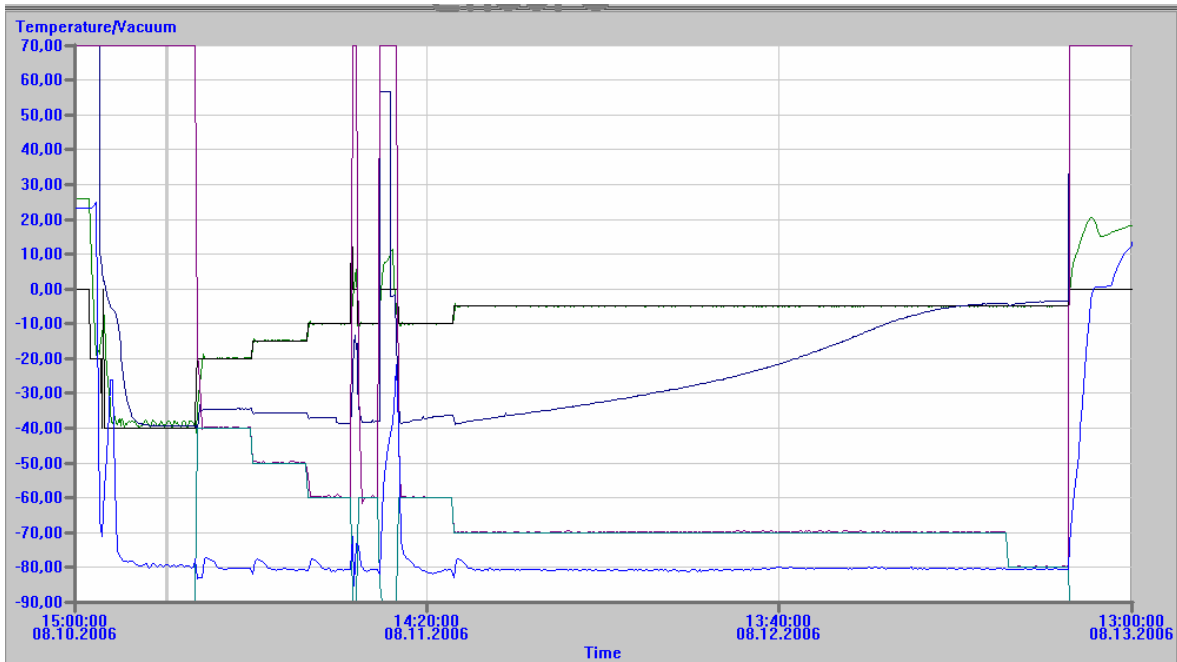
Frostþurrkun var gerð í tilraunafrostþurrkara Genesis 25 SQ EL (Virtis, Gardiner NY, USA) og gerðar voru tvær tilraunir. Fyrri þurrktilraunin var gerð 11.-13. ágúst 2006 þar sem hitastig í þurrkferlinu fór ekki yfir -5 °C og seinni tilraunin var gerð 17.-20. ágúst sama ár, þar sem hiti var hæst 25 °C (Myndir 1 og 2). Um 350 g af hökkuðum þorskflökum voru sett í álbakka (u.þ.b. 2 cm þykkt hakks í bakknum) og hitanemum stungið í fiskhakkið á botni bakkana. Á meðan þurrkunartilraunirnar stóðu yfir var fylgst með uppgefum vatns úr sýnunum. Skoðun var gerð með því að vigta sýnin og með skynmati, sem fólst í sjónmati og snertingu til þess að athuga hvort ískristallar væru enn til staðar í sýninu. Sýnið var talið þurrð þegar hitastigið í sýninu hafði náð umhverfishitastiginu í þurrkskápnum (Myndir 3-6). Eftir þurrkun voru sýnin möluð í mortéli og síðan var þeim vakúmpakkað í loftþétta vakúmpoka. Sýni voru sameinuð út frá útreiknuðu þurrefnisinnihaldi m.v. vigt sýna fyrir og eftir frostþurrkun til þess að fá nægilega stórt sýni fyrir mælingar (Tafla 1). Mældur var þurrkunarhraði, þurrefnisinnihald, vatnsvirkni, litur (*Lab**) og þránun (TBA-gildi og stöðugleiki í Oxipres-tæki). Mælingar voru gerðar á nýþurrkuðu dufti. Stöðugleiki sýna sem voru þurrkuð við -5 °C voru einnig mæld eftir 2 mánaða geymslu. Þá var sýnum (25 g) pakkað í loftþétta vakúmpoka, með lofti í (ekki lofttæmdir). Pokarnir voru geymdir í lokuðum frauðplastkassa í myrkri og við herbergishita ($21,7 \pm 0,4\text{ °C}$). Að geymslu lokinni var litur og TBA-gildi mælt aftur.

Cycle Name	10.08.06					
Batch ID	-5°C					
Primary Drying						
	Step	Rate/Hold	Temperature	Time	Pressure	Press. Rise
	1	Hold	-20,0 Deg C	180 Min.	250 mT	0 mT
	2	Hold	-15,0 Deg C	240 Min.	200 mT	0 mT
	3	Hold	-10,0 Deg C	600 Min.	150 mT	0 mT
	4	Hold	-5,0 Deg C	1440 Min.	100 mT	0 mT
	5	Hold	-5,0 Deg C	1220 Min.	50 mT	0 mT
	6	Hold	0,0 Deg C	0 Min.	0 mT	0 mT
	7	Hold	0,0 Deg C	0 Min.	0 mT	0 mT
	8	Hold	0,0 Deg C	0 Min.	0 mT	0 mT
	9	Hold	0,0 Deg C	0 Min.	0 mT	0 mT
	10	Hold	0,0 Deg C	0 Min.	0 mT	0 mT
	11	Hold	0,0 Deg C	0 Min.	0 mT	0 mT
	12	Hold	0,0 Deg C	0 Min.	0 mT	0 mT
Shelf Load Temperature	-20,0 Deg C					
Freezing						
Step	Rate/Hold	Temperature	Time			
1	Hold	-40,0 Deg C	240 Min.			
2	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
3	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
4	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
5	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
6	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
7	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
8	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
9	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
10	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
11	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
12	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
Pressure Rise Test	Disable		Pressure Control Action	Disable		
Valve Closed Time	60 Sec.		Repeat Test Time	5 Min.		
Primary Instant P_RISE						
Secondary Drying						
Step	Rate/Hold	Temperature	Time	Pressure	Press. Rise	
1	Hold	25,0 Deg C	0 Min.	850 mT	20 mT	
Product Temperature				25 Deg C		
Pressure Rise Test	Disable		Pressure Control Action	Disable		
Valve Closed Time	30 Sec.		Repeat Test Time	5 Min.		
Secondary Instant P_RISE				Delay Start Test Time		20 Min.
Freeze, Condenser and Evacuate						
Freeze Temperature	10,0 Deg C					
Extra Freeze Time	0 Min.					
Vacuum Start Permit (Condenser Temp.)	-30,0 Deg C					
Heat Start Permit (Vacuum)	900 mT					

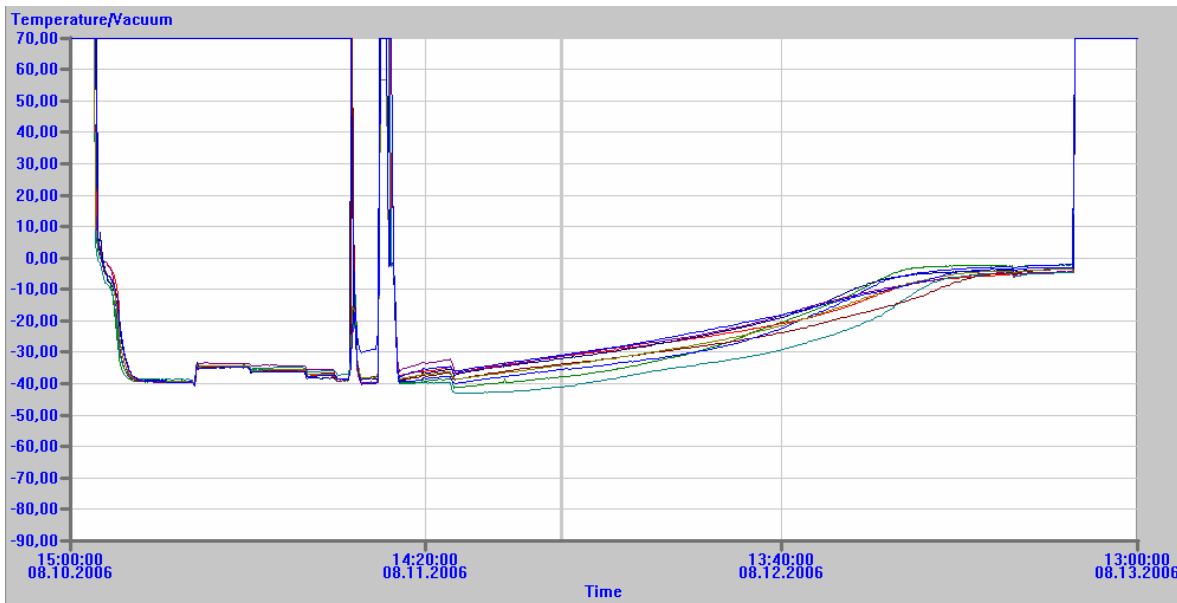
Mynd 1. Forskrift þurrkunar við -5 °C í tilraunafrostþurrkara (Genesis 25 SQ EL).

Cycle Name	470806					
Batch ID	+25°C					
Primary Drying						
	Step	Rate/Hold	Temperature	Time	Pressure	Press. Rise
	1	Hold	-10,0 Deg C	120 Min.	250 mT	0 mT
	2	Hold	-5,0 Deg C	180 Min.	200 mT	0 mT
	3	Hold	0,0 Deg C	240 Min.	200 mT	0 mT
	4	Hold	10,0 Deg C	240 Min.	150 mT	0 mT
	5	Hold	15,0 Deg C	240 Min.	150 mT	0 mT
	6	Hold	20,0 Deg C	240 Min.	100 mT	0 mT
	7	Hold	25,0 Deg C	600 Min.	50 mT	0 mT
	8	Hold	0,0 Deg C	0 Min.	0 mT	0 mT
	9	Hold	0,0 Deg C	0 Min.	0 mT	0 mT
	10	Hold	0,0 Deg C	0 Min.	0 mT	0 mT
	11	Hold	0,0 Deg C	0 Min.	0 mT	0 mT
	12	Hold	0,0 Deg C	0 Min.	0 mT	0 mT
Shelf Load Temperature	-20,0 Deg C					
Freezing						
Step	Rate/Hold	Temperature	Time			
1	Hold	-20,0 Deg C	120 Min.			
2	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
3	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
4	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
5	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
6	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
7	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
8	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
9	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
10	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
11	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
12	Hold	0,0 Deg C	0 Min.			
Pressure Rise Test	Disable		Pressure Control Action	Disable		
Valve Closed Time	60 Sec.		Repeat Test Time	5 Min.		
Primary Instant P_RISE						
Secondary Drying						
Step	Rate/Hold	Temperature	Time	Pressure	Press. Rise	
1	Hold	25,0 Deg C	2800 Min.	25 mT	20 mT	
Product Temperature				25 Deg C		
Pressure Rise Test	Disable		Pressure Control Action	Disable		
Valve Closed Time	30 Sec.		Repeat Test Time	5 Min.		
Secondary Instant P_RISE				Delay Start Test Time		20 Min.
Freeze, Condenser and Evacuate						
Freeze Temperature	-10,0 Deg C					
Extra Freeze Time	0 Min.					
Vacuum Start Permit (Condenser Temp.)	-45,0 Deg C					
Heat Start Permit (Vacuum)	500 mT					

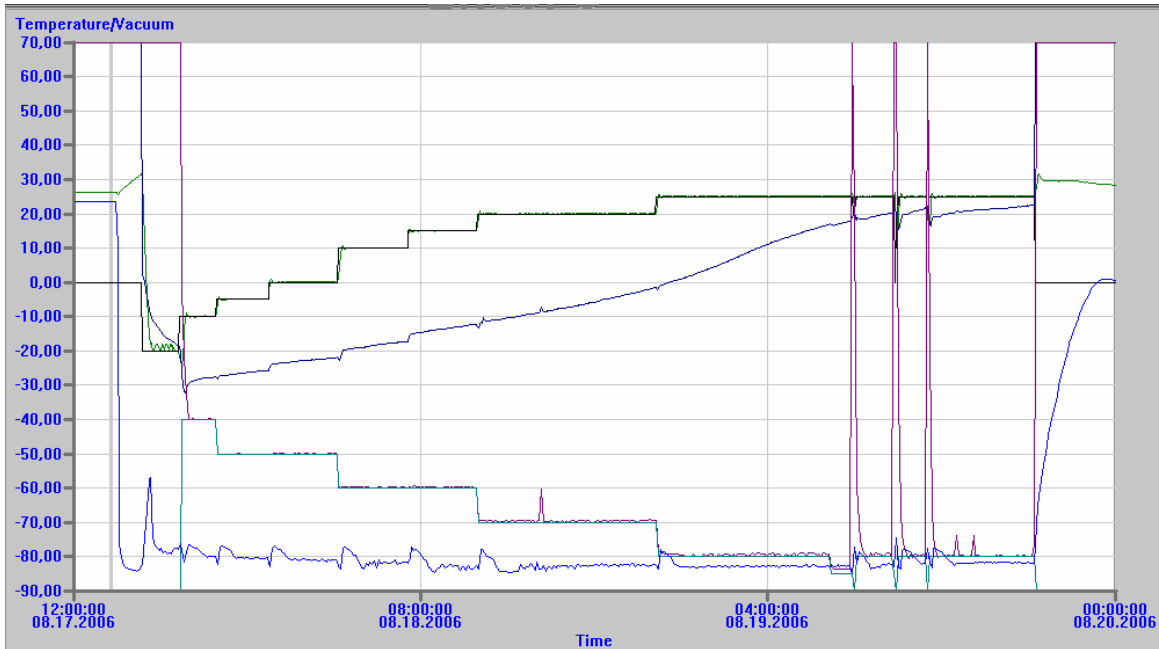
Mynd 2. Forskrift þurrkunar við 25 °C í tilraunafrostþurrkara (Genesis 25 SQ EL).



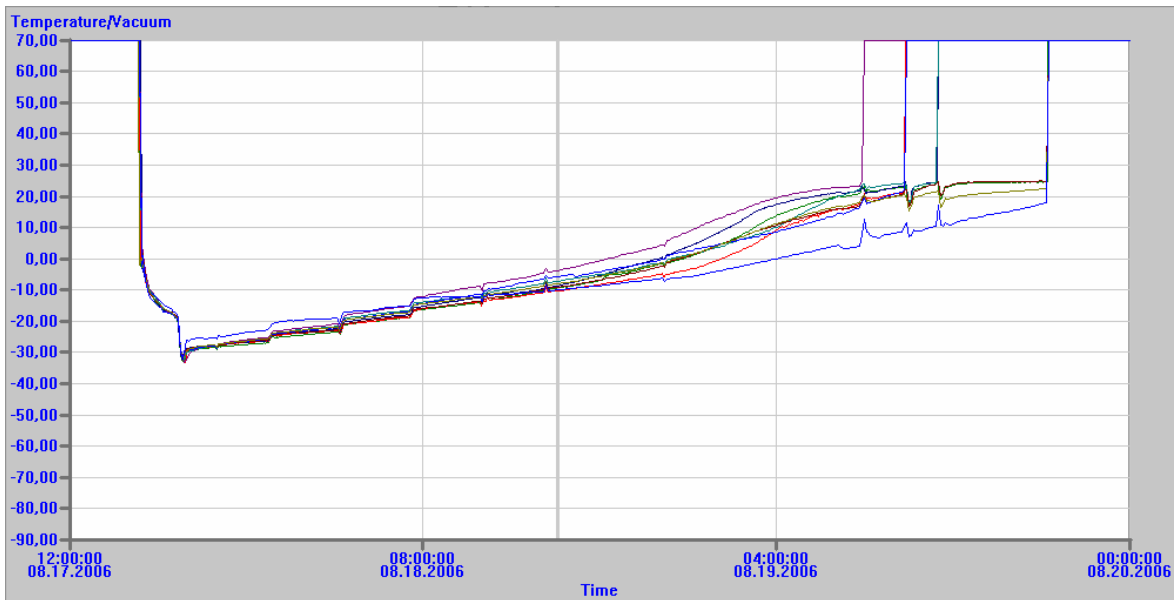
Mynd 3. Þurrkunarferill við -5 °C í Genesis 25 SQ EL tilraunafrostþurrkara.



Mynd 4. Hitastigsferill við -5 °C í Genesis 25 SQ EL tilraunafrostþurrkara.



Mynd 5. Þurrkunarferill við 25 °C í Genesis 25 SQ EL tilraunafrostþurrkara.



Mynd 6. Hitastigsferill við 25 °C þurrkun í Genesis 25 SQ EL tilraunafrostþurrkara.

Vatnsinnihald

Vatnsinnihald var ákvarðað með því að þurrka sýnin í ofni við 102 til 104 °C í 4 klst (ISO 1983). Hvert sýni var mælt þrisvar.

Vatnsvirkni

Vatnsvirkni (aw) var mæld í vatnsvirknimæli (Novasina IC-500 AW-LAB, Axair Ltd, Pfäffikon, Sviss). Hvert sýni var mælt þrisvar.

Lab*-litur

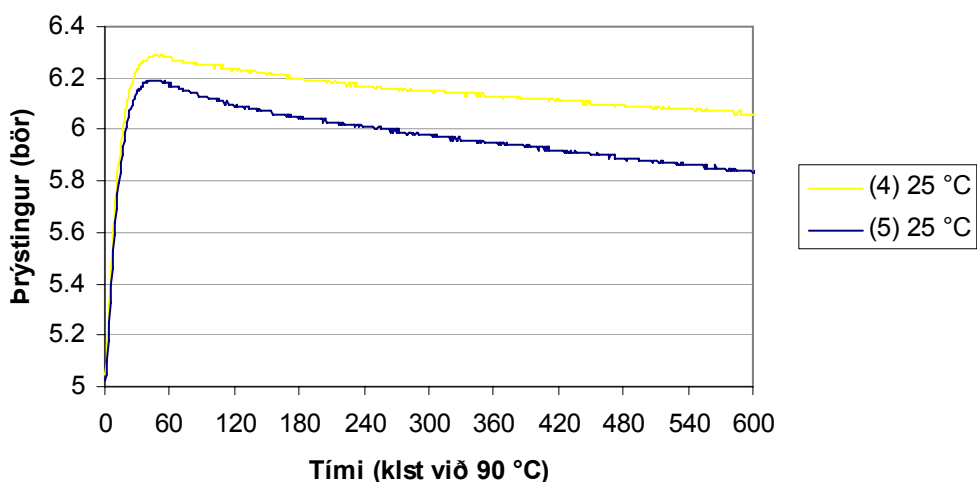
Litur duftsins var mældur með Minolta CR-300 Chroma meter (Minolta Camera Co., Ltd., Osaka, Japan) í *Lab** mælihátti (CIE 1976) með CIE Illuminant C. Mælingar voru gerðar beint á vakúmpokana. Hvert sýni var mælt 20 sinnum. Í *Lab** kerfinu gefur *L** gildið til kynna ljósleikann og er 100 hvítt en 0 svart. Litargildin eru *a** og *b**. Rauður hefur pósitíft *a** gildi en grænn negatíft. Á sama hátt gefur *b** gildið til kynna bláan (-) og gulan (+) lit. Niðurstöður voru gefnar upp sem *L**, *a** og *b** gildi.

TBA-gildi

TBA-gildi var mælt með aðferð sem byggir á beinni útdráttaraðferð skv. Vyncke (1970), með nokkrum breytingum. Sýnastærðin var minnkuð niður í 3-4 g og sýnið var mixað með 30 mL af 7.5% tríklóredíksýru-lausn, sem innihélt einnig 0.1% af hvortveggja própyl gallati og EDTA. TBA-gildið var reiknað út frá mismun á ljósgleypni sem var mæld við $A_{530\text{nm}} - A_{600\text{nm}}$ skv. Nissen o.fl. (2004). TBA-gildi sem $\mu\text{mól malondíaldehýð á kílógramm sýnis}$ ($\mu\text{mól MDA/kg}$), var reiknað með því að nota malondíaldehýð-bis- (diethyl acetate) sem staðal.

Stöðugleiki í Oxipres-tæki

Stöðugleiki fiskdufts var prófaður við 90 °C undir súrefnisþrýstingi (5 bör) í Oxipres tæki (Mikrolab Aarhus A/S, Højbjerg, Danmark). Tvísýni (25 g) voru vigtuð í hvarfglös (125 mL) og þrýstingurinn skráður. Fyrir sýni eins og fiskduft er ekki hægt að ákvarða hefðbundið forstíg oxunar sem kallað er hindrunartímabil áður en þrýstingurinn fellur snögglega. Því var beitt þeirri aðferð að skilgreina flatarmál undir kúrfu frá byrjun prófs og þar til þrýstingurinn hafði fallið um 0,1 bar frá hámarksþrýstingi (Mynd 7).



Mynd 7. Dæmi um þrýstingskúrfur fiskdufts (sýni nr 4 og 5, þurrkuð við 25 °C) í Oxipres stöðugleikaprófi.

Tölfræði

Reiknað var meðaltal og staðalfrávik fyrir hvert sýni. Fervikagreining (ANOVA) var reiknuð í NCSS (Number Cruncher Statistical System, version 2000, NCSS Statistical Software, Kaysville, Utah) og Duncans próf notað til þess að ákvarða mun á sýnum ($P < 0.05$). Aðhvarf (Canonical correlation) var einnig reiknað milli mælibreyta í sama forriti.

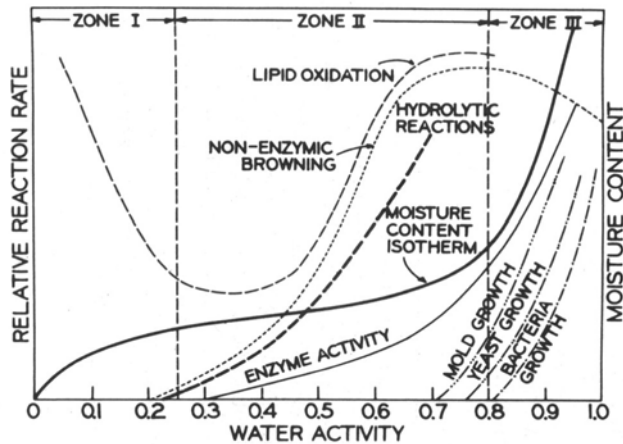
3. NIÐURSTÖÐUR OG UMRÆÐUR

Vatnsvirkni og vatnsinnihald

Þessar fortilraunir á frostþurrkun þorskhakks sýndu að erfitt var að stöðva þurrkun við ákveðið þurrefnisinnihald. Við þurrkunina þarf allt vatn í formi ískristalla að vera fjarlægt, að öðrum kosti er efnið misjafnlega rakt. Sýnin voru nokkru lengur að þorna við -5 °C en við 25 °C (Myndir 1-6). Sýni 4+25gr, sem þurrkað var við 25 °C, var lengur að þorna en önnur sýni sem þurrkuð voru á sama tíma, það sýni var af flökum sem voru greinilega enn í dauðastirðnun (rígur) við meðhöndlun (Tafla 1). Fiskduftið í þessari tilraun var frekar þurr og frekar lítill munur var á vatnsvirkni sýnanna (Tafla 1).

Tafla 1. Tilraunahópar og niðurstöður mælinga á raka, lit og þránun.

Hópur	Fyrir þurrkun			Eftir þurrkun								
	Blautvigt nr.	Þurrvigt (g)	Ath	nr.	Nýtt nr.	Vatns- innihald (%)	Vatnsvirkni (a_w)	Litur (Lab^*)			Stöðugleiki Oxipres (min)	TBA-gildi ($\mu\text{mól/kg}$)
								L^*	a^*	b^*		
-5 °C	I	351.0	62.2	I+V	1-5 °C	3.77 ± 0.10	0.113 ± 0.006	90.57 ± 0.46	2.32 ± 0.06	7.29 ± 0.13	100.7 ± 10.2	6.58 ± 0.13
	II	340.5	61.3	II+VI	2-5 °C	3.64 ± 0.12	0.104 ± 0.005	91.33 ± 0.36	1.35 ± 0.03	7.37 ± 0.08	65.4 ± 5.4	6.99 ± 0.19
	III	328.0	62.7	IV+VII	3-5 °C	3.75 ± 0.03	0.100 ± 0.005	91.73 ± 0.36	0.96 ± 0.12	7.28 ± 0.12	59.3 ± 4.9	7.25 ± 0.31
	IV	335.5	68.8	III	4-5 °C		0.105 ± 0.002					
	V	355.4	63.8									
	VI	334.2	60.4									
	VII	346.9	70.7									
25 °C	I	381.5	64.1	IV+VI	1+25 °C	1.40 ± 0.10	0.031 ± 0.004					
	II	350.0	65.4	III+VII	2+25 °C	2.27 ± 0.12	0.067 ± 0.015					
	III	350.0	65.9	II+VII	3+25 °C	1.23 ± 0.03	0.029 ± 0.002	89.91 ± 0.42	0.71 ± 0.06	7.23 ± 0.10	40.9 ± 2.5	
	IV	350.0	65.3	I	4+25 °C	3.30 ± 0.06	0.087 ± 0.002	89.77 ± 0.49	0.94 ± 0.09	6.89 ± 0.14	69.8 ± 6.1	
	V	350.0	65.7	V	5+25 °C	1.65 ± 0.03	0.030 ± 0.004	89.50 ± 0.50	0.89 ± 0.15	7.23 ± 0.10	34.2 ± 2.9	
	VI	350.0	65.3									
	VII	350.0	65.4									
	VIII	350.0	65.9									



Mynd 8. Áhrif vatnsvirkni (water activity) á hlutfallslegan hraða efnahvarfa (relative reaction rate) og örveruvöxt (frá Fennema 1976).

Vatnsvirkni í matvælum hefur áhrif á flest efnahvörf og örveruvöxt. Þurrkun fiskdufts fjarlægir mestallt vatn úr afurðinni, en vatnið sem eftir verður getur haft mikil áhrif, en það er oft mælt sem vatnsvirkni (a_w). Vatnsvirkni er skilgreind sem hlutþrýstingur í sýni í hlutfalli við gufuþrýsting á hreinu vatni við sama hitastig. Vatnsvirknin hefur áhrif á sérstök efnahvörf (Mynd 8). Þannig er þránun (lipid oxidation) lægst við a_w á bilinu 0,3 til 0,4. Við a_w undir 0,2 eykst hraði þránunar verulega og einnig við a_w yfir 0,5.

Vatnsvirkni í fiskduftinu mældist á bilinu 0,03 til 0,11 (Tafla 1) og því ætti að vera talsverð hætta á þránun (lipid oxidation) skv. skýringarmyndinni (Mynd 8). Vatnsvirknin var í kringum 0,1 í sýnum sem voru þurrkuð við $-5\text{ }^\circ\text{C}$, en frá 0,03 til 0,07 í sýnum sem voru þurrkuð við $25\text{ }^\circ\text{C}$. Það var enginn munur á a_w milli sýna sem voru þurrkuð við $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ($P > 0,05$). Sýnin sem voru þurrkuð við $25\text{ }^\circ\text{C}$ voru með lægri a_w en sýnin sem þurrkuð voru við $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ($P > 0,05$), nema sýni 2+25gr og 4+25gr. Þessi tvö sýni voru einnig með hærri a_w (0,07-0,09) en hin sýnin ($a_w \sim 0,03$) sem þurrkuð voru við $25\text{ }^\circ\text{C}$ ($P > 0,05$). Vatnsinnihaldið var að sama skapi herra í $-5\text{ }^\circ\text{C}$ sýnunum, eða um 3,7%, í samanburði við 1,2% til 3,3% vatn í sýnum sem voru þurrkuð við $25\text{ }^\circ\text{C}$. Öll sýnin sem voru þurrkuð við $25\text{ }^\circ\text{C}$ voru með lægra vatnsinnihald en sýnin sem þurrkuð voru við $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ($P > 0,05$). Sýnin sem þurrkuð voru við $25\text{ }^\circ\text{C}$ voru þar að auki öll ólík varðandi vatnsinnihald ($P > 0,05$).

Litur

Litur og þrúnun var mældur í þremur sýnum úr hvorum þurrkhópi (Tafla 1). Fiskduftið sem var þurrkað við -5 °C var dekkra ($L^* \sim 89,5$ til $89,9$) en duftið sem var þurrkað við 25 °C ($L^* \sim 90,6$ til $91,7$) ($P > 0,05$). Sýnin sem þurrkuð voru við -5 °C voru þar að auki öll ólík varðandi L^* ($P > 0,05$), og sýni 5+25gr var líka dekkra en sýni 3+25gr sem þurrkuð voru við 25 °C ($P > 0,05$).

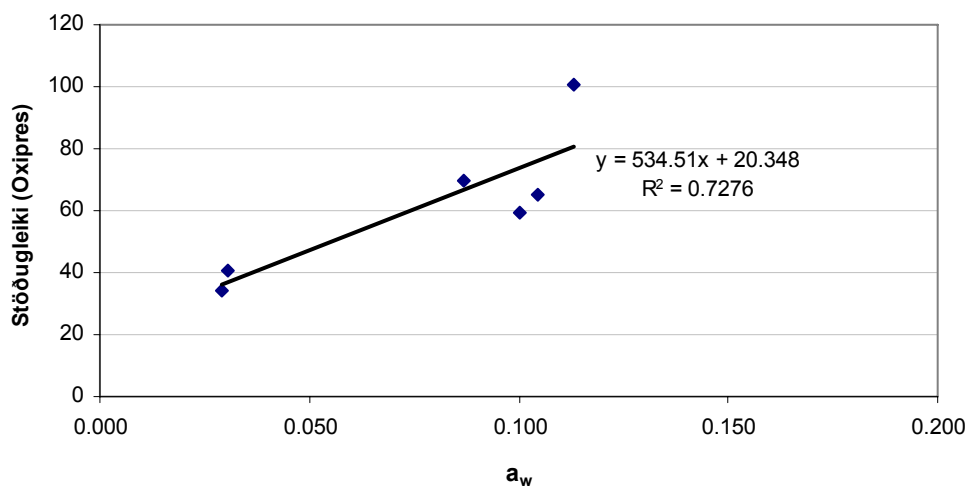
Sýnin sem voru þurrkuð við -5 °C voru rauðari ($a^* \sim 1$ til $2,3$) en sýnin sem þurrkuð voru við 25 °C ($a^* \sim 0,7$ til $0,9$) ($P > 0,05$). Sýnin sem þurrkuð voru við -5 °C voru þar að auki öll misrauð ($P > 0,05$). Sýni 3+25gr var líka minna rautt en hin tvö sýnin sem voru þurrkuð við 25 °C ($P > 0,05$).

Guli liturinn (b^*) mældist á bilinu $6,9$ til $7,4$ og var ekki mismunandi milli tilraunahópanna. Sýni 2-5gr var gulara en öll önnur sýni ($P > 0,05$) og sýni 4+25gr var minna gult en öll önnur sýni ($P > 0,05$).

Þrúnun og stöðugleiki

TBA-gildi var eingöngu mælt í tilraunahópnum sem þurrkaður var við -5 °C (Tafla 1). Þó svo dreifingin á TBA-gildunum væri einungis á bilinu frá $6,6$ til $7,2$ ($\mu\text{mól/kg}$), var það mishátt í þessum þremur sýnum ($P > 0,05$). TBA-gildið hafði tilhneigingu til að vera hærra eftir því sem a_w í sýnunum var lægra ($r = -0,77$).

Stöðugleikapróf í Oxipres-tæki var gert á þremur sýnum úr hvorum tilraunahóp (Tafla 1). Sýni sem voru þurrkuð við 25 °C mældust með minni stöðugleika ($\sim 34 - 41$ mín.) en sýni sem þurrkuð voru við -5 °C ($\sim 59 - 100$ mín.) ($P > 0,05$), nema sýni 4+25 °C (~ 70 mín.). Sýni 4+25gr var einnig stöðugra en hin sýnin sem voru þurrkuð við 25 °C ($P > 0,05$). Þetta sýni skar sig auk þess úr frá hinum tveimur sýnunum í þessum hópi, því það var með hærra a_w og lægra gildi fyrir gulan lit (b^*), ($P > 0,05$), auk þess sem fiskurinn var ekki kominn úr dauðastirðnun við meðhöndlun. Stöðugasta sýnið af þessum sex, 1-5gr (~ 100 mín) var jafnframt með hæsta a_w og lægsta TBA-gildið.



Mynd 9. Aðhvarfslíking fyrir stöðugleika og vatnsvirkni í frostþurrkuðu fiskidufti.

Stöðugleiki í Oxipresprófi sýndi háa neikvæða fylgni við TBA-gildi ($r = -0,99$), þ.e. því lægra TBA-gildi, því meiri stöðugleiki. Þessi fylgni var marktæk ($P = 0,0003$), en þetta samband byggir eingöngu á þremur sýnum og því hæpið að fylgnin sé alltaf svona há. Stöðugleikinn hafði einnig marktæka ($P = 0,001$) fylgni við vatnsvirknina ($r = 0,82$), sem byggir mælingum á sex sýnum. Sjá aðhvarfslíkingu fyrir vatnsvirkni (a_w) og stöðugleikapróf á mynd 9. Í þessari tilraun var a_w á frekar þröngu bili, en niðurstöður sýndu samt sem áður að vatnsvirknin skiptir miklu máli fyrir stöðugleika í afurð eins og frostþurrkuðu fiskidufti. Æskilegt hefði verið að prófa duft með meiri dreifingu á a_w , því ákjósanleg vatnsvirkni er að öllum líkindum á bilinu 0,3 til 0,4. Til að ná hærra a_w , væri hægt að reyna að stilla loka a_w eftir þurrkun.

Samanburður við önnur sýni

Til samanburðar við sýnin í þessari tilraun var gert stöðugleikapróf í Oxipres á nokkrum öðrum tegundum af dufti (Tafla 2). Hollenska fiskpróteinið var með talsvert hærra a_w (0,250) en frostþurrkaða fiskduftið, en stöðugleikinn í Oxipres prófi var samt sem áður heldur lægri eða um 58 mín, í samanburði við frostþurrkaða fiskduftið sem var með meðal stöðugleika 68 ± 24 mín. Mjólkurpróteinið eða kaseinötin voru síðan með talsvert meiri stöðugleika og sojapróteinið einnig, eða 176 og 267 mín., hvort um sig.

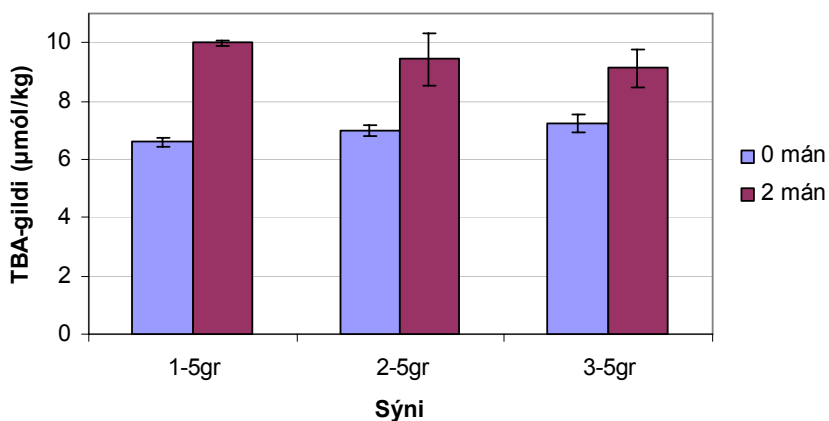
Tafla 2. Vatnsvirkni og stöðugleiki samanburðarsýna. Hollenskt fiskprótein, mjólkurduft (kaseinöt) og sojaprótein.

sýni	Vatnsvirkni a_w	Stöðugleiki (Oxipres-mín)
Fiskprótein	0.251 ± 0.010	57.6 ± 2.1
Kaseinöt	0.173 ± 0.011	176 ± 29
Sojaprótein	0.314 ± 0.012	267 ± 14

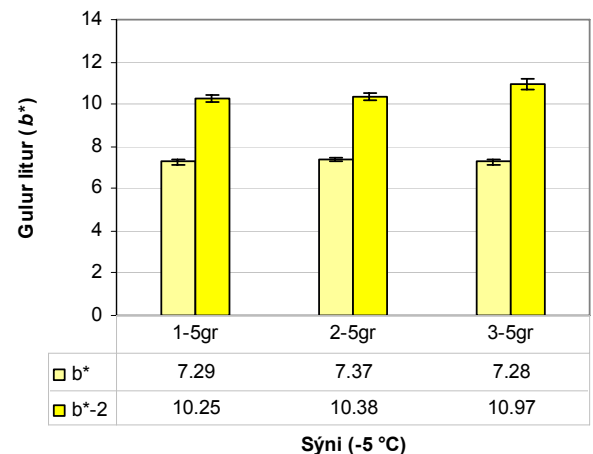
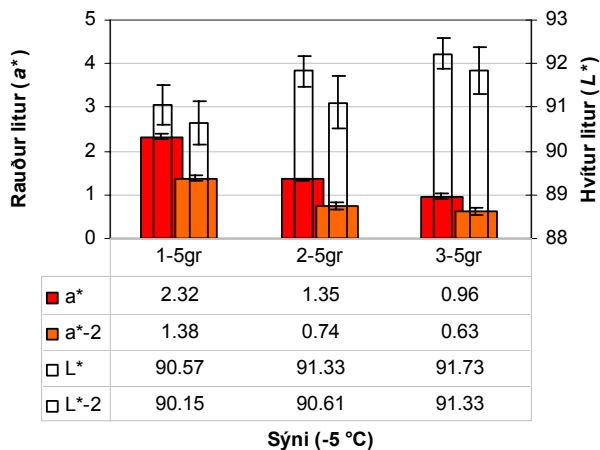
Geymslupól

Eftir tveggja mánaða geymslu við herbergishita á fiskduftinu, sem var þurrkað við -5 °C , hækkaði TBA-gildið úr u.þ.b. 7 upp í 9 - 10 $\mu\text{mól/kg}$. TBA-gildið hækkaði að meðaltali um $2,6 \pm 0,8\ \mu\text{mól/kg}$ (Mynd 10). Enginn munur var á TBA-gildi sýnanna í lok geymslunnar þó svo það hafi verið mishátt í þessum sýnum í byrjun geymslunnar ($P > 0,05$).

Í rannsókn á geymslupóli loðnumjöls, hækkaði TBA-gildið ekki nema í einu af fjórum sýnum við geymslu í fjóra mánuði við 10 °C (Bragadóttir o.fl. 2004). TBA-gildin í upphafi geymslunnar voru hins vegar meira í samræmi við aðrar mælingar á stöðugleika sýnanna. Önnur rannsókn á stöðugleika í startfóðri fyrir lirfueldi (lúðu og þorsk) sýndi nokkuð góða samsvörun á TBA-gildi og stöðugleika (Bragadóttir 2006).



Mynd 10. Breytingar á TBA-gildi í fiskdufti (þurrkað við -5 °C) við geymslu í 2 mánuði við herbergishita.



Mynd 11. Litabreytingar á fiskdufti (þurrkað við -5 °C) við geymslu í 2 mánuði við herbergishita. L* stendur fyrir hvítan lit, a* stendur fyrir rauðan lit og b* fyrir gulan lit. Sömu tákn með -2 standa fyrir samsvarandi lit eftir 2 mán. geymslu.

Litabreytingar við geymslu á duftinu urðu talsverðar (Mynd 11). Duftið dökknadi óverulega við geymsluna, því L*-gildið lækkaði að meðaltali aðeins um $0,5 \pm 0,2$. Rauði liturinn (a*) dofnaði nokkuð, og mest hjá sýni 1-5gr (0,9), sem var rauðast í byrjun. Það var marktækur munur á dofnun rauða litarins milli þessara þriggja hópa ($P > 0,05$). Hins vegar jókst guli liturinn talsvert, eða að meðaltali um $3,2 \pm 0,4$, en mest hjá sýni 3-5gr ($P > 0,05$).

Þessar niðurstöður eru í samræmi við geymsluþolsrannsóknir á loðnumjöli (Bragadóttir o.fl. 2004). Í þeirri rannsókn gulnaði loðnumjöl við fjögurra mánaða geymslu við 10 °C. Gulnun var mest í byrjunun geymslunnar, þ.e. á fyrstu tveimur mánuðunum. Í annarri rannsókn á geymsluþoli ufsadufts, komu einnig fram litabreytingar við geymslu (0, 10 og 30 °C), en þá var það rauði liturinn sem jókst mest við geymslu, og því meira sem geymsluhitastigið var hærra (Bragadóttir o.fl., grein í prentun). Í þessari tilraun reyndist gulnun við geymslu duftsins ekki hafa marktæka fylgni ($P = 0,36$) við stöðugeika þess í Oxipres-prófi ($r = 0,46$). En þess ber að geta að þessi geymsluþolstilraun var einungis gerð á þremur sýnum og því er ekki útilokað að fylgnin sé fyrir hendi, ef prófuð væru fleiri sýni.

Rauði litur (a^*) duftsins í upphafi hafði hins vegar háa fylgni við stöðugleika í Oxipres-prófi ($r = 0,95$) og einnig öfuga fylgni við TBA-gildi ($r = -0,98$). Samkvæmt því má búast við meiri stöðugleika og lægra TBA-gildi, sem þýðir minni þránun eftir því sem duftið er rauðara á litinn. Þetta gæti verið tilviljun, en þveröfugt samband hefði þó e.t.v. verið líklegra. Ekki er vitað af hverju rauði liturinn á duftinu stafar, en líklegast var talið að hann væri vegna mismunar í blóðgun og stafaði því af hemóglóbíni í holdi flakanna, en hemóglóbín er vel þekktur hvati fyrir þránun. Annar möguleiki væri að rauði liturinn stafaði af fæðu þorsksins, og gæti þá verið vegna rauða litarefnisins astaxanthín sem er algengt í sjávardýrum og finnst m.a. í loðnu, sem lifir að stórum hluta á rauðátu (Bragadóttir o.fl.) Astaxantín og fleiri rauð litarefni í sjávarlífverum eru bæði til sem fituleysin- og sem vatnsleysin efnasambönd, en fituleysið astaxanthín er þekktur þráahindri á líkan hátt og flest karótenlitarefni (Britton 1995, Shahidi 1998). Þetta þyrfti að kanna betur með fleiri mælingum á lit dufts og bera saman við stöðugleika þess.

4. ÁLYKTANIR

Þessar fortíraunir með frostþurrkun á þorski til notkunar í fiskduft sýndu að erfitt var að framleiða duft með heppilegu rakastigi, eða vatnsvirkni með þessari aðferð. Dauðastirðnun í hakki af einu sýni virtist lengja tímann sem það tók sýnið að þorna. Vatnsvirknin í fiskduftinu var á bilinu 0,03 til 0,13 og stöðugleiki duftsins jókst með vaxandi a_w . Litur duftsins gæti skipt máli fyrir stöðugeika þess, því stöðugleikinn jókst eftir því sem duftið var rauðara, eða með hærra a^* -gildi. Geymsla á duftinu við herbergishita olli gulnun á duftinu og smávægilegri hækkun á TBA-gildi. Álykta má að vatnsvirkni sé mikilvægur gæðapáttur fyrir frostþurrkað fiskduft og stöðugleikapróf (Oxipres) sé hentug aðferð til þess að meta geymsluþol þess.

5. ÞAKKARORÐ

Við þökkum Tækniþróunarsjóði fyrir veittan stuðning við þetta verkefni.

6. HEIMILDIR

- Barlow, S. M., Pike, I. H. 1977. The role of fat in fish meal in pig and poultry nutrition. IAFMM Techn. Bull. 4: 1-38.
- Birgir Guðlaugsson. 1998. Frostþurrkun með jarðgufu. Tilraunir á Reykjanesi. Rf skýrsla 02-98.
- Boss, E. A., Filho, R. M., de Toledo, E. C. V. 2004. Freeze drying process: real time model and optimization. Chemical Engineering and Processing, 43: 1475-1485.
- Bradley, D. G., Min, D. B. 1992. Singlet oxygen oxidation of foods. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 31: 211-236.
- Bragadóttir M., Pálmadóttir H., Kristbergsson K. 2004. Composition and chemical changes during storage of fish meal from capelin (*Mallotus villosus*). J. Agric. Food Chem. 52 (6): 1572-1580.
- Bragadóttir M., Pálmadóttir H., Kristbergsson K. 2002. Seasonal changes in chemical composition and quality parameters of capelin (*Mallotus villosus*). J. Aq. Food Prod. Technol. 11 (3/4): 87-103.
- Bragadóttir M., Reynisson E., Þórarinsdóttir K. A., Arason, S. Stability of fish powder made from saithe (*Pollachius virens*) as measured by lipid oxidation and functional properties. J. Aq. Food Prod. Technol., í prentun.
- Britton, G. 1995. Structure and properties of carotenoids in relation to function. FASEB J. 9: 1551-1558.
- Decker, E. A. and Xu, Z. 1998. Minimizing rancidity in muscle foods. Food Technol. 52 (10): 54-59.
- Eiður Guðmundsson, Finnur Stefánsson, Gestur Bárðarson, Sigurjón Arason, Örn D. Jónsson. 1994. Frostþurrkun Sjávarfangs. Rit Rf 39.
- Fellows, P. 2000. Food Processing Technology, Principles and Practice. 2. útg. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.
- Fennema, O. R. 1976. Water and ice. Í: Food Chemistry, O.R. Fennema (Útg.). New York: Marcel Dekker Inc., 13-39.
- ISO.1983. 6496 - Animal feeding stuffs - Determination of moisture content, 1. útg. Genf, Sviss: International Organization for Standardization, 1-3.
- Khayat, A., Schwall, D. 1983. Lipid oxidation in seafood. Food Technol. 37 (7): 130-140.
- Margrét Bragadóttir. 2006. Úttekt á þranun fituríkra fóðurafurða sem eru notaðar á fyrstu stigum lífrueldis. Í: Forvarnir í fiskeldi. Hélène L. Lauzon, Rannveig Björnsdóttir (ritstj.). Rf skýrsla 01 – 06, 30-35.
- Nissen, L. R., Byrne, D. B., Bertelsen, G., Skibsted, L. H. 2004. The antioxidative activity of plant extracts in cooked pork patties as evaluated by descriptive sensory profiling and chemical analysis. Meat Sci. 68: 485-495.
- Shahidi, F., Metusalach, Brown, J. A. 1998. Carotenoid pigments in seafood and aquaculture. Crit. Rev. Food Sci. 38: 1-67.
- Vyncke, W. 1970. Direct determination of the thiobarbituric acid value in trichloroacetic acid extracts of fish as a measure of oxidative rancidity. Fette Seif. Anstrichm. 77: 239-240.