

Vinnsla og vöruþróun
Processing and Product
Development

Líftækni
Biotechnology



Matvælaöryggi
Food Safety



Geymslupólstilraunir á þorskbitum: Áhrif ofurkælingar, þæklunar og gaspökkunar á eðlis- og efnaeiginleika þorskvöðva.

María Guðjónsdóttir
Hannes Magnússon
Sigurjón Arason
Guðrún Ólafsdóttir
Sigurður Bogason

Vinnsla og vöruþróun
Skýrsla Matís 50-07
Desember 2007

ISSN 1670-7192

<i>Titill / Title</i>	Geymslupólstilraunir á þorskbítum: Áhrif ofurkælingar, þæklunar og gæspökkunar á eðlis- og efnaeiginleika þorskvöðva.		
<i>Höfundar / Authors</i>	<i>María Guðjónsdóttir, Hannes Magnússon, Sigurjón Arason, Guðrún Ólafsdóttir, Sigurður Bogason</i>		
<i>Skýrsla / Report no.</i>	50 - 07	<i>Útgáfudagur / Date:</i>	Desember 2007
<i>Verknr. / project no.</i>	1651 og 1704		
<i>Styrktaraðilar / funding:</i>	AVS, Tækniþróunarsjóður Rannís, Rannsóknasjóður Rannís		
<i>Ágríp á íslensku:</i>	<p>Samþáttað kæli­rannsókn fór fram um áhrif söltunar, mismunandi þökkunaraðferða og söltunaraðferða ásamt áhrifum undirkælingar á gæði og geymslupól þorskvöðva. Niðurstöður sýna að lagring er æskilegri söltunaraðferð en sprautusöltun út frá örverufræðilegu sjónarmiði og með tilliti til drips og suðunýtingar. Hins vegar ef saltstyrkurinn við lagringu verður of háur geljast vöðvinn. Í tilrauninni þótti ekki bæta gæði fisksins að sprauta próteinum í vöðvann til viðbótar við saltið. Örveruvöxtur og magn reikulla basa minnkar með lækkuðu hitastigi og því er æskilegt að halda hitastiginu sem lægstu, án þess þó að fiskurinn frjósi. Við -4°C var yfirborð fisksins í öllum hópum, óháð saltinnihaldi, frosið og jókst ískristallamyndunin með geymslutíma. Þessi ískristallamyndun fór mun hægar fram við -2°C og því þykir það æskilegt geymsluhitastig fyrir létt­saltaðan þorskvöðva. Loftskiptar umbúðir (MAP) reyndust þá einnig æskilegri geymslu­aðferð en frauðplastumbúðir, þar sem örveruvöxtur og aukning reikulla basa var hægar í MAP-umbúðunum, sem leiddi til lengra geymslupóls.</p>		
<i>Lykilorð á íslensku:</i>	<i>Ofurkæling, loftskiptar umbúðir, söltun, eðlis- og efnaeiginleikar, NMR</i>		
<i>Summary in English:</i>	<p>A combined cooling experiment was performed upon the effect of salting, different packaging and salting methods as well as the effect of superchilling on the quality and shelf life of cod muscle. The results show that brining is a better salting method than brine injection in terms of bacterial growth as well as increased yield. On the other hand, if the salt concentration becomes too high, gelation of the muscle proteins begins. The study also showed that injection of proteins along with salt injection did not improve the quality of the muscle. Microflora and the formation of volatile nitrogen bases decreased with lowering temperatures. It is therefore preferred to store fish at as low temperatures as possible, without letting the muscle water freeze. At -4°C the water at the muscle surface was frozen in all groups, independent of salt content, and the ice crystallization increased with storage time. This crystallization was much slower at -2°C and therefore this temperature is recommended for storage of light salted cod muscle. Modified Atmosphere Packaging (MAP) turned out to be a better packaging method than styrofoam packaging, since the increase of bacterial growth and volatile nitrogen bases was slower in the MAP. This also led to increased shelf life.</p>		
<i>English keywords:</i>	<i>Superchilling, MAP, salting, physicochemical properties, NMR</i>		

Efnisyfirlit

1	Inngangur	2
2	Framkvæmd.....	3
2.1	Framkvæmd tilraunar hjá Samherja á Dalvík 4. október 2006	3
2.2	MAP-pökkun	5
2.3	Hitastigsmælingar.....	6
2.4	Heimtur - Nýting	7
2.4.1	Dripmælingar	7
2.4.2	Suðunýting	7
2.5	Efnamælingar	7
2.5.1	Efnisinnihald og sýrustig.....	7
2.5.2	Vatnsheldni.....	8
2.6	Örverumælingar	8
2.7	Nuclear Magnetic Resonance (NMR)	8
2.7.1	Longitudinal relaxation tímar, T_1	9
2.7.2	Transversal relaxation tímar, T_2	9
3	Niðurstöður.....	10
3.1	Hitastigsmælingar.....	10
3.2	Heimtur - Nýting	12
3.2.1	Dripmælingar	12
3.2.2	Suðunýting	13
3.3	Efnamælingar	15
3.3.1	Efnamælingar á marningi og pæklum	15
3.3.2	Efnamælingar í sýnum	15
3.4	Örverumælingar	20
3.5	Nuclear Magnetic Resonance.....	23
3.5.1	Longitudinal relaxation tímar, T_1	23
3.5.2	Transversal relaxation tímar, T_2	24
4	Umræða og ályktanir.....	26
5	Þakkarorð	28
6	Heimildir	29

1 Inngangur

Verkefnið er hluti í tveimur rannsóknaverkefnum, sem nefnast Samþætting kælirannsókna (Kælibót) annars vegar og Áhrif undirkælingar á eðliseiginleika þorskvöðva hins vegar. Verkefnið Kælibót er styrkt af AVS rannsóknasjóði í sjávarútvegi og Tæknipróunarsjóði Rannís. Verkefnið tengist þá einnig stóru Evrópuverkefni, CHILL-ON, sem Matís tekur virkan þátt í. Verkefnið Áhrif undirkælingar á eðliseiginleika þorskvöðva er styrkt af Rannsóknasjóði Rannís.

Á undanförunum árum hefur magn og verðmæti ferskra fiskafurða sem hlutfall af útfluttum afurðum vaxið mjög hratt. Vegna þessara áherslubreytinga eru fyrirtæki í auknum mæli að flytja hráefni til vinnslu sem og afurðir um langan veg innanlands og einnig milli landa. Þetta lengir virðiskeðjuna og eykur um leið möguleikana á að varan tapi gæðum eða mengist á einhvern hátt. Uppbygging á þekkingu og færni við vinnslu og flutning ferskra afurða hefur ekki fylgt hinni hröðu þróun sem orðið hefur í útflutningi þessara afurða, þannig að ásættanleg gæði og öryggi afurðanna séu tryggð. Slíkt er þó forsenda fyrir bættri afkomu í greininni og sterkari samkeppnisstöðu á kröfuhörðum mörkuðum sem greiða hlutfallslega hærra verð en aðrir markaðir fyrir sjávarfang. Aukið geymsluþol fersks fisks getur gefið möguleika á róttækum breytingum í vinnslu og flutningi afurða og aukið þannig arðsemi sjávarútvegs á Íslandi.

Umfangsmiklar tilraunir um áhrif ofurkælingar og loftskiptra pakkninga voru framkvæmdar hjá Samherja á Dalvík haustið 2006. Markmið tilraunna er að auka skilning á skemmdarferlum þorsks þegar notaðar eru nýjar aðferðir til að lengja geymsluþol, eins og ofurkæling ($-4^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}$) og loftskiptar umbúðir (MAP, modified atmosphere packaging) sem hamla örveruvöxt, en einnig að bera saman áhrif ofurkælingar á léttsaltaðar afurðir eftir söltunaraðferðum.

Við ofurkælingu og þegar notaðar eru loftskiptar pakkningar eins og MAP (Modified Atmospheric Packaging), verður breyting á skemmdarferlum fisks miðað við það sem gerist þegar hefðbundnum aðferðum er beitt. Einkunnaskalar þeir sem notaðir eru við mat á flökum henta mjög illa við mat á fiski í loftskiptum umbúðum því að koldíoxíð

(CO₂) getur haft áhrif á bragð soðins fisks og skemmdarferlið verður annað. Frekari rannsóknna er því þörf til að skýra betur bragðgalla og áferðareinkenni sem eru takmarkandi fyrir geymsluþol fisks við slíkar aðstæður. Með aukningu salts í vöðva má einnig lækka frostmark vöðvans, sem leiðir til þess að hægt er að geyma léttsaltaðan fisk við lægra hitastig en ferskan fisk, án þess að eiga í hættu á ískristallamyndun í sýnunum. Tilraun þessi snýr því einnig að því að finna hentugt geymsluhitastig fyrir léttsaltaðar afurðir með tilliti til tegund umbúða.

Tilraunin var framkvæmd á Dalvík hjá Samherja í tveimur lotum þann 19. september 2006 annars vegar (lota 1) og hins vegar 4. október 2006 (lota 2). Sýni voru eftir meðhöndlun flutt suður í húsakynni Matíss ohf. (þá Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins) í Reykjavík þar sem þau voru geymd og eiginleikar sýnanna mældir á mismunandi tímapunktum geymslu við mismunandi geymsluhitastig til að ákvarða geymsluþol þorsks miðað við mismunandi meðhöndlun og geymsluhitastig. Framkvæmd seinni lotu tilraunarinnar og niðurstöður á mældum efna- og eðliseiginleikum er útlistuð nánar í eftirfarandi greinargerð. Tekið er á niðurstöðum fyrri lotu verkefnisins í Skýrslu Matís 49-07 og á örveru- og skynmatsniðurstöðum lotu tvö í Matís-skýrslu 12-07.

2 Framkvæmd

2.1 Framkvæmd tilraunar hjá Samherja á Dalvík 4. október 2006

Fiskurinn sem var notaður við tilraunina var úr Björgvini EA-311 og veiddur með botnvörpu á svæði 413. Við framkvæmd tilraunarinnar var fiskurinn 2-3 daga gamall. Hitastig í sjó við veiðar var 8.5 °C og 9°C. Þegar tilraun hófst var fiskurinn flakaður og roðflettur.

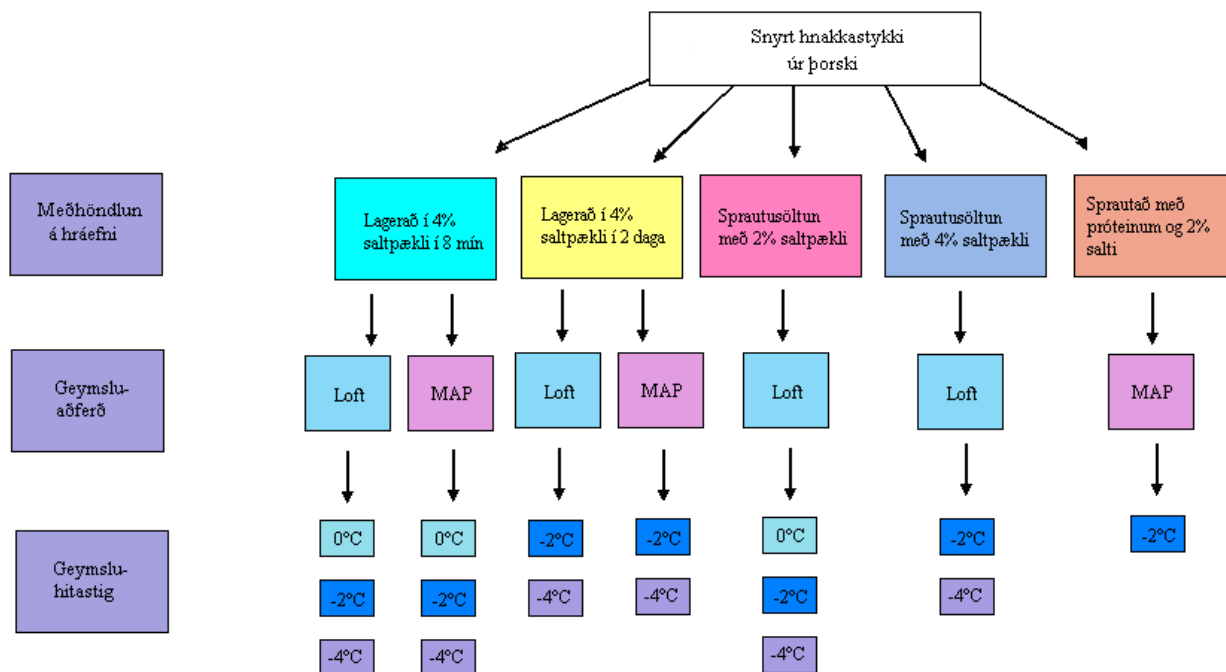
Hluti fisksins var settur í 4% sterkan saltþækil 2. október og látinn liggja í honum fram á framkvæmdadag 4. október til þess að saltinnihald í holdinu yrði um 2% (Lag 2%). Hitastig í hráefniskæli þar sem fiskurinn var þæklaður var um 1°C. Annar hópur var lagraður í 4% saltþækli í átta mínútur á tilraunadag til að ná um 0,6% saltstyrk í holdi (Lag 0,6%). Þá voru þrjú hópar sprautaðir með salti, þ.e. einn með 2% salti og fosfati til að ná 0,6% saltstyrk í holdi (Spr. 0,6%), annar með 4% salti og fosfati til að ná 2% saltstyrk í holdi (Spr. 2%) og að lokum var einn hópur sprautaður með 2% salti, 2% fosfati og próteinum (Prót. 0,6%). Eftir sprautun eða lagringu var

fiskurinn snyrtur og hnakkastykkjum skipt í þrjá bita til að mynda sýni fyrir tilraunina. Hnakkastykkjin voru þá pökkuð á tvenna vegu. Annars vegar voru valdir hópar pakkaðir í hefðbundnar 3 kg frauðplastpakkningar (mynd 2). Fiskurinn var settur í plastpoka og þá í frauðplastkassana ásamt kælimottum. Hins vegar var hluti fisksins fluttur til Akureyrar, þar sem hann var MAP-pakkaður og geymdur í pappírskössum. Hitasíritum var komið fyrir í völdum frauðplastkössum til að fylgja hitastigsmeðhöndlun fisksins við flutning og geymslu.



Mynd 1: Fiskur í hefðbundnum 3 kg frauðplastkössum (loftpakkningum).

Allar pakkningar voru þá sendar suður til húsakynna Matíss í Reykjavík í kældum flutningabíl frá Flytjanda. Tekið var á móti sýnum í mælingar deginum eftir vinnslu í Reykjavík þann 5. október. Eftir upphafssýnatöku var sýnunum komið fyrir í frystihermum stilltum á hitastigin 0°C , -2°C og -4°C . Fjöldi sýnataka fór fram á fjögurra vikna tímabili til að ákvarða geymsluþol hópanna miðað við mismunandi geymsluhitastig og pakkningar. Yfirlit yfir meðhöndlun hópanna má sjá á mynd 2.



Mynd 2: Tilraunuppsetning fyrir lotu 2. Yfirlit yfir meðhöndlun, geymsluáðferðir og geymsluhitastig.

Saltið sem var notað við tilraunina var Esco – food grade pure dried vacuum salt og fosfatið, sem notað var í tilrauninni, var af gerðinni sodium tripolyphosphate food grade. Hitastig í flökum fyrir sprautun efst og neðst fyrir hóp sprautaðan með 2% salti og 2% fosfati (Spr. 0,6%) var 4.0°C efst og 3.2°C neðst en í flökum sprautuðum með próteinum, salti og fosfati (Prót. 0,6%) 5.3°C efst og 5.0°C neðst. Próteinmarningurinn var unninn 3. október 2006 og frystur. Marningurinn var þá kurlaður á vinnsludegi rétt fyrir sprautun. Hitastig í próteinmarnungi fyrir blöndun var -4.2°C.

Vélarnar sem voru notaðar við tilraunina voru Cozzini vél, sprautuvél og marningsvél. Sprautuvélin var Traust model 0518 frá árinu 2005, með bandhraða 14 mm/s og þrýstingur við sprautun var 2 bör. Marningsvélin var af gerðinni GMC hydorauflake combination flaker and slicer.

2.2 MAP-pökkun

MAP-pökkun (Modified Atmosphere Packaging) á fiskbitunum fór fram hjá Norðlenska á Akureyri. Þrjú bitar voru settir í hvern bakka. Gasblandan var stillt á 50% CO₂, 5% O₂ og 45% N₂. Gasblandan var svo mæld í tveimur tómmum pökkum

til að staðfesta gassamsetningu við pökkun. Til að athuga að mælirinn væri í lagi var gasmagn einnig mælt í andrúmslofti. Mælingarnar má sjá í töflu 1.

Tafla 1: Mælt gasinnihald í tómunum pakkningum við MAP-pökkun, ásamt gasmæling í andrúmslofti.

Sýni/pakkning	A	B	Andrúmsloft
Súrefni, O ₂ [%]	7.19	7.47	22.9
Koltvísýringur, CO ₂ [%]	49.4	48.5	0.2



Mynd 3: MAP-pökkunarvél hjá Norðlenska á Akureyri.

2.3 Hitastigsmælingar

Hitastigsmælingar voru framkvæmdar með hitasíritum (iButton), sem við pökkun var komið fyrir í völdum loftpakkningum, neðst undir þorskbitunum. Skráning fór fram á 90 sek fresti. Aflestur fór fram í lok tilraunar. Meðalhiti umhverfisins og frávík þess voru umreiknuð fyrir hvern hóp og viðkomandi geymslurými yfir geymslutímann út frá hitaskráningargögnum í frystihermunum (mældur á 2 mínutna fresti).

2.4 Heimtur - Nýting

2.4.1 Dripmælingar

Við hverja sýnatöku voru þrjú merktir þorskbítar úr hverjum hópi vigtaðir og hlutfallslegt drip reiknað miðað við vigt þeirra við pökkun skv. neðangreindri nýtnijöfnu.

$$\eta = \frac{m_0 - m_1}{m_0} 100 \quad [\%]$$

þar sem m_0 er vigt fisks fyrir pökkun og m_1 er massi fisks við sýnatöku. Sýni voru tekin á 1., 6.-8., 12.-13., 16.-17. og 21. degi tilraunarinnar.

2.4.2 Suðunýting

Suðunýting hópanna var mæld með því að gufusjóða þrjú bita úr hverjum hópi við 95-100 °C í 12 mínútur í Convostar ofni (Convotherm, Elektrogeräte GmbH, Eglfing, Þýskaland). Sýnin voru hituð á grind til þess að umfram vatn gæti runnið frá sýnunum. Sýnin voru þá látin kólna niður fyrir a.m.k. 25 °C við stofuhita áður en þau voru vigtuð (Mettler Toledo SB 16001 DR, ± 0.01 g, Mettler Instruments AG, Greifensee, Sviss).

2.5 Efnamælingar

Sameinuð sýni þriggja flaka úr hverri aðferð voru notuð til efnamælinga. Sýnin voru hökkuð og blönduð saman í matvinnsluvél.

2.5.1 Efnisinnihald og sýrustig

Vatnsinnihald sýnanna var metið út frá massatapi við þurrkun sýna við $103 \pm 2^\circ\text{C}$ í fjórar klukkustundir (ISO 6496, 1999). Saltinnihald var metið með því að mæla klóríð eftir útdrátt úr hökkuðum sýnum með vatni sem inniheldur saltpéturssýru. Klórmagnið er fengið með títrun lausnarinnar með silfurnítrati. (AOAC 976.18, 17th ed., 2000). Sýrustig sýnanna pH var mælt með því að stinga stunguelektróðu (SE 104, Mettler Toledo GmbH, Greifensee, Sviss) beint í hökkuð sýnin við $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Stunguelektróðan var tengd sýrustigsmæli (Portames 913 pH, Knick, Berlin, Þýskaland).

Heildarmagn reikulla basa (TVN) og trimethylamín (TMA) var ákvarðað með því að nota gufueimingu að fylgdri títrunaraðferð. TVN (TVB-N) greining var framkvæmd með beinni eimingu í bórsýru í 15 mínútur (Struer TVN, Kjeldalh-type distillator). Innihald safnflöskunnar er þá títruð með þynntri H₂SO₄ lausn. Til ákvörðunar á TMA var sama aðferð notuð, að því undanskildu að 20 ml af 35% formaldehýði var bætt við eimingarflöskuna, til að hindra fyrsta og annars stigs amín (AOAC 920.03, 17th ed., 2000).

2.5.2 Vatnsheldni

Vatnsheldni sýnanna var mæld með aðferð sem lýst var af Eide og fleirum (1982). Um 2 grömm sýnis eru vigtuð nákvæmlega í glas og þau sett í skilvindu (Sorvall RC-5B, Dupoint Company, USA) í 5 mín við 210g (1300 snún/mín) snúningshraða og hitastig á bilinu 2-5 °C. Vatnsheldni (WHC %) reiknast þá sem hlutfall vatns í sýninu eftir skilvindun og vatns í sýninu fyrir skilvindun.

2.6 Örverumælingar

Í öllum örverurannsóknum var Maximum Recovery Diluent (MRD, Oxoid) notaður við blöndun og til þynningar. Upphafsböndun var gerð þannig að 25 g hakkaðra bita voru sett í 225 g af kældu MRD þynningarvatni. Tífoldar þynningar voru síðan gerðar eins og þurfa þótti.

Talningar á heildarfjölda örvera og fjölda H₂S-myndandi örvera voru gerðar á járnagar eins og lýst er skv. Gram o.fl. (1987), með þeirri undantekningu að í stað 0,5% salts var notað 1% salt. Notuð var yfirborðssáning og ræktun gerð við 15°C. Allar kóloníur voru taldar til að finna heildarörverufjölda. Svartar kóloníur eru taldar sérstaklega til að finna fjölda H₂S-myndandi örvera. Þær mynda H₂S úr sodium thiosúlfati og/eða cysteine sem er til staðar í ætinu. Einn aðalskemmdargerill í ísuðum fiski, *Shewanella putrefaciens*, myndar svartar kóloníur á þessu æti. Þessi gerill myndar trímethylamín (TMA) úr trímethylamín oxíð (TMAO) en fyrra efnið hefur oft verið notað sem mælikvarði um skemmdir á sjávarfiski.

2.7 Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Lágsviðs kjarnaspunataeki af gerðinni Bruker mq 20 (Bruker Optics GmbH, Am Silberstreifen D-76287 Rheinstetten, Þýskaland) með 20 megariða tíðni og 0.47 T

segulsvið var notað við NMR-mælingar á sýnunum. Fyrir NMR-mælingar voru um 2 g sýni vigtuð út í 18 mm breið sýnaglös. Fjórar prufur voru teknar fyrir hvern hóp um sig við hvert tilfalli. Til að gæta þess að nákvæmnin sé sem mest og til að bæta tölfræði, voru allar NMR-mælingar framkvæmdar þrisvar. Mælingar fóru fram við stofuhita.

2.7.1 Longitudinal relaxation tímar, T_1

Longitudinal relaxation tími sýnanna var mældur með s.k. inversion recovery (IR) rafpúlsaröð. Mono-exponential nálgun var notuð til að nálgja relaxation ferilinn. Þessi stærð er mælikvarði á hreyfanleika vetnisatóma (mobility) í sýnunum. Eftir því sem T_1 lengist því mun minni er hreyfanleiki vatnssameindanna. Þannig hafa t.d. rannsóknir á áhrifum saltinnihalds á hreyfanleika vatns sýnt að T_1 lengist með auknu saltinnihaldi (Erikson et al., 2004; Guðjónsdóttir, 2006). Saltið bindur vatnið og hamlar því hreyfigetu þess.

Sömu tækjastillingar voru haldnar í gegnum tilraunina, en mögnun móttakarans (Receiver Gain, RG) var 70 dB, töf móttökara (Receiver delay, RD) 4 s og fjöldi skanna var 4. Fjöldi mælipunkta fyrir longitudinal mælingar var 30.

2.7.2 Transversal relaxation tímar, T_2

Transverse relaxation tímar voru mældir með s.k. Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) rafpúlsaröð. Rannsóknir á kjöti og fiski hafa sýnt að vatn í litlum holrýmum, svo sem milli vöðvafruma, hafi styttri relaxation tíma en vatn í stærri holrýmum í sýnunum. Með því að nálgja mælda relaxation ferla með exponential falli af gerðinni

$$M_{xy} = \sum_i A_i \exp\left[-t/T_2\right]_i$$

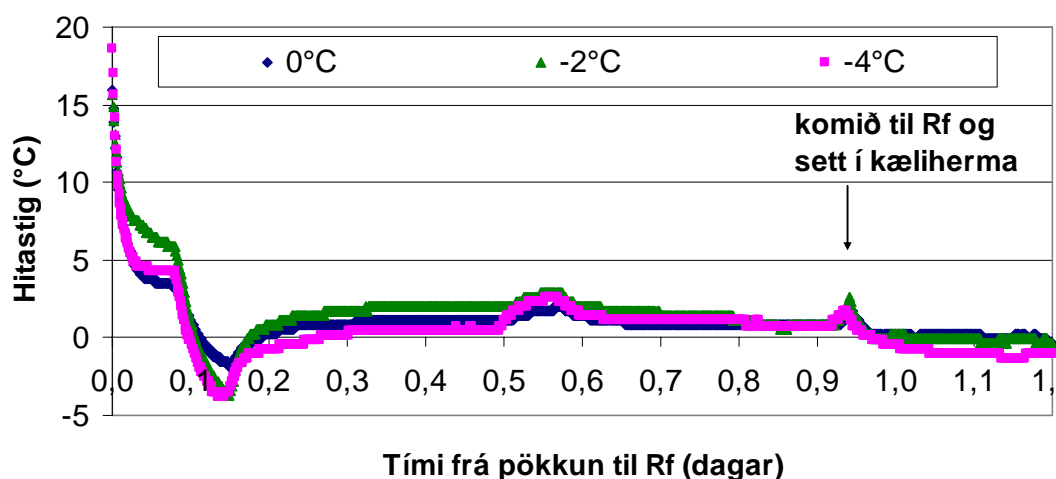
má gera greinarmun á fjölda vatnshópa í sýninu. Hér er A_i hlutfallslegt magn vatns í vatnshópi, T_2 er transverse relaxation tími hvers vatnshóps og t er tími. Í rannsóknum á fiski eru gjarnan tví-exponential nálgun notuð til að lýsa dreifingu vatns um sýnin, þó svo að nálganir með fleiri stærðum eigi stundum betur við. Rannsóknir hafa þá sýnt að þessir hópar vatns samsvari því hvort vatnið er frjálst eða bundið við vöðvaprótein (Di Nola og Brosio, 1983; Erikson et al. 2004 ofl).

Þessi mælistærð gefur þannig til kynna dreifingu vatns í holrými í sýninu og hversu fast bundnar vatnssameindirnar eru við umhverfi sitt, svo sem prótein. Stillingar við mælingar eru þær sömu og við T_1 mælingar, nema að bandvíddin er þröng (narrow) og fjöldi mælipunkta er nú 200. Bil á milli rafpúlsa var 0.5 ms. Tví-exponential nálgun var notuð til að meta relaxationferilinn. Gögnin voru normaliseruð til að leyfa samanburð óháð sýnastærð og vatnsinnihaldi.

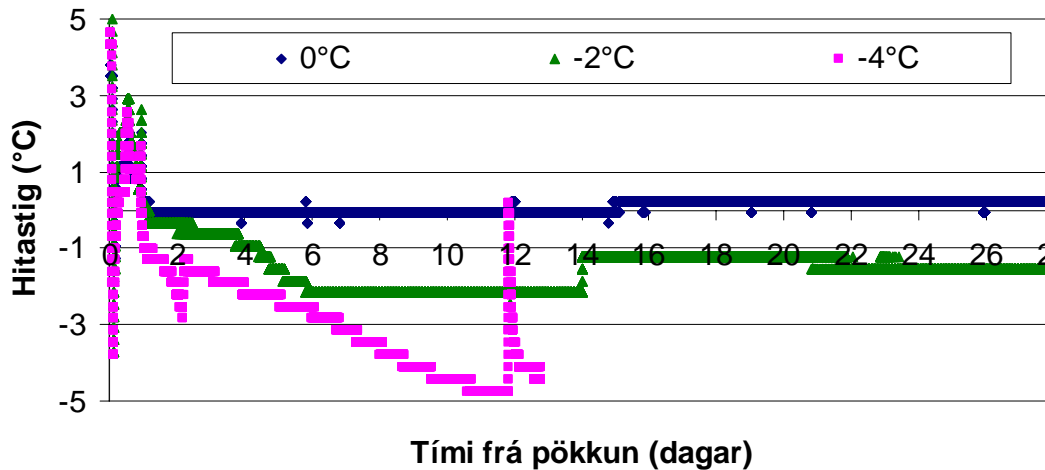
3 Niðurstöður

3.1 Hitastigsmælingar

Mynd 4 sýnir hitasveiflurnar sem pakkaðar fiskafurðir fóru í gegnum frá lok vinnslunnar þar til þær komu til Matíss (þá Rf) í Reykjavík næsta dag. Hitasíritarnir voru staðsettir neðst í frauðplastkössum, undir þorskbitunum. Meðalhitastigið sem mældist í 3 frauðplastkössum á þessu flutningstímabili var eftirfarandi: $1,0 \pm 0,9^\circ\text{C}$ (0°C -lofthópur), $1,6 \pm 1,6^\circ\text{C}$ (-2°C -lofthópur) og $0,7 \pm 1,4^\circ\text{C}$ (-4°C -lofthópur). Mismunandi hitastigsbil/frávik skýrast væntanlega út frá breytilegu upphafshitastigi hráefnisins við pökkun eða staðsetningu pakkinga við flutninginn. Við geymslu í frystihermunum var umhverfishiti eftirfarandi: $0,0 \pm 0,3^\circ\text{C}$; $-2,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$; og $-3,6 \pm 0,8^\circ\text{C}$.



Mynd 4: Hitabreytingar í frauðplastkössum fyrir mismunandi hópa á meðan á flutningsferli stöð.



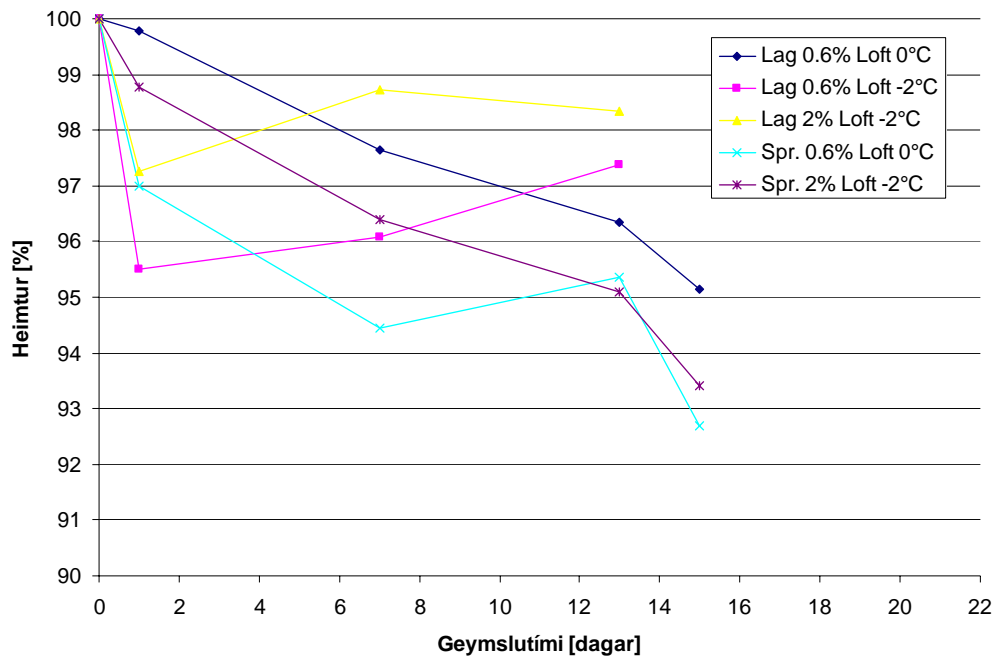
Mynd 5: Skráning hitastigsbreytinga í mismunandi hópum yfir allt tilraunarferlið.

Þegar litið er yfir allt tilraunarferlið (mynd 5) kemur í ljós að hitasveiflurnar voru mismunandi í kössunum geymdum í kælihermunum hjá Matís. Annars vegar var nokkuð stöðugur hiti í kössunum við 0°C, en hins vegar reyndist meiri óstöðugleiki við ofurkælingaraðstæður. Það tok 5 daga að ná -2°C, en næstum því allan geymslutíma til að ná -4°C í frauðplaskössunum. Meðalhitastig lofthópsins sem geymdur var við 0°C í 13 daga var $0,0 \pm 0,4^\circ\text{C}$, en $-1,5 \pm 1,1^\circ\text{C}$ og $-2,8 \pm 1,5^\circ\text{C}$ fyrir lofthópana sem voru geymdir í 15 daga við -2°C og -4°C. Þessi hitastig ber að hafa í huga við mat á geymsluaðferðunum.

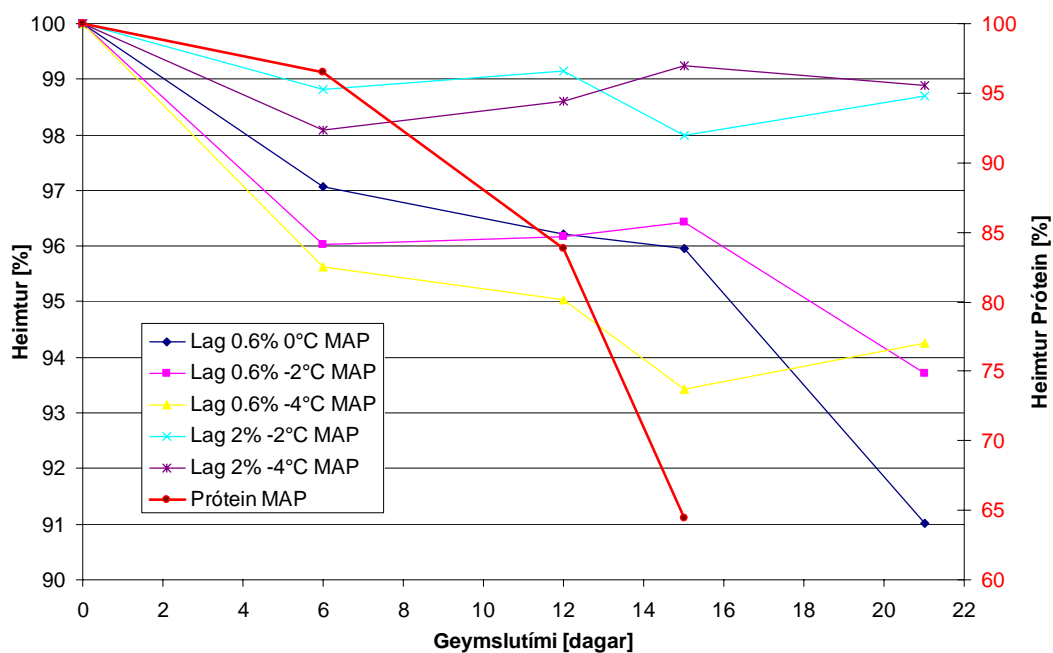
3.2 Heimtur - Nýting

3.2.1 Dripmælingar

Heimtur sýnanna voru mældar með geymslutíma með því að vigta sýnin við hverja sýnatöku. Sjá má niðurstöður þessara mælinga á mynd 6 og 7.



Mynd 6: Heimtur í frauðplastpakkningum.

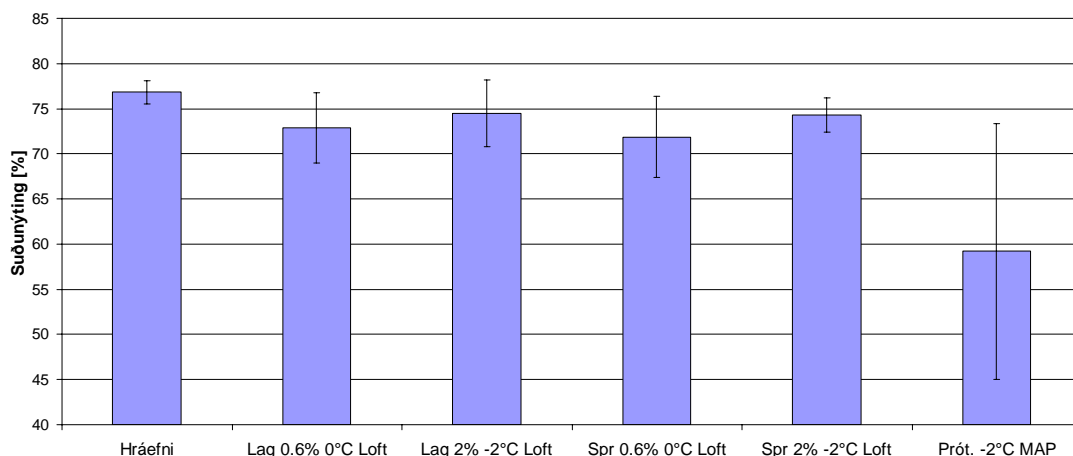


Mynd 7: Heimtur í MAP-pakkningum. Heimtur próteinsprautaða hópsins (rauður) fylgir hægrri y-ási.

Mynd 6 sýnir hér heimtur sýnanna sem geymd voru í frauðplastpakkningum á meðan mynd 7 sýnir heimtur sýna sem voru MAP-pökkuð. Sjá má að heimturnar minnka með geymslutíma vegna aukins drips. Líttill munur er á milli heimta eftir geymsluaðferð, en þó má sjá að heimturnar minnka almennt örlítið hraðar fyrir sýni sem geymd eru í MAP-umbúðum en í frauðplastumbúðum. Mynd 6 sýnir einnig að heimtur minnka hraðar í hópum sem voru sprautusaltaðir en lageraðir óháð saltstyrknum. Mest er þó þessi aukning drips í próteinhópnum og mælast heimtur aðeins um 65% á 15. degi geymslu á meðan hinir hóparnir halda heimtum hærrí en 90% allan geymslutímenn. Hugsanlegt er að með þennan mun megi skýra af því að við sprautun er lausninni sprautað í sýnin með nálum. Bæði þrýstingurinn frá nálarstungunni og þrýstingurinn við sprautun saltlausnarinnar getur skemmt vöðvauppbyggingu sýnanna og þannig leitt til minnkaðrar vatnsheldni og í kjölfarið aukið drip. Þá er áhugavert að velta fyrir sér áhrifum próteina í sprautublöndunni á próteinuppbyggingu sýnanna og gæði próteinanna í marningnum.

3.2.2 Suðunýting

Suðunýting sýnanna var mæld á öllum sýnadögum samhliða drip- og efnamælingum. Niðurstöður suðunýtingarmælinga má sjá á myndum 8 til 10.

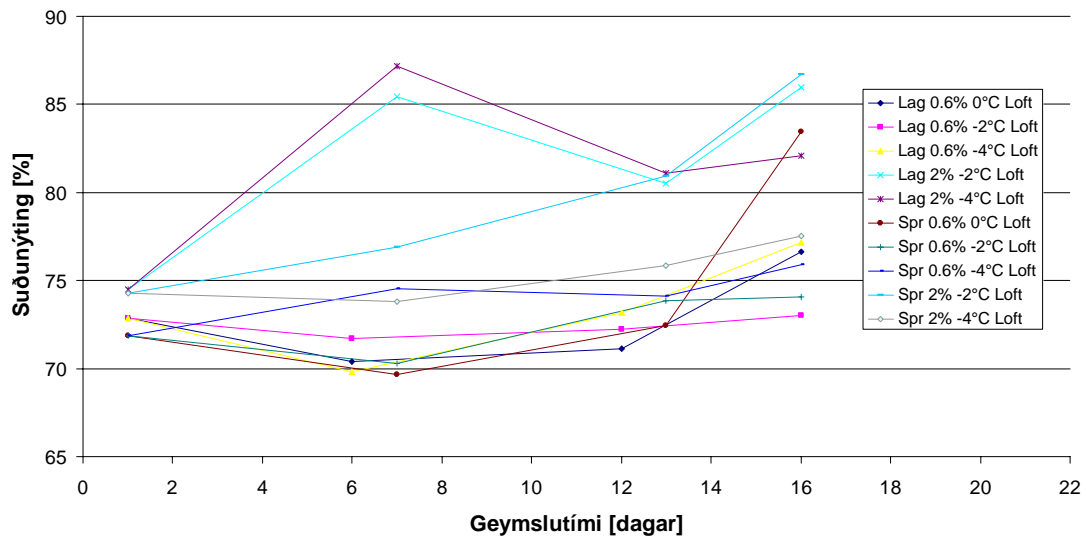


Mynd 8: Suðunýting hópa eftir meðhöndlun (dagur 1) borið saman við hráefnið.

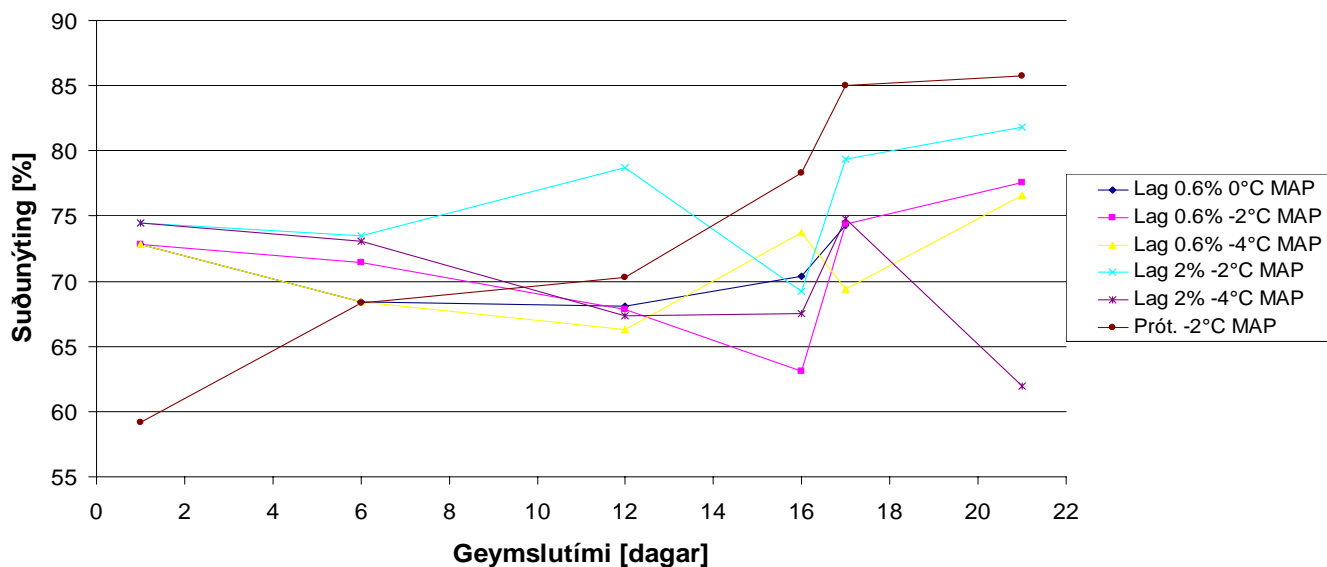
Sjá má af myndinni að ekki fékkst marktækur munur á suðunýtingu á milli hópanna eftir meðhöndlun á fyrsta degi, en allir hóparnir að próteinsprautaða hópnum undanskildum hefur suðunýtingu á bilinu frá 72-77 % á fyrsta degi tilraunarinnar.

Suðunýting próteinsprautaða hópans er mun lægri en suðunýting hinna hópanna á fyrsta degi, en vegna mikils munar á milli þrísýna fæst eins hátt staðalfrávik og raun ber vitni.

Á myndum 9 og 10 má sjá breytingar á suðunýtingu hópanna með geymslutíma.



Mynd 9: Suðunýting hópa sem geymdir voru í frauðplastpakkningum.



Mynd 10: Suðunýting hópa sem voru MAP-pakkaðir.

Samkvæmt myndunum má sjá að suðunýtingin breytist ekki mikið með tíma í hópunum sem lægri saltstyrknum (0.6% salt). Hins vegar má sjá að suðunýtingin í hópunum með sterkari saltstyrk (2% salt) er hærri en suðunýting hópanna með lægri

saltstyrknum (0.6% salt) í flestum mælitilfellum. Þetta er sérstaklega áberandi í frauðplastpakkningunum. Enginn stærri munur er á suðurnýtingu eftir því hvort sýnin voru sprautusöltuð eða pækluð nema fyrir sterkari saltstyrkinn (2% salt) í frauðplastpakkningunum. Þar sést að lageruðu hóparnir hafa hærri suðunýtingu en þeir sem sprautaðir eru. Bendir þetta til að saltstyrkur sprautupækilsins hafi hér heilmikið að segja varðandi frumuskemmdir við sprautun lausnar inn í vöðva, samhliða frumuskemmda vegna þrýstingsins frá nálunum sjálfum og flæðiþrýstingsins á lausninni er henni er sprautað inn.

3.3 Efnamælingar

3.3.1 Efnamælingar á marningi og pæklum

Vatns-, salt- og próteininnihald marnings og sprautupæklanna sem notaðir voru í tilrauninni var mælt á efnastofu Matíss. Niðurstöður þessara mælinga ásamt niðurstöðum örverutalninga í þessum íbótarefnum má sjá í töflu 2.

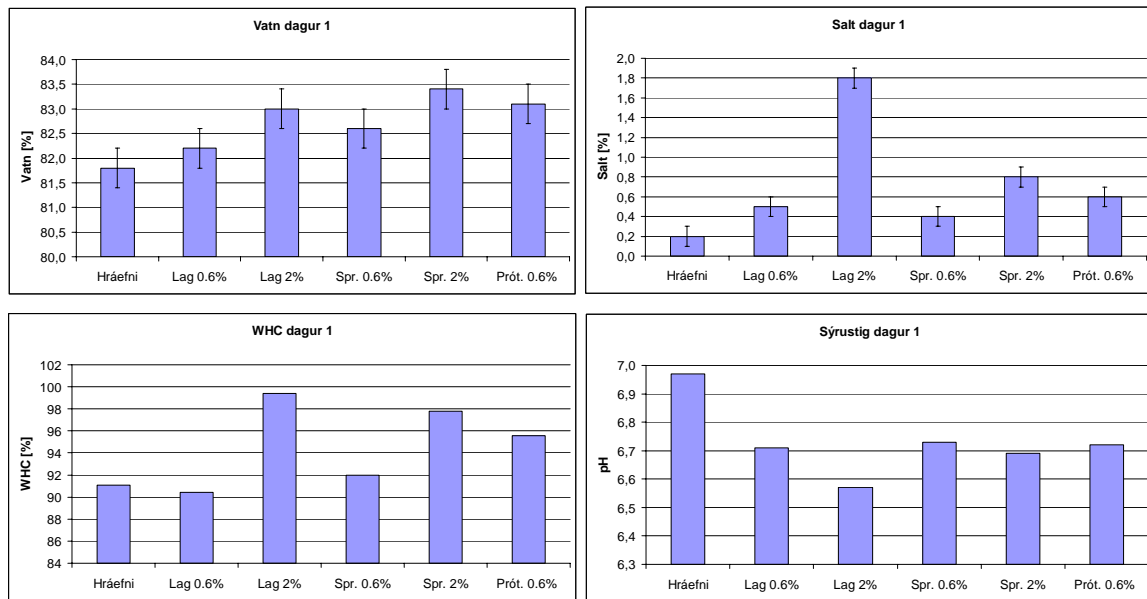
Tafla 2: Efna- og örverumælingar í marningi og pæklum.

Sýni	Vatn [%]	óvissa	Salt [%]	óvissa	Prótein [%]	óvissa	Járnagar [fjöldi/g]	Járnagar svartar [fjöldi/g]
Marningur	84,3	0,4	0,2	0,1	15,1	0,4	95000	40
Sprautupækill								
2% salt, 2% fosfat, 0.8% prótein	92,2	0,4	3,7	0,1	2,5	0,4	93000	1200
2% salt, 2% fosfat án próteina	93,7	0,4	4,3	0,1	0	0,4	12000	10
Pæklar fyrir lagringu								
2% salt	97,3	0,4	2,4	0,1	0	0,4	44000	10
4% salt	95,6	0,4	4,2	0,1	0	0,4	12000	10

Samkvæmt töflu 2 er próteininnihaldið í marningnum 15,1% en þegar honum hefur verið blandað saman við sprautupækilinn samanstandur próteinpækillinn af 2,5% próteinum, 92,2% vatni og 3,7% salti. Örverufjöldinn í þessum pækli er nokkuð hærri en í hinum pæklunum vegna þeirra örvera sem mælast í marningnum. Mælingarnar gefa einnig til kynna að hráefnið í marningnum hafi verið gott og að fyllsta hreinlætis hafi verið gætt við framkvæmd tilraunarinnar.

3.3.2 Efnamælingar í sýnum

Að sama skapi voru efnaeiginleikar sýnanna mældir við hvert sýnatilfelli. Þeir þættir sem metnir voru í tilrauninni voru vatnsinnihald, saltinnihald, vatnsheldni, sýrustig og magn reikulla basa, TVN og TMA.



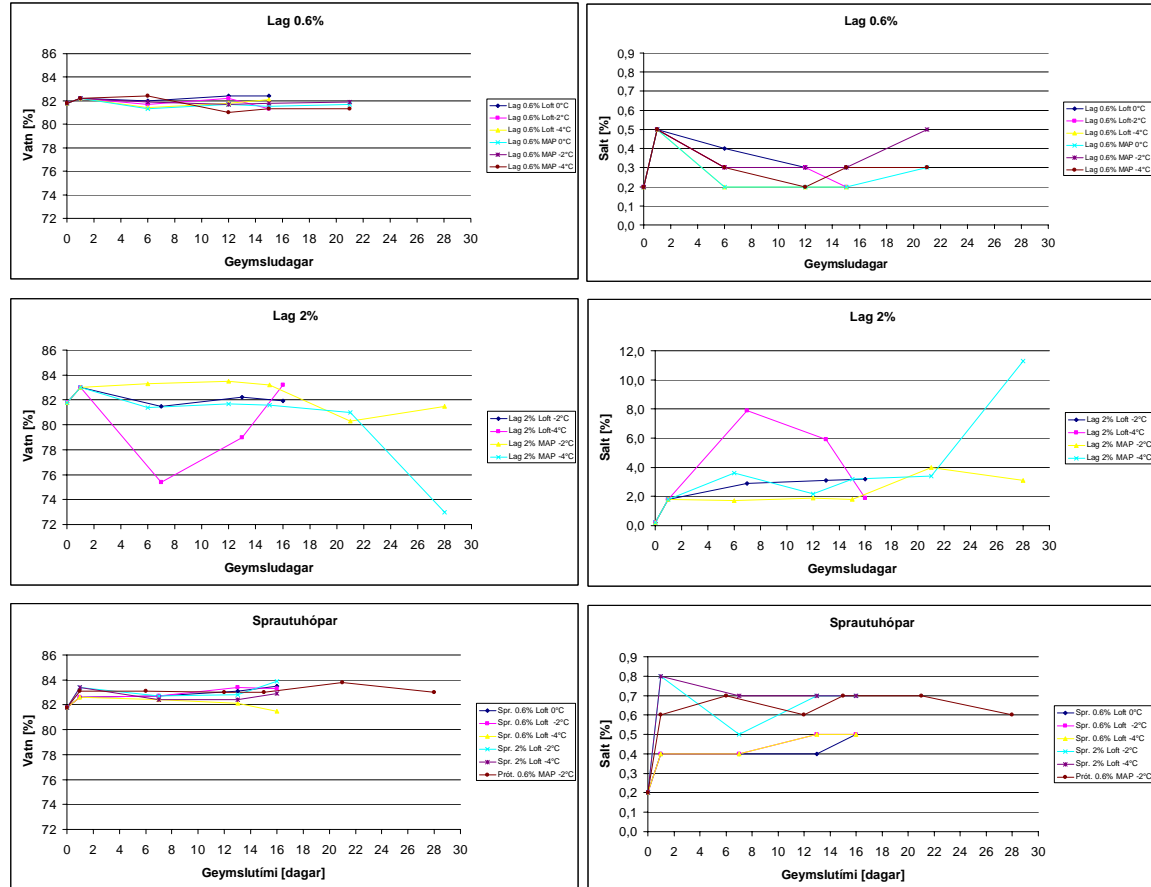
Mynd 11: Vatns- og saltinnihald, vatnsheldni (WHC) og sýrustig sýnanna á degi 1.

Mynd 11 sýnir helstu efnaeiginleika sýnanna á fyrsta degi eftir verkun borið saman við eiginleika hráefnisins. Vatnsinnihaldið í hráefninu mældist 81,8%, saltinnihaldið 0,2%, vatnsheldnin 91,1% og sýrustigið pH 6,97. Sjá má af myndinni að vatns- og saltinnihaldið eykst með lagringu og sprautun í samræmi við aukinn saltstyrk. Mest er saltupptakan í sýnunum eftir lagringu í sterkari pæklinum (Lag 2%), en saltinnihaldið í sýnum eftir sambærilega sprautun (Spr 2%) er aðeins um 0,8% í stað 1,8% í lageraða hópnum. Hugsanlegt er að eitthvað af saltinu leki aftur út úr vöðvanum vegna frumuskemmda við sprautunina en einnig þarf að taka tillit til lagringstímans. Er litið er á vatnsheldni hópanna sést svipað samband. Greinilegt er að vatnsheldnin eykst með auknum saltstyrk, en hins vegar skiptir söltunaraðferðin ekki höfuðmáli fyrir svona lága saltstyrki.

Sé litið á áhrif lagringar og sprautunar á sýrustig sýnanna, má sjá að sýrustigið lækkar í öfugu hlutfalli við aukinn saltstyrk. Þetta er í samræmi við fyrri rannsóknir (Þórarinsdóttir ofl. 2001). Hér má einnig sjá svólítt mun á sýrustigi hópanna eftir því hvort þeir voru lageraðir eða sprautusaltaðir, en lageruðu hóparnir mælast með lægra sýrustig en þeir sprautusöltuðu. Lágt sýrustig í vöðva er talið haldast í hendur við aukna virkni ensíma, sem brjóta niður bandvefsprótein og orsakar þannig los (Tryggvadóttir ofl. 2005). Los í þessum hópi (Lag 2%) var þó með lægra móti, en vöðvapróteinin í þessum sýnum reyndust hins vegar mjög geluð. Hugsanlegt er að

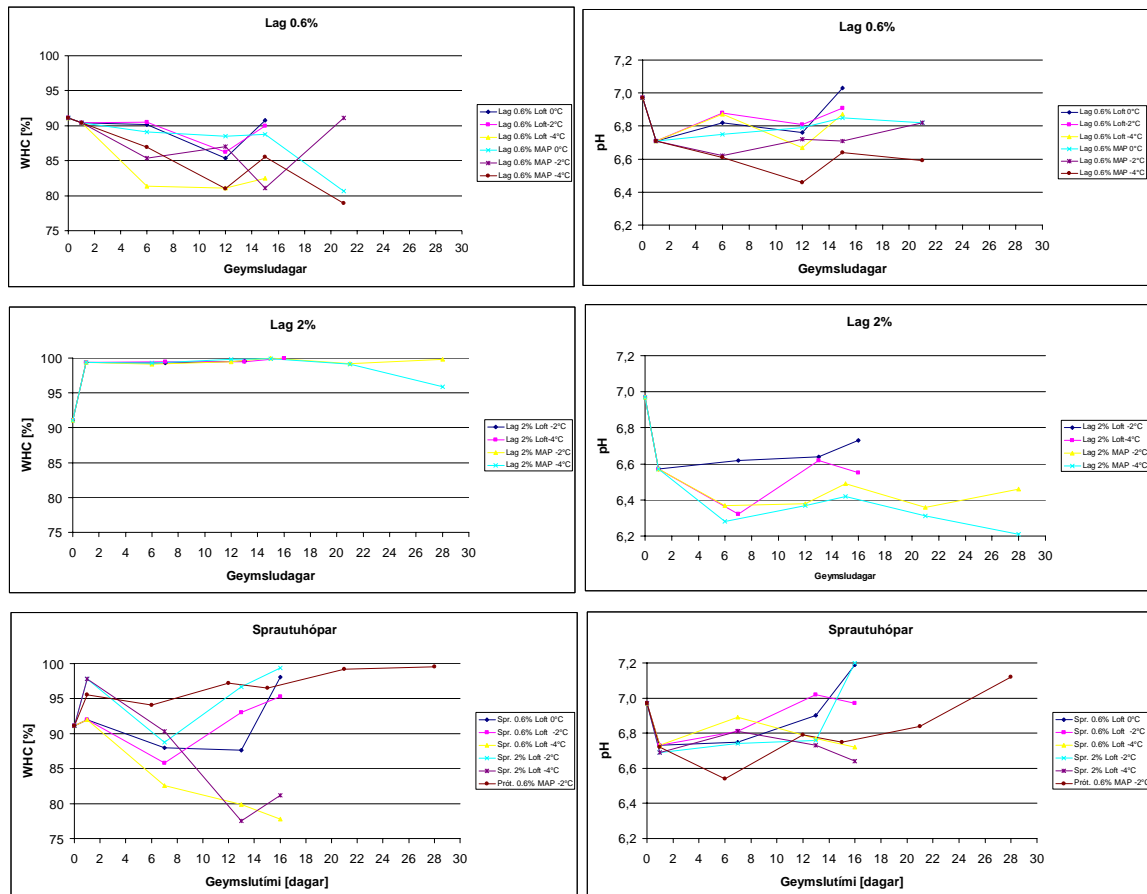
skemmdirnar á bandvefspróteinunum komi fram á forni geljunar þegar saltstyrkurinn er orðinn þetta hár í stað þess að valda losi.

Á myndum 12-14 má sjá hvernig þessar breytur breytast með geymslutíma.



Mynd 12: Þróun vatns- og saltinnihalds hópanna með geymslutíma.

Skv mynd 12 er enginn marktækur munur á vatnsinnihaldi hópanna, hvorki eftir því hvort þeir eru geymdir í frauðplast- eða MAP-pakkningum, né eftir geymsluhitastigi, nema í hópunum með hærri saltstyrknum (Lag 2%), en þar virðist þökkunarmátinn hafa áhrif á vatnsinnihaldið. Lágt vatnsinnihald í sterkari þæklaða hópnum (Lag 2%) sem geymdur var við -4°C helst í hendur við hátt saltinnihald hópsins. Saltinnihaldið minnkar hins vegar svo aftur á næsta sýnatökudegi, eða 13. degi geymslu. Þessar miklu sveiflur benda til þess að saltupptaka sýnanna hafi verið mjög misjöfn við lagringuna, frekar en að gefa til kynna miklar breytingar eðlisefnafræðilegra eiginleika þeirra með geymslutíma. Af myndinni má einnig sjá saltinnihaldið lækka lítillega í hinum hópunum með geymslutíma.

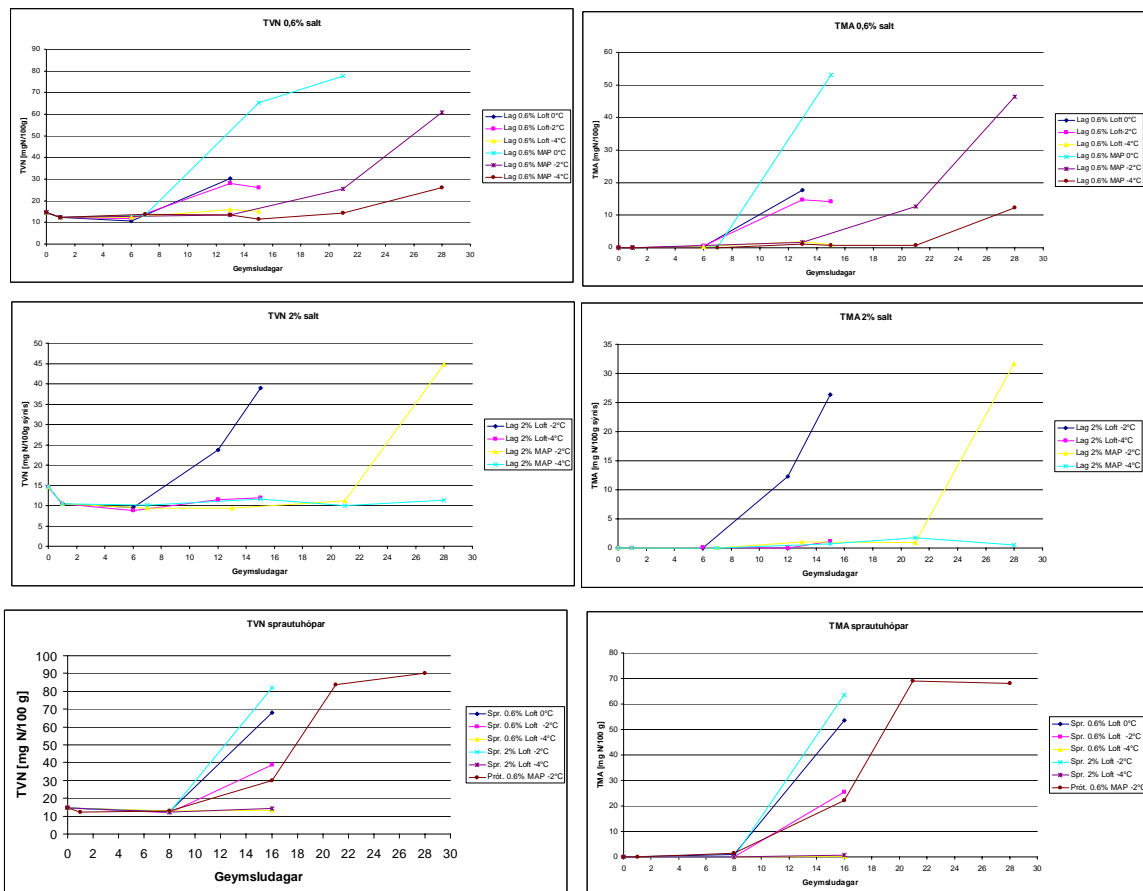


Mynd 13: Þróun vatnsheldni og sýrustigs í hópnum með geymslutíma.

Ef lítið er á mynd 13 má sjá þróun vatnsheldni og sýrustigs sýnanna í gegnum geymsluferilinn. Í hópum sem voru lageraðir (Lag 0,6% og Lag 2%) minnkar vatnsheldnin lítillega með geymslutíma í samræmi við lækkandi saltstyrk með geymslutíma. Hins vegar virðist vatnsheldnin aukast lítillega í sprautuðum hópnum (Spr. 0,6%, Spr 2% og Prót. 0,6%). Vatnsheldnin er áberandi hærrí í hópnum sem lageraðir voru í sterkari þæklinum (Lag 2%) en í hinum hópnum og þessi munur helst í gegnum alla tilraunina. Munur á vatnsvirkni vegna mismunandi þökkunaraðferða var ekki marktækur.

Breytingar á sýrustigi sýna almenna hæga hækkun sýrustigs með tíma. Þessi hækkun helst í hendur við aukningu á magni reikulla basa með geymslutíma (mynd 14), sem er í samræmi við eldri rannsóknir (Martinsdóttir ofl., 2003), en einnig hæga minnkun saltinnihalds með geymslutíma (mynd 12). Þá mælist sýrustigið almennt lægra í MAP-þökkuðum hópum en í hópum geymdum í frauðplasti. Þetta skýrist af því að koltvísýringurinn í gasblöndunni leysist upp í yfirborði vöðvans og lækkar þannig

sýrustig sýnanna (Sivertsvik et al., 2002). Þekkt er að lækkað sýrustig í vöðva getur leitt til aukins los vöðvans og þannig auknu dripi. Þetta er staðferst í dripmælingum tilraunarinnar, en drip jókst örlítið hraðar í sýnunum ef þau voru í MAP-umbúðum en í frauðplastumbúðunum. Einnig er sýrustigshækkunin hægari í MAP-pakningunum en í frauðplastkössunum. Sýrustigið í Lag 2% hópnum er mun lægra en sýrustig hinna hópanna í gegnum alla tilraunina í samræmi við háan saltstyrk hans. Hins vegar sést enginn stærri munur á sýrustigi hópanna eftir geymsluhitastigi.



Mynd 14: Breytingar á TVN og TMA með geymslutíma.

Mynd 14 sýnir að myndun reikulla basa (TVB-N) í ópækluðum fiski við 0°C var hraðari í loftskiptum umbúðum en í lofti, eins búast mátti við, því TMA myndun er hraðari við súrefnissnaðar aðstæður (mynd 14). Það er athyglisvert að benda á að TVB-N myndun við loftskilyrði var sambærileg við -2°C og 0°C. Þetta samræmist þróun örveruflórunnar í þessum hópum, þar sem H₂S-myndandi örverur voru ríkjandi við -2°C en *Photobacterium phosphoreum* við 0°C. *Shewanella putrefaciens*, sem er H₂S-myndandi, og *P. phosphoreum* geta afoxað TMAO í TMA. Í hinum ofurkældu hópnum var myndun enn hægari við lækandi hitastig, sérstaklega í loftskiptu

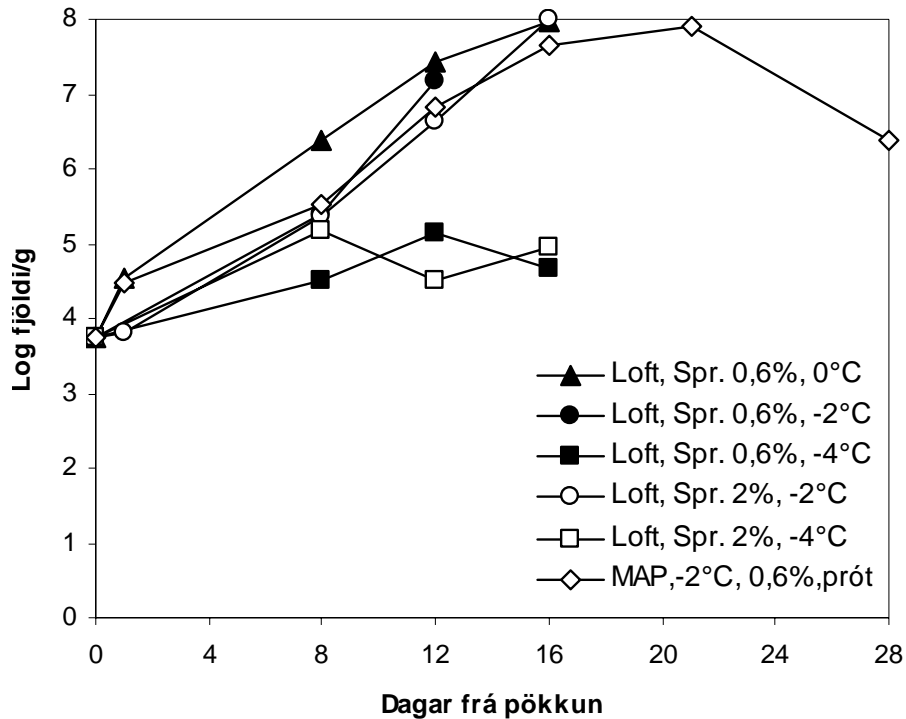
umhverfi. Engin aukning mældist í TVB-N í MAP-fiski geymdum við -4°C, en þetta stafar af litilli aukningu í fjölda ofangreindra gerla á geymslutímabilinu. Myndun TMA hjá sömu hópum sést á mynd 14 og sama mynstur kemur í ljós þar. Myndir 14 sýnir einnig myndun TVB-N og TMA í þækluðum fiski en loftskipt umhverfi og lækandi hitastig hafði hamlandi áhrif á myndun þessara efna. Samkvæmt myndinni má einnig sjá að myndun reikulla basa er hraðari í sprautusöltuðum hópum en í lageruðum.

Hlutfall TMA:TVB-N (P ratio) gefur til kynna mikilvægi TMA við myndun reikulla basa. Við lok geymslutímans var hlutfallið í fiski geymdum við 0 og -2°C á bilinu 0,5-0,7 í lofti en í loftskiptu umhverfi var það hærra, þ.e. 0,7-0,8. Mjög lágt hlutfall (0,1-0,2) fékkst yfirleitt við -4°C sem sýnir litla virkni TMA-framleiðanda við slíkar aðstæður, í þækluðum sem óþækluðum fiski.

3.4 Örverumælingar

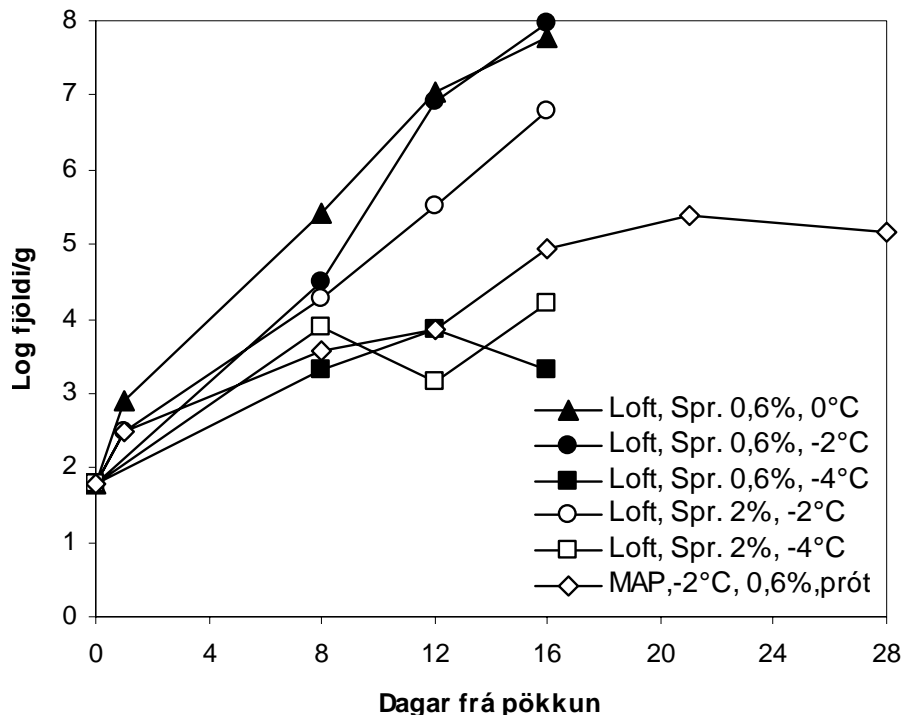
Niðurstöður talninga á heildarfjölda örvera og H₂S-myndandi örvera í sprautuðu hópnum má sjá á myndum 15 og 16. Greint er frá niðurstöðum örverumælinga hinna hópanna í annarri Matís skýrslu (nr. 12-07).

Mynd 15 sýnir heildarörverufjölda sprautuðu hópanna ræktaða á járnagar. Ef borinn er saman heildarfjöldi örvera í sprautuðum hópum og lageruðum (Matís skýrsla 12-07) sést að fjöldi örvera í sprautuðusöltuðum bitum með lægri saltstyrknum (Spr. 0,6%) er hærri en örverufjöldinn í samsvarandi lageruðum hópi (Lag 0,6%) við 0°C og -2°C. Fjöldinn er hins vegar svipaður í hópnum við -4°C. Einnig mælist aðeins meiri fjöldi í sprautusaltaða 2% hópnum (Spr. 2%) en í þeim lageraða (Lag 2%) við -2°C. Af myndinni má einnig sjá að örverufjöldi í próteinsprautaða MAP-hópnum er aðeins lægri en mældur örverufjöldi í saltsprautaða hópnum með sambærilegum saltstyrk (Spr. 0,6%).



Mynd 15: Heildarörverufjöldi á járnagar í loft- og gasþökkkuðum, sprautusöltuðum þorsflökum

Mynd 16 sýnir fjölda H₂S-myndandi örvera í sprautuhópnum. Við samanburð við lageruðu hópana (Matís skýrsla 12-07) reyndist fjöldi H₂S-myndandi örvera vera mun meiri í sprautuðum 0,6% fiski en í þeim lageraða við 0°C og -2°C. Við -4°C var munurinn á milli sprautusaltaðra og lageraðra bita hins vegar minni, en fylgdi sama mynstri og við hærri hitastigin. Í hópnum með hærri saltstyrknum (Lag 2% og Spr. 2%) reyndist vera svipaður fjöldi H₂S-myndandi örvera við -2°C. Af myndinni má einnig sjá að fjöldi H₂S-myndandi örvera í MAP-próteinhópnum er mun lægri en í 0,6% sprautaða hópnum.



Mynd 16: Fjöldi H₂S-myndandi örvera á járnagar í loft- og gaspökkuðum, sprautusöltuðum þorsflökum

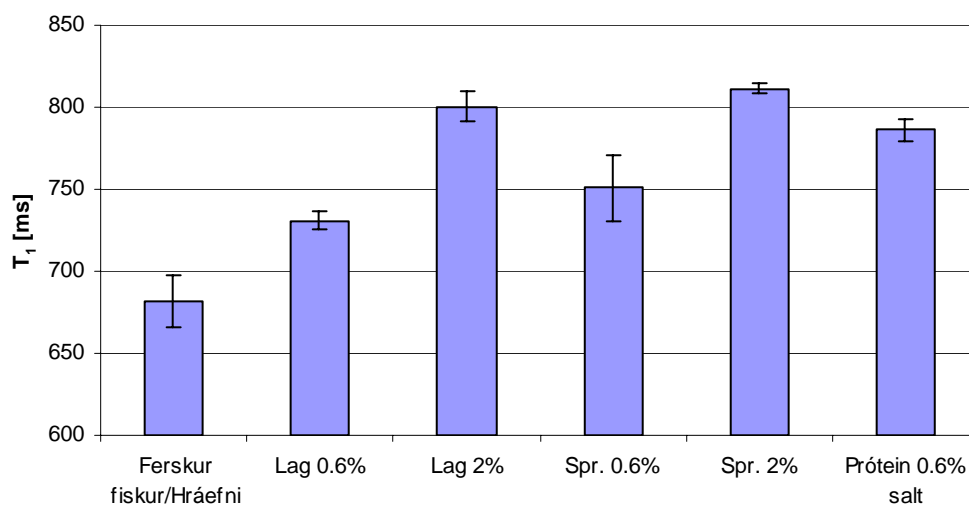
Á báðum myndunum má sjá greinileg tengsl á milli fjölda örvera og geymsluhitastigs, en örverufjöldinn minnkar eftir því sem hitastigið er lægra, eins og búast mátti við. Einn aðalskemmdargerillinn í kældum fiski er *Shewanella putrefaciens*, sem er H₂S-myndandi og afoxar TMAO í TMA. Gerill þessi er kuldapólinn og líklega má gera ráð fyrir að meirihluti H₂S-myndandi gerlanna á mynd 16 tilheyri þessari tegund. Gerlarnir uxu mjög vel við 0°C og við -2°C en náðu sér hins vegar ekki á strik við -4°C. Þetta gæti skýrt þann mikla mun sem var á milli örverufjölda við 0°C og -2°C annar vegar og -4°C hins vegar.

3.5 Nuclear Magnetic Resonance

Relaxation tímar sýnanna var mældur við öll sýnatilfelli. Tvenns konar NMR-mælingar fóru fram í tilrauninni, annars vegar mæling á logitudinal relaxation tímum sýnanna og hins vegar á trasversal relaxation tímum þeirra. Báðar þessar mælingar voru framkvæmdar við stofuhita.

3.5.1 Longitudinal relaxation tímar, T_1

Niðurstöður mælinga á longitudinal relaxation tímum hópanna má sjá á mynd 17.

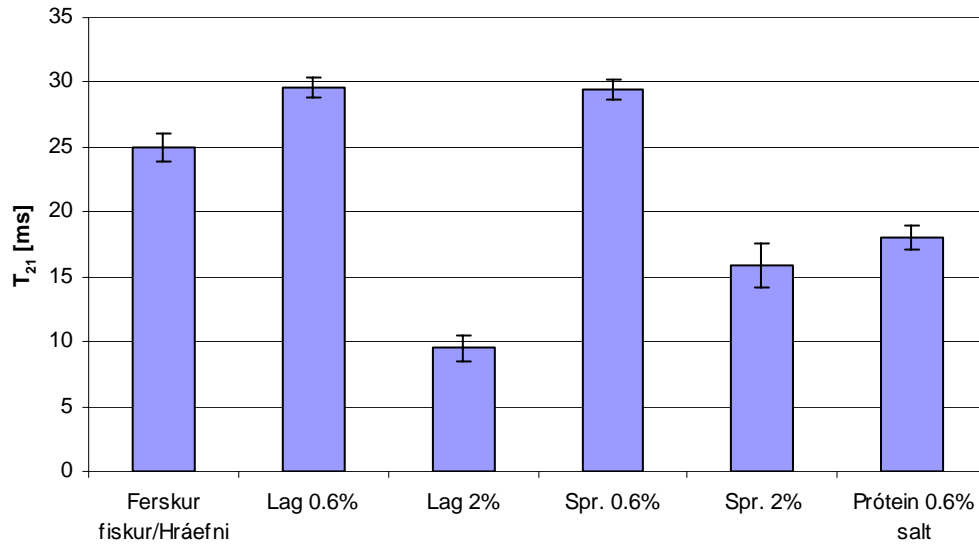


Mynd 17: Longitudinal relaxation tími sýnanna, T_1 , á fyrsta degi tilraunar.

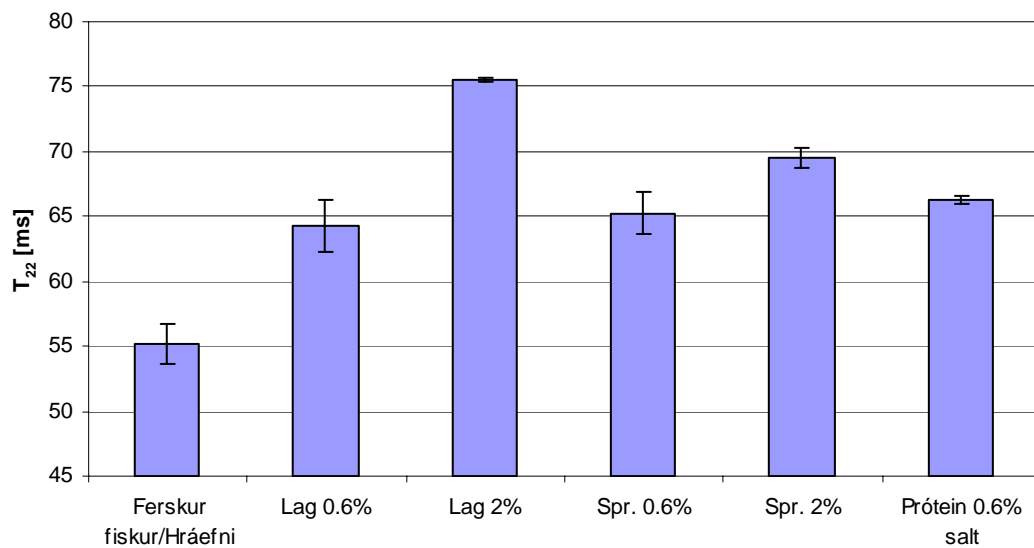
Skv mynd 17 má sjá longitudinal relaxation tíma hópanna á fyrsta geymsludegi tilraunarinnar og þeir bornir saman við mæligildi hráefnisins. Skv. myndinni lengist relaxation tíminn við söltunina, en það bendir til þess að hreyfigeta vatnssameindanna í sýnunum minnki með auknum saltstyrk og er það í samræmi við eldri rannsóknir (Erikson et al., 2004, Guðjónsdóttir, 2006). Ekki reyndist marktækur munur á milli hópa eftir því hvort þeir voru sprautusaltaðir eða pæklaðir. Próteinhópurinn sýnir lengri relaxation tíma en hóparnir sem voru með svipað saltinnihald (Lag 0.6% og Spr. 0.6%). Þetta er í samræmi við að bæði vatns- og saltinnihald þessa hóps er herra en í hinum hópunum tveimur. Litlar breytingar urðu á longitudinal relaxation tímum með geymslutíma og ekki fannst marktækur munur á milli mældra gilda eftir geymsluaðferð.

3.5.2 Transversal relaxation tímar, T_2

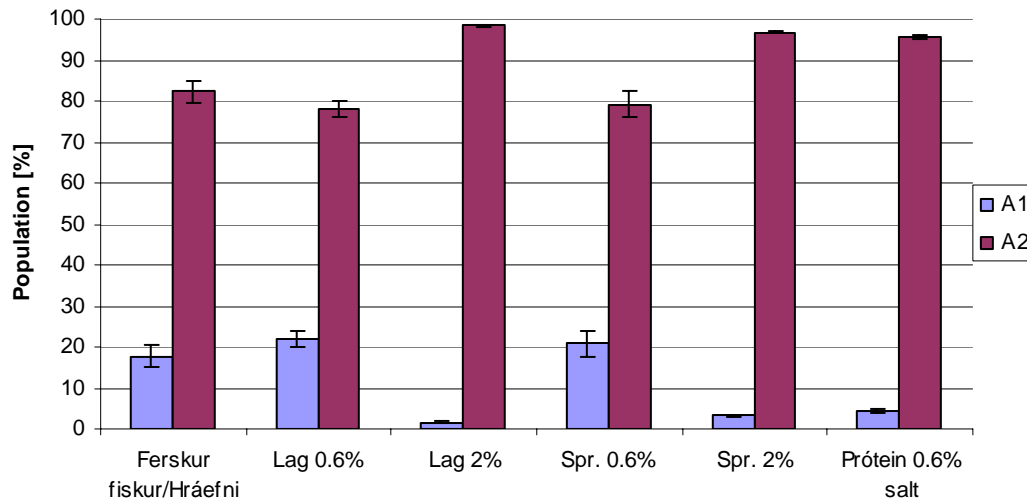
Niðurstöður úr mælingum á tví-exponential nálgun transversal relaxation tíma og hlutfallslega dreifingu vatns um sýnin má sjá á myndum 18-20.



Mynd 18: Styttri trasversal relaxation tími sýnanna, T_{21} á fyrsta degi tilraunarinnar.



Mynd 19: Lengri transversal relaxation tími sýnanna, T_{22} , á fyrsta degi tilraunarinnar.



Mynd 20: Hlutfallsleg dreifing vatns um sýnin á fyrsta degi tilraunar. A_1 gefur til kynna hlutfallslegt magn vats sem er sterklega bundið í sýnunum, meðans A_2 táknar hlutfall vatns sem er lauslega bundið.

Mælda merkið var nálgæð með tvíexponential falli til að greina dreifingu vatnsins um sýnin. Með því móti greindust tveir vatnshópar, annar með relaxation tíma á bilinu frá 9 til 31 ms og hinn með relaxation tíma á bilinu 55-76 ms á fyrsta degi eftir meðhöndlunum. Mynd 18 sýnir styttri transvers relaxation tímarnum, sem lýsir hreyfingu vatns sem er sterklega bundið í sýninu. Með sprautun og lagringu með vægari þæklunum lengjast styttri transverse relaxation tímar vatnsins örlítið, í samræmi við fyrri rannsóknir (Eriksson ofl., 2004), en þegar styrkurinn er aukinn styttest relaxation tímarnir aftur. Þessa styttingu má skýra með því að sýnin með 2% salti voru orðin mjög geluð og þá sérstaklega hópurinn sem var lagraður. Skv. mynd 20 má sjá að magn vatns inni í frumunum í Lag 2% hópnunum er mjög lítið eða aðeins 1,7% viðað við 17,8% í ferskum fiski. Það vatn sem er eftir inni í frumunum er því mjög sterklega bundið í vöðvabygginguna. Fylgst var með þessum breytum með geymslutíma og héldust relaxation tímarnir nokkurn veginn óbreyttir á geymslutímanum að sterkari lagraða hópnunum undanskildum. Magn sterklega bundins vatns minnkaði með geymslutíma í Lag 2% hópnunum og á 13. degi geymslu greindist hann ekki lengur. Geljun sýnanna var þá orðin svo mikil að ekki sést lengur munur á hreyfileika vatns innan og utan fruma. Áhugavert væri að skoða þessar afmyndanir próteina og geljun frekar með Difference Scanning Calorimetry (DSC), myndgreiningu og segulómun. Það er þó efni í aðra rannsókn.

Ekki reyndist vera markverður munur á relaxation tímum eftir geymsluhitastigi eða pökkunaraðferð. Hins vegar sést þó nokkur munur á relaxation tímum eftir því hvort sýnin voru sprautuð eða pækluð með sterkari saltþæklunum (Lag 2% og Spr 2%). Byggist þessi munur fyrst og fremst á þeirri tilhneigingu Lag 2% hópsins að geljast, á meðan sprautaði fiskurinn hélt betur vatnsdrefingu og eiginleikum fersks fisks. Við greiningu og túlkun NMR-niðurstaða er einnig mikilvægt að hafa í huga að hitastig á rannsóknastofunni var nokkuð sveiflukennt, en NMR-breyturnar eru mjög viðkvæmar fyrir hitastigsbreytingum. Nákvæmari niðurstöður hefðu því hugsanlega getað fengist með nákvæmari hitastjórnun mælitækja, en vegna tækjabilunar var það ekki hægt í þetta sinn.

4 Umræða og ályktanir

Þegar niðurstöðurnar eru teknar saman kemur í ljós að bæði söltunaraðferð, geymsluhitastig og geymsluaðferð hefur heilmikil áhrif á gæði og gæðabreytingar í fiskvöðva, en hvert þó með sínu sniði.

Samkvæmt dripmælingum á sýnunum mátti sjá heimtur minnka með geymslutíma og var þessi minnkun örlítið hægari í frauðplastumbúðum en í MAP-pakkningum. Eins mátti sjá að dripið jókst hraðar í sprautusöltuðum vöðva en í lageruðum. Breytingar á dripi voru þó mestar í próteinsprautaða hópunum. Líklegt þykir að þrýstingur frá sprautunálunum valdi frumuskemmdum við sprautun og valdi þannig frekara dripi.

Suðunýtingarmælingar á sýnunum sýndu litinn mun á milli hópa eftir meðhöndlun, en þó kom fram nokkur munur í sýnunum með geymslutíma. Þá fékkst hærri suðunýting með auknum saltstyrk, en einnig sást munur eftir söltunaraðferð í sýnum með hærri saltstyrkinn. Reyndist lageruðu sýnin (Lag 2%) hafa hærri suðunýtingu en þau sprautuðu (Spr 2%).

Efna- og örverumælingar á hráefninu, þæklum og marningi gáfu til kynna gott hráefni og góð íbótarefni. Efnamælingar á sýnunum leiddi í ljós að vatnsinnihald sýnanna og vatnsheldni jókst með auknum saltstyrk á meðan sýrustigið lækkaði með auknum saltstyrk, í samræmi við eldri rannsóknir. Saltupptakan reyndist þá meiri í lageruðum sýnum en í sprautusöltuðum. Þar af leiðandi mældist einnig hærri vatnsinnihald og vatnsheldni, ásamt mun lægra sýrustigi í sterkari lageraða hópunum (Lag 2%) en í hinum hópunum. Lítil munur var á vatns- og saltinnihaldi með

geymslutíma, nema í Lag 2% hópnum þar sem saltinnihaldið sveiflaðist mikið. Þessar miklu sveiflur gefa þó til kynna mismunandi mikla saltupptöku sýna við lagringu, frekar en einhverjar eðlisefnafræðilegar breytingar á sýnunum með geymslutíma. Í samræmi við litlar breytingar á vatns- og saltinnihaldi voru breytingar á vatnsheldni með geymslutíma einnig mjög litlar og ekki sást munur á milli pökkunaraðferða. Sýrustig sýnanna hækkaði hægt með geymslutíma og reyndist sýrustigið hærra í frauðplastumbúðum en MAP-umbúðum, vegna upptöku vöðvans á koltvísýringi úr gasblöndunni. Mælingar á myndun reikulla basa sýndi að aukning þeirra var hraðari við loftfirrtar aðstæður MAP-umbúða en í lofti í ómeðhöndluðum fiski, þar sem. TMA myndast hraðar við súrefnissnauðar aðstæður en í lofti. Í pækluðum fiski höfðu MAP-umbúðirnar auk lækkandi hitastigs hins vegar hamlandi áhrif á myndun reikulla basa og við -4°C greindist engin aukning þeirra á geymslutímabilinu, vegna lítillar aukningar örvera við þetta hitastig. Þá mátti sjá hraðari myndun reikulla basa í sprautusöltuðum vöðva en í lageruðum.

Örverumælingar sýndu fækkun örvera með lækkandi hitastigi. Þá mældust einnig hærri fjöldi örvera í sprautusöltuðum hópum en lageruðum, nema við -4°C , þar sem örverufjöldinn var mjög svipaður í hópunum. Örveruvöxtur var þá einnig lægri í MAP-umbúðum en í frauðplastumbúðum.

NMR-mælingar á hreyfigetu vatns gáfu til kynna minnkaða hreyfigetu vatns með auknum saltstyrk, en hins vegar var ekki marktækur munur eftir söltunaraðferð. Við mælingar á dreifingu vatns um sýnin greindust tveir vatnshópar í flestum hópunum. Magn bundins vatns, sem gjarnan er tengt við vatn inni í frumum eða sterklega tengt próteinum, minnkar með auknum saltstyrk. Þetta má skýra af osmósu vatns út úr frumunum við söltun til að reyna að jafna út saltstyrkinn. Magn bundins vatns var mjög lítið í Lag 2% hópnum og á fór það minnkandi með geymslutíma og hvarf að lokum á 13. degi geymslu. Geljun í þessum sýnum var þá orðin svo mikil að ekki var hægt að greina í sundur vatn innan eða utan fruma lengur. Munur á mældum NMR-gildum eftir söltunaraðferðum byggist aðallega á tilhneigingu Lag 2% hópins til að geljast, á meðan hinir hóparnir halda betur í náttúruleg eðliseinkenni vöðvans. Í samræmi við litlar breytingar á vatns- og saltinnihaldi sýnanna með geymslutíma voru breytingar á NMR-gildum einnig mjög litlar. Ekki fannst heldur marktækur munur á þessum breytum eftir geymsluaðferð.

Út frá fengnum niðurstöðum má því sjá að út frá örverufræðilegu sjónarmiði og með tilliti til drips og suðunýtingar hentar lagring betur en sprautun sem söltunaraðferð. Á móti kemur að ef saltstyrkurinn við lagringu verður of hár geljast vöðvinn auk þess sem lagring er tímafrekt ferli. Í tilrauninni þótti ekki bæta gæði fiskins að sprauta próteinum í vöðvann. Ekki sáust heldur beinir kostir fosfatíbótar í sprautuhópna við framkvæmd þessarar tilraunar, vegna skorts á hentugum viðmiðunarhópi. Einnig sést að örveruvöxtur og magn reikulla basa minnkar með lækkuðu hitastigi og því er æskilegt að halda hitastiginu sem lægstu, án þess þó að fiskurinn frjósi. Við -4°C var yfirborð fiskins í öllum hópum, óháð saltinnihaldi, frosið og jókst ískristallamyndunin með geymslutíma. Þessi ískristallamyndun fór mun hægar fram við -2°C og því þykir það æskilegt geymsluhitastig fyrir léttsaltaðan þorskvöðva út frá niðurstöðum rannsóknarinnar. Einnig þykir æskilegt að geyma fiskinn í MAP-umbúðum frekar en frauðplastumbúðum, þar sem drip reynist minna ásamt því að örveruvöxtur og aukning reikulla basa var hægari í MAP-umbúðunum. Sýrustig var þó aðeins lægra í MAP-umbúðunum og kann það að leiða til aukins los í vöðvanum. Umbúðunum þykir þó fylgja fleiri kostir en gallar, ekki minnst þar sem geymsluþol sýnanna lengdist til muna með þessari pökkunaraðferð.

5 Þakkarorð

Höfundar skýrslunnar þakka AVS rannsóknasjóði Sjávarútvegsráðuneytisins, Tækniþróunarsjóði Rannís og Rannsóknasjóði Rannís fyrir veitta styrki til verkefnisins. Þakkir til Samherja hf, Dalvík fyrir afnot af aðstöðu og að leggja til hráefni til þessara tilrauna og Norðlenska ehf, Akureyri fyrir veitta aðstöðu til gaspökkunar, auk allra sem hafa komið að ráðgjöf og mælingum í verkefninu.

6 Heimildir

- [AOAC] Association of Official Analytical Chemists 2000. *Official methods of analysis*, 17th ed.; AOAC: Arlington Va.
- Di Nola, A. and E. Brosio. 1983. *Bound and free water determination by pulsed nuclear magnetic resonance*. Journal of Food Technology, **18**:125-128.
- Eide, O., Børresen, T. and Ström. T. 1982. *Minced Fish Production From Capelin (Mallotus villosus). A New Method for Gutting, Skinning and Removal of Fat from Small Fatty Fish Species*. Journal of Food Science, **47**:347-354.
- Erikson, U., Veliyulin, E., Singstad, T.E. and Aursand, M. 2004. *Salting and Desalting of Fresh and Frozen-thawed Cod (Gadus morhua) Fillets: A Comparative Study Using ²³Na MRI, Low-field ¹H NMR, and Physicochemical Analytical Methods*. Journal of Food Science, **69**:107-114.
- ISO. 1999. *ISO 6496-Determination of moisture and other volatile matter content*; The International Organization for Standardization: Genf, Switzerland.
- Gram L, Trolle G, Huss HH. 1987. *Detection of specific spoilage bacteria from fish stored at low (0°C) and high (20°C) temperatures*. Int. J. Food Microbiol. **4**: 65-72.
- Guðjónsdóttir, María. 2006. *Low field NMR study on the state of water at superchilling and freezing temperatures and the effect of salt on freezing processes of cod mince*. Diploma Thesis. Chalmers University of Technology, Department of Chemical Engineering, Division of Organic Chemistry, Göteborg, Sweden.
- Martinsdóttir, E., Magnússon, H., Lauzon, H.L. og Sveinsdóttir, K. 2003. *Þídd sjófryst MAP-flök með skipum á erlendan markað*. Rf-skýrsla 22-03. Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins, Reykjavík, Ísland.
- Tryggvadóttir, S.V., Arnarson, G.Ö. og Pálsson, J.Ö. 2005. *Framtíðarþorskur. Geymsluþol, áferð, vöðvabygging og vinnsla eldisþorsks*. Rf-skýrsla 26-05. Rannsóknastofnun fiskiðnaðarins, Reykjavík, Ísland.
- Þórarinsdóttir, K.A., Arason, S. og G. Þorkelsson. 2001. *Léttisöltun, stöðugleiki og nýting frosinna afurða. Tilraun I – Samanburður á áhrifum sprautusöltunar og þæklunar*. Rf-skýrsla 21-01. Rannsóknarstofun fiskiðnaðarins, Reykjavík, Ísland.