

Vinnsla og vöruþróun  
Processing and Product  
Development

Líftækni  
Biotechnology



Matvælaöryggi  
Food Safety



# Geymslupólstilraunir á þorskbitum: Áhrif ofurkælingar á salt- og próteinsprautaðan þorskvöðva.

María Guðjónsdóttir  
Kolbrún Sveinsdóttir  
Hannes Magnússon  
Sigurjón Arason

Vinnsla og vöruþróun  
Skýrsla Matís 49-07  
Desember 2007

ISSN 1670-7192

Titill / Title	<b>Geymsluþolstilraunir á þorskbítum:</b> Áhrif ofurkælingar á salt- og próteinsprautaðan þorskvöðva.		
Höfundar / Authors	María Guðjónsdóttir, Kolbrún Sveinsdóttir, Hannes Magnússon og Sigurjón Arason		
Skýrsla / Report no.	49 - 07	Útgáfudagur / Date:	Desember 2007
Verknr. / project no.	1651		
Styrktaraðilar / funding:	Rannsóknasjóður Rannís		
Ágrip á íslensku:	<p>Samþattuð kæli­rannsókn fór fram um áhrif söltunar, próteinsprautunar og undirkælingar á gæði, efna- og eðliseiginleika salt- og próteinsprautaðs þorskvöðva. Rannsóknin sýnir að með sprautun salts og próteina í vöðva má bæta nýtingu, minnka drip og auka suðunýtingu vöðvans. Á móti kemur að sprautun salts og próteina í vöðva eykur örveruvöxt og myndun reikulla basa og stýttir þannig geymsluþol afurðarinnar. Með því að lækka geymsluhitastig mátti þó hamla vöxt örvera og myndun reikulla basa. Oflækkun geymsluhitastigs leiddi hins vegar til frumuskemmda vegna ísmyndunar á yfirborði óháð saltstyrk í vöðvanum. Því þykir ekki æskilegt að geyma ferskan eða létt­saltaðan þorskvöðva við hitastig lægri en -2°C. Einnig voru áhrif þess að skola sýnin í þækilbaði eftir sprautun könnuð. Slík skolun hafði ekki marktæk áhrif á vatns- og saltinnihald eða nýtni sýnanna, en sýndi hins vegar minnkun á myndun reikulla basa. Því þykir æskilegt að flök séu skoluð í þækli að lokinni sprautun til að hamla skemmdarferla að fremsta megni. Skynmatsniðurstöður sýndu að eiginleikar vöðvans breyttust marktækt við sprautun salts og próteina í vöðvann, en sprautaðir hóparnir misstu ferskleikaeinkenni sín fyrr en ferski ómeðhöndlaði viðmiðunarhópurinn.</p>		
Lykilorð á íslensku:	<i>Ofurkæling, geymsluþol, prótein, skynmat, örverur, NMR</i>		
Summary in English:	<p>A combined cooling experiment was performed on the effect of salting, protein injection and superchilling on the quality and physicochemical properties of brine and proteininjected cod muscle. The study showed that brine and protein injections lead to increased processing and cooking yield, as well as decreased drip. Injection of salt and proteins increase on the other hand microbiological growth and the formation of volatile nitrogen bases, which in turn leads to shorter shelf life. By lowering the storage temperature this growth of microorganisms and volatile nitrogen bases could be decreased. If the storage temperature is kept too low this on the other hand led to cell damages due to ice crystallization on the muscle surface, independent on the salt content of the muscle. It is therefore not recommended to store fresh and light salted cod at temperatures below -2°C. The study also viewed the effect of brining the muscle after brine and protein injection. This brining had no significant effect on the salt or water content of the muscle, but decreased the amount of volatile bases. It is therefore recommended that cod muscle is always washed in brine after injection to keep damaging processes at a minimum. Sensory analysis showed a significant difference between the characteristics of brine and protein injected samples to unprocessed cod muscle. The injected groups also lost their freshness characteristics earlier than the unprocessed control group.</p>		
English keywords:	<i>Superchilling, storage quality, proteins, sensory analysis, microorganisms, NMR</i>		

# Efnisyfirlit

1	Inngangur .....	1
2	Framkvæmd tilraunar .....	1
2.1	Hitastigsmælingar.....	3
2.2	Nýting.....	3
2.2.1	Verkunarnýting.....	3
2.2.2	Dripmælingar .....	3
2.2.3	Suðunýting .....	3
2.3	Efnamælingar .....	4
2.3.1	Efnisinnihald og sýrustig.....	4
2.3.2	Vatnsheldni.....	4
2.4	Örverumælingar .....	5
2.5	Skynmat.....	5
2.6	Nuclear Magnetic Resonance (NMR).....	7
2.6.1	Longitudinal relaxation tímar, $T_1$ .....	7
2.6.2	Transversal relaxation tímar, $T_2$ .....	7
2.6.3	Tölfræðileg úrvinnsla .....	8
3	Niðurstöður.....	9
3.1	Hitastigsmælingar.....	9
3.2	Nýtingartölur .....	11
3.2.1	Verkunarnýting.....	11
3.2.2	Dripmælingar .....	12
3.2.3	Suðunýting .....	15
3.3	Efnamælingar .....	16
3.3.1	Efnamælingar á pæklum.....	16
3.3.2	Efnamælingar á sýnum.....	17
3.4	Örverumælingar .....	25
3.5	Skynmat.....	29
3.6	Nuclear Magnetic Resonance.....	35
3.6.1	Longitudinal relaxation tímar, $T_1$ .....	35
3.6.2	Transversal relaxation tímar, $T_2$ .....	38
4	Ályktanir.....	39
5	Þakkarorð .....	42
6	Heimildir .....	42

# 1 Inngangur

*Verkefnið er hluti af rannsóknarverkefninu Áhrif undirkælingar á eðliseiginleika þorskvöðva sem styrkt er af Rannsóknasjóði Rannís (verkefni nr. 050206021). Verkið tengist þá verkefnunum Samþætting kæli­rannsókna (Kælibót), sem styrkt er af AVS rannsóknasjóði í sjávarútvegi og Tækniþróunarsjóði Rannís og Chill-on, sem styrkt er af Evrópusambandinu.*

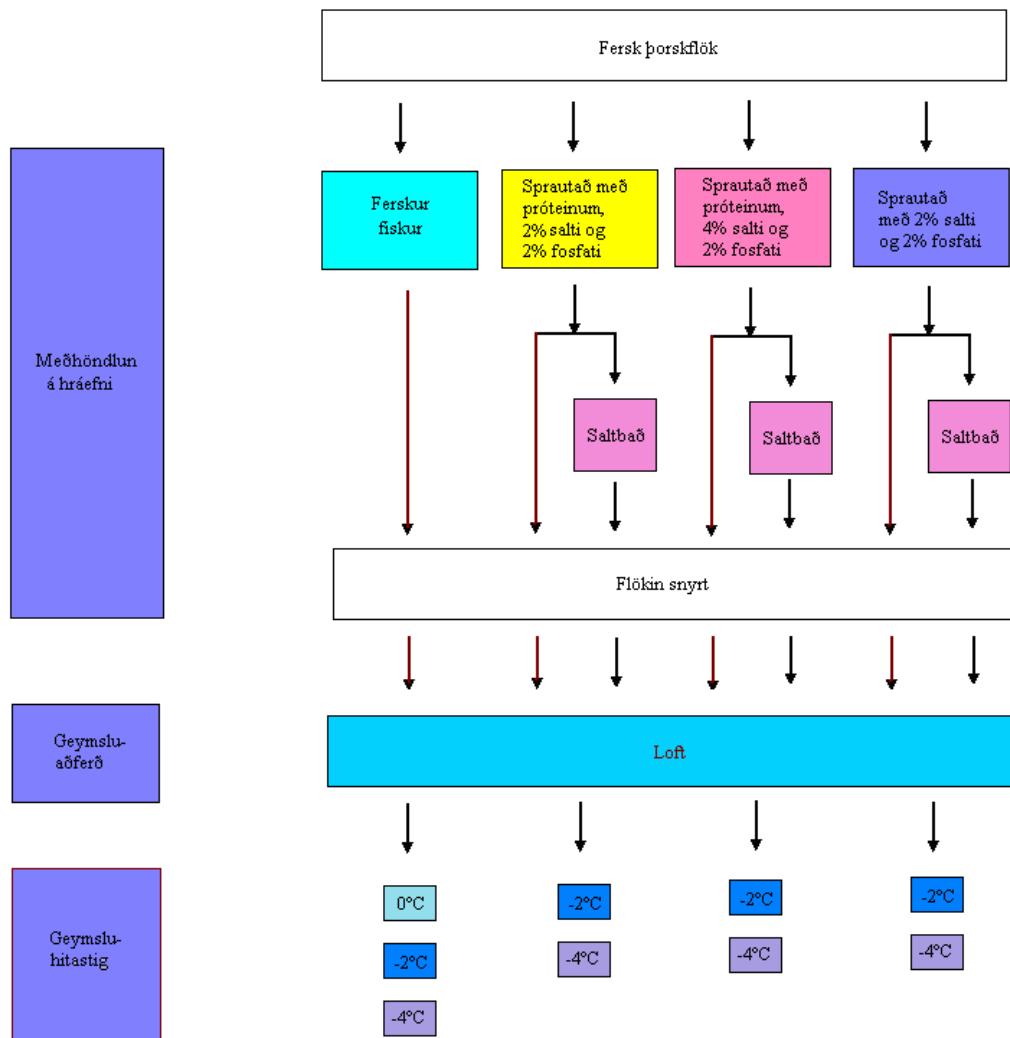
Á undanförunum árum hefur magn og verðmæti ferskra fiskafurða sem hlutfall af útfluttum afurðum vaxið mjög hratt. Vegna þessara áherslubreytinga eru fyrirtæki í auknum mæli að flytja hráefni til vinnslu sem og afurðir um langan veg innanlands og einnig milli landa. Þetta lengir virðis­keðjuna og eykur 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 hærri 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.

Samþáttuð tilraun um kælibót á þorski var framkvæmd á Dalvík hjá Samherja í tveimur lotum þann 19. september 2006 annars vegar (lota 1) og hins vegar var lota 2 tilraunarinnar framkvæmd þann 4. október 2006. Eftir meðhöndlun voru sýnin flutt suður í húsakynni Matís á Skúlagötu í Reykjavík. Þar var þeim komið fyrir við mismunandi geymsluhitastig og eiginleikar sýnanna mældir eftir mismunandi langan geymslutíma í kælihermum, til að ákvarða geymsluþol þorsks miðað við mismunandi meðhöndlun og geymsluhitastig. Framkvæmd fyrri lotu tilraunarinnar er útlístuð nánar í eftirfarandi greinargerð.

## 2 Framkvæmd tilraunar

Fiskurinn, sem notaður var í tilrauninni, var veiddur með trolli á Halamiðum 674 af Björgúlfi EA-312 þann 15. september 2006. Fiskurinn var fjögurra daga gamall á vinnsludegi tilraunarinnar. Fiskurinn var flakaður og þá meðhöndlaður á þrjá vegu, þ.e. a) sprautaður með próteinum, 2% salti og 2% fosfati (P22), b) sprautaður með próteinum, 4% salti og 2% fosfati (P42) og c) sprautaður með 2% salti og 2% fosfati (S22). Hluti sýnanna úr hópunum var þar að auki þæklaður eftir sprautun til að hreinsa yfirborðið og til að sjá hvort sprautupækillinn

læki úr fiskinum. Eftir þessa meðhöndlun voru flökin snyrt og hnakkastykkinn skorin frá. Hnakkastykkjunum var svo pakkað í 3 kg frauðplastkassa ásamt kælimottum. Ferskur ómeðhöndlaður fiskur var hafður með í tilrauninni til viðmiðunar og hann snyrtur og pakkaður á sama máta og sprautuðu hóparnir. Sýnin voru þá flutt suður til Reykjavíkur í kældum flutingabíl frá Flytjanda. Tekið var á móti sýnunum í Reykjavík til mælinga deginum eftir verkun og sýnunum þá komið fyrir í kælihermum stilltum á 0°C, -2°C og -4°C. Sýni voru tekin til efna-, eðlis- og örverumælinga á mismunandi tímupunktum yfir tveggja vikna tímabil til að meta geymsluþol afurðanna. Hitasíritum var einnig komið fyrir í völdum kössum til að fylgjast með þeim hitabreytingum sem sýnin verða fyrir við flutning og geymslu. Sjá má yfirlit yfir tilraunaferlið á mynd 1.



Mynd 1: Yfirlit á meðhöndlun fisks í lotu 1.

Hluti fisksýnanna var pæklaður í 8-10 mín eftir sprautun. Þetta var gert til þess að athuga hvort saltið myndi leka út úr vöðvanum strax eftir sprautun eða haldast í honum, en einnig til að sjá hvort frekari salt- og vatnsupptaka ætti sér stað við pækjunina. Fyrirhugað var að

saltstyrkurinn í pæklunum yrði jafnstærkur saltstyrk í vöðva sýnanna. Því voru tvö pækilböð útbúin, annað með markstyrk 0,8% salt og hinn með markstyrkinn 1,4% salt. Saltstyrkur pæklanna varð hins vegar tífalt sterkari en fyrirætlað var og þarf að taka tillit til þess í úrvinnslu gagnanna.

## 2.1 Hitastigsmælingar

Hitasíritunum var komið fyrir í völdum pakkningum, neðst undir þorskbítunum til þess að fylgjast með hitabreytingum í sýnunum. Hitasíritarnir voru af gerðinni Onset TidBit logger (30 mm í þvermál, nákvæmni  $\pm 0,4^\circ\text{C}$ , upplausn  $\pm 0,3^\circ\text{C}$ ). Auk þess var fylgst með lofthitanum í kælihermunum með sama hætti. Skráning hitastigs fór fram á mínútu fresti og lesið var af mælunum í lok tilraunarinnar. Meðalhiti og frávik voru reiknuð fyrir hvern hóp og viðkomandi geymslurými yfir geymslutímenn.

## 2.2 Nýting

### 2.2.1 Verkunarnýting

Nýting þorskflakanna við sprautun og snyrtingu flakanna í bita var mæld með því að vigta merkt flök fyrir og eftir sprautun og lagringu eftir því sem við átti og eftir snyrtingu flakanna í bita. Nýting við verkunina reiknast þannig sem hlutfallsleg vigt fisks eftir meðhöndlun miðað við vigt þess fyrir meðhöndlun, þ.e.

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

þar sem  $m_0$  er þyngd fisks fyrir meðhöndlun og  $m_1$  er þyngd fisks eftir meðhöndlun svo sem sprautun, pæklun eða snyrtingu í bita. Aðeins hnakkastykkinn voru notuð til mælinga í tilrauninni.

### 2.2.2 Dripmælingar

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

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

### 2.2.3 Suðunýting

Suðunýting hópanna var mæld með því að gufusjóða þrjú bita úr hverjum hópi við  $95\text{-}100^\circ\text{C}$  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).

## **2.3 Efnamælingar**

Sameinuð sýni þriggja flaka úr hverri aðferð voru notuð til efnamælinga. Sýnin voru hökkuð og blönduð saman í matvinnsluvél. Sýni voru tekin á 1. degi, 6.-7. degi og 9.-10. degi eftir verkun.

### **2.3.1 Efnisinnihald og sýrustig**

Vatnsinnihald sýnanna var metið út frá léttun sýnanna við þurrkun 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 saltpétursýru. Klórmagnið er fengið með títrun lausnarinnar með silfurnítrati. (AOAC 976.18, 17<sup>th</sup> ed., 2000). Sýrustig sýnanna var mælt með því að stinga stunguelektroðu (SE 104, Mettler Toledo GmbH, Greifensee, Sviss) beint í hökkuð sýnin við  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Stunguelektroðan var tengd Knick sýrustigsmæli (Portames 913 pH, Knick, Berlin, Þýskaland).

Heildarmagn reikulla basa (TVB-N) og trímethylamín (TMA) var ákvarðað með því að nota gufueimingu að fylgdri títrunaraðferð. TVB-N greining var framkvæmd með beinni eimingu í bórsýru í 15 mínútur (Struer TVN, Kjeldahl-type distillator). Innihald safnflöskunnar er þá títrað með þynntri  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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, 17<sup>th</sup> ed., 2000).

### **2.3.2 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, Dupont Company, USA) í 5 mín við 210g snúningshraða (1300 snún/mín) og hitastig á bilinu 2-5 °C. Vatnsheldni (WHC %) reiknast þá sem hlutfall vatns í sýninu eftir keyrslu og vatns í sýninu fyrir keyrslu.

## 2.4 Örverumælingar

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

Talningar á heildarfjölda örvera og fjölda H<sub>2</sub>S-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 ræktað við 15°C í 5 daga. Allar kólóníur voru taldar til að finna heildarörverufjölda. Svartar kólóníur eru taldar sérstaklega til að finna fjölda H<sub>2</sub>S-myndandi örvera. Þær mynda H<sub>2</sub>S úr sodium thiosúlfati og/eða cysteine sem er til staðar í ætinu. Einn aðalskemmdargerill í ísuðum fiski, *Shewanella putrefaciens*, myndar svartar kólóníur 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.

## 2.5 Skynmat

Þrjú sýnahópar (A = próteinlausn Samherja (P22), B = lausn án próteina (S22) og C = ferskur fiskur) voru metnir með skynmati á degi 1, 6 og 9.

Sýnin voru metin eftir myndrænu prófi, QDA aðferð (Quantitative Descriptive Analysis), þar sem skilgreindir matsþættir voru metnir til að lýsa einkennum í bragði, lykt og áferð af þjálfuðum skynmatshópi (Hootman, 1992; Stone and Sidel, 1985). Tólf dómara sem allir höfðu reynslu í skynmati (ISO, 1993) og þekktu vel aðferðina tóku þátt í skynmatinu. Matsþættir voru 30 og er skilgreining og lýsing þeirra í töflu 1. Þessir matsþættir voru skilgreindir af skynmatshópi í fyrri verkefnum. Hver matsþáttur var metinn eftir styrk eða einkennum á ókvarðaðri línu sem í úrvinnslu var kvörðuð frá 0-100.

Fyrir skynmat voru sýnin soðin, 30-40g fyrir hvern dómara, í álformi í gufuofni við 98°C í 5-6 mínútur. Sýnin voru metin heit, mest fjögur sýni í einu. Hvert sýni var metið tvisvar sinnum. Skynmatsforritið Fizz var notað við uppsetningu, framkvæmd og úrvinnslu skynmats.

### Úrvinnsla

Í tölfræðiúrvinnslu voru tilraunahópar bornir saman með geymslutíma. Signal to Noise (SN) greining (Martens and Martens, 2000; Thybo and Martens 2000) var framkvæmd til að draga fram raunhæfa mynd af niðurstöðum. Dómara, sýni og endurtekningar voru skoðuð og metið hvert framlag þeirra var í greiningu á hópum. QDA-gögn voru leiðrétt fyrir mismunandi notkun á skala samkvæmt aðferð lýst af Thybo & Martens (2000). Skynmatseinkenni (leiðrétt gildi) tilraunahópa voru skoðuð með höfuðþáttgreiningu (Principal Component Analysis-



PCA) í tölfræðiforritinu Unscrambler ® (Version 8.0, CAMO, Trondheim, Norway). ANOVA og Duncan's próf voru framkvæmd á leiðréttum gildum í NCSS 2000 (NCSS, Utah, USA) til að greina hvort tilraunahópar væru mismunandi með tilliti til skynmatsþátta (marktækur munur ef  $p < 0,05$ ).

**Tafla 1:** Matsþættir og skilgreiningar á þeim fyrir þorsks.

Matsþáttur	Kvarði (0-100)	Skilgreining
<b>Lykt</b>		
sæt	engin   mikil	
skelfisk, þörungur	engin   mikil	einkennandi, fersk lykt
kjötlykt, soðin lúða	engin   mikil	minnir á soðið kjöt eða lúðu
vanilla/soðin mjólk	engin   mikil	vanilla, sag, timbur, soðin mjólk
soðnar kartöflur	engin   mikil	heitar soðnar kartöflur í potti
frystigeymslykt	engin   mikil	ísskápa-, frystilykt
borðtuska	engin   mikil	óhrein, rök borðtuska
TMA	engin   mikil	TMA, harðfiskur, siginn fiskur, amín
súr	engin   mikil	skemmdarsúr, súr mjólk, ediksýra, smjörkýra
brennisteinn	engin   mikil	brennisteinn, eldspýtur, soðið kál
<b>Útlit</b>		
litur	ljós   dökkur	Ljós: hvítur litur. Dökkur: gulur, brúnn, grár
útlit	einsleitur   misleitur	t.d blettir, mislitur í kantinn
hvítar útfellingar	ekkiert   mikið	
flögur	ekkiert   mikið	fiskbiti rennur í flögur þegar þrýst er á með gaffli
<b>Bragð</b>		
saltbragð	ekkiert   mikið	
málmkennt	ekkiert   mikið	einkennandi málmbragð af ferskum þorski
sætt	ekkiert   mikið	einkennandi sætt bragð af ferskum soðnum þorski
kjötbragð	ekkiert   mikið	minnir á soðið kjöt, kjötsúr
frystibragð	ekkiert   mikið	frystigeymsla, ísskápur
rammt bragð	ekkiert   mikið	
súrt	ekkiert   mikið	skemmdarsúr
TMA (sigið)	ekkiert   mikið	TMA, harðfiskur, siginn fiskur
óbragð/ýlda	ekkiert   mikið	styrkur á óbragði (skemmdarbragði/off-flavour)
<b>Áferð</b>		
mýkt	stinnur   mjúkur	fyrsta bit
safi	þurr   safaríkur	þurr: dregur safu úr munni
meyrni	seigur   meyr	þegar tuggið hefur verið nokkrum sinnum
maukkennt	lítið   mikið	maukkennt, molnar
kjötkennd munnhrif	lítið   mikið	minnir á kjötáferð, vöðvatrefjar
stamur	lítið   mikið	
gúmmíkenndúr	lítið   mikið	

## 2.6 Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Lágsviðs kjarnaspunatæki 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 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 nákvæmni sé sem mest og til að bæta tölfræði, voru allar NMR mælingar framkvæmdar þrisvar. Mælingar fóru fram við stofuhita.

### 2.6.1 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 nálg 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.

### 2.6.2 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 nálg 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 er 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 bandviddin 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 relaxation ferilinn. Gögnin voru normaliseruð til að leyfa samanburð óháð sýnastærð og vatnsinnihaldi.

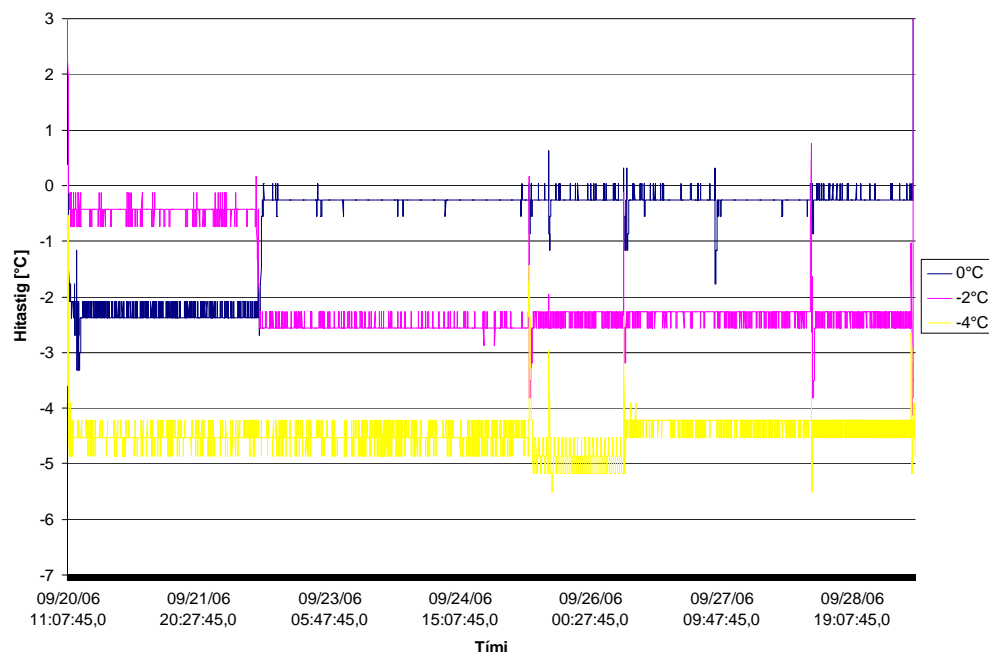
### **2.6.3 Tölfræðileg úrvinnsla**

Tölfræðileg úrvinnsla gagna var framkvæmd í Microsoft® Office Excel 2003. Niðurstöður úr NMR mælingum eru fengnar úr Bruker Minispec hugbúnaði (Bruker Optics, GmbH, Am Silberstreifen D-76287 Rheinstetten, Þýskaland).

## 3 Niðurstöður

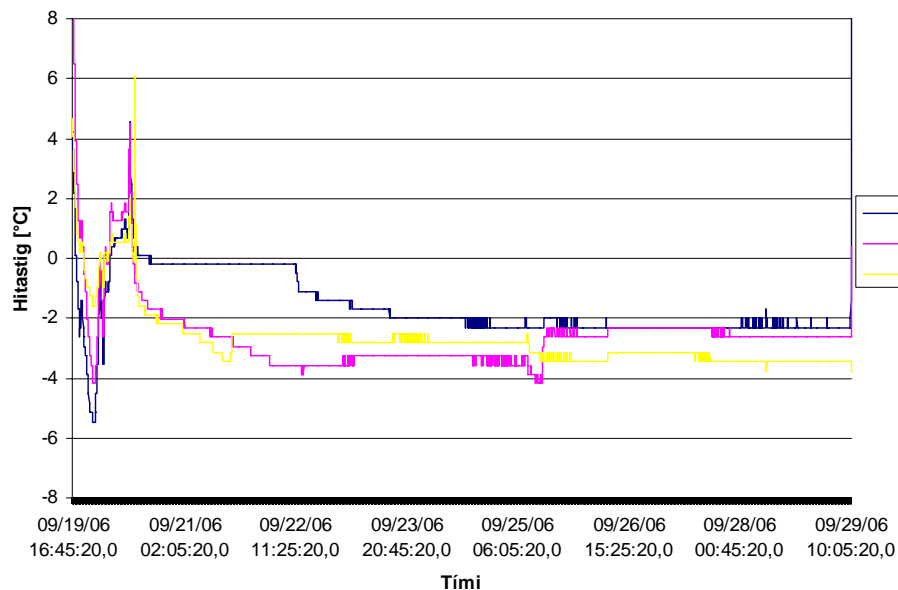
### 3.1 Hitastigsmælingar

Sýnin voru pökkuð í frauðplastkassa síðla dags þess 19. september eftir verkun og þau flutt með kældum flutningabíl frá Flytjanda suður frá Dalvík til Reykjavíkur. Tekið var á móti sýnunum um morguninn þann 20. september í Reykjavík og þau sett í kæliherma stillta á 0°C, -2°C og -4°C. Fylgst var með hitastiginu bæði inni í völdum frauðplastkössum auk lofthitans í kælihermunum. Mynd 2 sýnir hitastigsferla lofthitastigsins í hermunum.



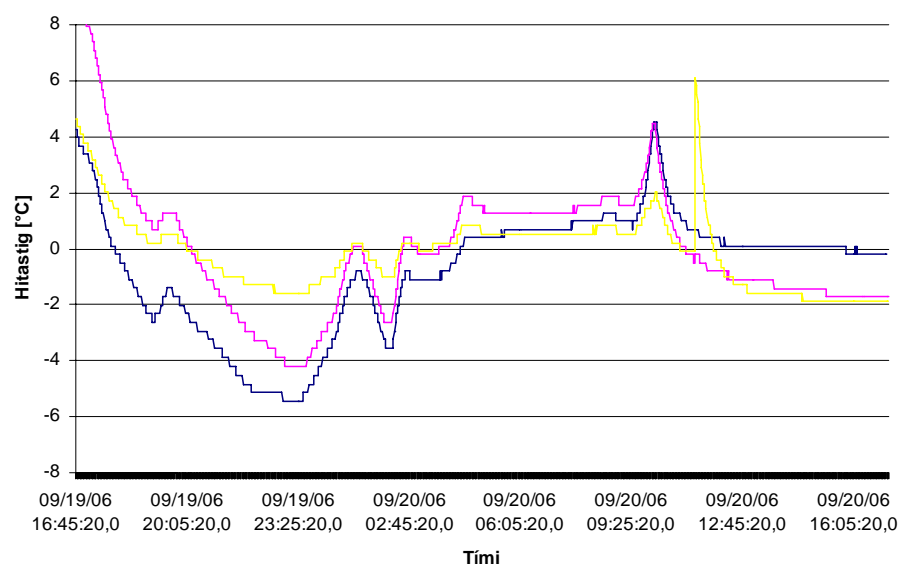
**Mynd 2: Lofthitastig í kælihermunum. Um hádegisbil þann 22. september kom í ljós að tveir hermanna hefðu verið stilltir á vitlaus hitastig. Tekið var á það ráð að endurstilla þá þannig að þeir sýndu rétt hitastig miðað við tilraunauppstillingu. Hermarnir voru stilltir á 0°C, -2°C og -4°C.**

Um hádegisbil þann 22. september kom í ljós að tveir hermanna (0 og -2°C) hefðu verið stilltir á rangt hitastig. Tekið var á það ráð að endurstilla þá þannig að þeir sýndu rétt hitastig miðað við tilraunauppstillingu. Hermarnir voru stilltir á 0°C, -2°C og -4°C. Mæld meðalhitastig í hermunum voru hins vegar  $-0,7 \pm 0,8$  °C  $-2,0 \pm 1,2$  °C og  $-4,5 \pm 0,3$  °C. Mikil mæliskekkja í fyrri tveimur hermunum skýrist af þessari vanstillingu þeirra í upphafi tilraunarinnar og að hitastillingin í þeim var síðar leiðrétt.



**Mynd 3: Hitastig inni í þremur frauðplastkössum í hermun stilltum á -2°C og -4°C.**

Á mynd 3 má sjá hitastigið inni í þremur frauðplastkössum allt frá þökkun og í gegnum alla tilraunina. Einn kassinn var geymdur við -2°C, en hinir tveir við -4°C. Á mynd 4 má svo sjá skýrari mynd af hitastiginu í frauðplastkössunum við flutninginn suður.



**Mynd 4: Hitastig í þremur frauðplastkössum við flutninginn.**

Sjá má þó nokkrar sveiflur í hitastiginu bæði á meðan á flutningi og geymslu stendur. Við flutninginn fer hitastigið niður í allt að -5,5 °C, en sýnin voru sett í frystigeymslu áður en lagt var af stað. Meðalhitastig í flutningabílnum var um 1°C á meðan á flutningi stóð. Hitastigið náði hámarki um morguninn 20. september á meðan sýnin voru flutt úr flutningabílnum og

inn í kælihermana. Sjá má af mynd 4 að nokkur munur er á mælingum hitanemanna. Þetta kann að skýrast af staðsetningu þeirra við geymsluna og flutninginn.

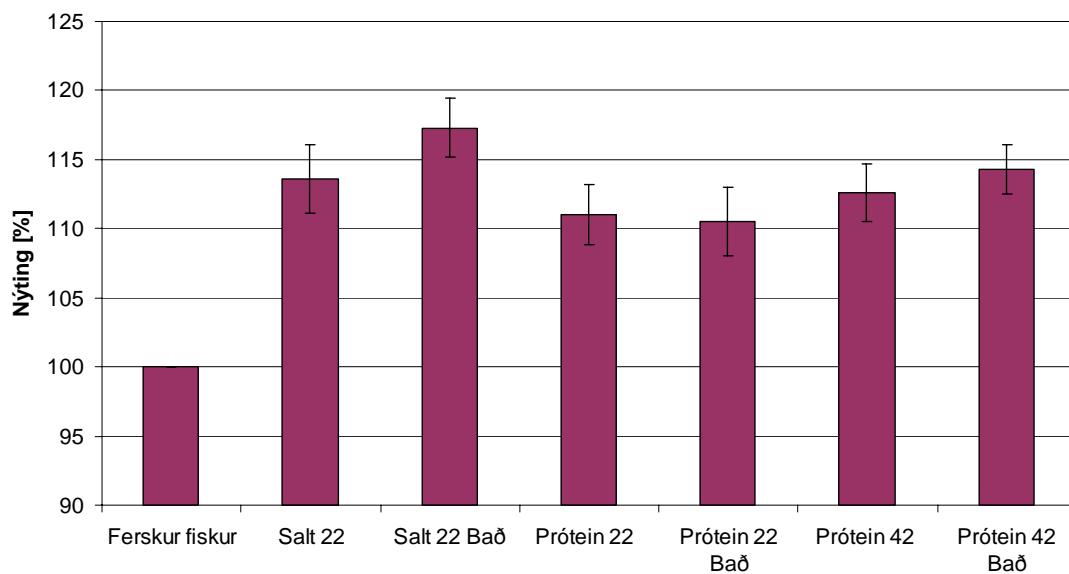
## 3.2 Nýtingartölur

### 3.2.1 Verkunarnýting

Fylgst var með verkunarnýtingu þorsksins frá flökum til fullunninna snyrtra bita. Merkt flök voru vigtuð fyrir og eftir sprautun og pæklun og eftir að hnakkastykkinn úr flökunum höfðu verið skorin frá, en aðeins hnakkastykkinn voru notuð í tilrauninni. Niðurstöður tilraunarinnar má sjá í töflu 2 og mynd 5.

**Tafla 2: Nýting við verkun og snyrtingu.**

Hópur	Nýting við sprautu og pæklun		Nýting við snyrtingu hnakkastykkja		Heildarverkunarnýting		Fjöldi sýna
	[%]	Óvissa	[%]	Óvissa	[%]	Óvissa	
Ferskur fiskur	-	-	59,8	2,9	59,8	2,9	35
Salt 22	113,6	2,5	57,6	2,8	65,5	3,3	24
Salt 22 Bað	117,3	2,1	56,6	2,2	66,4	3	8
Prótein 22	111	2,2	59,6	3,6	66,1	4	24
Prótein 22 Bað	110,5	2,5	56,4	3,8	62,3	3,8	9
Prótein 42	112,6	2,1	58,6	2,2	66	2,4	24
Prótein 42 Bað	114,3	1,8	59,5	2,7	67,9	2,7	9



**Mynd 5: Nýting við sprautun og pæklun.**

Niðurstöðurnar sýna að flökin þyngjast talsvert við sprautun og pæklun, eða um 10-17 %. Þyngingin er mest í hópnum sem var sprautaður með 2% salti, 2% fosfati og síðan settur í pækilbað (Salt 22 Bað), en minnst var þyngingin í hópnum sem var einnig sprautaður með próteinum, en að öðru leyti meðhöndlaður á sama hátt (Prótein 22 Bað). Ekki er marktækur munur á sýnunum eftir því hvort þau voru pækluð eftir sprautunina eða ekki. Því má gera ráð

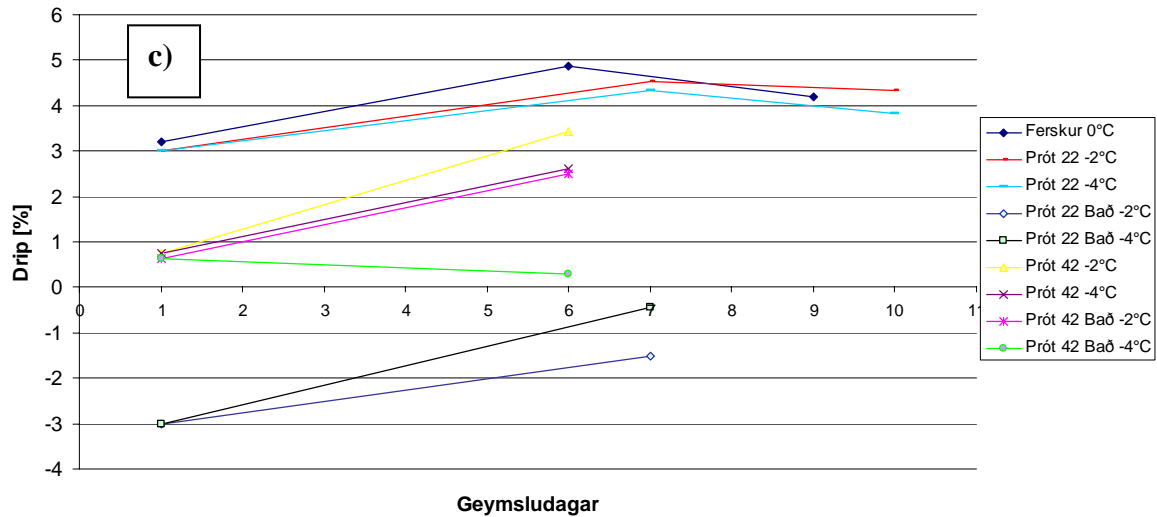
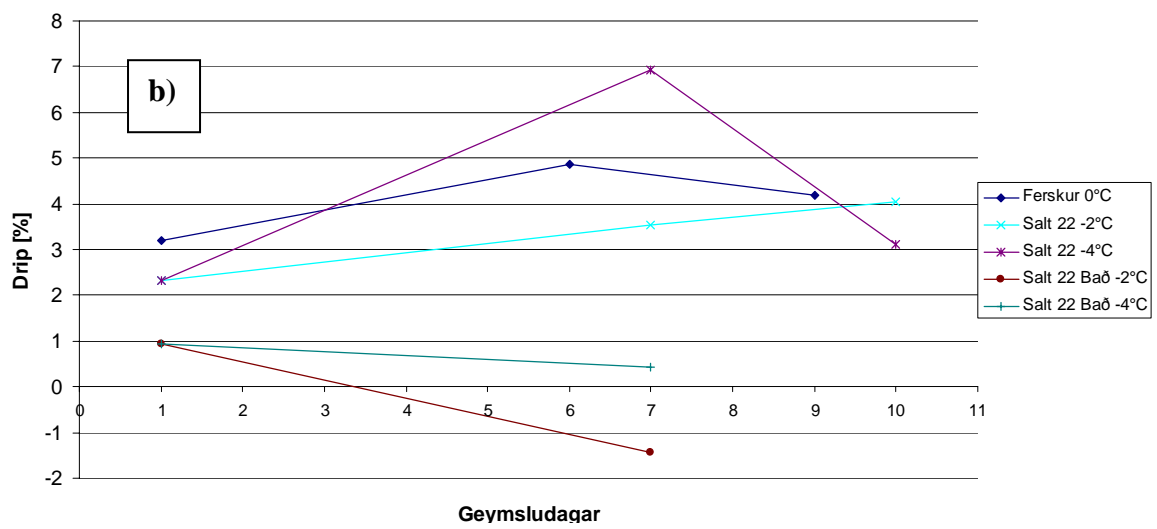
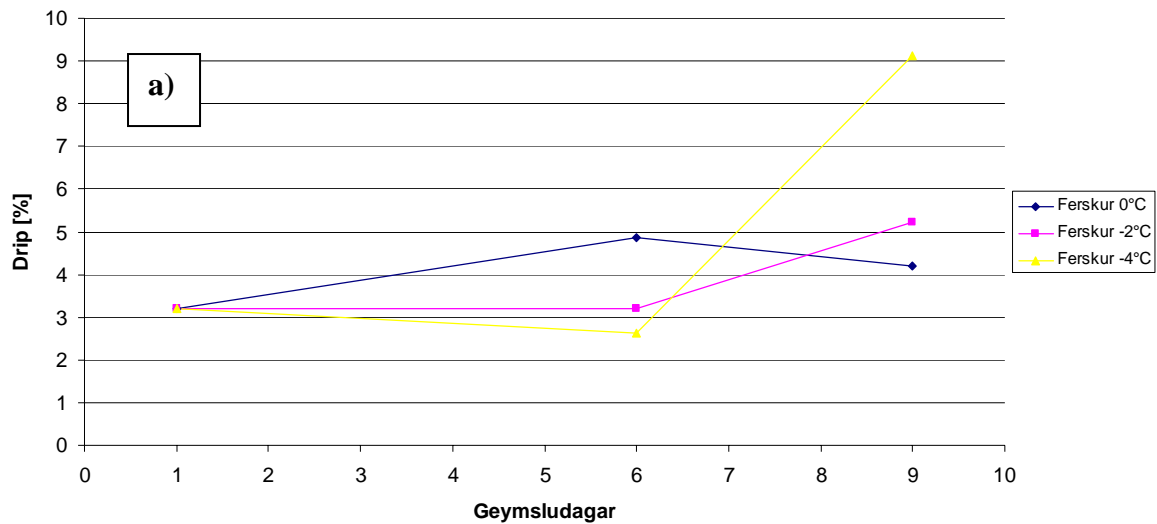
fyrir að saltið sem sprautað er í sýnin leki ekki út úr vöðvanum strax eftir sprautun og að heimtur aukast ekki marktækt við þæklunina. Hugsanlegt er að sýnin hafi ekki verið höfð í þæklinum nógu lengi til að salt- og vatnsupptakan breyttist marktækt. Við skurð flakanna niður í hnakkastykki mældist enginn marktækur munur á heimtum eftir hópum, eins og búast mátti við, en meðalnýtingin við skurðinn var  $58,3 \pm 1,4$  %. Meðaltal heildarverkunarnýtingar frá flökum til þakningu fyrir hópanna var því  $64,9 \pm 2,8$  %.

### 3.2.2 Dripmælingar

Dripmælingar voru framkvæmdar við hverja sýnatöku á öllum hópunum. Sýni voru vigtuð við þökkun og aftur við sýnatöku og drip sýnanna reiknað skv. nýtingajöfnu í framkvæmdarkafnum. Niðurstöður dripmælinga má sjá í töflu 3 og mynd 6.

**Tafla 3: Drip sýna með geymslutíma við 0°C, -2°C og -4°C.**

Sýnatökudagur	Drip [%]					
	0 °C	+/-	-2°C	+/-	-4°C	+/-
<b>Ferskur fiskur</b>						
1	3,20	0,94	3,20	0,94	3,20	0,94
6	4,88	-	3,19	0,39	2,62	2,86
9	4,19	1,20	5,22	0,85	9,13	13,66
<b>Salt 22</b>						
1			2,32	0,47	2,32	0,47
7			3,54	2,57	6,92	3,85
10			4,05	4,47	3,12	1,28
<b>Salt 22 Bað</b>						
1			0,95	0,31	0,95	0,31
7			-1,43	1,36	0,44	1,70
<b>Prótein 22</b>						
1			3,02	0,83	3,02	0,83
7			4,54	1,36	4,35	1,61
10			4,33	0,16	3,83	2,96
<b>Prótein 22 Bað</b>						
1			-3,01	0,85	-3,01	0,85
7			-1,50	0,73	-0,45	0,39
<b>Prótein 42</b>						
1			0,73	1,38	0,73	1,38
6			3,44	0,81	2,61	0,53
<b>Prótein 42 Bað</b>						
1			0,64	0,20	0,64	0,20
6			2,50	0,29	0,30	2,86



Mynd 6: Dripiðurstöur a) Fersk fisks m.v. geymsluhitastig, b) í saltsprautuðum hópum m.v. geymsluhitastig og c) í próteinsprautuðum hópum m.v. geymsluhitastig.

Skv. mynd 6 má sjá að drip sýnanna eykst hægt með auknum geymslutíma, nema í hópunum sem sprautaðir voru með salti, fosfötum og baðaðir (Salt 22 Bað) en í þessum hópum minnkar



drip lítillaga með geymslutíma. Lítil munur er á dripi hópanna eftir því hvort þeir voru ómeðhöndlaðir, sprautaðir með salti og/eða próteinum. Hins vegar sést marktækur munur á dripi eftir því hvort sýnin voru sett í pækilbað eftir sprautunina eður ei, en við pækjunina lækkar dripið í öllum hópum marktækt. Mest er þessi lækkun drips í próteinhópunum og þá sér í lagi prótein 22 hópunum óháð geymsluhitastigi (mynd 6c). Þetta bendir til þess að saltið leki að einhverju leyti aftur úr vöðvanum eftir sprautunina, en með því að pækla fiskinn einnig eftir sprautun má koma í veg fyrir þetta vökvatap.

Þegar litið er á drip próteinhópanna má sjá marktæka lækkun drips með auknum saltstyrk (mynd 6c). Vitað er að aukið saltinnihald hafur jákvæð áhrif á heimtur og vatnsheldni fiskvöðva (Offer og Knight, 1988). Úr efnamælingunum, sem sjá má í næsta kafla, sést að saltinnihaldið í ferska fiskinum á fyrsta degi er 0,3%, í próteinsprautaða hópnum P22 er saltinnihaldið 0,4%, en 0,7% í próteinhópnum með sterkari saltlausninni P42. Niðurstöður dripmælinganna eru því í samræmi við þessa kenningu. Ef bornir eru saman hóparnir sem voru einungis sprautaðir með salti, S22 og próteinsprautuðu hóparnir, P22 og P42, má sjá að S22 og P22 eru ekki marktækt frábrugðnir. Próteinsprautaði hópurinn með sterkari pæklinum, P42 er hins vegar með marktækt lægra drip en hinir hóparnir. Þó er saltinnihald hans og S22 svipað á fyrsta vinnsludegi. Það gefur til kynna að próteinin hafa einnig þátt í bindingu vatnsins í vöðvanum í samtvinnungi við saltið.

Nokkuð frost reyndist hafa myndast á yfirborði flakabitanna við geymslu þeirra við  $-4^{\circ}\text{C}$  og jókst ísmyndunin eftir því sem leið á geymslutímenn. Við sýnatöku fór vigtnun flakabitanna fram áður en þetta ysta lag íss var þiðið vegna tímaskorts og því eru dripniðurstöður við  $-4^{\circ}\text{C}$  lítið marktækar, en búist var við auknu dripi við þetta hitastig vegna frumuskemmda af völdum ískristalla. Þetta er nokkuð sem hafa ber í huga við frekari rannsóknir.

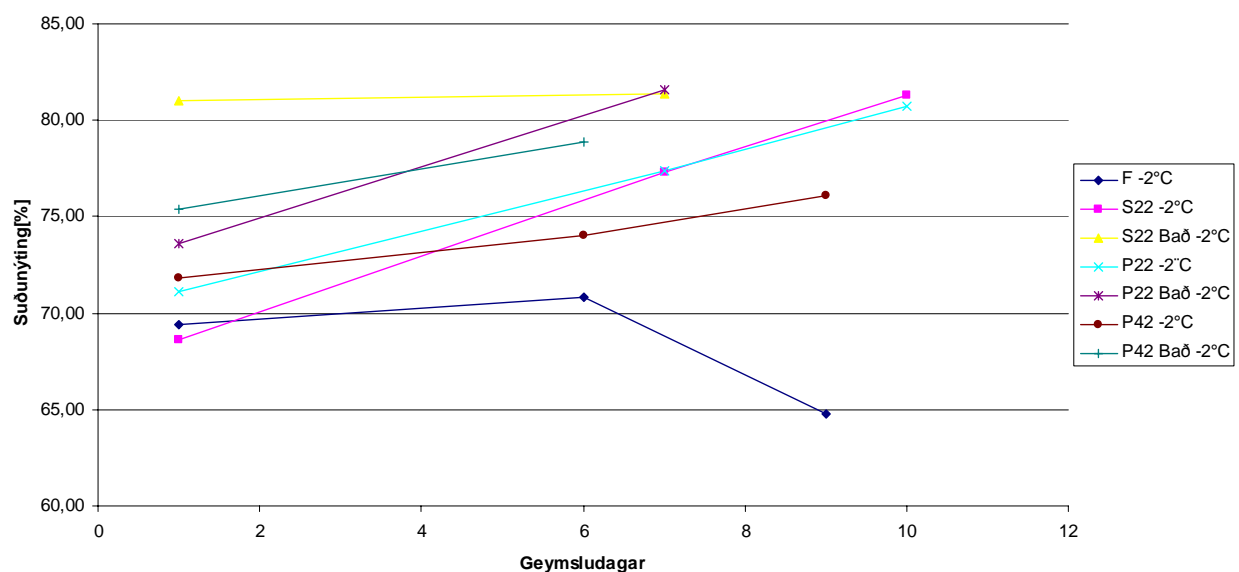
Þá vekur athygli að í hópnum S22 Bað við  $-2^{\circ}\text{C}$  og Prótein 22 Bað við  $-2^{\circ}\text{C}$  og  $-4^{\circ}\text{C}$  mælist drip sýnanna neikvætt, sem gefur til kynna að sýnin hafi tekið upp vatn við geymsluna. Hugsanlegt er að pækillinn úr baðinu hafi ekki fengið að renna almennilega af sýnunum fyrir pökkun og þannig hafi sýnin legið að hluta til í pækli við geymsluna og þannig leitt til frekari vatns- og saltupptöku með tíma við geymsluna. Sé litið á saltmælingar þessara hópa (tafla 6) sést lítil, en marktæk aukning á saltinnihaldi með geymslutíma og styrkir það framsetta kenningu.

### 3.2.3 Suðunýting

Suðunýting var mæld með því að gufusjóða þrjá flakabita og vigta þá fyrir og eftir suðu. Suðunýting reiknast skv. nýtingarjöfnunni í framkvæmdakaflanum. Niðurstöður suðunýtingarmælinga má sjá í töflu 4 og mynd 7

Tafla 4: Suðunýting sýna með geymslutíma við 0°C, -2°C og -4°C.

	Suðunýting [%]					
	0 °C	+/-	-2°C	+/-	-4°C	+/-
<b>Ferskur fiskur</b>						
D1	69,40	2,40	69,40	2,40	69,40	2,40
D6	70,80	,5	70,80	0,60	69,70	1,00
D9	72,70	3,10	64,80	8,10	69,90	0,40
<b>Salt 22</b>						
D1			68,60	1,30	68,60	1,30
D7			77,30	1,90	74,30	0,90
D10			81,30	3,20	75,20	2,70
<b>Salt 22 Bað</b>						
D1			81,00	2,80	81,00	2,80
D7			81,40	5,10	79,40	3,60
<b>Prótein 22</b>						
D1			71,10	1,80	71,10	1,80
D7			77,40	0,80	71,50	2,50
D10			80,70	1,70	77,50	3,10
<b>Prótein 22 Bað</b>						
D1			73,60	3,10	73,60	3,10
D7			81,60	2,70	76,80	2,50
<b>Prótein 42</b>						
D1			71,80	1,80	71,80	1,80
D6			74,00	2,40	71,30	0,90
D9			76,10	4,00	71,80	1,70
<b>Prótein 42 Bað</b>						
D1			75,40	1,70	75,40	1,70
D6			78,90	2,30	82,50	4,00



Mynd 7: Suðunýting sýna sem geymd voru við -2°C.

Af töflu 4 og mynd 7 má sjá að suðunýtingin eykst lítillega yfir geymslutímamann í öllum hópum, að ferska fiskinum undanskildum. Suðunýting ferska fisksins snarminnkar á síðasta sýnatökudegi (degi 9) á meðan suðunýting hinna hópanna eykst áfram. Suðunýtingin er þá einnig hærri í sýnum geymdum við -2°C en við -4°C. Það kann að skýrast af frumuskemmdum í sýnum, vegna ísmyndunar á yfirborðinu við -4°C, sem einnig valda frekari dripi.

Ólíkt dripniðurstöðunum má í suðunýtingarniðurstöðunum sjá að með því að setja sýnin í saltbað eftir sprautun eykst suðunýting þeirra í öllum hópum. Bendir það til þess að suðunýting er nákvæmari aðferð en dripmælingar eingöngu til að meta áhrif söltunar á vatnseiginleika þorsksýna.

### 3.3 Efnamælingar

Efnamælingar í tilrauninni skiptast í tvennt, annars vegar mælingar á efnainnihaldi marnings og pækla, sem notaðir voru til sprautunar og pæklunar, og hins vegar mælingar á eiginleikum þorsksýnanna með geymslutíma.

#### 3.3.1 Efnamælingar á pæklum

Niðurstöður mælinga á vatns-, salt- og próteininnihaldi ásamt örverutalningum í marningi og pæklum tilraunarinnar má sjá í töflu 5. Uppgefin óvissa er aðferðaskekkja mæliaðferðanna.

Tafla 5: Efna- og örveruniðurstöður marnings og pækla.

Sýni	Vatn	óvissa	Salt	óvissa	Prótein	óvissa	Járnagar alls	Járnagar svartar
Marningur	83,5	0,4	0,2	0,1	15,6	0,4	25000	2000
<b>Sprautupæklar</b>								
Prót+4%salt+2%fosfat	91,7	0,4	3,8	0,1	2,8	0,4	6900	50
Prót+2%salt+2%fosfat	93,1	0,4	2,6	0,1	2,6	0,4	25000	90
Spr. 2%salt+2%fosfat	94,8	0,4	3,4	0,1	-	-	3400	<10
<b>Pækilbað</b>								
Pækilbað 0.8%	91,8	0,4	8,2	0,1			540	10
Pækilbað 1.4%	87,7	0,4	12,3	0,1			390	<10

Marningurinn sem notaður var í tilrauninni var unninn úr afskurði frá vinnslunni. Mæld vatns-, salt- og próteingildi í marningnum eru því í samræmi við mæld gildi í hráefninu (ferskum fiski), en vatnsinnihald um 80-85 % og saltinnihald um 0,2% gefa til kynna gott hráefni (Thorarinsdóttir ofl., 2002).

Búnir voru til þrjár sprautupæklar með a) 18 % marningsinnihaldi, 2% salti og 2% polyfosfati og b) 18 % marningsinnihaldi 4% salti og 2% fosfati sem voru sprautaðir inn í flök. Próteininnihald marningsins er 15,6 % og þar af leiðandi er próteininnihald sprautupæklanna því 2,6-2,8 %. Til samanburðar við þessa próteinpækla var einnig útbúinn saltsprautupækill c) með 2% salti og 2% polyfosfati eingöngu til að hægt væri að meta áhrif próteinsins sérstaklega.

### 3.3.2 Efnamælingar á sýnum

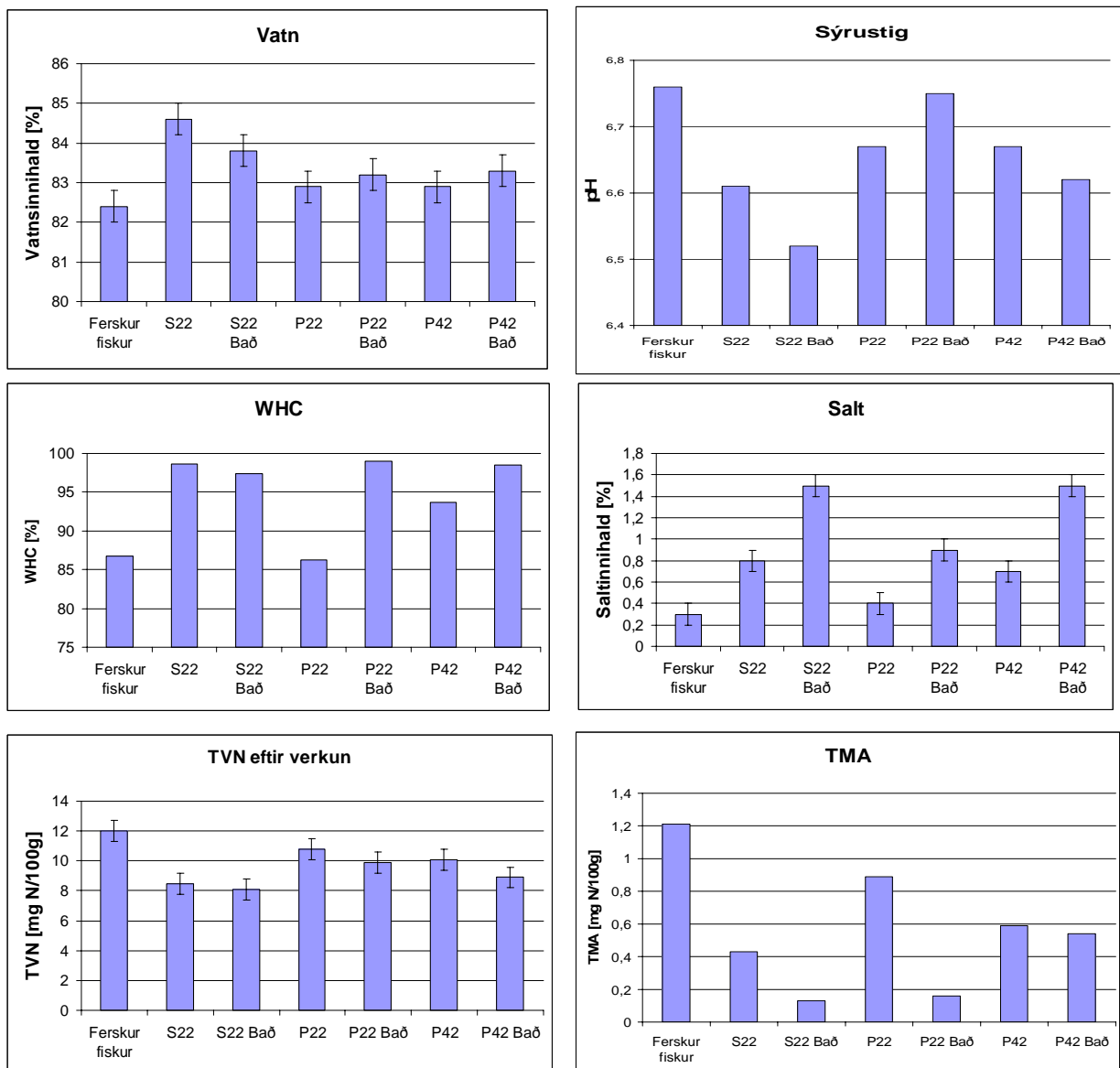
Mælingar á efnaeiginleikum fisksýnanna fóru fram við komu þeirra til Reykjavíkur degi eftir verkun (degi 1) og svo á 6.-7. degi og 9.-10. degi geymslu. Mælt var vatns- og saltinnihald, vatnsheldni sýnanna og sýrustig, ásamt magni reikulla basa (TVB-N) og trímethylamíns (TMA). Niðurstöður mælinganna má sjá í töflu 6 og myndum 8-12.

Tafla 6: Efnaniðurstöður úr fisksýnum.

Sýni	Vatn	óvissa	Salt	óvissa	WHC	pH	TVN	óvissa	TMA
<b>Ferskur fiskur</b>									
D1/Hráefni	82,4	0,4	0,3	0,1	86,80	6,76	12	0,7	1,21
D6 0°C	82,2	0,4	0,3	0,1	85,60	6,8	17,2	0,7	7,30
D9 0°C	82,5	0,4	0,2	0,1	83,40	6,67	18,9	0,7	7,00
D6 -2°C	82,1	0,4	0,2	0,1	84,40	6,8	12,6	0,7	1,11
D9 -2°C	82,2	0,4	0,2	0,1	83,00	6,64	15,3	0,7	3,60
D6 -4°C	81,7	0,4	0,4	0,1	89,80	6,86	12,7	0,7	0,76
D9 -4°C	82,8	0,4	0,2	0,1	86,00	6,56	12,7	0,7	1,60
<b>S22</b>									
D1	84,6	0,4	0,8	0,1	98,70	6,61	8,5	0,7	0,43
D7 -2°C	84,0	0,4	0,7	0,1	99,30	6,73	27,0	0,7	18,00
D10 -2°C	84,5	0,4	0,7	0,1	99,10	6,95	42,8	0,7	36,90
D7 -4°C	84,4	0,4	0,8	0,1	98,80	6,80	18,9	0,7	11,10
D10 -4°C	84,5	0,4	0,8	0,1	94,70	6,77	20,1	0,7	13,20
<b>S22 Bað</b>									
D1	83,8	0,4	1,5	0,1	97,40	6,52	8,1	0,7	0,13
D7 -2°C	84,1	0,4	1,5	0,1	98,80	6,75	10,0	0,7	1,24
D7 -4°C	84,3	0,4	1,7	0,1	99,40	6,61	5,2	0,7	0,35
<b>P22</b>									
D1	82,9	0,4	0,4	0,1	86,30	6,67	10,8	0,7	0,89
D7 -2°C	83,7	0,4	0,6	0,1	96,20	6,82	11,3	0,7	3,90
D10 -2°C	82,6	0,4	0,2	0,1	99,00	7,05	71,1	0,7	64,50
D7 -4°C	84,5	0,4	0,6	0,1	90,30	6,72	47,7	0,7	29,10
D10 -4°C	84,5	0,4	0,6	0,1	87,40	6,89	33,2	0,7	23,50
<b>P22 Bað</b>									
D1	83,2	0,4	0,9	0,1	99,00	6,75	9,9	0,7	0,16
D7 -2°C	83,4	0,4	1,1	0,1	98,40	6,63	17,3	0,7	12,00
D7 -4°C	83,7	0,4	1,1	0,1	99,20	6,65	12,1	0,7	2,30
<b>P42</b>									
D1	82,9	0,4	0,7	0,1	93,70	6,67	10,1	0,7	0,59
D6 -2°C	83,6	0,4	0,8	0,1	98,80	6,65	17,1	0,7	8,90
D9 -2°C	83,6	0,4	0,6	0,1	99,70	6,89	49,5	0,7	40,10
D6 -4°C	83,3	0,4	0,7	0,1	96,40	6,63	11,6	0,7	2,10
D9 -4°C	83,9	0,4	0,9	0,1	99,50	6,74	18,8	0,7	9,40
<b>P42 Bað</b>									
D1	83,3	0,4	1,5	0,1	98,50	6,62	8,9	0,7	0,54
D6 -2°C	83,3	0,4	1,6	0,1	98,50	6,58	13,6	0,7	4,20
D6 -4°C	83,5	0,4	1,6	0,1	99,80	6,59	10,4	0,7	1,20

Niðurstöður mælinga á mismunandi afurðum tilraunarinnar eru sýndar á mynd 8.

Myndin sýnir að vatnsinnihaldið eykst við sprautun salts, fosfata og próteins inn í vöðvann en þó mismikið. Vatnsinnihaldið er mest í sýnum sem voru sprautuð með salti og fosfötum eingöngu, en vatnsmagn í sýnum sprautuðum með próteinpæklum er marktægt lægra. Þetta má skýra með því að vatnsinnihald í próteinsprautupæklunum (a og b) var lægra í samanburði við samanburðarpækilinn (c). Því er eðlilegt að vatnsupptaka er minni við notkun þeirra. Einnig er hugsanlegt að próteinin í pæklunum hafi heftandi áhrif á vatnsupptöku sýnanna. Ekki fannst markverður munur á vatnsinnihaldi sýnanna eftir því hvort sýnin höfðu verið sett í pækilbað eftir sprautunina eða ekki. Þetta er í samræmi við nýtnitölur úr tilrauninni.



**Mynd 8: Efnæiginleikar sýnanna á fyrsta geymsludegi tilraunar.**

Á myndinni má einnig sjá breytingar á sýrustigi fiskvöðvans við mismunandi meðhöndlunir. Skv. myndinni má sjá að sýrustigið lækkar í öllum sprautumeðhöndluðum hópum miðað við hráefnið (ferska fiskinn), en mesta sýrustigslækkunin fæst fyrir hópana sem sprautaðir voru

með salti og fosfati (S22 og S22 bað). Þessi lækun sýrustigs með auknum saltstyrk er í samræmi við eldri rannsóknir (Þórarinsdóttir ofl, 2001).

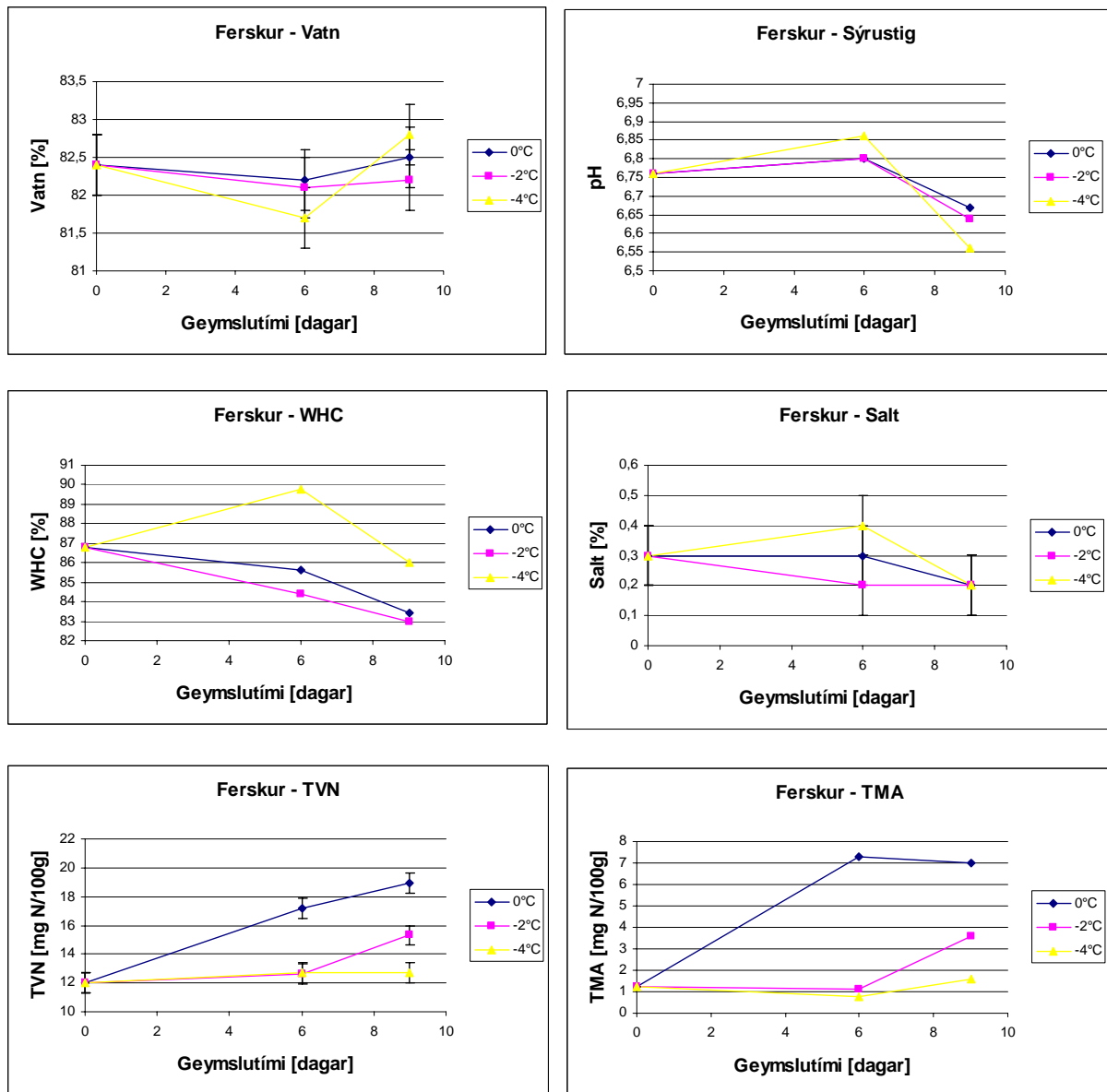
Þegar litið er á breytingum á vatnsheldni (WHC) við sprautun má sjá að vatnsheldnin eykst við sprautun í öllum hópum miðað við hráefnið, nema þeim sem sprautaðir voru með próteinum, 2% salti og 2% fosfati (P22). Saltinnihald þessa hóps er ekki marktækt frábrugðið saltinnihaldi hráefnisins og skýrir það að vatnsheldnin er svipuð í þessum hópum. Einnig má sjá að saltinnihaldið, og þar með einnig vatnsheldnin, jókst í hópunum þegar þeir voru þæklaðir eftir sprautun. Saltið flæðir þá inn í vöðvann enn frekar og bindur meira vatn og eykur þannig vatnsheldnina. Þessi aukning á vatnsheldni gildir þó ekki fyrir þá hópa sem sprautaðir voru með salti og fosfati eingöngu (S22), en flakabitarnir sem voru lagðir í saltbað sýna lægri vatnsheldni en þeir sem voru ekki lagðir í þækil. Þetta er í samræmi við niðurstöður á vatnsinnihaldi þessara hópa, en þekkt er að fylgni er á milli vatns- og saltinnihalds vöðva og vatnsheldni hans (Offer and Knight, 1988). Eins og fyrir vatnsmælingarnar er það hópurinn sprautaður með salti og fosfati eingöngu (S22) sem hefur hæsta vatnsheldni, en vatnsheldnin er minnst í hópnum sprautuðum með próteinum, 2% salti og 2% fosfati (P22). Eins og áður sagði var lægra vatnsinnihald í próteinsprautupæklunum en saltsprautupæklinum, en einnig er hugsanlegt að próteinsprautunin valdi meiri frumuskemmdum en saltsprautunin og minnki þannig vatnsheldnina enn frekar í sýnunum.

Á mynd 8 má einnig sjá magn reikulla basa, TVB-N og TMA, í sýnunum á fyrsta sýnadegi tilraunarinnar. Þar sést að magn TVB-N og TMA lækkar í vöðvanum eftir sprautun og enn meira hjá sýnum sem látin voru í þækilbað líka. Fylgni þessara breyta er sterk neikvæð vensl við vatns- og saltinnihald auk vatnsheldni. Í töflu 5 má sjá fylgni efnabreytanna. Eins og búast mátti við er fylgni vatns- og saltinnihalds með mikla fylgni við vatnsheldni sýnanna.

Tafla 5:Fylgni efnamælinga á degi 1 (correlation).

	Vatn	Salt	WHC	pH	TVN	TMA
Vatn	1	0,481195	0,703633	-0,6733	-0,85536	-0,6465
Salt		1	0,779247	-0,71046	-0,84148	-0,73706
WHC			1	-0,43799	-0,8419	-0,87639
pH				1	0,842049	0,517271
TVN					1	0,83241
TMA						1

Myndir 9-12 sýna niðurstöður úr efnamælingum á sýnunum yfir geymslutímann. Mynd 9 sýnir breytingar í ferska fiskinum yfir geyslutímann. Sjá má að vatnsinnihald ferska fisksins helst nær óbreytt í gegnum geymslutíma tilraunarinnar. Þetta er í samræmi við mælingar á dripi ferska fisksins. Einnig sést enginn marktækur munur á saltinnihaldi sýnanna eins og búast mátti við, en mældar breytingar á saltinnihaldinu lýsir einungis mun á milli einstaklinga. Hins vegar þegar litið er til vatnsheldni sýnanna fæst mun hærra gildi í sýnum sem geymd voru við -4°C en í hinum fersku sýnunum. Þar sem hluti vatnsins á yfirborði fisksins var frosinn við -4°C telst líklegt að stærra hlutfall af lausu vatni hafi lekið úr sýnunum. Ekki fannst marktækur munur á vatnsheldni milli ferskra fisksýna eftir því hvort þau voru geymd við 0°C eða -2°C.



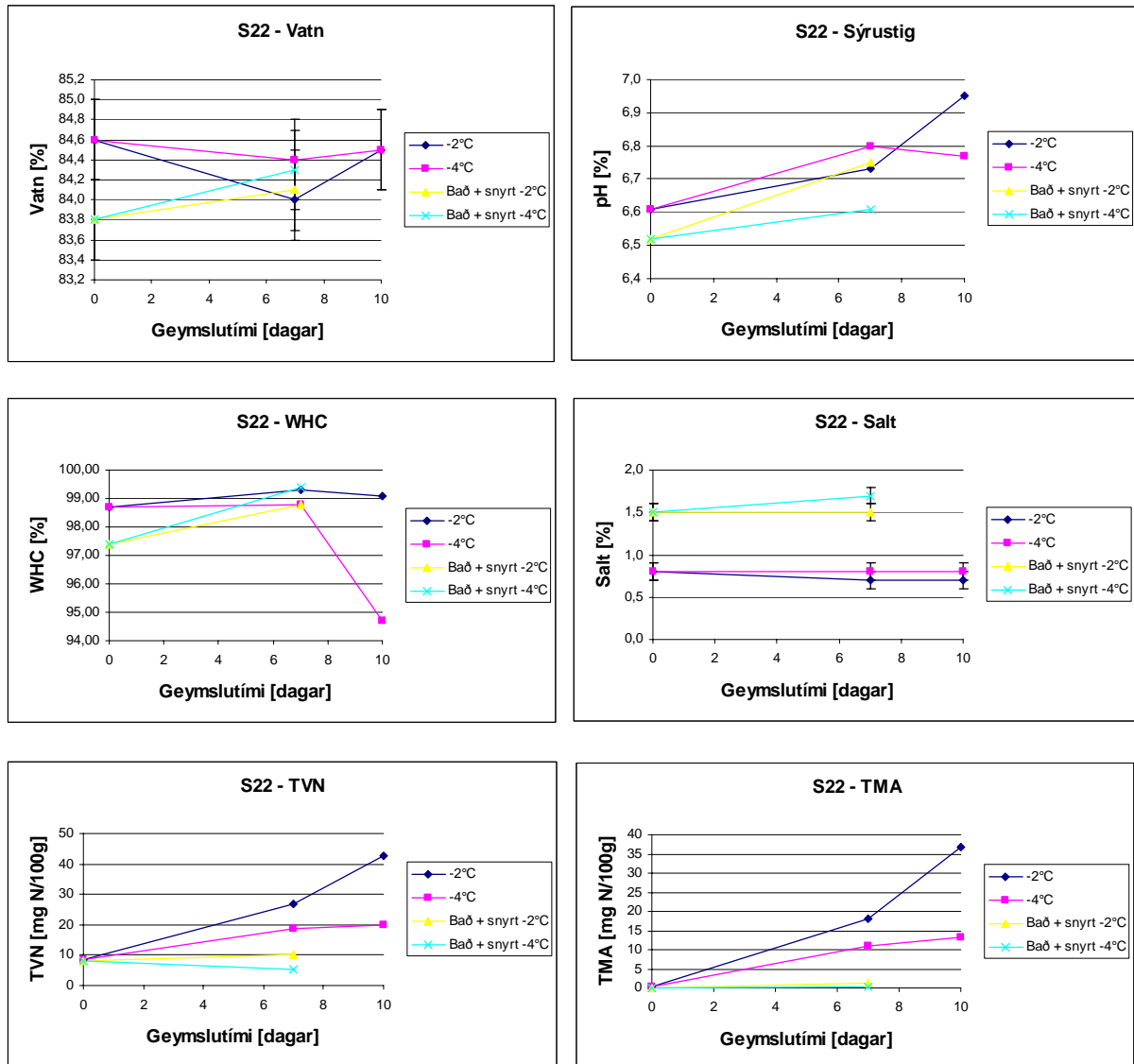
Mynd 9:Efnaeiginleikar fersks fisks miðað við geymslutíma.

Ef litið er á breytingar á sýrustigi sýnanna sést að sýrustigið lækkar um pH 0,2 á geymslutímabilinu við öll geymsluhitastigin. Þetta telst þó ekki nægilega stór munur til að lækkunin teljist marktæk.

Magn reikulla basa, TVB-N og TMA hækkar greinilega með geymslutíma og er aukningin meiri eftir því sem hitastigið er hærra. Æskilegt er að magn reikulla basa sé sem minnst, en mælingar á heildarmagni reikulla basa er viðurkennd aðferð til að meta áhrif örveruvaxtar á ferskleika fisks. Því er æskilegra að geyma fiskinn við lægra hitastig út frá sjónarmiði skemmdarferla af völdum reikulla basa. Á hinn bóginn veldur myndun ískristalla við lægri hitastigin frumuskemmdum, en þetta sást vel í sýnum sem geymd voru við -4°C.

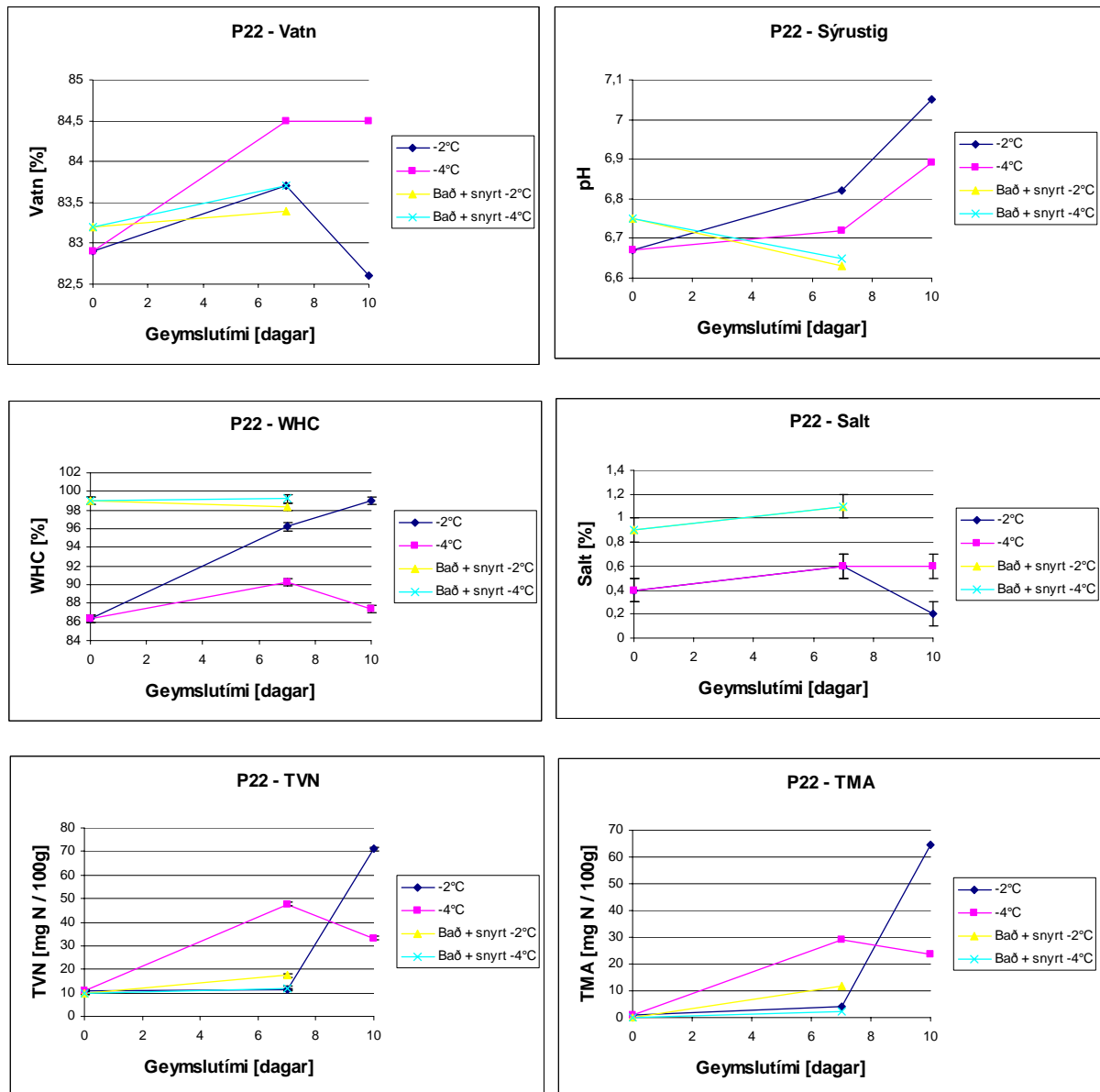


Lítum nú á hegðun sprautuðu hópanna, en niðurstöður efnamælinganna með geymslutíma má sjá á myndum 10-12.



Mynd 10: Efnæginleikar þorsks sem sprautaður var með 2% salti, 2% fosfati (S22) eftir geymslutíma.

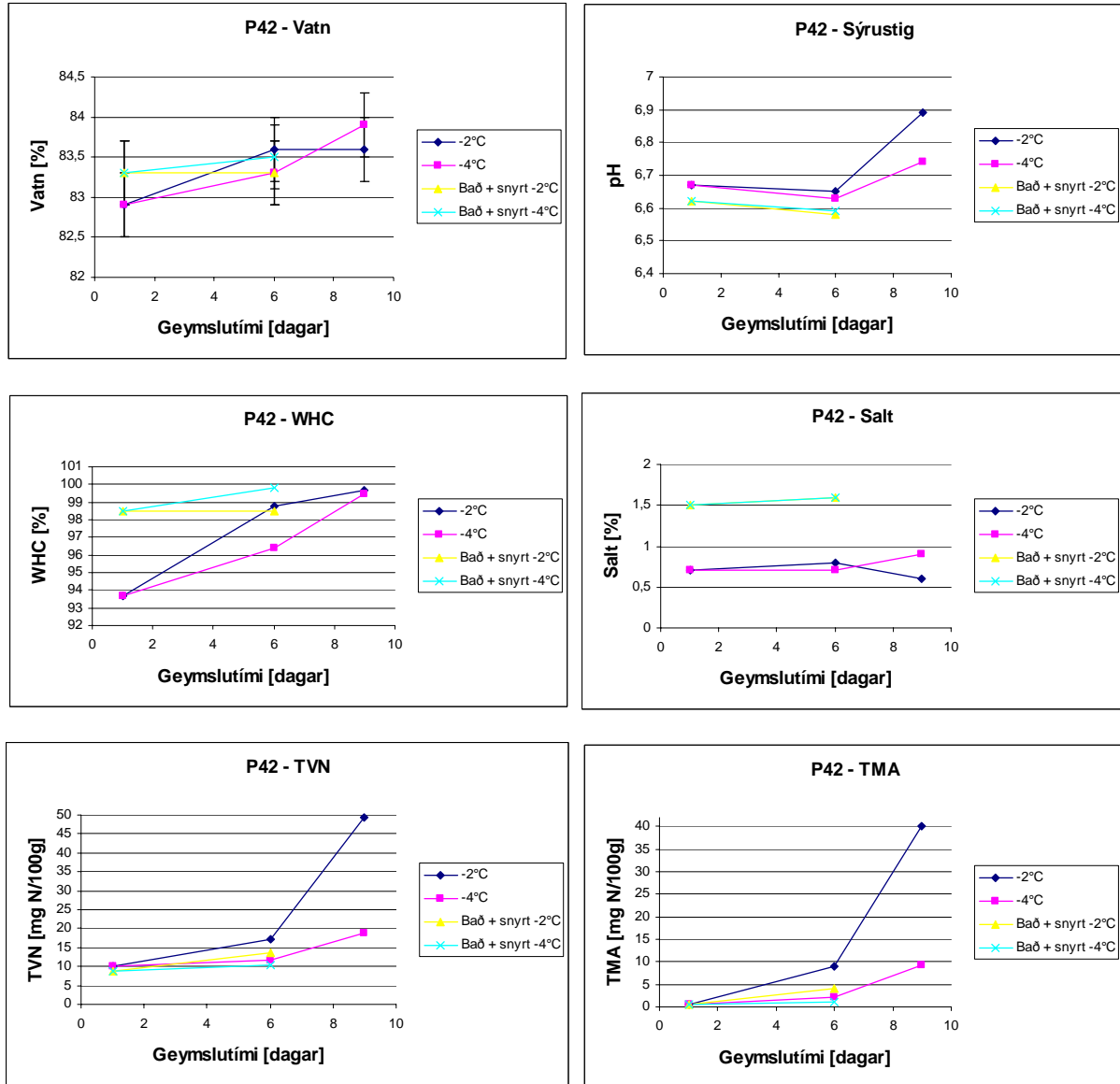
Breytingar með geymslutíma eru að mestu sambærilegar við breytingar á ferska fiskinum með geymslutíma, að því undanskildu að sýrustigið og vatnsheldni í vöðvanum hækkar marktækt með geymslutíma í sprautuðu hópunum í samræmi við fyrri rannsóknir á geymsluþoli þorsks (Tryggvadóttir ofl., 2005). Sýrustigshækkunin með geymslutíma helst þá í hendur við aukið magn reikulla basa með geymslutíma (Martinsdóttir ofl., 2003).



Mynd 11: Efnaeiginleikar þorsks sem sprautaður var með 2% salti, 2% fosfati og próteinum (P22).

Myndir 10-12 sýna að magn reikulla basa hækkar mun hraðar í sprautuðu sýnunum miðað við ferska fiskinn. Samkvæmt reglugerðum Evrópusambandsins er miðað við þröskuldsgildið 35 mg/100g TVB-N við mat á skemmdum fiski. Sjá má á myndum 10-12 að öll sýni úr sprautuhópnum, sem ekki voru þæklud og voru geymd við -2°C fara yfir þetta gildi á 6-8 degi geymslu. Sýni geymd við -4°C fóru hins vegar ekki yfir þetta þröskuldsgildi á tímabilinu, nema í hópnum sprautuðum með próteinum, 2% salti og 2% fosfati (P22) (mynd 11). Ástæður fyrir þessu eru óljósar, en skýrast líklegast á mun á milli einstaklinga. Af myndunum má einnig sjá að aukning reikulla basa með geymslutíma er mun minni í sýnum sem skoluð voru í saltbaði eftir sprautun en í sýnum sem fóru ekki í slíkt bað. Mælingarnar sýna einnig að saltið og önnur bætiefni skolist ekki marktækt út við þessa þæklun. Bendir það

til þess að skolon físks eftir sprautun sé æskileg til að tryggja gott geymsluþol sprautaðra afurða án þess að eðlisefnafræðilegir eiginleikar vörunnar eftir sprautunina tapist.

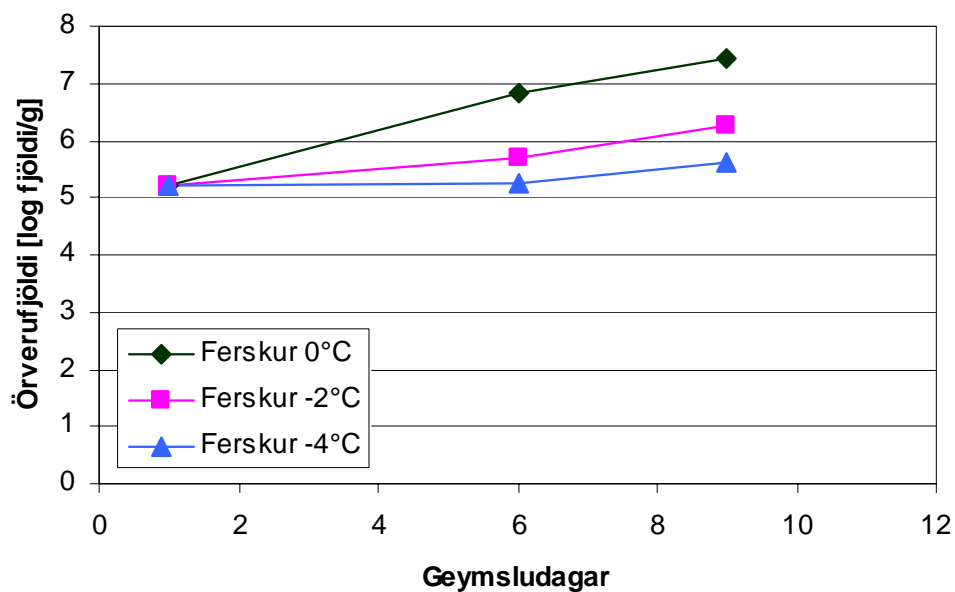


Mynd 12: Efnæginleikar þorsks sem sprautaður var með 4% salti, 2% fosfati og próteinum (P42).

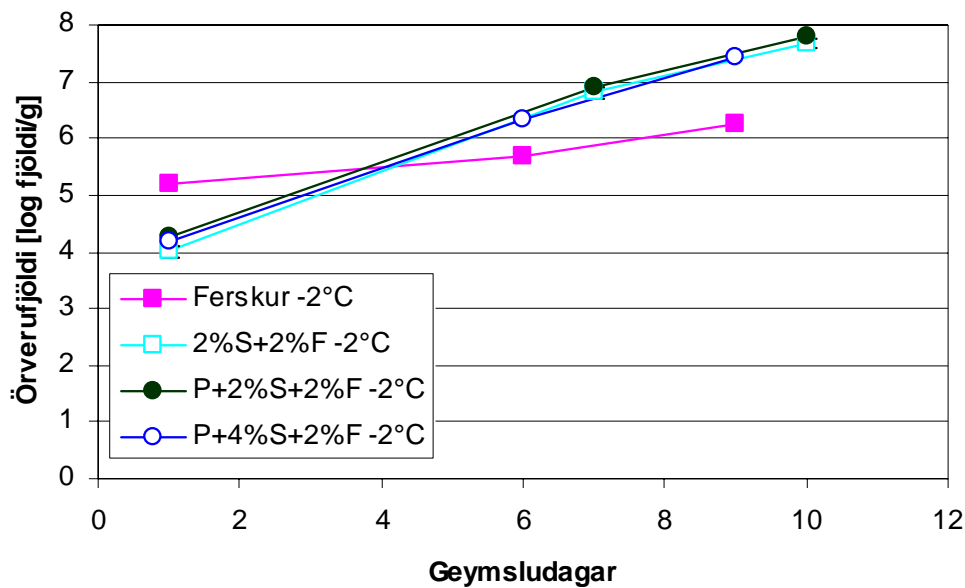
### 3.4 Örverumælingar

Niðurstöður talninga á heildarörverufjölda í tilraunahópunum níu eru sýndar á myndum 13-15. Aukning á heildarfjölda örvera var þeim mun hægari eftir því sem geymsluhitastigið var lægra eins og við var að búast. Þetta kemur vel fram á mynd 13 sem sýnir þróun á heildarörverufjölda í ferskum (ómeðhöndluðum) flökum yfir 9 daga geymslutíma. Þannig var heildarörverufjöldinn á 9. degi um log 7,5/g í flökum sem voru geymd við 0°C en um log 5,5/g eða 100x lægri í flökum við -4°C. Örverufjölgunin í fersku flökunum var mjög lítil við þetta hitastig yfir geymslutímann.

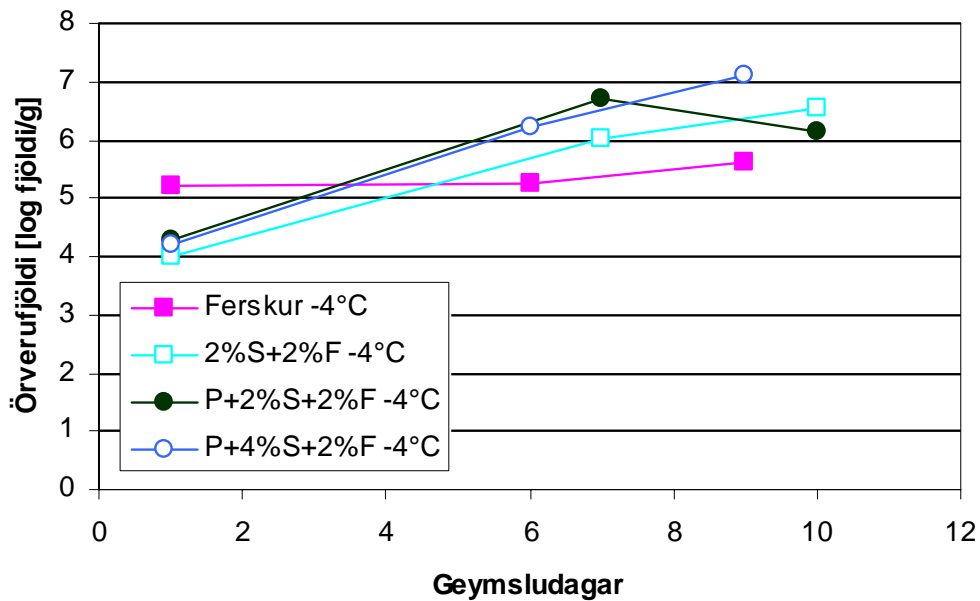
Á myndum 14 og 15 er sýnd fjölgun örvera í sprautuðum flökum við -2 og -4°C í samanburði við fersk flök við sama geymsluhita. Ljóst er að sprautun aukefna í flökin hafði óæskileg áhrif frá örverufræðilegu sjónarmiði. Þannig var heildarörverufjöldinn í sprautuðu flökunum við -2°C á 9. degi um log 7,5/g eða álíka mikill og örverufjöldinn var í fersku flökunum við 0°C á sama degi. Örverufjöldi í fersku flökunum við -2°C á 9. degi var rúmlega log 6/g. Ekki kom fram munur á örverufjölda milli sprautuðu hópanna (mynd 14). Við -4°C var örverufjölgunin enn hægari en við -2°C (mynd 15). Almenna athygli vekur þó að töluverð aukning varð á heildarörverufjöldanum í sprautuðu flökunum við þetta lága geymsluhitastig. Á 9. degi var örverufjöldinn mestur í flökum sem sprautuð höfðu verið með próteini, 4% salti og 2% fosfati (P42) eða rúmlega log 7/g.



Mynd 13: Heildarörverufjöldi á járnagar í ferskum flökum við mismunandi hitastig.



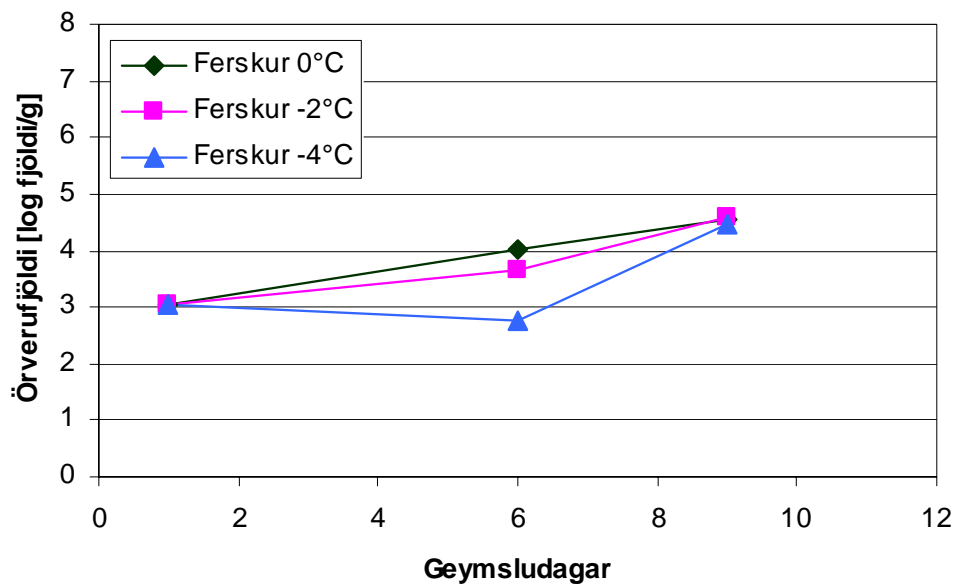
Mynd 14: Heildarörverufjöldi á járnagar í sprautum flökum við -2°C. P: Prótein, S: Salt, F: Fosfat.



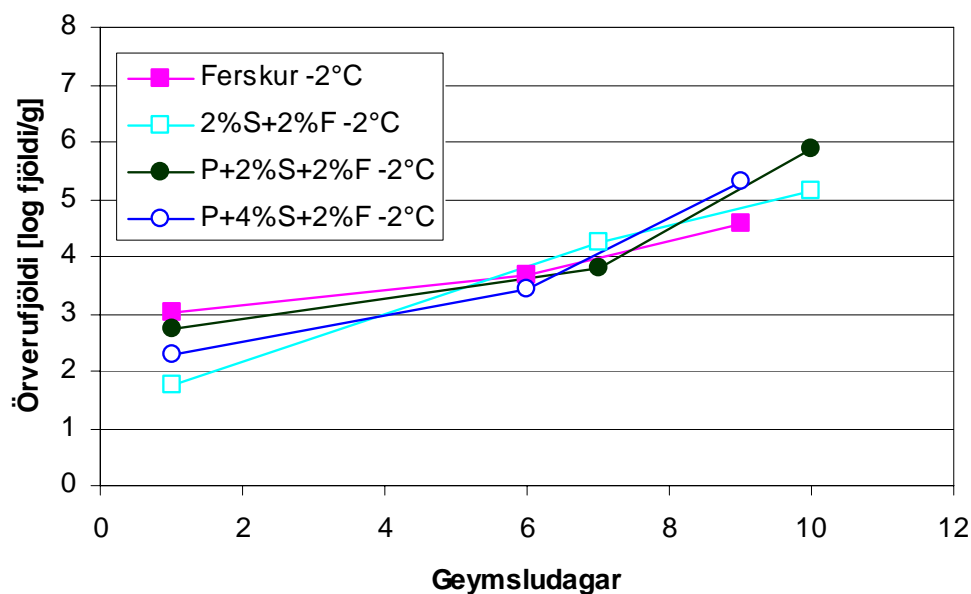
Mynd 15: Heildarörverufjöldi á járnagar í sprautum flökum við -4°C. P: Prótein, S: Salt, F: Fosfat.

Niðurstöður talninga á H<sub>2</sub>S-myndandi örverum eru sýndar á myndum 16-18. Fjöldi þeirra var í öllum tilfellum lægri en heildarörverufjöldinn. Þannig var fjöldi H<sub>2</sub>S-myndandi örvera í fersku flökunum um log 4,5/g á 9. degi við öll geymsluhitastigin (mynd 16) en á sama tíma var heildarfjöldinn á bilinu log 5,5 (-4°C) til 7,5/g (0°C). Munurinn var því allt að

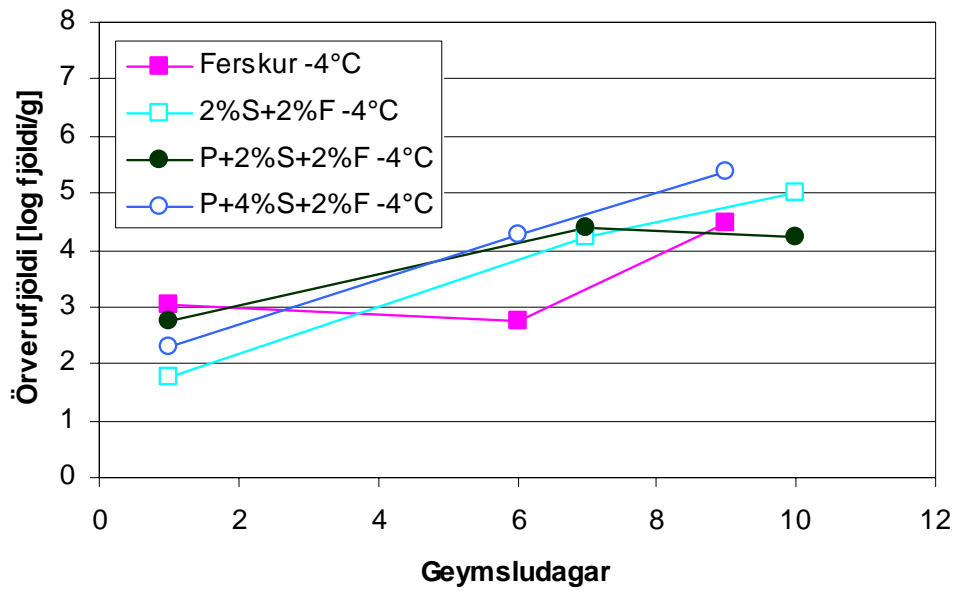
þúsundfaldur. Í sprautuðu flökunum var fjöldi þeirra á 9. degi log 4,5-5,5/g (myndir 17 og 18) meðan heildarfjöldi í sömu hópum var á bilinu log 6-8/g. Áhrif mismunandi geymsluhitastigs á vöxt H<sub>2</sub>S-myndandi örvera voru ekki jafn afgerandi og fram kom við heildarörverutalningar. Eins og áður kom fram var ekki greinanlegur munur á fjölda þeirra í ferskum flökum á 9. degi en á 6. degi var fjöldinn þó lægstur við -4°C (mynd 16). Þá var fjöldi H<sub>2</sub>S-myndandi örvera í fersku og sprautuðu flökunum um log 4,5-5,5/g við bæði -2 og -4°C á 9. degi. Á 10. degi var þó fjöldinn í tveimur af sprautuðu hópnum á bilinu log 5-6/g við -2°C en log 4-5/g við -4°C (myndir 17 og 18).



Mynd 16: H<sub>2</sub>S-myndandi örverur á járnagar í ferskum flökum við mismunandi hitastig.



Mynd 17: H<sub>2</sub>S-myndandi örverur á járnagar í sprautum flökum við -2°C. P: Prótein, S: Salt, F: Fosfat.



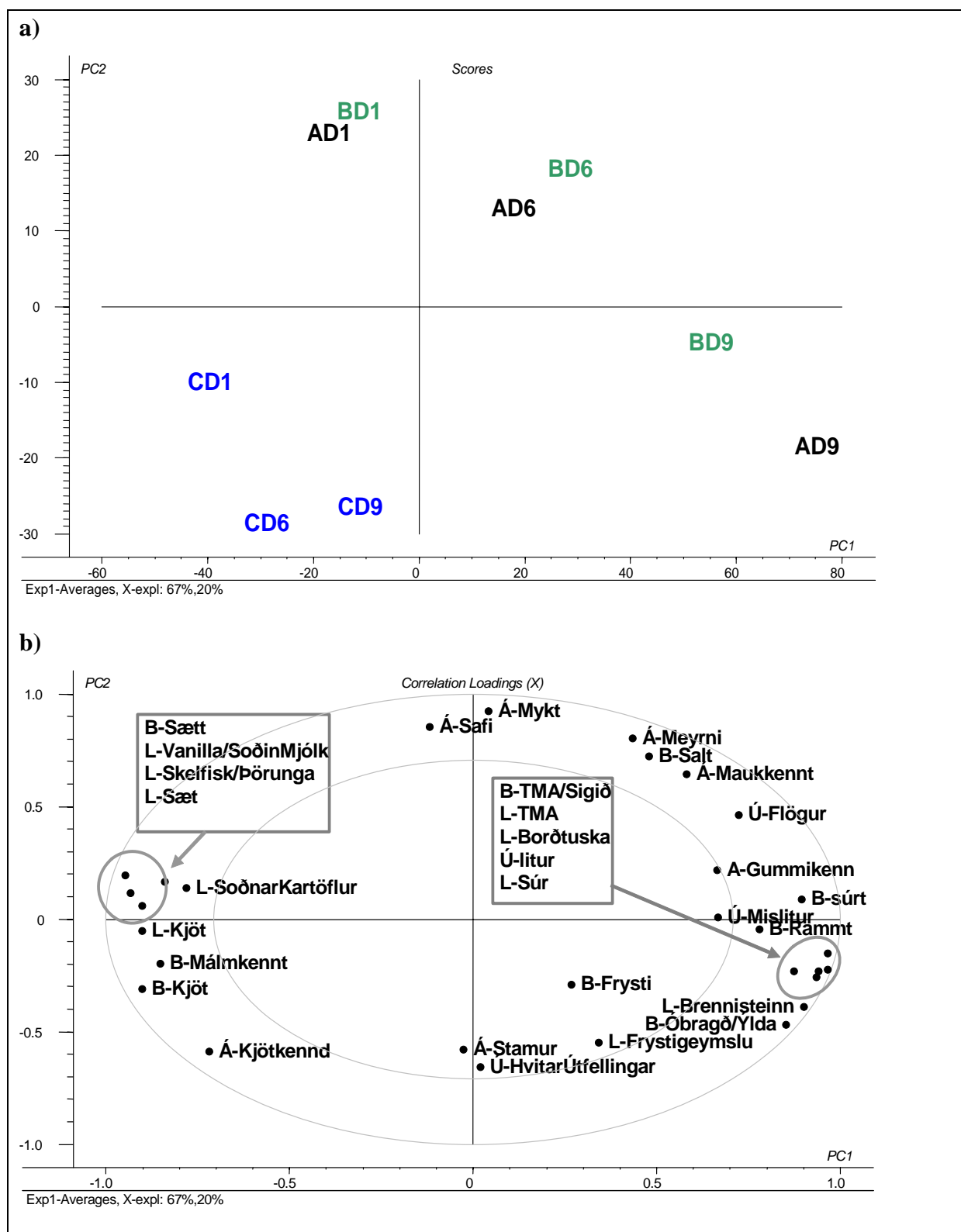
Mynd 18: H<sub>2</sub>S-myndandi örverur á járnagar í sprautum flökum við -4°C. P: Prótein, S: Salt, F: Fosfat.

### 3.5 Skynmat

Greining var gerð á leiðréttum gildum skynmats út frá módeli byggðu á 10 skynmatsdómurum, 9 sýnahópum og 30 skynmatsþáttum. PCA höfuðþáttgreining á meðalgildum sýndi að 87% breytileika gagnanna voru skýrð með fyrstu 2 höfuðþáttunum (Mynd 19) þar sem fyrsti höfuðþáttur (67%) er útskýrður af ferskleika og skemmdareinkennum. Við upphaf geymslutímans er sýnahópunum lýst með lyktar- og bragðeinkennum einkennandi fyrir ferskan þorsk, eins og sæt lykt og bragð, kjötkennd lykt, bragð og áferð auk málmennu bragði. Sýnahópur C (ferskur fiskur) virðist halda þessum einkennum, á meðan hópar A (P22) og B (S22) er lýst með skemmdareinkennum við lok geymslutímans, eins og TMA-lykt og -bragði, súrri lykt og bragði og borðtuskulykt. Ennfremur virðaðst þessi skemmdareinkenni einkenna hóp A (P22) meira en hóp B (S22). Annar höfuðþáttur (20%) útskýrist að mestu af áferðarþáttum þar sem sýnahópar A (P22) og B (S22) virtust hafa mýkri og safaríkari áferð á fyrri hluta geymslutímans samanborið við sýnahóp C (ferskur fiskur).

Hópur C (ferskur fiskur) er því frábrugðinn hópum A (P22) og B (S22) einsog fram kemur á mynd 19, og munurinn er marktækur (Tafla 7) fyrir flesta skynmatsþætti sérstaklega á degi 9 fyrir ferskleikaþætti. Hópur A (P22) var þó oftast marktækt frábrugðinn hópi C (ferskum fiski) á degi 9, samanborið við hóp B (S22). Almenn var sýnahópur C (ferskur fiskur) ekki eins flögukennur, mjúkur, meyr, maukennur og sýnahópar A (P22) og B (S22), en hafði kjötkenndari munnhrif og bragð. Auk þess hafði hópur C (ferskur fiskur) áberandi hærri gildi á fyrsta degi fyrir skelfisk/þörunga og kjötlykt, sem og málmkennt bragð á degi 1 og 6 samanborið við hópa A (P22) og B (S22). Ekki kom fram mikill munur á hópum A (P22) og B (S22), en B (S22) hópur var þó ívið saltari og flögukennur en hópur A (P22). Auk þess hafði A hópur (P22) lægri gildi fyrir ferskleikaeinkenni og hærri gildi fyrir skemmdareinkenni á degi 9 þó munurinn væri ekki marktækur.





Mynd 19. Höfuðþáttgreining; Meðaltöl yfir dómara og endurtekningar, leiðrétt gildi skynmats. í T1; meðaltöl yfir dómara og endurtekningar, leiðrétt gildi skynmats. a) Scores (sýni A, B og C: D=geymsludagur), b) correlation loadings (skynmatsþættir: Á = áferð, B = bragð, L = lykt, Ú = útlit).

**Tafla 6.** Meðaltöl skynmatsþátta (Skali 0-100), fyrir hópa A, B og C (D = geymsludagur). Ef bókstafir við hópa innan dálks eru ekki eins er marktækur munur á hópum ( $p < 0,05$ )

<b>Lykt</b>										
Hópur	Sæt	Skelfisk/p.	Kjöt	Vanilla/s.Mj.	Soðn.Kart.	Frystig.	Bordtuska	TMA	Súr	Brennist.
AD1	36 <sup>ac</sup>	24 <sup>bc</sup>	20 <sup>a</sup>	24 <sup>a</sup>	26 <sup>a</sup>	0	1 <sup>cd</sup>	0 <sup>e</sup>	2 <sup>cde</sup>	0 <sup>ce</sup>
AD6	32 <sup>bdf</sup>	28 <sup>bc</sup>	20	26	35 <sup>a</sup>	2	11 <sup>bc</sup>	13 <sup>bc</sup>	9 <sup>bd</sup>	3 <sup>cd</sup>
AD9	12 <sup>g</sup>	6 <sup>de</sup>	4 <sup>b</sup>	10 <sup>b</sup>	9 <sup>b</sup>	3	34 <sup>a</sup>	51 <sup>a</sup>	29 <sup>a</sup>	12 <sup>a</sup>
BD1	41 <sup>ab</sup>	26 <sup>b</sup>	12	23 <sup>a</sup>	19 <sup>a</sup>	0	2 <sup>cd</sup>	0 <sup>e</sup>	1 <sup>cde</sup>	0 <sup>ce</sup>
BD6	29 <sup>cef</sup>	26 <sup>bc</sup>	22	26	30 <sup>a</sup>	2	19 <sup>ab</sup>	21 <sup>b</sup>	14 <sup>bc</sup>	3 <sup>c</sup>
BD9	18 <sup>fg</sup>	14 <sup>cd</sup>	6 <sup>b</sup>	17	17	2	24 <sup>ab</sup>	43 <sup>a</sup>	20 <sup>ab</sup>	10 <sup>ab</sup>
CD1	46 <sup>a</sup>	41 <sup>a</sup>	25 <sup>a</sup>	29 <sup>a</sup>	25 <sup>a</sup>	3	1 <sup>cd</sup>	0 <sup>e</sup>	0 <sup>df</sup>	0 <sup>ce</sup>
CD6	44 <sup>ac</sup>	34 <sup>b</sup>	28 <sup>a</sup>	32 <sup>a</sup>	36 <sup>a</sup>	1	2 <sup>cd</sup>	3 <sup>e</sup>	3 <sup>cde</sup>	2 <sup>cd</sup>
CD9	36 <sup>ac</sup>	22 <sup>bc</sup>	20 <sup>a</sup>	24 <sup>a</sup>	28 <sup>a</sup>	2	10 <sup>cd</sup>	8 <sup>cde</sup>	5 <sup>cde</sup>	3 <sup>ce</sup>
P-gildi	***	***	***	**	***		***	***	***	***
<b>Útlit</b>										
Hópur	Litur	Mislitur	HvitarÚtf.	Flögur						
AD1	26 <sup>b</sup>	29	18	37 <sup>b</sup>						
AD6	41	38	18	54						
AD9	39 <sup>a</sup>	36	21	52						
BD1	26 <sup>b</sup>	23	15	53						
BD6	34	31	15	68 <sup>a</sup>						
BD9	30	32	17	60 <sup>a</sup>						
CD1	25 <sup>b</sup>	24	16	37 <sup>b</sup>						
CD6	31	27	19	39 <sup>b</sup>						
CD9	26	29	28	39 <sup>b</sup>						
P-gildi	**			***						
<b>Bragð</b>										
Hópur	Salt	Málmkennt	Sætt	kjöt	Frysti	Rammt	Súrt	TMA/si.	Óbragð/ý.	
AD1	34 <sup>ab</sup>	42 <sup>ac</sup>	40 <sup>a</sup>	19 <sup>ac</sup>	4	6	2	1 <sup>cd</sup>	1 <sup>b</sup>	
AD6	22 <sup>bc</sup>	32 <sup>ce</sup>	23 <sup>bdf</sup>	13 <sup>cd</sup>	2	6	9	12 <sup>b</sup>	11 <sup>b</sup>	
AD9	12 <sup>bc</sup>	7 <sup>def</sup>	14 <sup>ef</sup>	3 <sup>def</sup>	7	6	9	22 <sup>a</sup>	45 <sup>a</sup>	
BD1	38 <sup>a</sup>	34 <sup>bcd</sup>	36 <sup>ab</sup>	14	3	3	1	0 <sup>cd</sup>	0 <sup>b</sup>	
BD6	34 <sup>ab</sup>	27 <sup>ce</sup>	24 <sup>bdf</sup>	14 <sup>cd</sup>	2	9	7 <sup>a</sup>	11 <sup>b</sup>	10 <sup>b</sup>	
BD9	29 <sup>ab</sup>	11 <sup>def</sup>	17 <sup>cde</sup>	7 <sup>ce</sup>	2	13 <sup>a</sup>	9	22 <sup>a</sup>	30 <sup>a</sup>	
CD1	7 <sup>d</sup>	55 <sup>a</sup>	41 <sup>a</sup>	24 <sup>abd</sup>	2	1 <sup>b</sup>	1	0 <sup>cd</sup>	3 <sup>b</sup>	
CD6	12 <sup>d</sup>	52 <sup>ab</sup>	42 <sup>a</sup>	29 <sup>a</sup>	4	4	1 <sup>b</sup>	1 <sup>cd</sup>	3 <sup>b</sup>	
CD9	4 <sup>d</sup>	23 <sup>bcd</sup>	29 <sup>acd</sup>	17 <sup>ac</sup>	2	8	3	6 <sup>bc</sup>	12 <sup>b</sup>	
P-gildi	***	***	***	***	*		***	***	***	
<b>Áferð</b>										
Hópur	Mýkt	Safi	Meyrni	Maukennt	Kjöt.M.hr.	Stamur	Gummik.			
AD1	80 <sup>a</sup>	66 <sup>a</sup>	78 <sup>a</sup>	61 <sup>ab</sup>	13	11	2			
AD6	79 <sup>ab</sup>	61	79 <sup>a</sup>	63 <sup>a</sup>	10 <sup>b</sup>	6	2			
AD9	65	58	72	48	14 <sup>b</sup>	11	4			
BD1	77 <sup>ab</sup>	65 <sup>a</sup>	75 <sup>a</sup>	56 <sup>ab</sup>	15	7	3			
BD6	77 <sup>ab</sup>	58	80 <sup>a</sup>	54 <sup>ab</sup>	8 <sup>b</sup>	11	5			
BD9	63 <sup>bc</sup>	60	75	48	8 <sup>b</sup>	10	2			
CD1	67	61	69	41	24 <sup>a</sup>	12	3			
CD6	56 <sup>cd</sup>	56	62 <sup>b</sup>	29 <sup>d</sup>	27 <sup>a</sup>	12	1			
CD9	58 <sup>cd</sup>	50 <sup>b</sup>	62 <sup>b</sup>	38 <sup>bc</sup>	25 <sup>a</sup>	10	1			
P-gildi	***	**	***	***	***					

\*  $p < 0,05$

\*\*  $p < 0,01$

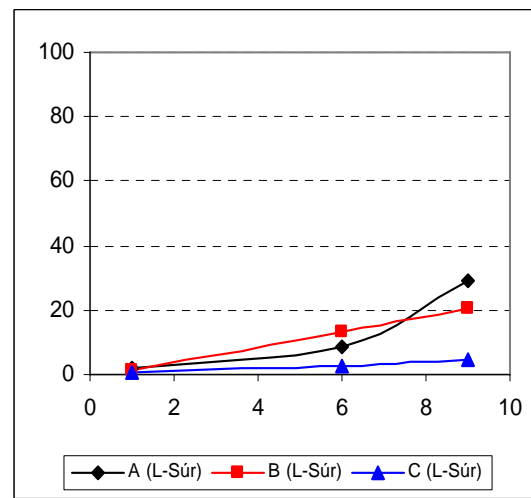
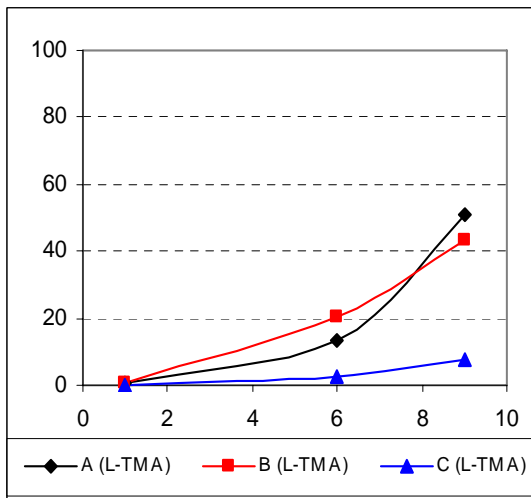
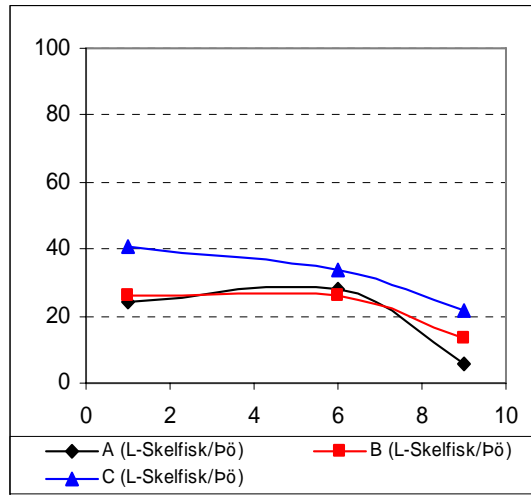
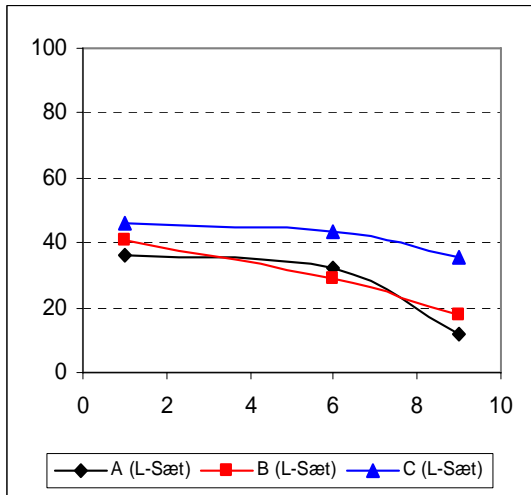
\*\*\*  $p < 0,001$

Myndir 20 til 23 sýna hvernig hópar A (P22), B (S22) og C (ferskur fiskur) breytast með tilliti til nokkurra skynmatsþátta. Á mynd 20 má sjá að sæt lykt einkennir hóp C allan geymslutíman, meðan hópar A og B hafa bæði lægri gildi fyrir sæta lykt við upphaf geymslutímans og hún er vart greinileg við lok geymslunnar. Skelfisk/Þörungalykt er töluvert meira einkennandi fyrir hóp C samanborið við A og B í upphafi geymslutímans, og við lok geymslunnar er þessi lykt enn merkjanleg í hóp C. TMA og súr lykt er ekki merkjanleg í neinum hópanna við upphaf geymslunnar og vart greinileg í hópi C við lok geymslunnar. Hinsvegar er TMA lykt þegar merkjanleg í hópi B á degi 6, og komin langt yfir þau mörk sem venjulega er miðað við ákvörðun á hámarks geymsluþoli í skynmati á degi 9 fyrir hópa A og B. Venjulega eru skemmdareinkenni einsog TMA og súr á bilinu 20-30 á QDA skalanum við lok geymsluþols. Við þau mörk finna flestir skynmatsdómar greinileg einkenni skemmdar. Súr lykt er merkjanleg á degi 9 fyrir hópa A og B, og er nokkuð greinilegri fyrir hóp A.

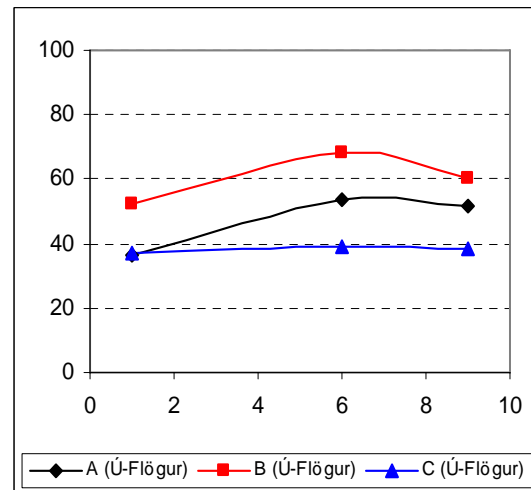
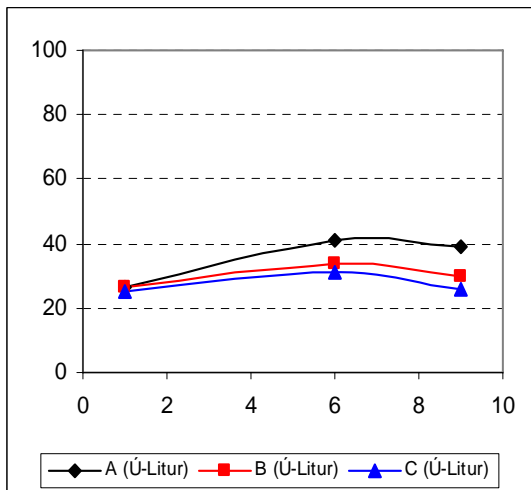
Hópur A virðist hafa nokkuð dekkri lit á degi 6 og 9 samanborið við hópa B og C samkvæmd mynd 21, en hópur B er nokkuð flögukennandi á öllum sýnatökudögum samborið við hópa A og C.

Á mynd 22 sést að salt er vart greinanlegt í hópi C, þar sem einkunnir liggja um og undir 10 stigum á QDA-skalanum. Bæði A og B hópar eru nokkuð saltir í upphafi geymslu, en saltbragð virðist lækka með geymslutíma, sérstaklega fyrir hóp A. Hugsanlega ástæða þessa er mismunandi saltstyrkur í sýnum. Málmkennt bragð er töluvert meira í sýnahópi C samanborið við A og B við upphafi geymslu, en minnkar nokkuð jafnt með geymslutíma fyrir hópana þrjá. Sætt bragð er svipað í upphafi geymslutímans í hópunum þremur, en það minnkar töluvert í hópum A og B á degi 6 og 9. Kjötbragð er lítið af öllum hópum við upphaf geymslutímans, en er meira áberandi á 6 degi í hópi C og minnkar svo aftur. Kjötbragð er vart greinanlegt í hópi A og B á degi 6 og 9. TMA-bragð er ekki greinanlegt í hópi C, og er rétt merkjanlegt í hópum A og B á degi 9. Samanborið við TMA-lykt eru gildin mjög lág og skýrast af því að þeir skynmatsdómarar sem fundu greinilega TMA-lykt smökkuðu ekki sýnin. Skynmatsdómarar virtust hinsvegar vera sammála um að óbragð/ýldubragð væri komið af hópum A og B á degi 9, og þá sér í lagi hópi A.

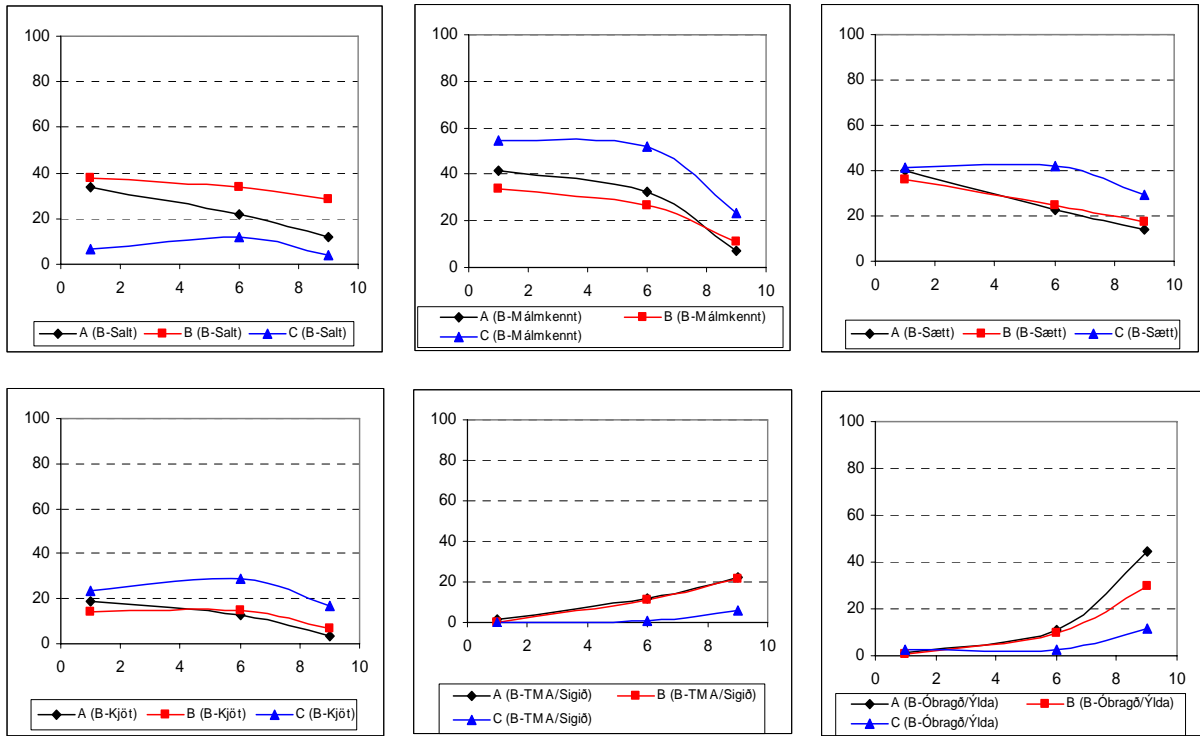
Á mynd 23 sést hve hópar A og B eru frábrugðnir hópi C í nokkrum áferðaðþáttum. Hópar A og B haf mýkri og maukennandi áferð en hópur C, sérstaklega á geymsludegi 1 og 9, en munurinn hefur minnkað töluvert á degi 9. Hópur C hefur aðeins kjötkennd munnhrif, en þessa einkenni á ekki við um hópa A og B.



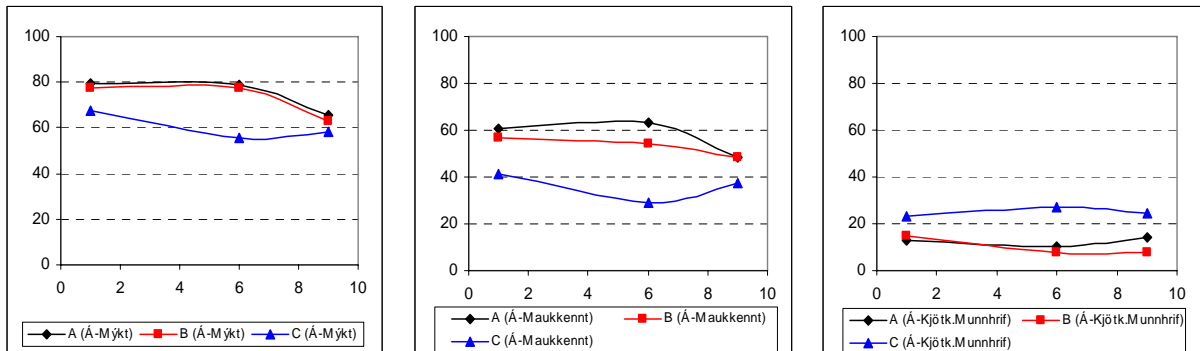
**Mynd 20.** Skynmatsþættir – Lykt (L). Hópar A, B og C metnir á degi 1, 6 og 9. Meðaltöl 10 dómara og sýnaendurtekninga. Lóðréttur ás: QDA einkunnir (0-100). Láréttur ás: geymsludagar.



**Mynd 21.** Skynmatsþættir – Útlit (Ú). Hópar A, B og C metnir á degi 1, 6 og 9. Meðaltöl 10 dómara og sýnaendurtekninga. Lóðréttur ás: QDA einkunnir (0-100). Láréttur ás: geymsludagar.



**Mynd 22:** Skynmatsþættir – Bragð (B). Hópar A, B og C metnir á degi 1, 6 og 9. Meðaltöl 10 dómara og sýnaendurtekninga. Lóðréttur ás: QDA einkunnir (0-100). Láréttur ás: geymsludagar.



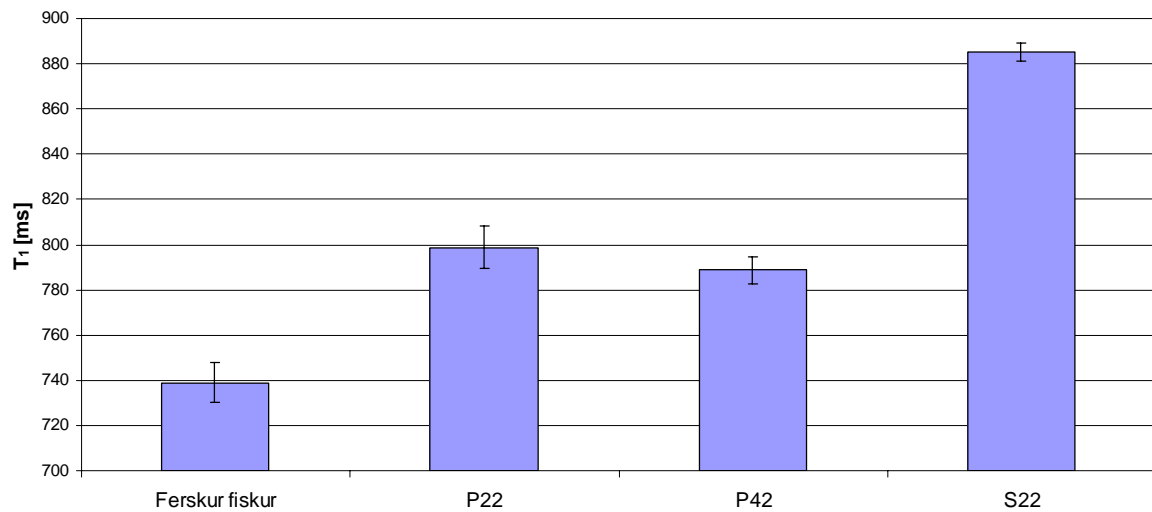
**Mynd 23:** Skynmatsþættir – Áferð (Á). Hópar A, B og C metnir á degi 1, 6 og 9. Meðaltöl 10 dómara og sýnaendurtekninga. Lóðréttur ás: QDA einkunnir (0-100). Láréttur ás: geymsludagar.

### 3.6 Nuclear Magnetic Resonance

Relaxation tímar sýnanna voru mældir við öll sýnatökutilfelli. Sýnahópunum, sem voru settir í pækilbað, var þó sleppt. Tvær tegundir NMR-mælinga fóru fram, annars vegar mæling á longitudinal relaxation tímum sýnanna og hins vegar á transversal relaxation tímum þeirra. Báðar þessar mælingar fóru fram við stofuhita.

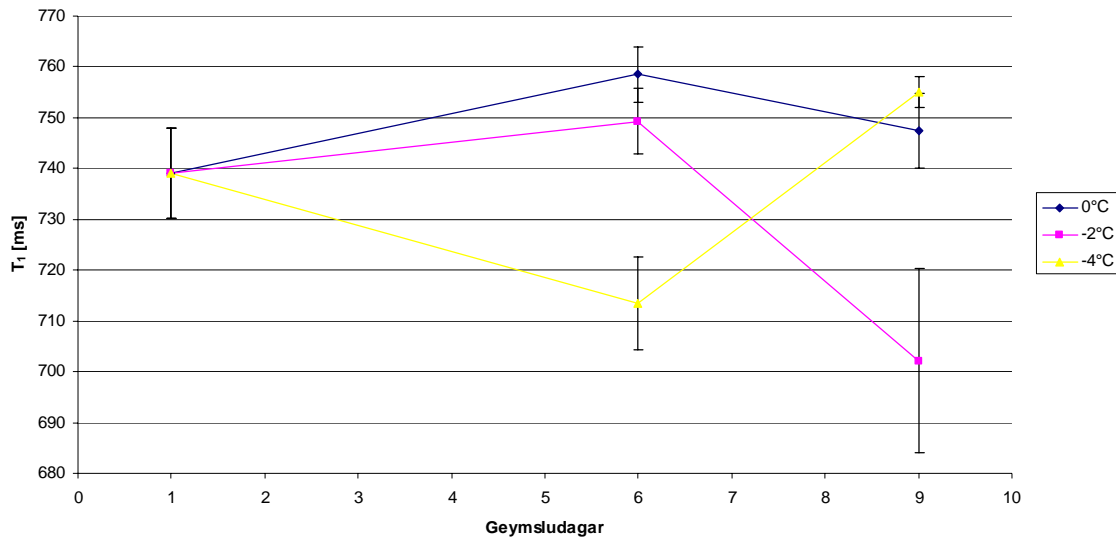
#### 3.6.1 Longitudinal relaxation tímar, $T_1$

Niðurstöður fyrir longitudinal relaxation tíma,  $T_1$ , hópanna má sjá á myndum 24-27.



Mynd 24: Longitudinal relaxation tími,  $T_1$  á fyrsta degi geymslu.

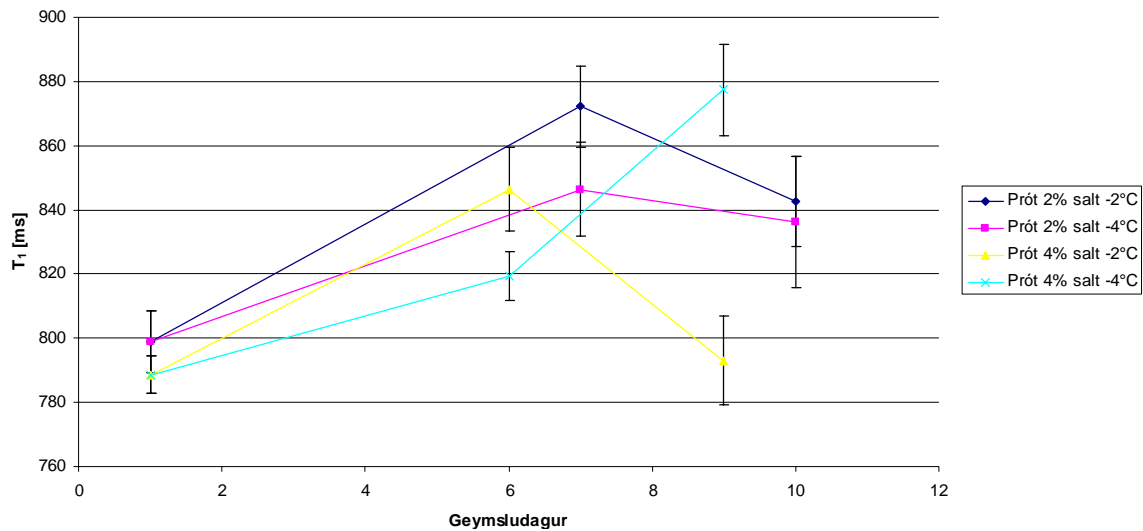
Á mynd 24 má sjá mæld  $T_1$ -gildi hópanna fjögurra á fyrsta geymsludegi tilraunarinnar. Samkvæmt myndinni lengist relaxation tíminn við söltunina, sem bendir til þess að hreyfigeta vatnssameindanna í sýnunum heftist eftir því sem saltmagnið er meira. Hér vekur þó athygli að hópurinn sprautaður með próteinum, 4% af salti og 2% fosfati (P42) er ekki marktækt frábrugðinn hinum próteinhópnum (P22) og er mun lægri en saltinnihaldið gæfi vísbendingar um. Hins vegar kom fram í efnaniðurstöðunum hér á undan að vatnsinnihaldið í próteinsprautupæklinum var mun lægra en í saltsprautupæklinum, sbr. 82,9 % vatn í próteinpækluðu sýnunum báðum (P22 og P42), en 84,6% vatn í saltsprautaða hópnum (S22). Það er því augljóst að vatnsinnihald sýnanna er ráðandi þáttur í mælingum á hreyfileika vatnsins, fram yfir hvaða bætiefni eru í vatnslausninni, þó svo að þau hafi áhrif einnig. Þessi niðurstaða helst einnig í hendur við mælingar á vatnsheldni þessara hópa.



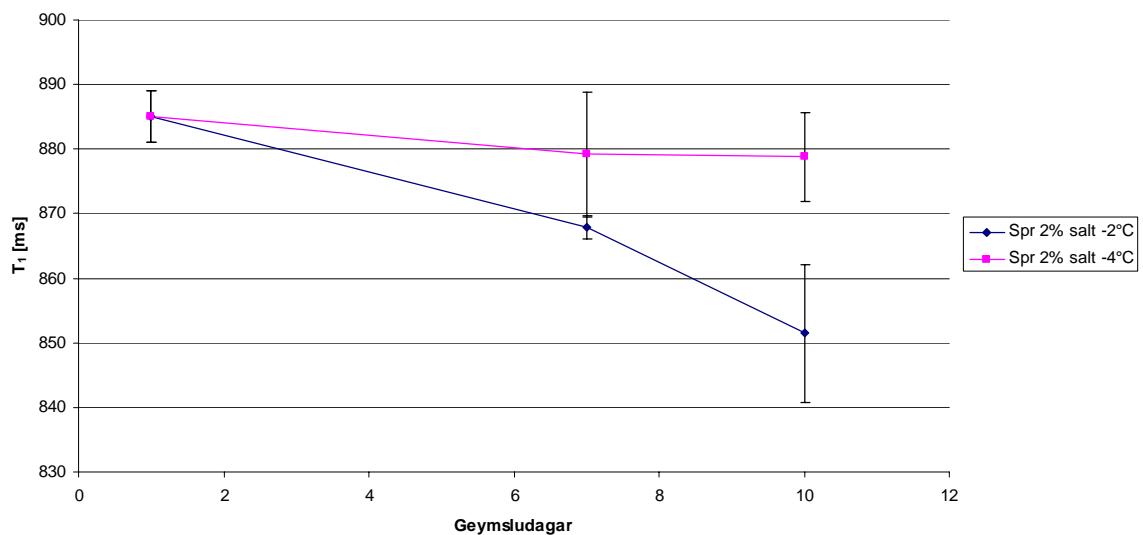
Mynd 25:  $T_1$  í ferskum fiski eftir geyslutíma.

Mynd 25 sýnir þróun  $T_1$  í ferskum fiski yfir geyslutímann. Sjá má þó nokkurn mun eftir því við hvaða hitastig sýnin eru geymd. Á 6. degi geyslu reyndist vera  $T_1$  vera styttestur í sýnum geymd við  $-4^\circ\text{C}$ , en lengstur í sýnum geymd við  $0^\circ\text{C}$ . Bendir þetta til þess að hreyfigeta vatnsameindanna er mest í sýnunum geymd við  $-4^\circ\text{C}$ . Hugsanlegt er að frostsKemmdir á frumunum í sýninu valdi þessari auknu hreyfigetu, en greinileg ísskán var utan á sýnunum sem geymd voru við  $-4^\circ\text{C}$ . Hegðun hópanna á 9. degi geyslu er hins vegar erfðari að túlka. Vatnsinnihaldið í fiskinum, sem geymdur var við  $-4^\circ\text{C}$ , er mun hærra á 9. degi en á 6. degi. Þetta er líkast til aðeins spurning um mismunandi efnasamsetningu einstaklinga í samsettum sýnunum, en mæling sem þessi er mjög viðkvæm fyrir efnasamsetningu sýnanna. Þar sem mælingar voru ekki fleiri, er erfitt að draga ályktun um nákvæma hegðun vatnsins í sýnunum.

Mynd 26 sýnir sambærilegar breytingar  $T_1$  með geyslutíma í próteinsprautuðu hópunum, P22 og P42 sem geymdir voru við  $-2^\circ\text{C}$  og  $-4^\circ\text{C}$ . Aftur má sjá lengri  $T_1$  gildi við  $-2^\circ\text{C}$  en við  $-4^\circ\text{C}$  á 6. degi, líkt og á mynd 25. Hér má þó sjá lengingu á  $T_1$  með geyslutíma líka, sem gefur til kynna minnkaða hreyfigetu vatnsins eftir því sem líður á geyslutímann. Þetta er í samræmi við að við geysluna þornar fiskurinn vegna drips. Vatnið sem losnar við drip er lauslega bundið vatn, á meðan fastara bundið vatn helst lengur inni í vöðvanum. Vatnsheldnin eykst því einnig með geyslutímanum í próteinsprautuðu sýnunum, en jákvæð fylgnin á milli vatnsheldni og  $T_1$  gilda skýrir líklega umrædda hegðun  $T_1$  niðurstaðanna.



Mynd 26: T<sub>1</sub> í próteinsprautuðum hópum (P22 og P42).



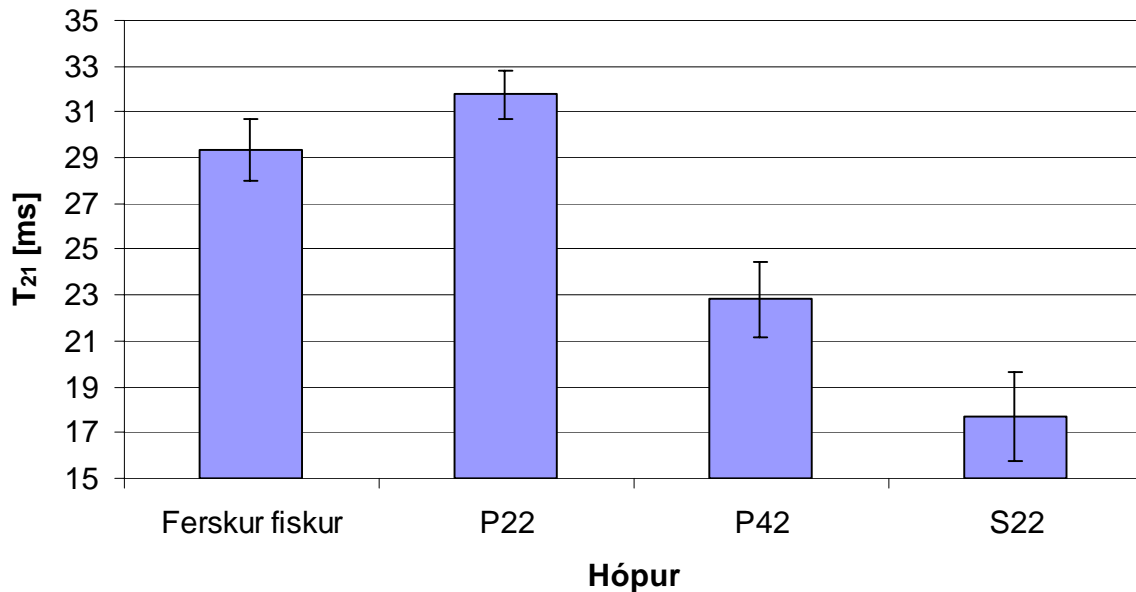
Mynd 27: T<sub>1</sub> í saltsprautuðum hópum (S22).

Mynd 27 sýnir aftur á móti T<sub>1</sub>-gildin í saltsprautaða hópnum (S22). Eins og í hinum hópnum er fylgnin á milli vatnsheldni sýnanna og T<sub>1</sub>-gildin sterk í sýnunum. Hér má þó sjá lækkun í T<sub>1</sub> með geymslutíma, sem gefur til kynna aukningu í hreyfigetu vatnsins, sem er í andstöðu við hegðun hinna hópanna. Ástæður fyrir þessu eru óljósar.

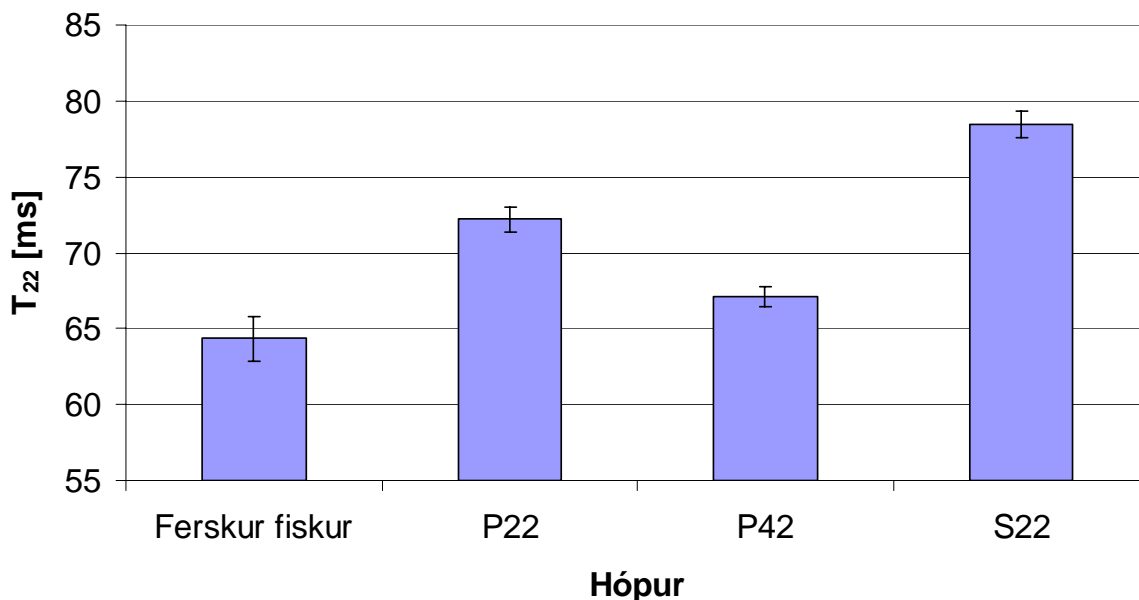


### 3.6.2 Transversal relaxation tímar, $T_2$

Transversal relaxation tímar sýnanna voru mældir við stofuhita. Niðurstöður þessara mælinga má sjá á myndum 28-30. Mælistærðin  $T_{21}$  lýsir hegðun fastlega bundins vatns, þ.e. vatns innan í frumum eða bundið við prótein, en  $T_{22}$  lýsir hins vegar hegðun lausara bundins vatns, svo sem vatns á milli fruma í vöðvanum. Eftir því sem  $T_2$  er styttri er vatnssameindirnar meira bundnar.

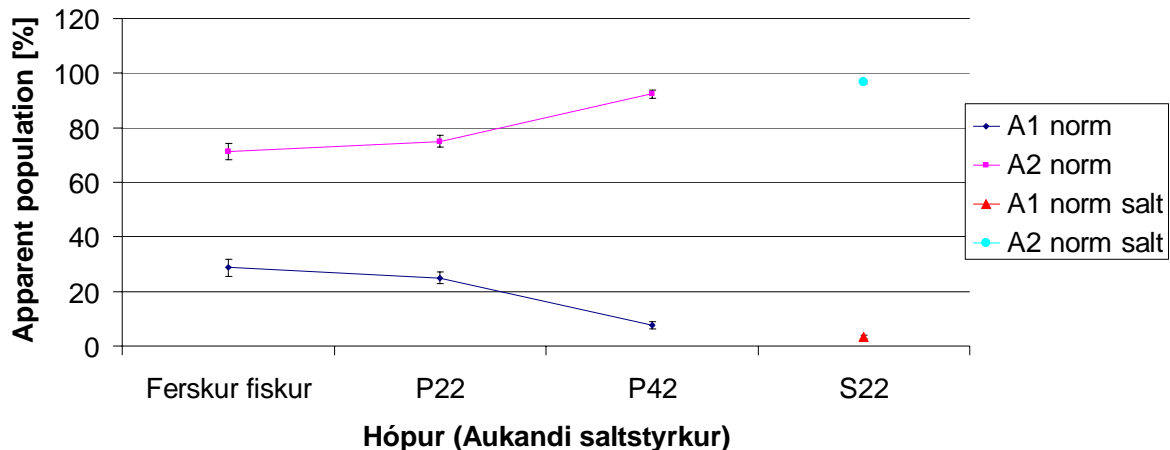


Mynd 28: Styttri transversal relaxation tími,  $T_{21}$  mældra hópa á degi 1.



Mynd 29: Lengri transversal relaxation tími,  $T_{22}$  mældra hópa á degi 1.

Af myndum 28 og 29 má sjá að hreyfanleiki vatns inni í frumunum minnkar við sprautun og meira eftir því sem saltinnihaldið er hærra. Þetta er í samræmi við það að við sprautunina flæðir vatn út úr frumunum út á milli frumanna og því eykst hreyfanleiki vatnsins í millifrumuvökvanum í staðinn (mynd 29). Vatnið sem eftir verður er hins vegar sterkara bundið við prótein ofl., sem gerir flæði þess út úr frumunum erfiðari.



Mynd 30: Normaliseruð dreifing vatns um sýnin á degi 1. A<sub>1</sub> norm lýsir magn þess vatns sem er fastlega bundið í sýninu en A<sub>2</sub> norm magn þess vatns sem er lauslega bundið í sýninu.

Mynd 30 sýnir hlutfallslegt magn vatns inni í frumunum og utan þeirra. Sjá má af myndinni að eftir því sem saltinnihaldið eykst minnkar hlutfallslegt magn vatns inni í frumunum. Próteininnihaldið virðist ekki hafa afgerandi áhrif á flæði vatnsins við sprautumeðhöndlun, heldur er það fyrst of fremst saltinnihaldið sem hefur áhrif á flæði vatns um sýnin.

## 4 Ályktanir

Í tilrauninni voru bornir saman fjöldi hópa fersks og sprautumeðhöndlaðs þorskvöðva í samþáttaðri kælitilraun. Mælingar á hitastigi með hitasíritum sýndu miklar hitasveiflur við flutning og geymslu sýnanna, en þetta er algengt vandamál í meðhöndlun ferskra matvæla í dag. Mælingar á hráefninu, pæklum og íbótarefnum, sem notuðu voru við tilraunina, sýndu að hráefnið var af ágætum gæðum og að hreinlætis hafi verið gætt við framkvæmd tilraunarinnar. Hráefnið reyndist þó fjögurra daga gamallt við framkvæmdina og má áætla að það hafi marktæk áhrif á geymsluþol afurðanna í verkefninu.

Nýting sýnanna og heimtur voru metnar í gegnum allan ferilinn allt frá vinnslu við sprautun og pæklun, við skurð í bita, geymslu auk suðu til að leggja mat á kosti þess að sprauta salti og próteinum í vöðvann. Verkunarnýting við sprautun sýndi þannig að vöðvinn þyngdist um 10-

17% við sprautun, og mest í vöðva sem hafði verið sprautaður með salti og fosfati og lagður í þækilbað að því loknu (S22 Bað). Í hópunum almennt hafði þessi skolun vöðvans í þækli eftir sprautun ekki marktæk áhrif á nýtinguna. Með auknum saltstyrk mátti einnig sjá að drip minnkaði, en suðunýting jókst. Þá sást einnig munur á suðunýtingu sýnanna eftir því hvort þau höfðu verið geymd við  $-2^{\circ}\text{C}$  eða  $-4^{\circ}\text{C}$ . Líklegt þykir að ísmyndun á yfirborði sýnanna hafi átt sér stað við  $-4^{\circ}\text{C}$  en ísskán var greinilega á þessum sýnum á 6. degi.

Mælingar á efnainnihaldi sýnanna sýndi að vatnsinnihald og vatnsheldni jókst við sprautunina í takt við aukið saltinnihald þeirra. Ekki reyndist marktækur munur á vatnsinnihaldi hópanna eftir því hvort þeir voru lagðir í þækil eftir sprautun eða ekki og er það í samræmi við nýtniniðurstöður tilraunarinnar. Þá mátti sjá að sýrustig sýnanna lækkaði með auknum saltstyrk í samræmi við eldri rannsóknir. Aukinn saltstyrkur virtist einnig vega á móti myndun reikulla basa á fyrsta degi en þessi munur var þó ekki marktækur. Með geymslu jókst hins vegar magn reikulla basa í sprautuðu hópunum mun hraðar en í ferskum fiski, sem hafði nær óbreytt gildi í gegnum tilraunina. Myndun TVB-N og TMA minnkaði þá einnig með lökkandi hitastigi auk þess sem lægri gildi mældust í sprautuhópunum sem lagðir voru í þækilbað eftir sprautun en í hópunum sem voru ekki skolaðir á þennan máta. Gefur það til kynna að það er æskilegt að skola sprautuð flök með þækli til að hreinsa yfirborð vöðvans og þannig hægja á vexti reikulla basa og fjölgun örvera.

NMR-mælingar voru einnig framkvæmdar til að skoða áhrif meðhöndlunar og geymsluhitastigs á hreyfanleika vatnssameinda og dreifingu vatns um sýnin. Niðurstöður gáfu til kynna að hreyfigeta vatns minnkaði verulega með auknum saltstyrk og auknu vatnsinnihaldi. Hreyfanleikinn var þá í miklu samræmi við vatnsheldni sýnanna og má nota NMR-tæknina til að fá betri upplýsingar um þessar breytur. Þá mældist hlutfallslega há hreyfigeta vatnssameinda í sýnum sem höfðu verið geymd við  $-4^{\circ}\text{C}$  miðað við hin hitastigin, en hugsanlegt er að frumuskemmdir vegna ískristallsmyndunar valdi aukinni hreyfigetu vatnssameindanna í sýnunum. Mælingar á dreifingu vatns um sýnin sýndi að magn fast bundins vatns minnkaði með auknum saltstyrk. Þetta er í samræmi við osmósu vatns út úr frumum út í millifrumuvökvann við söltun í þeim tilgangi að reyna að jafna saltstyrkinn. Hreyfigeta fast bundins vatns minnkaði þannig með auknum saltstyrk á meðan hreyfigeta frjáls eða lausara bundins vatns jókst með auknum saltstyrk.

Mælingar á heildarfjölda örvera á járnagar gáfu til kynna að lækkun hitastigs hægði á myndun þeirra eins og við var að búast. Mælingar sýndu einnig aukningu þeirra í vöðva við sprautun og þá mest í hópnum sem sprautaður var með próteinum, 4% salti og 2% fosfati (P42) á meðan ferski ómeðhöndlaði fiskurinn sýndi nær engar breytingar á örveruvexti á tilraunatímabilinu. Athygli vekur að þrátt fyrir lágt geymsluhitastig þá varð þó nokkur aukning heildaröververa við  $-4^{\circ}\text{C}$  í sprautuhópnum. Svipaðar niðurstöður fengust fyrir  $\text{H}_2\text{S}$ -myndandi örverur, en ekki eins afgerandi og við heildartalningu örvera, hvorki eftir hitastigum né meðhöndlun.

Skynmat var framkvæmt á þremur hópum, ferskum fiski, próteinlausn Samherja (P22) og sambærilega lausn án próteina (S22) Ferski fiskurinn var mjög frábrugðinn hópum P22 og S22 að því leyti að ferski ómeðhöndlaði fiskurinn hafði meiri ferskleikaeinkenni við upphaf geymslu og lokum geymslupols var ekki náð á geymsludegi 9, sem var lokadagur tilraunar. Sprautuhóparnir (P22 og S22) voru báðir dæmdir óneysluhæfir á degi 9, vegna áberandi skemmdareinkenna einsog óbragðs/ýldubragðs, TMA, súrrar lyktar og bragðs. Þá voru sprautuhóparnir nokkuð frábrugðnir ferska fiskinum með tilliti til áferðapátta, en þeir voru mýkri, meyrari og maukkenndari. Sprautuhóparnir voru nokkuð svipaðir með tilliti til skynmatseinkenna, en skemmdarþættir voru þó meira áberandi á geymsludegi 9 fyrir próteinsprautaða hópinn (P22) og sá saltsprautaði (S22) var ívið saltari.

Niðurstöður rannsóknarinnar gefa til kynna að sprautun salts og próteina í fiskvöðva fylgir bæði kostir og gallar. Geymslupól hópanna reyndist vera ansi stutt og þá sérstaklega í próteinsprautuðu hópnum. Þetta bendir til þess að sprautun salts og próteina veldur frumuskemmdum við sprautunina og eykur áhættu á örverumengun og hröðun á skemmdum af þeirra völdum. Þá skiptir geymsluhitastigið einnig höfuðmáli til að hægja á skemmdarferlum og myndun reikulla basa sem gætu leitt til aukins niðurbrots vöðvans. Hitastigið má þó ekki vera of lágt, en við  $-4^{\circ}\text{C}$  reyndist vera ískristallsmyndun á yfirborð allra hópanna. Aukinn saltstyrkur í vöðvanum virðist því ekki hafa nóg áhrif til að óhætt sé að lækka geymsluhitastig niður í  $-4^{\circ}\text{C}$ . Hins vegar reyndust sýnin vera ófrosin við  $-2^{\circ}\text{C}$  og því er mælt með því hitastigi við geymslu fersks og léttsaltaðs þorskvöðva.

## 5 Þakkarorð

Höfundar skýrslunnar vilja þakka Rannsóknasjóði Rannís fyrir veittan fjárstuðning við verkefnið. Þá vilja höfundar einnig þakka Samherja fyrir veitta aðstoð, útvegum hráefnis og aðstöðu til að framkvæma tilraunina.

## 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 <sup>23</sup>Na MRI, Low-field <sup>1</sup>H 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 research on the state of water at superchilling and freezing temperatures and the effect of salt on the freezing process of water in cod mince. Diploma Thesis. Chalmers University of Technology, Department of Chemical Engineering, Division of Organic Chemistry, Göteborg, Sweden.

Hootman RC. 1992. *Manual on descriptive analysis testing for sensory evaluation*. Philadelphia: ASTM. p 52

ISO 8586:1993. *Sensory analysis general guidance for the selection, training and monitoring of assessors. Part 1: selected assessors*. Geneva, Switzerland: The International Organization for Standardization.

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.

Martens H, Martens M. 2000. Modified Jack-knife estimation of parameter uncertainty in bilinear modelling by partial least squares regression (PLSR). *Food Quality and Preference* 11(1-2): 5-16.

Offer, G. And Knight, P. 1988. The structural basis of water-holding in meat. In *Developments in Meat Science*; Lawrie R, Ed.; Elsevier: London; pp. 63-243.

Stone H, Sidel JL, 1985. *Sensory evaluation practices*. Orlando, Fla.: Academic press, Inc. 311p.

Thybo A.K., Martens M. 2000. Analysis of sensory assessors in texture profiling of potatoes by multivariate modelling. *Food Quality and Preference* 11(4): 283-288.

Thorarinsdóttir, K.A., Arason, S. and Thorkelsson, G. 2002. *The Effects of Light Salting on Physicochemical Characteristics of Frozen Cod (Gadus morhua) Fillets*. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, **11**:287-301.

Tryggvadóttir, Soffía Vala, Guðmundur Örn Arnarson og Jón Örn Pálsson. 2005. *Framtíðarþorskur, Geymsluþol, áferð, vöðvauppbygging og vinnsla eldisþorsks*. Verkefnaskýrsla 26-05 Nóvember 2005. Rannsóknarstofnun fiskiðnaðarins, Reykjavík.

Þórarinsdóttir, K.A., Arason, S. og G. Þorkelsson. 2001. *Léttsöltun, stöðugleiki og nýting frosinna afurða. Tilraun I – Samanburður á áhrifum sprautusöltunar og pæklunar*. Rf-skýrsla 21-01. Rannsóknarstofnun fiskiðnaðarins, Reykjavík, Ísland.