

Nýsköpun & neytendur  
Innovation & Consumers

Vinnsla, virðisaukning & eldi  
Value Chain, Processing  
& Aquaculture

Mælingar & miðlun  
Analysis & Consulting

Líftækni & lífefni  
Biotechnology & Biomolecules

Öryggi, umhverfi & erfðir  
Food Safety, Environment  
& Genetics



# Rækja – pæklun út frá eiginleikum

**Arnljótur B. Bergsson  
Ásbjörn Jónsson  
Gunnar Þórðarson  
Lárus Þorvaldsson  
María Guðjónsdóttir  
Minh Van Nguyen  
Sigurjón Arason**

**Vinnsla, virðisaukning og eldi**

**Skýrsla Matís 20-13  
Júlí 2013**

**ISSN 1670-7192**

<i>Titill / Title</i>	<b>Rækja – pæklun út frá eiginleikum</b>		
<i>Höfundar / Authors</i>	Arnljótur B. Bergsson, Ásbjörn Jónsson, Gunnar Þórðarson, Lárus Þorvaldsson, María Guðjónsdóttir, Minh Van Nguyen og Sigurjón Arason		
<i>Skýrsla / Report no.</i>	20-13	<i>Útgáfudagur / Date:</i>	Júlí 2013
<i>Verknr. / Project no.</i>	1926	AVS R 086-09	
<i>Styrktaraðilar /Funding:</i>	AVS Rannsóknasjóður í sjávarútvegi		
<i>Ágríp á íslensku:</i>	<p>Umfang innfluttrar frosinnar rækju krefst þess að vel sé vandað til við uppbíðingu hráefnsins eins er pæklun rækju einkar mikilvæg fyrir vinnslu þeirrar vöru sem framleidd er úr hráefninu. Unnið var að því að besta verklag við uppbíðingu og forpæklun rækju m.t.t. hráefniseiginleika.</p> <p>Hráfniseiginleikar voru kortlagðir með hefðbundum vottuðum mæli-aðferðum sem og lágsviðs kjarnsmunamælingum og aukin heldur með nær innrauðri litrófsgreiningu.</p> <p>Fylgst var með breytingum í rækju sem áttu sér stað við pæklun rækju.</p> <p>Vinnsluaðstæður voru kortlagðar með varamalíkönnum.</p> <p>Áhrif af notkun fosfats sem tæknilegs hjálparefnis voru könnuð.</p> <p>Rétt hlutföll rækju og pækils, sem og hitastig pækils, eru forsendur þess að stöðugleiki ríki við forpæklun þannig að tilætlaður árangur náist. Með réttri beitingu eykur fosfat afköst við vinnslu rækju en fylgir ekki rækju í umbúðir neytendavöru. Vanstilt pæklun dregur úr nýtingu.</p>		
<i>Lykilorð á íslensku:</i>	<b><i>Rækja, uppbíðing, pæklun, kjarnspuni, litrófsgreining, bestun</i></b>		
<i>Summary in English:</i>	<p>The volume of imported frozen shrimp demands optimal processes for defreezing the raw material. Brining is most important for the processing of the product that is produced from the raw material. Efforts were made to optimize defreezing and brining of shrimp depending on raw material quality attributes.</p> <p>Quality attributes of shrimp were mapped by accredited methods as well as NMR and NIR measurements.</p> <p>Changes in shrimp were observed during the brining process.</p> <p>Processing conditions were charted with thermo-models.</p> <p>Effect of usages of phosphate as technological adjuvants was observed.</p> <p>Portions of shrimp and brine, as well as temperature of brine are presumptions of stability during brining for expected results to be achieved. With correct application, phosphate increases processing performance and does not accompany shrimp into packaged consumer product. Uncontrolled brining reduces product/raw material yield.</p>		
<i>English keywords:</i>	<b><i>Shrimp, defreezing, brining, NMR, NIR, optimization</i></b>		

## Efnisyfirlit

Inngangur .....	1
Staða þekkingar og færni .....	5
Kjarnspunamælingar .....	5
Nær innrauðar litrófsgreiningar .....	6
Framkvæmd.....	8
Sýnataka .....	8
Efnamælingar .....	8
Kjarnspunamælingar .....	9
Nær innrauðar litrófsgreiningar .....	9
Varmalíkan.....	9
Gagnavinnsla .....	10
Niðurstöður .....	11
Efnamælingar .....	11
Kjarnspunamælingar .....	11
Nær innrauðar litrófsgreiningar .....	15
Varmalíkan.....	17
Umræða og ályktanir .....	21
Þakkarorð .....	22
Heimildir .....	24

Mynd 1. Þróun í pillunarnýtingu í rækjuvinnslu á Íslandi og fræðilegar heimtur. Glögg sést hversu markvisst hefur verið staðið að þróuninni. ....	2
Mynd 2. Hráefni til rækjuvinnslu 2001 – 2011, þús. tonn (Hagstofa Íslands 2013, Samtök Fiskvinnslunnar 2013).....	2
Mynd 3. Útflutningur á rækjuafurðum 2001 – 2012 (Hagstofa Íslands 2013). ....	3
Mynd 4. Heildarafli rækju á Íslandsmiðum á grunnslóð og djúpslóð árin 1964 – 2012 (Hafrannsóknastofnunin, 2013). ....	4
Mynd 5. NMR tækjabúnaður hjá Matís.....	5
Mynd 6. NIR tækjabúnaður hjá Matís. ....	7
Mynd 7. Onset UTBI-001 hitastigssíriti.....	
Mynd 9. Stytttri transversal relaxation tími, $T_{21}$ , mældur í rækjusýnum.....	12
Mynd 10. Lengri transversal relaxation tími, $T_{22}$ , mældur í rækjusýnum.....	12
Mynd 11. Hlufallslegt magn greinanlegs vatns A21 sem heyrir til hins styttri relaxation tíma $T_{21}$ , P.E, þ.e. vatn innan í vöðvafrumum. ....	13
Mynd 12. Höfuðþáttagreining (Principal Component Analysis, PCA) af NMR og efnaniðurstöðum. ...	14

Mynd 13. NIR mælingar af frosinni rækju (sýni 0, grá lína), pæklaðri rækju (sýni 1, rauð og sýni 2, bleik lína) og pillaðri rækju (sýni 3, græn lína). Rófin voru normaliseruð og grunnlínujöfnuð (baseline adjusted).....	15
Mynd 14. Höfuðþáttagreining (Principal Component Analysis, PCA) af NIR niðurstöðum og efnaniðurstöðum.....	16
Mynd 15: Þróun hitastigs lausfrystrar rækju á meðan þíðingar- og pæklunarferlinu stendur. A merkir fyrsta pæklun, B merkir önnur pæklun, C merkir þriðja pæklun. L merkir lengri teinn, S merkir styttri teinn. L1 og S1 eru 35 cm frá efri brún tanks, S2 er 105 cm frá efri brún tanks, L2 er 145 cm frá efri brún tanks, S3 er 175 cm frá efri brún tanks, L3 og S4 eru 240 cm frá efri brún tanks og L4 er 300 cm frá efri brún tanks.....	17
Mynd 16: Þróun hitastigs í forpæklunartanktanks við pæklun lausfrystrar rækju. A merkir fyrsta pæklun, B merkir önnur pæklun, C merkir þriðja pæklun. L merkir lengri teinn, L4 er 300 cm frá efri brún tanks.....	18
Mynd 17: Þróun hitastigs í botni sívalnings forpæklunartanks lausfrystrar rækju á meðan þíðingar- og forpæklunarferlinu stendur. A merkir fyrsta pæklun, B merkir önnur pæklun, C merkir þriðja pæklun. S3 er 175 cm frá efri brún tanks, L3 og S4 eru 240 cm frá efri brún tanks og L4 er 300 cm frá efri brún tanks.....	18
Mynd 18: Þróun hitastigs lausfrystrar rækju á meðan þíðingar- og forpæklunarferlinu stendur. A merkir fyrsta pæklun, B merkir önnur pæklun, C merkir þriðja pæklun. L merkir lengri teinn, S merkir styttri teinn. L1 og S1 eru 35 cm frá efri brún tanks, S2 er 105 cm frá efri brún tanks, L2 er 145 cm frá efri brún tanks.....	19
Mynd 19: Þróun hitastigs lausfrystrar rækju á meðan þíðingar- og forpæklunarferlinu stendur. C merkir þriðja pæklun. L merkir lengri teinn, S merkir styttri teinn. L1 og S1 eru 35 cm frá efri brún tanks, S2 er 105 cm frá efri brún tanks, L2 er 145 cm frá efri brún tanks, S3 er 175 cm frá efri brún tanks, L3 og S4 eru 240 cm frá efri brún tanks.....	19
Mynd 20: Þróun hitastigs lausfrystrar rækju á meðan þíðingar- og forpæklunarferlinu stendur. Sýni voru ekki tekin úr tönkum 1 og 2. Tankur 3 var fylltur með pækli með minna fosfati, Tankur 4 var fylltur með pækli með venjulegu fosfat magni, eins og tankar 1 og 2.....	20
Mynd 21: Dæmi um þróun hitastigs ferskrar rækju í forpæklunarferli í tveimur tönkum, meðalhitastig hvors tanks.....	21
Tafla 1. Magn og verðmæti útfluttra rækjuafurða eftir afurðaflokkum (magn í tonnum, verðmæti í millj. kr. fob.).....	4
Tafla 2: Staðsetning nema frá efri brún tanks á teinum (cm).....	10
Tafla 3. Efnaniðurstöður úr rækjusýnum.....	11
Tafla 4. Venslafylki (correlation matrix) fyrir NMR og efnaniðurstöður.....	13
Tafla 5. Staðsetning nema frá efri brún tanks á teinum (cm).....	17

## Inngangur

Þær rannsóknir sem gerðar hafa verið í rækjuíðnaði voru flestar framkvæmdar á tímabilinu 1985-2000. Í skýrslunni „Bætt nýting í rækjuíðnaði“ sem unnin var hjá Matra frá 1997-2001 voru áhrif píðingar á nýtingu lausfrystrar rækju rannsökuð. Rannsakað var áhrif fosfata á nýtingu rækju og hvernig tími og hitastig í forpæklun hafa áhrif á rækjuvinnslu (Karlsdóttir, 1997-2001).

Fyrir nokkrum árum varð sú þróun hjá mörgum rækjuvinnslum að hefðbundinni píðingu á rækju í vélum var hætt, áður en forpæklun hófst. Ástæða þessa var afkastaaukning vinnslanna og því fyrirsjáanleg mikil fjárfesting í afkastameiri píðingarvélum. Þess í stað varð algengara að hráefnið væri sett frosið út í forpæklunarvökvann og hitastig forpæklunarvökva í upphafi valið þannig að lokahitastig blöndunnar endi í -1 - 0°C eftir píðingu, og þannig var píðingar- og forpæklunarferlið sameinað í eitt skref. Aftur á móti hefur lítið sem ekkert verið rannsakað nákvæmlega hver áhrif þessarar aðferðar hafa á gæði rækjuvöðva, né hvort virkni og nýting hjálparefna sé með besta móti.

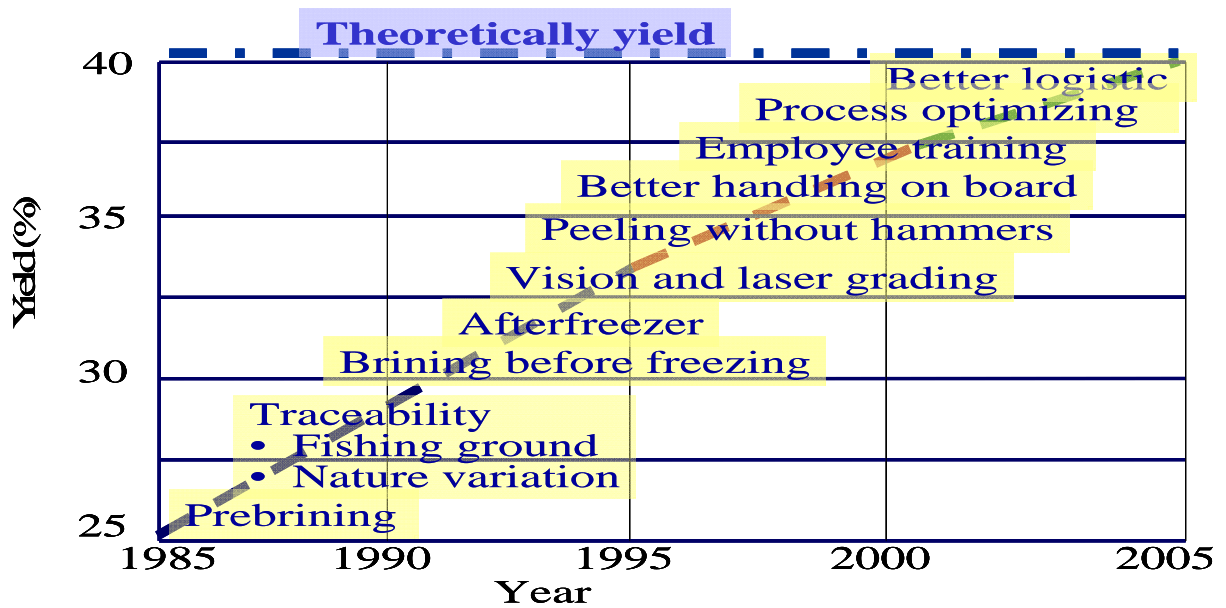
Við ferlastýringu í matvælavinnslu er nauðsynlegt að fylgjast með breytingu vöðvans í gegnum allt ferlið og heimildir sýna að hún sé hraðari í rækju en gert hefur verið ráð fyrir. Vatnsupptakan í forpæklun er mikilvæg þar sem hún hefur áhrif á vöðvann sem bindur skelina við halann. Við hitun þenst vatnið á milli skeljar og vöðvans það mikið út að það losar um vöðvafestingar og pillun verður auðveldari. Þetta hefur þau áhrif að minna tapast af vöðva við pillunina.

Á allra síðustu árum hafa stjórnendur rækjuverksmiðja horft til þess að færa forpæklun hráefnis úr hefðbundnum plastkerum í sérsmiðaða tanka. Tankavæðingin hefur í för með sér að mögulegt er að beita meiri sjálfvirkni við innmötun hráefnisins og einnig möguleika á bættri stýringu píðingar- og pæklunarferlisins. Færri starfsmenn þarf í móttökuna og færri einingar draga úr gerlavexti.

Dögun ehf. og Hólmadrangur ehf. komu sér saman um mótun verkefnis sem unnið var í samstarfi við Mátis á árunum 2009-2011 með stuðningi AVS rannsóknasjóðs í sjávarútvegi. Það var mat þátttakenda verkefnisins „Bestun á píðingar og ílagarferli rækju til pillunar“ að betri þekkingu á píðingar- og pæklunarferlinu skorti til að tryggja rétta hönnun og smíði forpæklunartanka sem stuðlar að betri nýtingu og jafnari gæðum afurða. Samtímis næðist meiri rekstrarsparnaður, m.a. með bættri nýtingu efna sem eru notuð í forpækilinn.

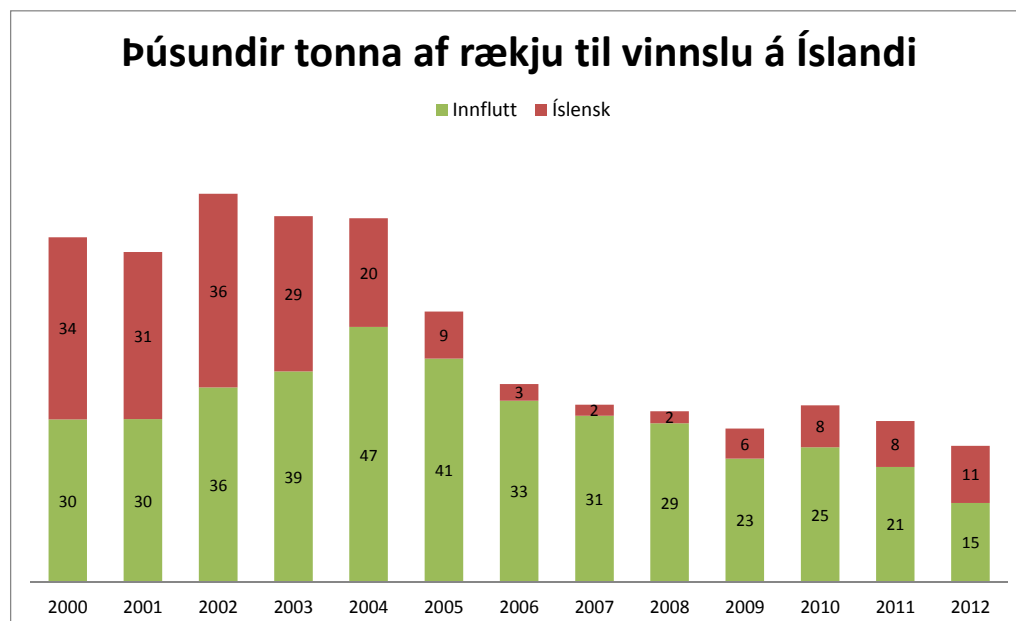
Ekki fundust neinar heimildir fyrir því að aðferðum tölvuvæddrar varma- og straumfræði hafi verið beitt áður í forpæklunartökum í rækjuíðnaði. Varmaflutningslíkanagerð verður því að teljast til nýnæmis verkefnisins. Í verkefninu var unnið ákveðið brautryðjendastarf á sviði kjarnspunamælinga (e. NMR) að ekki sé talað um nær innrauða litrófsgreiningu m.t.t. könnunar á hagnýtingarmöguleikum tækninnar fyrir íslenskar rækjuvinnslur. Þessi vinna nýttist að hluta til í doktorsverkefni Maríu Guðjónsdóttur (María Guðjónsdóttir 2011).

Rækjuiðnaðurinn hér á landi hefur sinnt rannsóknar- og þróunarstarfi og kappkostað að nýta sér niðurstöður verkefnanna. Með því að beita þeim verkfærum sem kostur er á til að ná þeim árangri sem gerir rækjuvinnslunum kleift að starfa áfram í harðnandi samkeppni, sjá mynd 1.



Mynd 1. Þróun í pillunarnýtingu í rækjuvinnslu á Íslandi og fræðilegar heimtur. Glöggst sést hversu markvisst hefur verið staðið að þróuninni.

Íslenskar rækjuverksmiðjur hafa í meira en áratug bætt upp minnkandi rækjuveiði með innflutningi af iðnaðarrækju (Mynd 2). Innflutt hráefni hefur borið uppi rækjuvinnslu á Íslandi frá árinu 2003. Á árinu 2007 nam þessi innflutningur 31 þúsund tonni. Árið 2010 voru flutt inn um 25 þúsund tonn. Hagstofa Íslands (Hagstofa Íslands 2013b) tilgreinir minni innflutning en Samtök Fiskvinnslunnar (Arnar Sigurmundsson 2012)

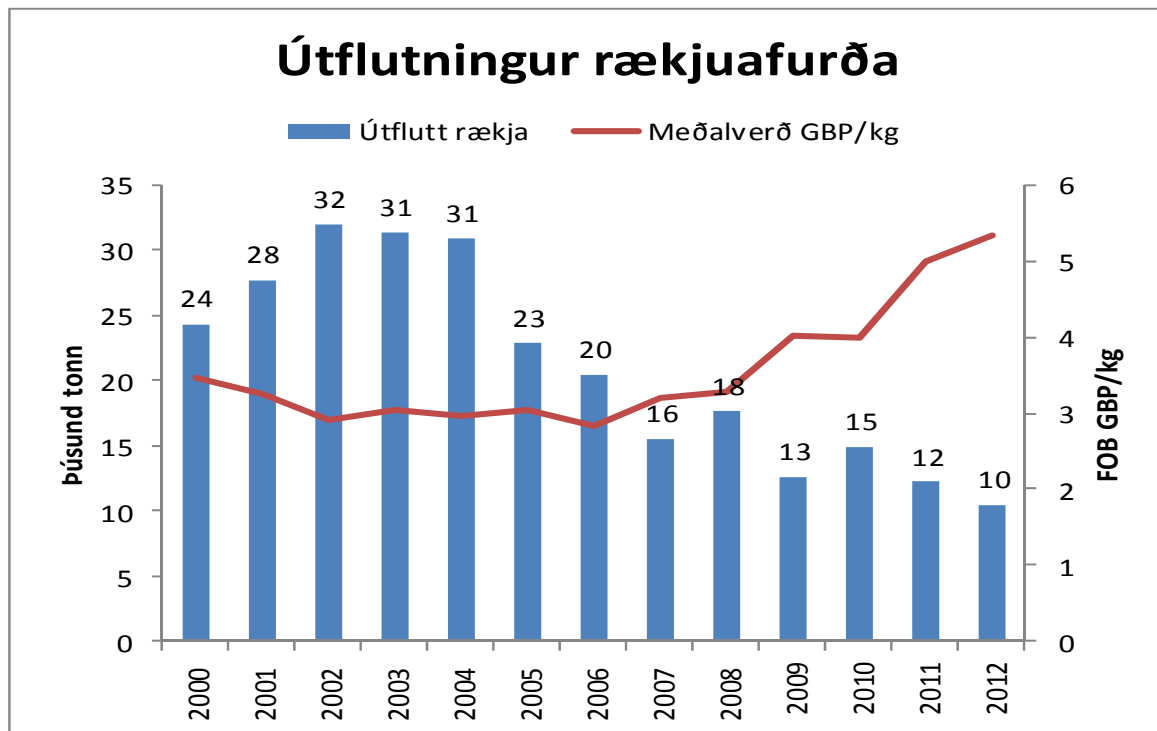


Mynd 2. Hráefni til rækjuvinnslu 2001 – 2011, þús. tonn (Hagstofa Íslands 2013, Samtök Fiskvinnslunnar 2013).

Afkoma rækjuvinnslu og -veiða vegna minnkandi veiði á Íslandsmiðum hefur haft þær afleiðingar að árið 2012 eru 5 rækjuvinnslur starfandi í stað 18 árið 2000. Ef horft er á þróun útflutnings- og skilaverðs á rækjuafurðum síðustu tíu ár kemur í ljós miklar breytingar í útfluttu magni og skilaverði.

Meðalskilaverð á árunum 1998 til 2006 lækkaði og fór þá lægst undir 3 GBP/kg. (mynd 3). Síðan þá hefur verðið hækkað yfir 5 GBP/kg árið 2012 (reiknað á miðgengi GBP hvers árs), sveiflurnar hafa verið meiri mældar í íslenskum krónum. Síðastliðinn áratug hefur tilkostnaður við veiðar og vinnslu hækkað þrátt fyrir mikla hagræðingu.

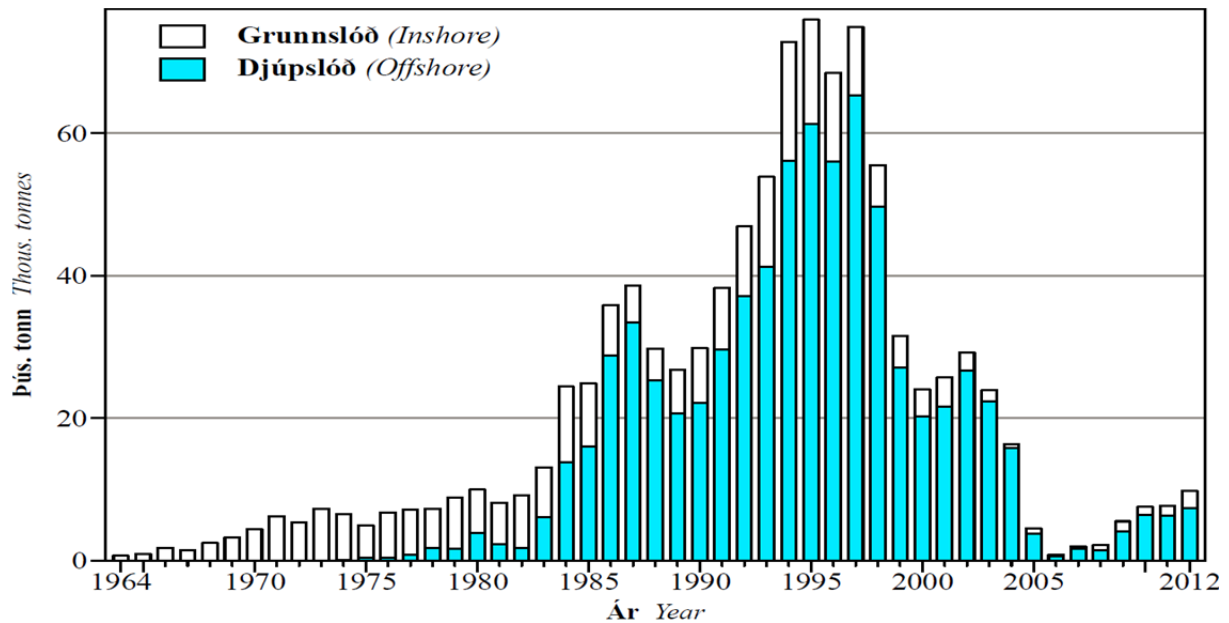
Ástæður verðlækkana á rækju á árunum 2001 til 2005 má rekja að verulegu leiti til mikils framboðs á rækjuafurðum og vaxandi samkeppni, verðhækkunar 2008 og 2009 skýrast að miklu leiti af lægra gengi íslensku krónunnar. Árið 2010 nam útflutningur rækju um 5% af útflutningstekjum sjávarútvegsins sem jafngildir um 17% af útflutningsverðmætum landfrystra sjávarafurða. Útflutningsverðmæti rækjuafurða jukust um ½% frá 2010 til 2011 og námu um 11,3 milljörðum króna árið 2011 (Hagstofa Íslands 2013a).



Mynd 3. Útflutningur á rækjuafurðum 2001 – 2012 (Hagstofa Íslands 2013).

Frá árinu 1997 hefur rækjuafli minnkað verulega eins og sjá má á mynd 4 og hafa stjórnendur rækjuvinnslu brugðist við með því að flytja inn iðnaðarrækju sem hráefni.

Á tímabilinu 2000 til 2005 var rækjuafli minni en leyfilegur hámarksafli. Vegna slaks ástands rækjustofnsins, hækkandi olíuverðs og annarra markaðsaðstæðna hefur áhugi á rækjuveiðum minnkað mjög. Þannig má nefna að rækjuveiðar lögðust af veturinn 2005/06.



Mynd 4. Heildarafli rækju á Íslandsmiðum á grunnslóð og djúpslóð árin 1964 – 2012 (Hafrannsóknastofnunin, 2013).

Verðmæti útfluttra rækjuafurða dróst saman um 46% milli ára 2010 og 2011 (Tafla 1). Til að tryggja þann möguleika á því að kaupa fryst hráefni í samkeppni við verksmiðjur í öðrum löndum og að vinnsluþekking haldist í greininni þarf að eiga sér stað stöðug framþróun. Vonandi verður á næstu árum aftur hægt að hefja veiðar á miðunum í sama mæli og fyrir 10 árum. Þetta verkefni mun styrkja rekstrargrunn fyrirtækjanna til að standast betur samkeppni og hvetja til aukinna veiða.

Tafla 1. Magn og verðmæti útfluttra rækjuafurða eftir afurðaflokkum (magn í tonnnum, verðmæti í millj. kr. fob.).

	2009		2010		2011	
	Magn	Verðmæti	Magn	Verðmæti	Magn	Verðmæti
Sjófryst heil	503	203	695	228	246	123
Landfryst pilluð	11.974	9.608	13.825	10.997	11.760	11.185
Rækjumjöl	167	14	432	47	208	21
Samtals	12.644	9.825	14.953	11.272	12.215	11.328

Í verkefninu *Bestun á þíðingar og ílagningarferli rækju til pillunar* voru gerðar tilraunir með hlutföll rækju og pækils, tíðni loftblöndunar, magn fosfats í pækli og tímalengd pæklunar. Hér er birt efni úr tilraunum sem framkvæmdar voru innan verkefnisins.



## Staða þekkingar og færni

### Kjarnspunamælingar

Lágsviðs kjarnspunamælingar (e. Low field Nuclear Magnetic Resonance, LF-NMR) hafa á undanförunum árum reynst áhrifamiklar og gefið góða innsýn í hegðun matvæla, vegna hæfni aðferðarinnar til að greina í sundur og skilgreina vatnsbúskap matvæla í skilrúm eða hópa, háða tengslum vatnssameindanna við umhverfi sitt. Við NMR-mælingar (Nuclear Magnetic Resonance) er sýnum komið fyrir í segulsviði og geislað með rafsegulbylgjum. Kjarnar sem hafa segulvægi (t.d.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ) gefa frá sér merki sem er breytilegt eftir umhverfi kjarnanna í sýninu. Til eru NMR-tæki á breiðu tíðnisviði og með misstóra segla.

Hæfni NMR-tækisins til mælinga á matvælum er víðtæk í dag og er henni beitt bæði í grunnrannsóknum og við að bæta vinnsluáferðir fyrir fisk og kjöt með því að mæla í smáatriðum hvernig þær hafa áhrif á hráefnið. Á sama tíma er þróun í notkun tækisins mjög ör og alltaf eru nýir notkunarmöguleikar að koma fram. Í dag er NMR-mælitækni meðal annars notuð við að ákvarða:

- Efnasamsetningu matvæla.
- Ástand vatns í matvælum með áherslu á staðsetningu og hreyfanleika þess.
- Vatnsbindieiginleika próteina.
- Byggingu og áferð matvæla.



Mynd 5. NMR tækjabúnaður hjá Matís.

Þegar NMR-mælingar eru notaðar til að meta breytingar sem verða við vinnslu matvæla, er aðallega verið að líta til vatns og fitu, magn þess og hvernig það hagar sér í matvælum. Margar mæliaðferðir eru til þegar magngreina á vatn en vatnsmagn segir ekki alla söguna. NMR-mælitækni hefur það umfram hefðbundnar aðferðir að hún getur einnig svarað ýmsum spurningum um ástand vatnsins í matvælum, s.s. hvar vatnið er staðsett og á hvaða formi það er. Er það laust á milli vöðvafruma? Er það fast bundið við vöðvaprótein? Er það bundið með salti eða bindiefni? Erfitt var að greina þessar mismunandi „vatnstegundir“ í matvælum þar til NMR-mælitæknin kom fram. Nú er hægt að kanna hversu margar gerðir vatns eru til staðar og hvaða áhrif staðsetning þess hefur á þætti eins og gæði, nýtingu og geymslupól matvæla. NMR-tæknin gefur því nýja möguleika til að rannsaka breytingar á matvælum, hver áhrifin eru á ástand vatns og hvernig flæði salts og vatns er háttað við vinnsluna.

Jensen ofl. (2002) fundu fjóra vatnshópa í þorskakki með transverse relaxation tímana 37, 56, 126 og 361 ms. Hraðasti relaxation tíminn er þar talinn eiga við það vatn sem er hvað mest bundið í sýninu, þ.e. vatn í nánd við prótein. Rannsóknir á svínakjöti hafa sýnt fram á tilvist þriggja vatnshópa, þann fyrsta við 1-3 ms ( $T_{2B}$ ) sem er talið eiga við vatn sem er í nánd við stórar sameindir, svo sem prótein, annan við 40-80 ms ( $T_{21}$ ) sem á við vatn innan í vöðvafrumunum og að lokum hóp við 200-400 ms ( $T_{22}$ ), sem talið er eiga við vatn utan fruma (Bertram ofl., 2002, Bertram ofl., 2009). Þessa skiptingu vatns í vatnshópa má styðja með venslun drips og vatnsheldni við hlutfallslegt magn vatns í utanfrumuvökvanum ( $A_{22}$ ). Þó ber að fara með gát í túlkun NMR gagna, því oft er ekki allt sem sýnist við fyrstu skoðun. Þar sem relaxation tímarnir endurspeglu hegðun vatnsbúskapsins í vöðvanum má finna ýmis sterk tengsl við aðra eiginleika vöðvans, svo sem pH, vatnsheldni, suðunýtingu ofl. (Renou, Monin og Sellier, 1985). Þar sem aðferðin er bæði fljótleg og nákvæm hentar hún vel til ferlastýringar í matvælaíðnaði, svo sem við bestun á ílagningarferli rækju. Höfundum er ekki kunnugt um að aðferðinni hafi verið beitt við slíkar rannsóknir á rækju fyrr.

## Nærinrauðar litrófsgreiningar

Nærinrauðar (Near InfraRed, NIR) mælingar byggja á sömu grundvallaratriðum og innrauðar (IR) mælingar, þ.e. magnmælingum á orkugleypni sameindar á innrauðri geislun á nærinrauða ljóssviðinu, eða frá 700 nm til 2.5  $\mu\text{m}$ . Þessi gleypni sameindanna tengist beygingu og tognun víbrunartíðna (vibrational frequencies) í ósamhverfum samgildum efnatengjum í sameindinni. Þar sem öll efnatengi hafa tilhneigingu til að víbra, mynda engin tvö ólík tengi eins IR/NIR-gleypni. Grunntóna slíkrar víbrunar má finna á innrauða ljóssviðinu, eða frá bylgjulengdum á bilinu 2.5-25  $\mu\text{m}$ , en grunntónarnir verða til við örvun frá grunntóni víbrunar til lægsta orkuþreps.

Toppur sem sjást á NIR-rófi stafa af örvun frá grunntónum víbrunar upp á hærri orkusvið og mynda þannig yfirtóna, auk þess sem greina má samvirkni tveggja eða fleiri grunntóna á NIR sviðinu (combination bands) eða mismun þeirra (difference bands). Orkuástand yfirtónanna er heild margfeldi af orkuástandi grunntónanna, þ.e.  $2\bar{\nu}$ ,  $3\bar{\nu}$ ,  $4\bar{\nu}$  osfrv. Samvirkni grunntóna má finna með því að leggja saman bylgjutölu þeirra:

$$\bar{\nu}_{comb} = \bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2 + \dots$$

Og tóna vegna mismunar grunntóna má finna með því að draga bylgjutölu eins grunntóns frá bylgjutölu annars:

$$\bar{\nu}_{diff} = \bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2$$

Slíkar samsetningar grunntóna (samvirkni og mismunar) má einnig greina á IR rófum í sumum tilfellum.



Mynd 6. NIR tækjabúnaður hjá Matís.

Þar sem IR og NIR mælingar gefa upplýsingar um uppbyggingu og umhverfi sameindar er aðferðin mjög hagkvæm í matvælarannsóknnum, t.d. til vatns-, fitu- eða próteinmælinga í fiski eða kjöti. Vatn gleypir ljós af mið IR svæðinu mjög sterklega og hefur mikil áhrif á rófið. Þetta er mikilvægt að hafa í huga í matvælum sem aðallega samanstanda af vatni. Matvæli eru þó mjög misleit sýni og leiða því til mjög breiðra gleypnitoppa í IR og NIR rófunum, samanborið við kristölluð hrein efni. Hafa ber í huga að NIR- og IR-gleypni sameindanna er mjög háð umhverfi sameindanna, auk uppbyggingu þeirra. Þannig hafa þættir svo sem hitastig o.fl. einnig áhrif á mælingarnar. Kostur NIR fram yfir IR liggur í að ljóseindirnar sem nemast á NIR sviðinu eru orkumeiri en ljóseindir sem nemast á IR sviðinu, en eru þó ekki það orkumiklar að þær hafi skemmdaráhrif á sýnin. Bylgjurnar eru gleypar í minni skömmtum og því fæst lengri mælingardýpt við NIR-mælingar en við IR-mælingar NIR-gleypnin nær þó ekki nema nokkra millimetra inn í sýnið og telst því aðeins yfirborðsmæling.

Fjöldi rannsókna hefur verið framkvæmdur á notkun NIR við mælingar á efnaeiginleikum matvæla, einkum í kjöti, en minna í fiski (Egelandsdal et al., 2007, Ortiz-Somovilla et al., 2005, Rason et al. 2007 etc.) Mishiro ofl. (1995) sýndi að nota mætti NIR hleypni (transmittance) mælingar með trefjanema (fiber optics) til að spá fyrir um vatnsinnihald og vatnsvirkni í spægipylsu og dróg út frá því þá ályktun að aðferðin henti vel til ferlastýringar á þurrkun spægipylsu. Song og Otto (1995) sýndu einnig að NIR hleypnimælingar gáfu góðar nálganir á vatns-, fitu-, prótein- og bandvefsmagni í pylsum. Ellekjaer ofl. (2006) sýndu þá að nota mætti NIR-hleypni og -speglunaraðferðir (reflectance) til að spá fyrir um skynmatsþætti, svo sem lit, hversu safarík og fitukennd spægipylsa er. Vegna einkenna aðferðarinnar má með einföldu móti aðlaga hana að öðrum matvælategundum jafnt fiski sem kjöti.

Matís notaði Fourier Transform Near InfraRed (FT-NIR) spekrómeter af gerðinni Multi Purpose Analyzer (MPA™) frá Bruker Optics GmbH til fljótvirkra mælinga í matvælaiðnaði og matvælarannsóknnum til nota í verkefninu. Tækið hefur ýmsa kosti s.s:

- Tækið gefur kost á fljótvirkum mælingum á samsetningu og magni efna svo sem vatns, fitu, próteina ofl. í matvælum.
- Hentar jafnt við greiningar á sýnum á föstu sem á fljótandi formi.
- Tækið hentar vel bæði við beinar mælingar við framleiðslulínu matvæla (on-line) í iðnaðinum svo og fyrir rannsóknir á rannsóknastofu.
- Það tekur um mínútu að framkvæma mælingar og niðurstöður eru nákvæmar og áreiðanlegar.

- Hægt er að mæla sýnin beint án sérstaks sýnaundirbúnings. Sýnin skemmast því ekki við mælingu, auk þess sem notkun hættulegra leysa og tærandi efna er engin.
- Tækið gefur kost á mælingum með mismunandi nemum.
- Mæling á hleypni (transmission) ljóss í gegnum sýni í 8 eða 5 mm kúvettum. Hentar sérstaklega vel fyrir sýni á vökvaformi.
- Mælingar með trefjanema (Fiber Optic probe) beint í sýnaílát, t.d. bikarglas eða umbúðir og hentar vel til gæðamælinga í vinnsluferlum í sýnum á föstu eða duftformi. Hægt er að hafa tvo trefjanema tengda við tækið í einu.
- Mælingar með reflektion nema með snúningsdiski. Þessi kostur hentar vel fyrir stór misleit sýni, svo sem heilan fisk- eða kjötvöðva.

Slík tæki eru að ryðja sér til rúms í iðnaðinum úti í heimi í dag, en þau eru fátíð hér á landi en eru komin í notkun á nokkrum stöðum. Því liggur mikið nýnæmi í notkun þeirra við fljótlegar efnamælingar við rækjuvinnslu hér á landi.

Á undanförunum árum hefur orðið mikil þróun í að bæta pillunarnýtingu í rækjuvinnslu. Nú þarf í auknum mæli að huga að gæðum afurða og geta mætt kröfum kaupenda án þess að þurfa að tapa miklu af þeirri nýtingu sem nú þegar hefur áunnist.

## Framkvæmd

Hitastig og hitadreifing við þíðingu og þæklun rækju var kortlögð. Eins var massajafnvægi rannsakað sem og breytingar á eðliseiginleikum rækju í gegnum þíðingu og þæklun. Þá voru breytingar á eðliseiginleikum og efnasamsetningu rækju kannaðar í gengum vinnslurás í rækjuverksmiðjum Dögunar á Sauðárkróki og Hólmaðrangs á Hólmavík.

## Sýnataka

Sýni voru tekin á mismunandi stöðum í rækjuvinnslunni til að meta áhrif vinnslunnar á afurðina. Í sérhverri tilraun voru sýni tekin af hráefnum, rækju og þækli fyrir blöndun, eftir blöndun, við þæklun voru sýni tekin út tönkum af rækju og ílagarvatni, þæklinum sem rækja var þækluð í á meðan þæklun stóð og loks voru sýni tekin af soðinni rækju. Sýrustig (pH) var mælt í þæklunar tanki við sýnatöku. Dæmi um sýnatöku í valinni tilraun:

Tekin voru sýni af frosinni rækju sem var á leið í þíðingu (sýni 0), sýni af rækju forþæklaðri í 25,05 klst (sýni 1), sýni af rækju forþæklaðri í 26,25 klst. (sýni 2) og að lokum sýni eftir suðu og pillun (sýni 3). Forþækluðu sýnin voru tekin úr þíðingar- og forþæklunartanki eftir sólarhrings þæklun með eins og hálf títíma millibili. Pillaða rækjan var tekin strax er hún kom út úr pillunarvélinni. Frosna rækjan (sýni 0) og þækluðu sýnin (sýni 1 og 2) voru pilluð við komu sýnanna til rannsóknastofu Matís í Reykjavík. Mælingar fóru fram á hökkuðum sýnum.

## Efnamælingar

Vatnsinnihald sýnanna var ákvarðað með því að vigta 5 g sýnis í postulínsskál með sandi og þurrka hana í 4 klst við  $103 \pm 2$  °C. Vatnsinnihaldið var reiknað út frá þyngd sýnisins fyrir og eftir þurrkun skv. ISO-6496 (1999).

Saltinnihald sýnanna var mælt með Volhard Titrimetri aðferðinni eins og henni er lýst af AOAC, 17.útg. (2000).

Próteininnihald var mælt með aðferð Kjeldahls (ISO 5983-2, 2005).

Fituinnihald var mælt með útdrætti með petroleum eter og eimingu í 2050 Soxtec Avanti Automatic System eimingartæki skv. aðferð AOCS (Official Method Ba-3-38 1997) með því fráviki að sýnið var þurrkað við  $103 \pm 2$  °C fyrir mælingu.

Fosfatinnihald var mælt skv. lýsingu Hanson (1950) þar sem fosfatinnihald var fundið með hvarfi ortofosfats í súrri lausn við ammóníum molybdat og ammonium vanadat í saltþétursýru. Við hvarfið myndast vanadomolybdofosforsýra, sem er gul á litinn. Fosfati er breytt í ortofosfat með öskun þar sem CaO er notað til myndunar kalkfosfata, sem eru efnafræðilega stöðug.

Efnamælingar voru allar framkvæmdar í þrísýni.

## Kjarnspunamælingar

Lágsviðs kjarnspunamælingar (e. LF-NMR) voru framkvæmdar með Bruker Minispec mq 20 NMR mæli (Bruker Optics GmbH, Am Silberstreifen D-76287 Rheinstetten, Þýskaland), við 20 MHz tíðni og 0.47 T segulsvið. Notast var við 10 mm breiðar sýnatúpur til mælinga. Allar mælingar fóru fram við stofuhita. Mælingar á transverse relaxation tímum ( $T_2$ ) voru gerðar með Carr-Purcell-Meiboom-Gill tíðnipúlsaröð með 250  $\mu$ s bil á milli púlsa, móttökuheimtur (Receiver gain) voru 10, heimtur (Gain) voru 70 dB, fjölda skanna voru 16 og fjöldi mældra punkta voru 8100. Relaxation-ferlarnir sem fengnir voru í mælingunum voru normalíseraðir og nálgðir með margþátta veldisfalli (multi-exponential curve) í NMR toolbox for Matlab (Mathworks Inc, Natick, MA, USA) skv. lýsingu Pedersen ofl. (2002). Kannanir sýndu að tvíþátta veldisfall var nóg til að gera niðurstöðunum góðan gaum og eru allar niðurstöður í skýrslunni því byggðar á þessari tvíþátta veldisfallsnálgun á gögnunum. Allar NMR mælingar voru framkvæmdar í fjórsýni.

## Nær innrauðar litrófsgreiningar

Nær innrauðar gleyfnimælingar (absorption) voru framkvæmdar með Bruker Multi Purpose Analyzer (MPA) (Bruker Optics, Am Silberstreifen D-76287 Rheinstetten, Þýskaland) við bylgjulengdirnar frá 800 til 2500 nm með trefjanema (fiber optics). Sýnin voru hökkuð til að gera þau einsleitari og sömu sýni notuð til allra mælinga, þ.e. efna-, NIR- og NMR-mælinga. Teknar voru 5 mælingar af hverju sýni og meðaltal þeirra notað til gerðar NIR-rófsins.

## Varmalíkan

Hitastigsmælingar voru gerðar í þíðingar- og forpæklunartönkum hjá rækjuvinnslunum sem stóðu að verkefninu „Bestun á þíðingar- og ílagnarferli rækju til pillunar“. Til mælinganna voru notaðir 8 Onset hitastigssíritar af gerðinni UTBI-001 (<http://www.onsetcomp.com/products/data-loggers/utbi-001>). Uppgefin óvissa nemanna er  $\pm 0,2$ °C, mæliupplausn 0,02 °C og mælibil frá -20 til 70°C. Þvermál þeirra er 30mm og þykkt 17 mm. Fjórir nemar voru notaðir fyrir hvern tank, þar sem þeir voru festir með jöfnu millibili á stáltein sem náði niður eftir öllum tankinum.

Sívalningshluti þíðingartanka var 2,5m á hæð og 1,91m í þvermál. Keiluhlutinn var 0,7m á hæð þannig að alls var rúmmál tankanna um 6,78m<sup>3</sup>. Slá var sett efst þvert yfir tank og á slána voru hengdir teinar sem reknir voru ofan í tankinn. Einn teinn, sá lengri L, var rekinn niður í tankinn miðjan, neðsti neminn mældi hitastig í keilunni. Annar teinn, styttri S, var rekinn ofan í tankinn 10cm frá ytri brún tanks, neðsti fjórði (S4) nemi á styttri tein var í sömu dýpt og þriðji nemi á lengri tein (L3). Fyrst var rækja úr Barentshafi skoðuð þá rækja af Flæmska hattinum.

Tafla 2: Staðsetning nema frá efri brún tanks á teinum (cm) í fyrstu tilraunum.

Nemi	S	L
1	35	35
2	105	145
3	175	240
4	240	300



Mynd 7. Onset UTBI-001 hitastigssíriti

## Gagnavinnsla

Almenn talnavinnsla var unnin í Microsoft Excel 2007 (Microsoft Corporation, US) og forritið notað til að reikna meðaltöl og staðalfrávik.

The NMR Toolbox for Matlab (Mathworks Inc, Natick, MA, USA) skv. lýsingu Pedersen ofl. (2002) var þá notað til að nálgja mælda transversal relaxation ferla, fengna með NMR mælingum, með margþátta veldisfallsnálgun.

Framkvæmd var höfuðþáttgreining (Principal Component Analysis, PCA) á NMR niðurstöðum í samanburði við efnaniðurstöður annars vegar og á NIR niðurstöðum í samanburði við efnaniðurstöður hins vegar í tölfræðiforritinu Unscrambler (Unscrambler 9.8, Camo, Oslo, Noregur). Notast var við 6 höfuðþætti við útreikningana, en 2 reyndust duga til að lýsa breytileikanum á milli sýnanna.

## Niðurstöður

### Efnamælingar

Efnamælingar á vatns-, salt-, fitu-, prótein- og fosfatinnihaldi voru gerðar á sýnum í sérhverri tilraun verkefnisins. Dæmi um niðurstöður slíkra mælinga má sjá í töflu 3.

Tafla 3. Efnaniðurstöður úr rækjúsýnum.

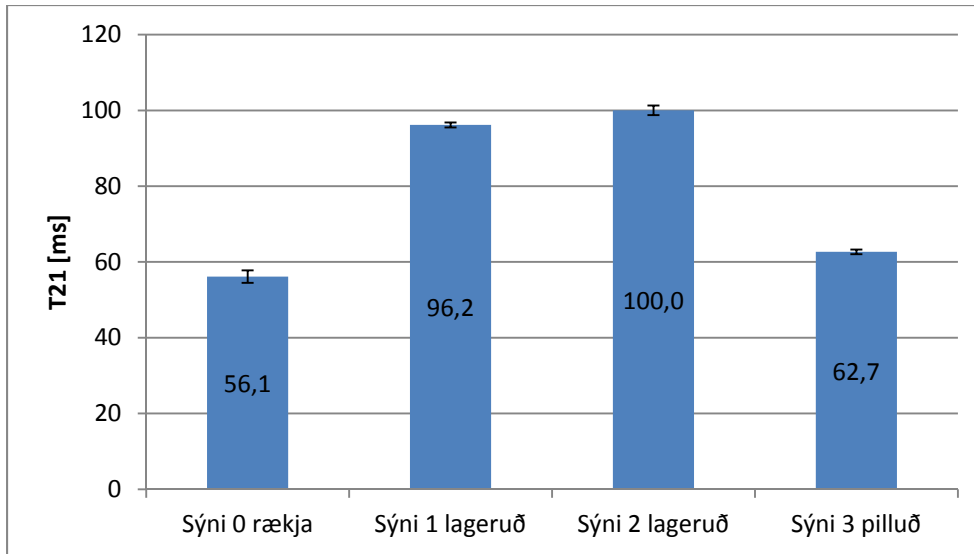
	Vatn (%)	Salt (%)	Fita (%)	Prótein (%)	Fosfat (mg/g)
Sýni 0 frosið	77.6	0.9	0.4	20.5	4.79
Sýni 1 forpæklað í 25 klst	83.1	1.2	0.4	14.7	2.85
Sýni 2 forpæklað í 26 ½ klst	83.5	1.2	0.3	14.4	2.75
Sýni 3 soðið	83.2	0.6	0.3	15.2	2.56

Skv. töflu 3 má sjá að við forpæklun jókst saltinnihald sýnanna úr 0.9 % upp í 1.2 óháð forpæklunartíma og vatnsinnihald sýnanna jókst að sama skapi úr 77.6% upp í 83.1% í fyrri sýninu og upp í 83.5% í því seinna. Enginn marktækur munur var hins vegar á fituinnihaldi sýnanna og mældist 0.3-0.4 % í öllum sýnum. Við suðu og pillun kom í ljós að hluti saltsins lak úr vöðvanum með dripi við suðu. Mælt vatnsinnihald gaf þó til kynna að vatnstap við suðuna hafi ekki verið marktækt. Þar sem hlutfallslegt próteininnihald vöðvans er að mestu háð hlutfallslegu vökva- og saltmagni í sýnunum breyttist próteinmagnið í öfugu hlutfalli við vatnsinnihaldið í sýnunum. Einnig mátti sjá á niðurstöðunum að þó nokkuð fosfat mældist í frosnu rækjunni, en magnið minnkar marktækt við forpæklunina og enn frekar við suðu og pillun. Mælt fosfatmagn var því vel undir leyfilegum mörkum (7 mg/g). Þó rækja sé pækluð í pækli sem innihaldi fosfat minnkar fosfat í rækju við pæklun. Fosfatinnihald pækils hafði áhrif á afköst. Ekki var marktækur munur á forpækluðum sýnum.

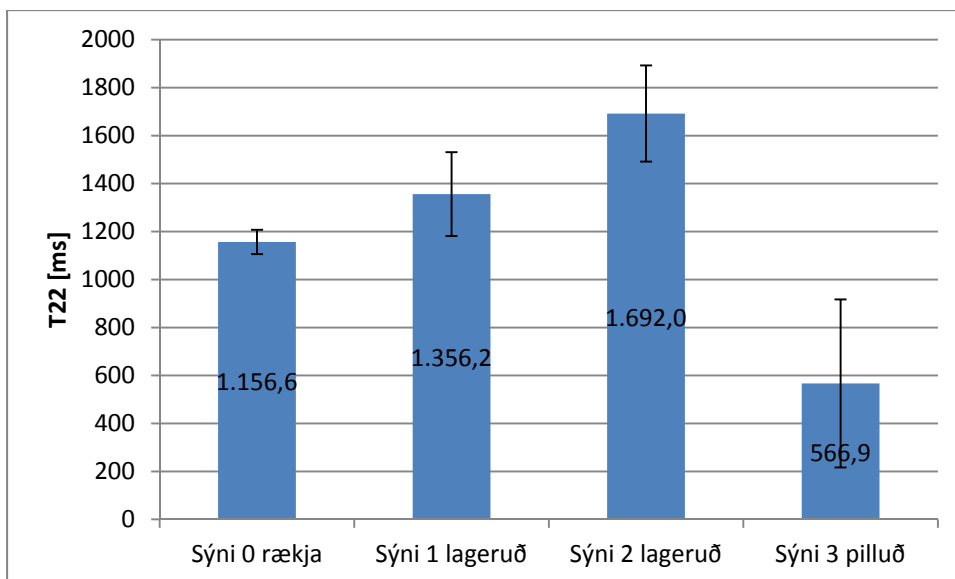
### Kjarnspunamælingar

Lágsviðs kjarnspunamælingar (e. *LF-NMR*) voru gerðar á fjórum sýnum, frosinni rækju (sýni 0), forpæklaðri rækju (sýni 1 og 2) og pillaðri rækju (sýni 3) og niðurstöðurnar nálgast með tvíþátta veldisfalli (bi-exponential curve) (Myndir 9-11). Meirihluti vatnsins í sýnunum tilheyrði einum stórum vatnshóp (97.2-99.6 %) sem á við þann styttri af transverse relaxation tímumum sem mældir voru. Út frá fyrri rannsóknum má áætla að þetta vatn eigi við vatn sem er inni í frumum vöðvans. Relaxation tímarnir í rækjunni reyndust vera á bilinu 56.1 til 100.0 ms ( $T_{21}$ ) annars vegar og á bilinu 566.9 til 1692 ms ( $T_{22}$ ) hins vegar, en lengd relaxation tímana er háð meðhöndluninni. Þannig sést greinilega að lengri relaxation tímar fást þegar rækjan er forpækluð, sem er í samræmi við fyrri rannsóknir (Erikson et al., 2004, ofl.), en með auknu saltinnihaldi bólgna vöðvafrumurnar upp og vatnsinnihaldið inni í frumunum eykst (Mynd 11). Þegar rækjan er síðar soðin og pilluð (sýni 3) minnkar vatnsinnihaldið lítillega í frumunum, sem og í vöðvanum í heild sinni vegna drips við suðu. Þetta drip er afleiðing þess að prótein afmyndast við suðuna og missa þar hluta hæfni sinnar til að binda vatn og hluti vatnsins lekur því úr vöðvanum við suðuna. Sá vökvi sem eftir verður er hins vegar vatn sem er bundið fastar í vöðvanum og því sjást styttri relaxation tímar í pillaðri rækjunni en í forpækluðu hópunum (Mynd 9 og 10). Bertram ofl. (2009) sýndu fram á með DSC og NMR mælingum að við suðu afmyndast myosín í vöðvanum fyrst, eða við ca 53-58°C, en aktín afmyndast við ca 80-82°C í svínakjöti. Afmyndun myosíns leiddi til breytinga á eiginleikum innanfrumuvökva á meðan afmyndun aktíns mátti tengja

við aukið vatnstap/drip úr vöðvanum. Þannig var með tilrauninni búið að finna bein tengsl á milli afmyndunar sérstakra próteina og hegðun vatnsbúskapar við hitun/suðu.

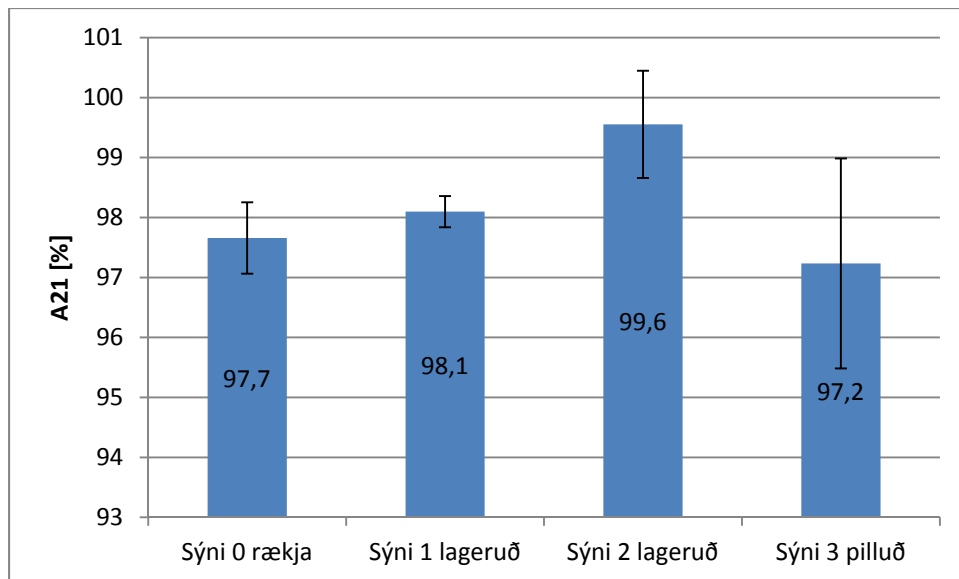


Mynd 8. Styttri transversal relaxation tími,  $T_{21}$ , mældur í rækjusýnum.



Mynd 9. Lengri transversal relaxation tími,  $T_{22}$ , mældur í rækjusýnum.





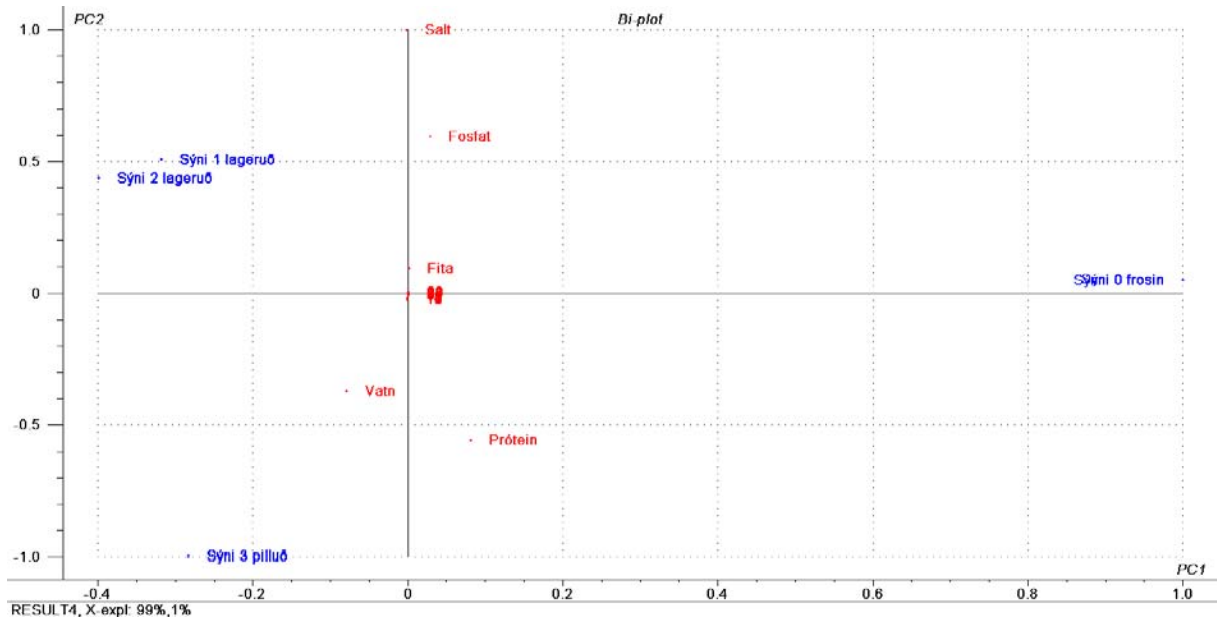
Mynd 10. Hlufallslegt magn greinanlegs vatns A21 sem heyrir til hins styttri relaxation tíma T21, p.E, þ.e. vatn innan í vöðvafrumum.

Þegar NMR niðurstöðurnar voru bornar saman við efnaniðurstöður kom í ljós að sérlega sterk tengsl fundust á milli mældra NMR gilda og saltinnihalds ( $R^2 = 0.79$  til  $0.95$  háð NMR breytni) (Tafla 4). Þá sýndu niðurstöðurnar einnig að  $T_{22}$  var næmari breyta fyrir áhrifum saltinnihalds en  $T_{21}$ , en næmni breytanna snýst við þegar kom að auknu vatnsinnihaldi sýnanna. Niðurstöður sýndu einnig sæmilega sterk tengsl á milli  $T_{21}$  og mælds próteinmagns í sýnunum ( $R^2 = -0.74$ ) en heldur lægra fyrir vatnsinnihald ( $R^2 = 0.68$ ). Ekki sáust þó marktæk áhrif af mismunandi fosfatinnihaldi sýnanna. Af þessu má sjá að NMR mælingarnar gáfu góða mynd af áhrifum salts, suðu og pillunar á vatnsbúskap rækju við vinnslu.

Tafla 4. Venslafylki (correlation matrix) fyrir NMR og efnaniðurstöður. Rauðletrað gefur til kynna sterk tengsl.

	A21	T21	A22	T22	Vatn	Salt	Fita	Prótein	Fosfat
A21	1								
T21	<b>0.802799</b>	1							
A22	-1	<b>-0.8028</b>	1						
T22	<b>0.89813</b>	<b>0.762148</b>	<b>-0.89813</b>	1					
Vatn	0.360949	0.683514	-0.36095	0.083753	1				
Salt	<b>0.787518</b>	<b>0.845566</b>	<b>-0.78752</b>	<b>0.949892</b>	0.19012	1			
Fita	-0.29486	-0.13295	0.294863	0.155217	-0.61022	0.301511	1		
Prótein	-0.4172	<b>-0.74561</b>	0.417204	-0.16473	<b>-0.99586</b>	-0.2775	0.560224	1	
Fosfat	-0.25546	-0.58626	0.255457	0.04145	<b>-0.99198</b>	-0.06599	0.645523	<b>0.976932</b>	1

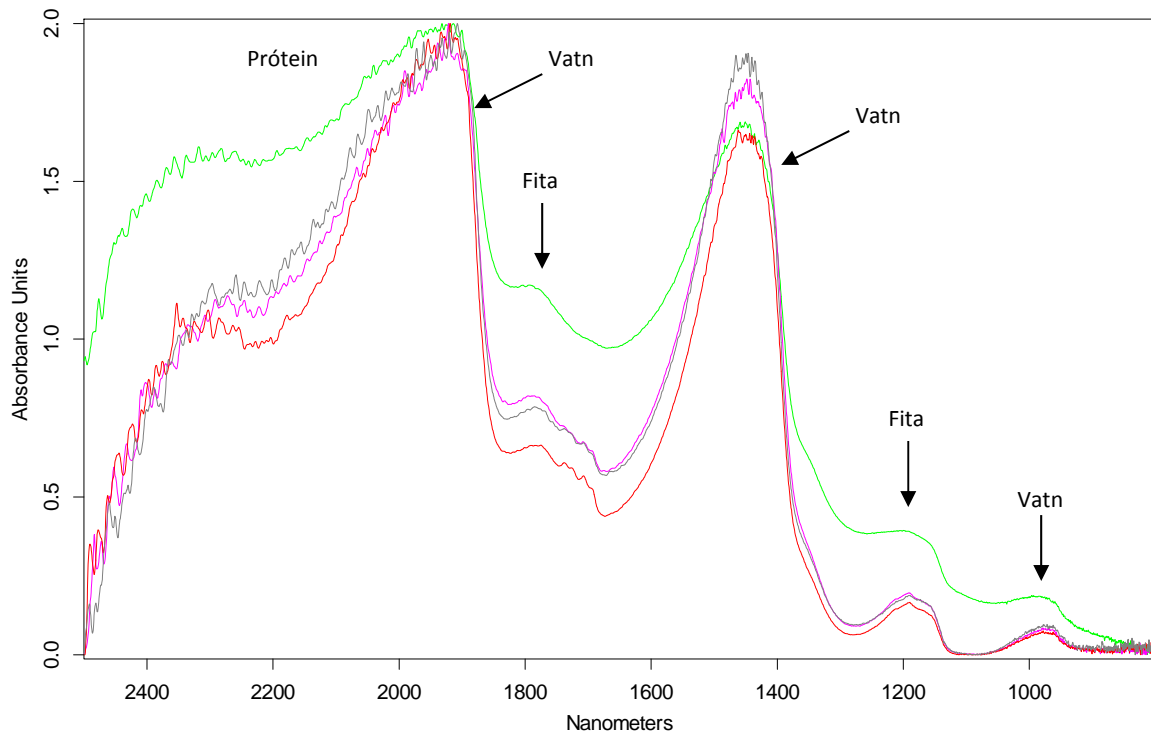
Höfuðþáttagreining (Principal Component Analysis, PCA) af NMR niðurstöðunum og efnaniðurstöðum (mynd 12) sýndu að frosna rækjan skar sig mest úr frá hinum sýnunum þar sem sýni 0 (frosna rækjan) raðaði sér á andverðum enda fyrsta höfuðþáttaáássins (PC1), sem skýrir um 99% breytileikans á milli sýnanna. Seinni höfuðþátturinn (PC2), sem skýrir aðeins hin 1% breytileikans í sýnunum, lýsir helst áhrifum suðunnar og pillunar miðað við forpækluðu sýnin.



Mynd 11. Höfuðþáttagreining (Principal Component Analysis, PCA) af NMR og efnaniðurstöðum.

## Nær innrauðar litrófsgreiningar

NIR róf voru mæld fyrir fjögur rækjusýni, þ.e. frosna rækju (sýni 0), forpæklaða rækju (sýni 1 og 2) og pillaða rækju (sýni 3) (Mynd 13).



Mynd 12. NIR mælingar af frosinni rækju (sýni 0, grá lína), pæklaðri rækju (sýni 1, rauð og sýni 2, bleik lína) og pillaðri rækju (sýni 3, græn lína). Rófin voru normaliseruð og grunnlínujöfnuð (baseline adjusted).

Við úrvinnslu niðurstaða og tileinkun gleypnitoppa til ákveðinna efnæiginleika voru hugsanlegir yfirtónar og samvirknitónar reiknaðir út frá þekktum grunntónum á IR sviðinu (Osborne, B.G., 1993). Háir toppurinn við 1450 nm er talinn stafa af fyrsta yfirtóni vatns (O-H stretch) og lítill toppur við 970 nm til annars yfirtóns vatns (O-H stretch). Í þeim toppi má einnig hugsanlega finna einhver áhrif frá þriðja yfirtóni C-H tengja (stretch) úr próteinum og fitu. Yfirtónar af þriðju gráðu eða hærri eru þó ólíklegir til að hafa marktæk áhrif á rófið, þar sem styrkur (intensity) toppanna lækka óðum með hverjum yfirtóninum.

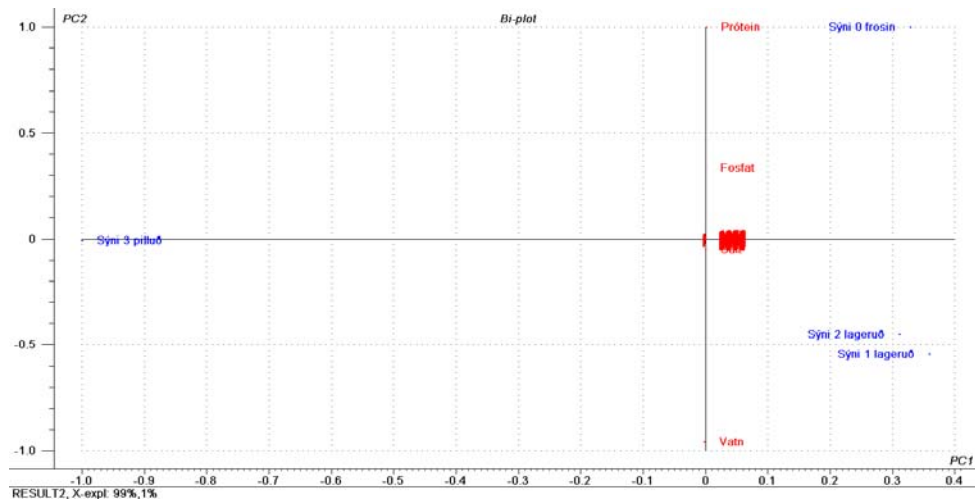
Toppurinn við u.þ.b. 1200 nm er talinn stafa af öðrum yfirtóni C-H tengja frá  $\text{CH}_2$ - og  $\text{CH}_3$ -hópum (C-H stretch) sem finnast í fitu. Lítil toppur við ca. 1800 nm er líklega fyrsti yfirtónn og samvirknitónar frá C-H tengjum (stretch).

Í toppinum við ca 2000 nm má sjá áhrif frá O-H stretch og O-H def úr vatni, en þar má einnig sjá áhrif frá amíð-hópum próteina (N-H tengi hverskonar) og annan yfirtón af C=O tengjum í fitu o.fl. Svæðið fyrir ofan 2000 nm einkennist helst af hvers lags víbrunarhreyfingum í tengjum próteina og öðrum stærri sameindum.

Af mynd 13 má sjá nokkurn mun á NIR rófum sýnanna. Eiginleikar frosnu rækjunnar (sýni 0) og forpæklaðu rækjunnar (sýni 1 og sýni 2) eru nokkuð líkir en róf pillaðrar rækjunnar (sýni 3) er hins vegar þó nokkuð frábrugðið hinum. Þetta má skýra með því að pillaða sýnið hefur verið soðið en hin ekki. Mestur munur mældist á bylgjulengdarsviðinu fyrir ofan 1900 nm, en þetta svæði lýsir einna

helst eiginleikum próteina í sýninu eins og kom fram áður í greinargerðinni. Þetta ýtir stoðum undir þær afmyndanir og breytingar er verða á próteinum vöðvans við suðu.

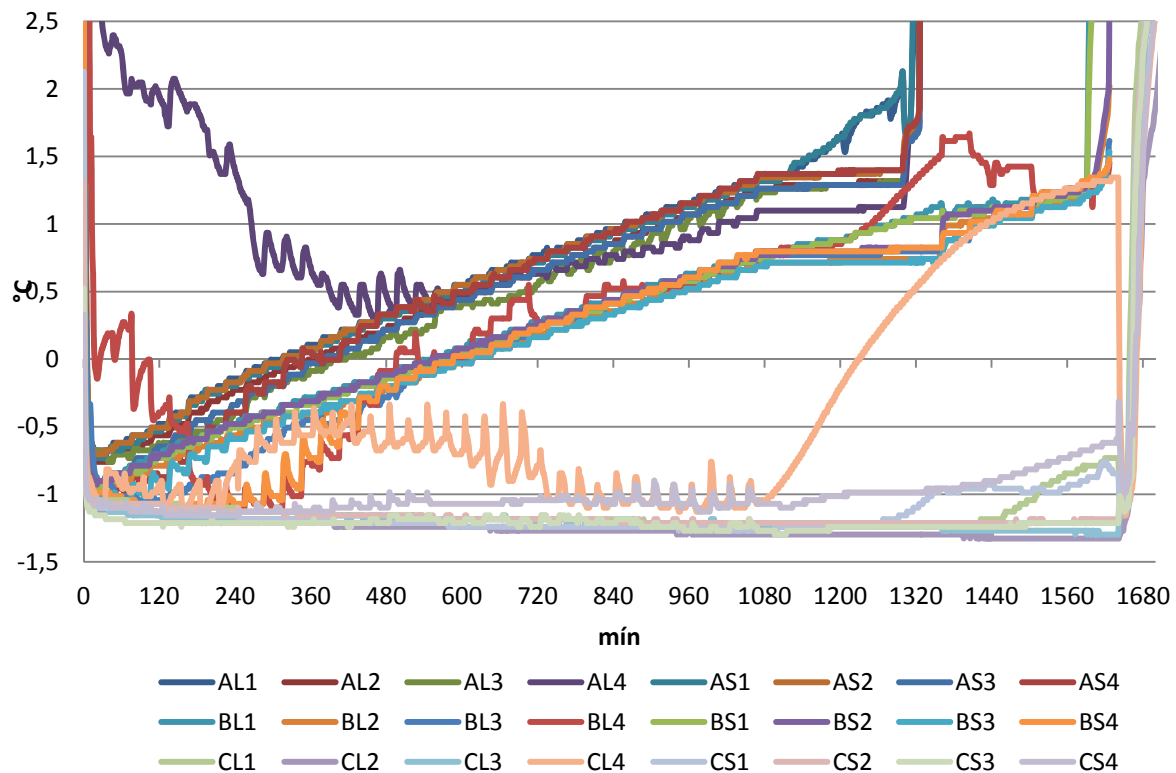
Einnig var framkvæmd höfuðþáttgreining (Principal Component Analysis, PCA) á NIR niðurstöðunum og þær bornar saman við efnamælingar (Mynd 14).



**Mynd 13. Höfuðþáttgreining (Principal Component Analysis, PCA) af NIR niðurstöðum og efnaniðurstöðum.**

Niðurstöður sýndu að mestur munur liggur í fyrsta höfuðþættinum (PC1), en hann skýrir 99% mismunar á milli sýna. Má þar sjá að pillaða rækjan (sýni 3) er með öllu ólík hinum sýnunum, sem raða sér á sitt hvorn enda PC1 ásins. Þá má sjá af seinni þættinum (PC2) að forpækluðu sýnin (sýni 1 og 2) hafa sams konar eiginleika og einkennast helst af herra vatnsmagni en frosnu sýnin. Á mótí kemur að herra próteinmagn mælist í frosnu rækjunni. Niðurstöður sýna því að NIR mælingarnar eru í góðu samræmi við efnamælingar.

## Varmalíkan



Mynd 14: Þróun hitastigs lausfrystrar rækju á meðan þíðingar- og pæklunarferlinu stendur. A merkir fyrsta pæklun, B merkir önnur pæklun, C merkir þriðja pæklun. L merkir lengri teinn, S merkir styttri teinn. L1 og S1 eru 35 cm frá efri brún tanks, S2 er 105 cm frá efri brún tanks, L2 er 145 cm frá efri brún tanks, S3 er 175 cm frá efri brún tanks, L3 og S4 eru 240 cm frá efri brún tanks og L4 er 300 cm frá efri brún tanks.

Fyrst þegar hitastig í þíðingu og forpæklun (A) var mælt, kom í ljós að hitastigið var óstöðugt. Lengri teinninn (L) var rekinn ofan í tankinn miðjan, en styttri teinninn var rekinn ofan í sama tank 10cm frá brún tanksins. Neðsti neminn, sá sem var rekinn ofan í tankinn miðjan mældi með áberandi hætti hærra hitastig fyrstu 7 klukkustundirnar. Eins kom í ljós hve glögg neminn nam AL4 hitastigsbreytingu er lofti var blásið í tankinn. Sama næmni kom einnig fram í mælingu á næstu forpæklun BL4 og í forpæklun sem fylgdi í kjölfarið CL4. Í kjölfar hinnar mældu næmni var lengri teinninn stytur svo báðir teinar væru jafn langir og eins settir upp.

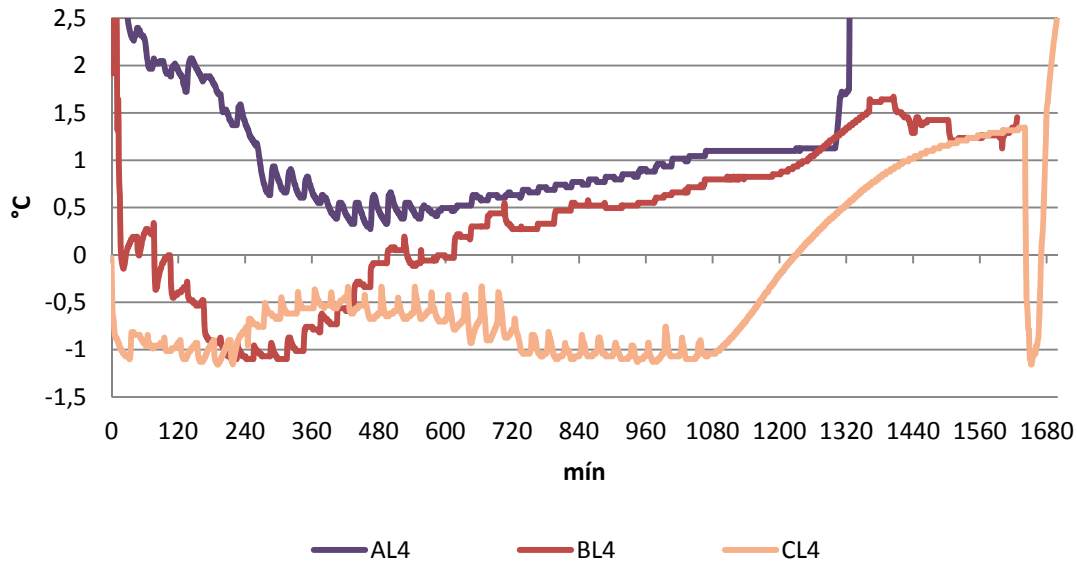
Tafla 5. Staðsetning nema frá efri brún tanks á teinum (cm).

Nemi	Staðsetning
1	35
2	104
3	174
4	243

Í fyrstu sem og annarri lagringu sést að hiti hækkaði í tanki úr um  $-0,8^{\circ}\text{C}$  í um  $1,4^{\circ}\text{C}$  í fyrstu forpæklun og úr  $-0,9^{\circ}\text{C}$  í um  $1,2^{\circ}\text{C}$ . Í kjölfar þessarar hitahækkunar var dregið úr magni vatns við lagringu.

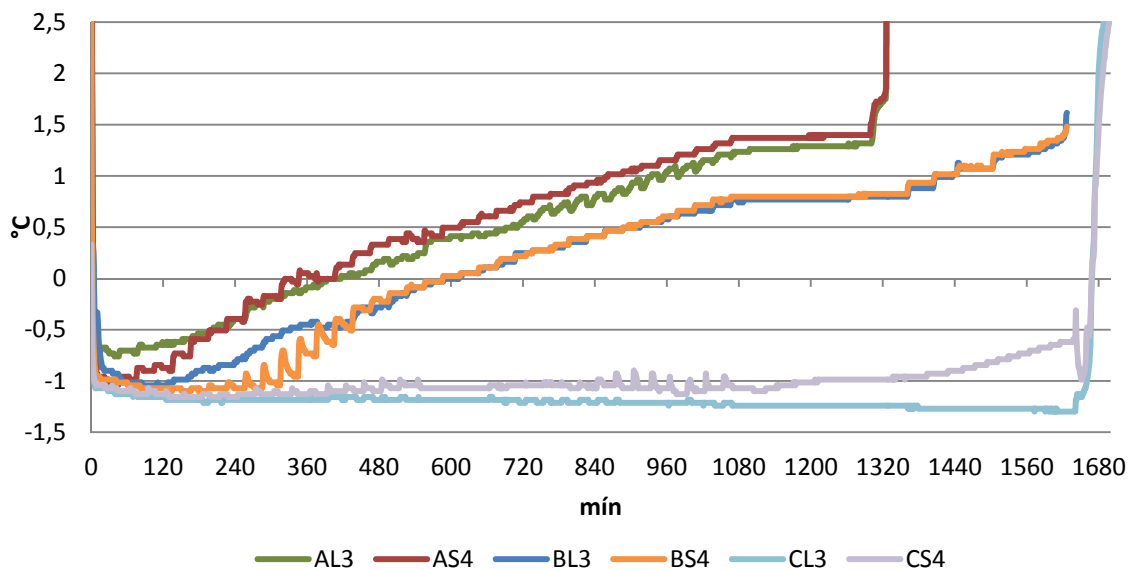
Í þriðju og fjórðu forpækluninni hélst hitastig stöðugt, að CL4 slepptum og er sá stöðuleiki rakinn til þess að önnur hlutföll af frosinni rækju ( $-24^{\circ}\text{C}$ ) og heitu vatni ( $30^{\circ}\text{C}$ ) voru notuð en í fyrri forpækluninni.

Hitastigshækkun eftir 18 klst. forpæklun í tilviki CL4, bendir til þess að vökvinn í keilunni í botni tanks, sé viðkvæmari fyrir umhverfis hita líkt og hægari kólnun í tilviki AL1. Kerfisbundinni loftblöndun var hætt eftir 18 klst. til að draga úr hnjaski sem rækja þarf að þola fyrir suðu. Eins má sjá hitastigshækkun eftir sama tíma í fyrstu og annarri forpæklun þó hækkunin sé ekki jafnhröð en sá munur tengist e.t.v. mismunandi umhverfis hita.



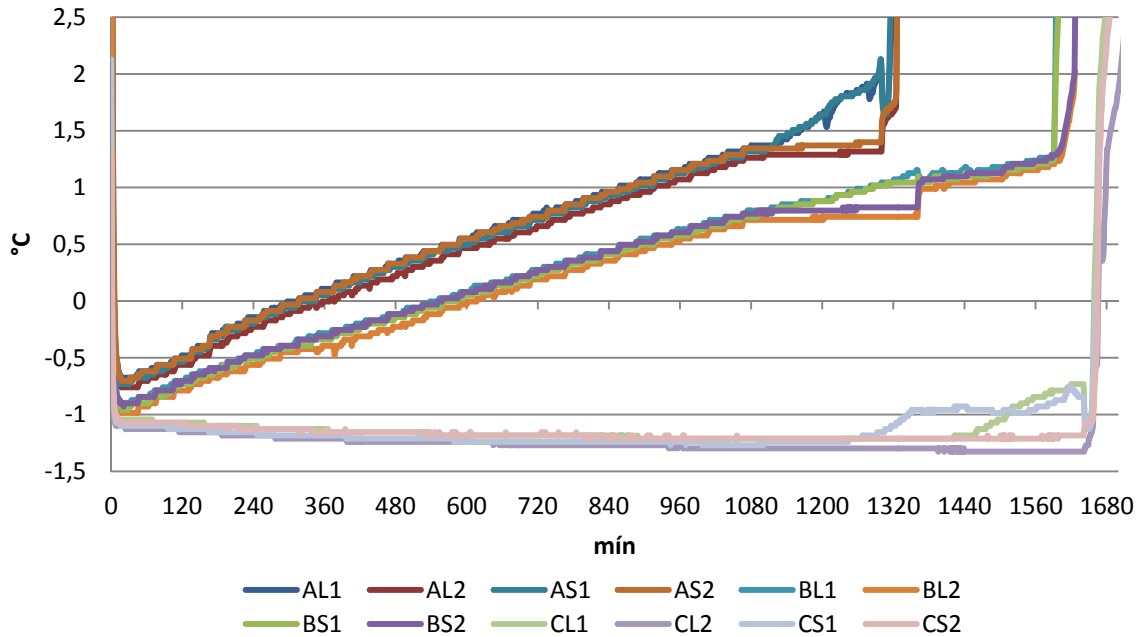
Mynd 15: Þróun hitastigs í forpæklunartanktanks við pæklun lausfrystrar rækju. A merkir fyrsta pæklun, B merkir önnur pæklun, C merkir þriðja pæklun. L merkir lengri teinn, L4 er 300 cm frá efri brún tanks.

Glögggt má sjá af mynd 16 hvaða áhrif loftblöndun hefur á hitastig í keilu forpæklunartanks, eins kemur í vel í ljós að við kyrrstöðu er vökvinn í keilunni viðkvæmur fyrir umhverfishita þar sem hiti í keilunni hækkar ef kerfisbundinni loftblöndun er hætt (CL4) Þá sést í lok forpæklunar að hiti lækkar snögg, því við losun tanks á ákveðin blöndun sér stað.



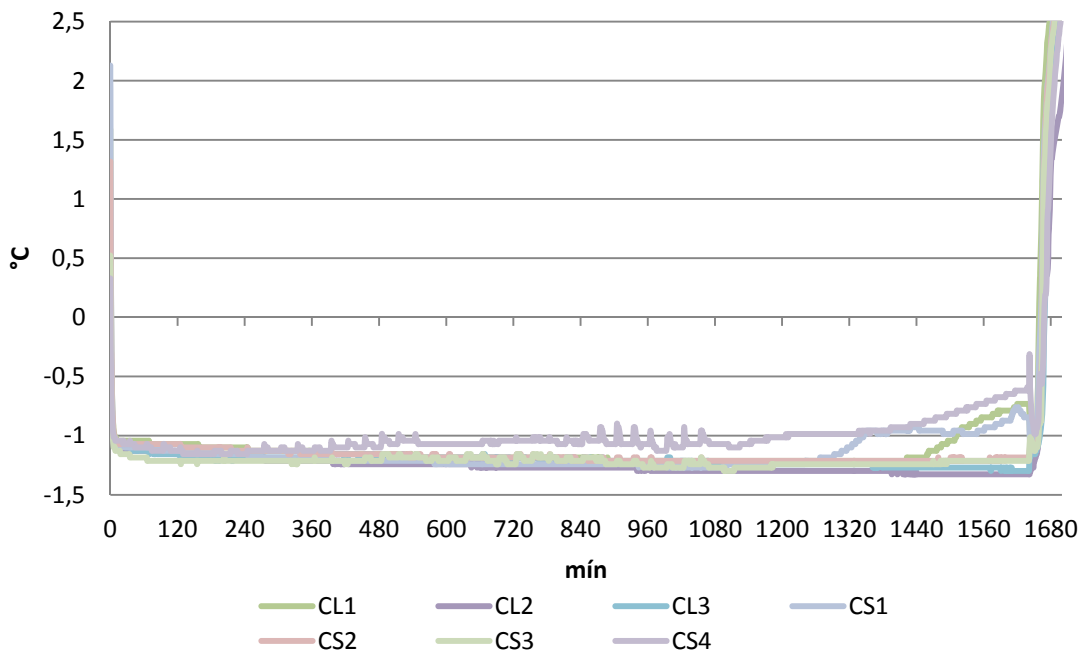
Mynd 16: Þróun hitastigs í botni sívalnings forpæklunartanks lausfrystrar rækju á meðan þjóðingar- og forpæklunarferlinu stendur. A merkir fyrsta pæklun, B merkir önnur pæklun, C merkir þriðja pæklun. S3 er 175 cm frá efri brún tanks, L3 og S4 eru 240 cm frá efri brún tanks og L4 er 300 cm frá efri brún tanks.

L3 var 5cm nær yfirborði tanks en S4. Mynd 5 sýnir að hiti í botni sívalnings, fyrir ofan keilu þróast með sama hætti við ytra borð tanksins og í miðju (S og L).



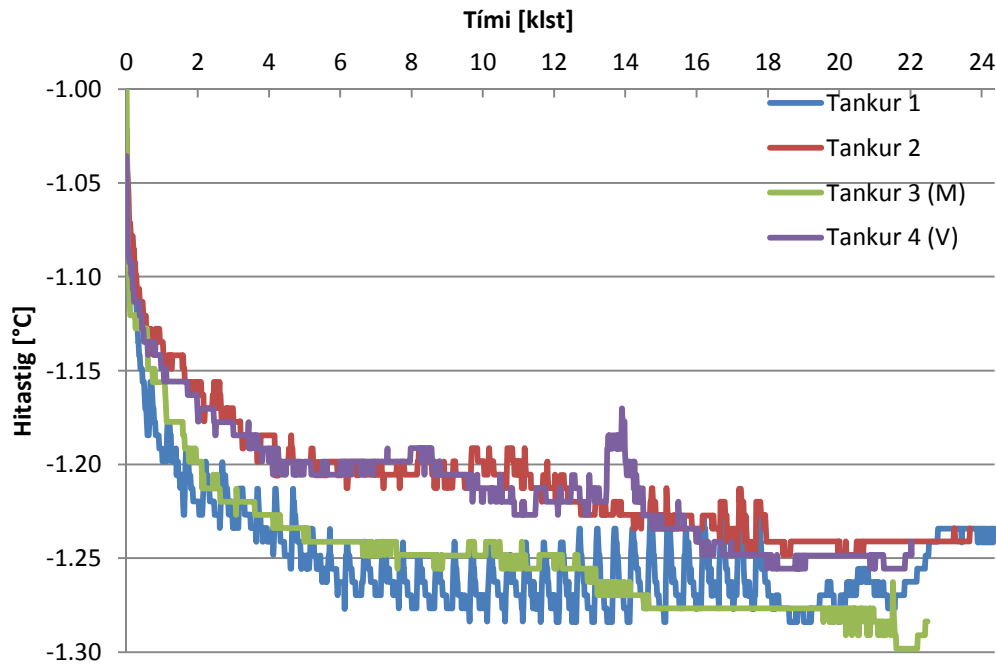
Mynd 17: Þróun hitastigs lausfrystrar rækju á meðan þíðingar- og forpæklunarferlinu stendur. A merkir fyrsta pæklun, B merkir önnur pæklun, C merkir þriðja pæklun. L merkir lengri teinn, S merkir styttri teinn. L1 og S1 eru 35 cm frá efri brún tanks, S2 er 105 cm frá efri brún tanks, L2 er 145 cm frá efri brún tanks.

Mynd 18 sýnir þróun hita í efri lögum forpæklunarvökva í sívalningi forpæklunartanks. Augljós hitastigshækkun sést þegar fyrsta forpæklun og önnur forpæklun eru skoðaðar (A og B) hiti helst stöðugur í þriðju forpæklun (C).



Mynd 18: Þróun hitastigs lausfrystrar rækju á meðan þíðingar- og forpæklunarferlinu stendur. C merkir þriðja pæklun. L merkir lengri teinn, S merkir styttri teinn. L1 og S1 eru 35 cm frá efri brún tanks, S2 er 105 cm frá efri brún tanks, L2 er 145 cm frá efri brún tanks, S3 er 175 cm frá efri brún tanks, L3 og S4 eru 240 cm frá efri brún tanks.

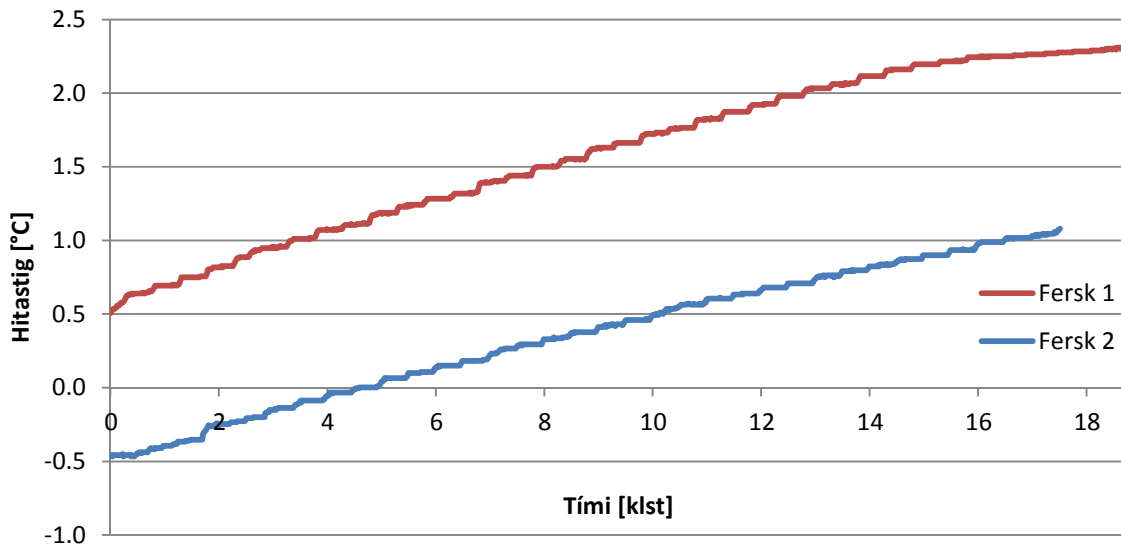
Með úrbótum hvar dregið var úr vatni við forpæklun hélst hiti stöðugur, í sívalning forpæklunartanks, sbr. Mynd 19.



Mynd 19: Þróun hitastigs lausfrystrar rækju á meðan þíðingar- og forpæklunarferlinu stendur. Sýni voru ekki tekin úr tönkum 1 og 2. Tankur 3 var fylltur með pækli með minna fosfati, Tankur 4 var fylltur með pækli með venjulegu fosfat magni, eins og tankar 1 og 2.

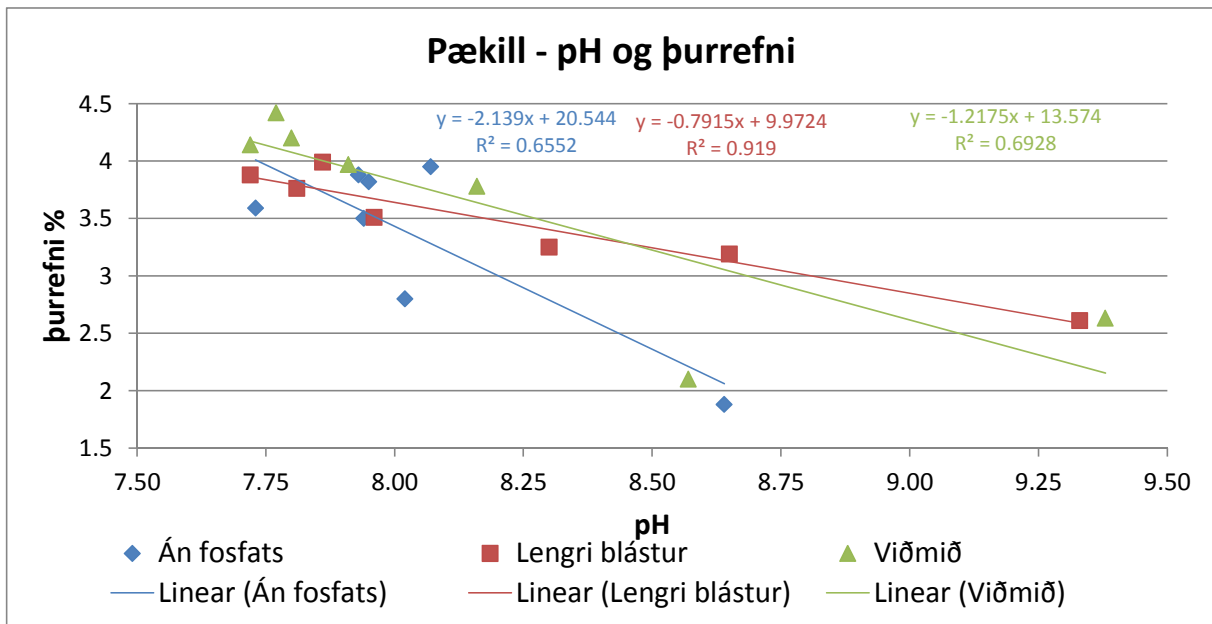
Gerð var tilraun með að minnka fosfat í pækli, við slíka tilraun er einkar mikilvægt að aðrar breytur séu óbreyttar, því var fylgst með hitastigi við þá tilraun eins og aðrar tilraunir. Á mynd 20 gefur að líta þróun meðalhitastigs í frosinni rækju á meðan þíðingar- og pæklunarferlinu stóð. Myndin sýnir meðalhitastig þeirra fjögurra nema sem voru í hverjum tanki. Það er mögulegt þar sem hitastigsdreifingin í hverjum tanki fyrir sig var einsleit. Í þessu tilviki stendur Tankur 3 (M) fyrir þann hóp sem pæklaður var með minna fosfati (30% minna fosfat), á meðan Tankur 4 (V) var pæklaður með hefðbundnu fosfatmagni. Hitastigsmunur þessara hópa er að meðaltali um  $0,05^{\circ}\text{C}$ , sem er innan óvissumarka hitamælanna. Þá eru hópar Tankur 1 og Tankur 2 tankar sem mældir voru með hefðbundnu magni af fosfati án þess að sérstök sýnataka færi fram í þeim. Sjá má að allir hóparnir fjórir virðast vera á mjög svipuðu bili hvað hitastig frosinnar rækju varðar. Áberandi flökt í mælingum Tankur 1 fyrstu 18 klukkustundir pæklunar má skýra með loftblöndun, blæstri einu sinni á hverri hálfri klukkustund.





Mynd 20: Dæmi um þróun hitastigs ferskrar rækju í forpæklunarferli í tveimur tönkum, meðalhitastig hvors tanks.

Á mynd 21 gefur að líta þróun hitastigs ferskrar rækju á meðan forpæklunarferlinu stendur. Fersk rækja barst óvænt að landi er tilraunir stóðu yfir og var fylgst með pæklunarferli ferskrar rækju. Í þessari keyrslu voru fjórir nemar settir í hvorn tank og meðalhitastig þeirra tekið líkt og áður. Sjá má að upphafshitastig forpæklunarvökvans virðist ráða mestu um hitastigsþróunina í blöndunni. Upphafshitastig pækilsins er  $-0,5^{\circ}\text{C}$  í öðru tilfellinu en  $0,5^{\circ}\text{C}$  í hinu, sem virðist þó ekki hafa teljandi áhrif á það hvernig hitastig þess rís þegar varmi dregst frá rækju og umhverfi til pæklunarvökvans. Þetta gerir það að verkum að lokahitastig annars hópsins er um  $1,0^{\circ}\text{C}$  en hins um  $2,3^{\circ}\text{C}$ .



Mynd 21. sýnir samband pH og þurrefna í pækli við pæklun

Við pæklun seytir rækja út þurrefnum við það lækkar sýrustig (pH) í forpæklunarvökva eins og sjá má á mynd 21. Um 69% fylgni var milli pH breytinga (lækkunar) í forpæklunar vökva og breytinga á þurrefnisinnihaldi forpæklunarvökva (hækkunar). Minni fylgni kom í ljós milli þessara þátta er fosfati var sleppt við pæklun. Meiri fylgni virtist vera milli þessara þátta er blástur var aukinn.

## Umræða og ályktanir

Sjá má af mælingum framkvæmdum í verkefninu að hitadreifing í tönkum er mjög einsleit. Helsta ástæða þess er sennilega sú að kveikt er á loftblæstri sem hrærir upp í ílagnarvökvanum og rækjunni með ákveðnu millibili þannig að blöndunni gefst ekki tími til að lagskiptast mikið eftir hitastigi.

Þá má sjá að hitastig frosnu rækjunnar er einnig mjög einsleitt milli tanka. Það má helst skýra af því að ofgnótt bræðsluvarma rækjunnar heldur blöndunni við fast hitastig. Einnig má búast við að saltinnihald blöndunnar sé mjög sambærilegt í öllum hópum sem gerir það að verkum að hitastig hópanna sé mjög svipað.

Í fersku rækjunni má einnig sjá hvernig hitastig blöndunnar eykst á sambærilegum hraða þrátt fyrir mismunandi upphafshitastig. Hitastig fersku rækjunnar stjórnast að sjálfsgöðu ekki eins og í þeirri frosnu vegna bræðsluvarmans, þannig að upphafshitastigið hefur afgerandi áhrif á þróun hitastigsferilsins. Þannig má sjá að sá  $1^{\circ}\text{C}$  munur sem var á hópunum í upphafi helst gegnum allt ílagnarferlið.

Sjá má af ofangreindri samantekt að NIR og NMR mælingar nýtast vel til gæðamælinga við vinnslu á rækju og nýta megi þessar aðferðir til að bæta ferlastýringu rækjuframleiðslu, þar sem þær eru bæði fljótlegar og nákvæmar og gefa mikilvægar upplýsingar um áhrif hvers þreps vinnslunnar á eiginleika vöðvans. NMR mælingarnar nýtast þá best til að meta áhrif salts við þæklun og áhrif suðu og pillunar á vatnsbúskap sýnanna og þar með einnig á próteinbyggingu vöðvans. NIR mælingarnar gefa hins vegar meiri heildarsýn yfir áhrif verkferlanna á umhverfi sameindanna í sýnunum og gefa þannig vísbendingar um áhrif vinnsluþrepanna á hvern efnabátt vöðvans um sig, svo sem vatns-, fitu- og próteininnihald. Þá fannst áberandi munur á milli pillaðrar, soðinnar rækju og hinum sýnunum á NIR rófunum vegna afmyndunar próteina, en afmyndunin á sér stað við suðuna.

Við varmalíkansgerð þæklunar, þ.e. kortlagningu hita og hitadreifingar, má sjá að mikilvægi réttra hlutfalla rækju og vatns við þíðingu og þæklun er augljóst.

Notkun fosfats jók afköst við vinnslu rækju, en minnkaði við þæklun rækju.

Vöktun á pH í tönkum getur gefið vísbendingar um þæklun rækju m.t.t. þurrefnataps úr rækju í þækil.

## Þakkarorð

Höfundar þakka AVS Rannsóknarsjóði í sjávarútvegi fyrir styrk til verkefnisins sem og starfsmönnum fyrirtækjanna Dögunar og Hólmadrangs fyrir aðstoð við framkvæmd tilrauna og mælinga, einkum Þresti Friðfinnssyni framkvæmdastjóra, Tómasi Ástvaldssyni verksmiðjustjóra og Hilmari Þór Ívarssyni framleiðslustjóra Dögunar og Gunnlaugi Sighvatssyni framkvæmdastjóra og Þorsteini Paul Newton starfsmannastjóra Hólmadrangs.



## Heimildir

- Arnar Sigmundsson. (2012). „Skýrsla stjórnar Samtaka fiskvinnslunnar“ á Aðalfundi samtaka fiskvinnslustöðva.
- [AOAC] Association of Official Analytical Chemists (2000). *Official methods of analysis*, 17th ed.; AOAC: Arlington, Va, USA.
- [AOCS] American Oil Chemist's Society (1997). *Official Method Ba-3-38*. Urbana, IL, USA
- Bertram, H.C., Rasmussen, M., Busk, H., Oksbjerg, N., Karlsson, A.H., Andersen, H.J. (2002). „Changes in Porcine Muscle Water Characteristics during Growth- An in Vitro Low-Field NMR Relaxation Study“. *Journal of Magnetic Resonance*, 157, 267-276.
- Bertram, H.C., Meyer, R.L. and Andersen, H.J. (2009). „A Look at NMR Relaxometry Applications in Meat Science – Recent Advances in Coupling NMR Relaxometry with Spectroscopic, Thermodynamic, Microscopic and Sensory Measurements“. In: *Magnetic Resonance in Food Science, Changes in a Changing World*. Eds. Guðjónsdóttir, M., Belton, P. Webb, G. RSC Publishing, Cambridge, UK. p. 241-249.
- Egelandsdal, B., Dingstad, G.I., Tøgersen, G., Hildrum, K.I. (2007). „Control of Lightness and Firmness of Cold and Reheated Frankfurter-Type Sausages Using Different Spectroscopic Methods Applied to Raw Batter“. *Journal of Food Science*, 72 (2), p E64-E72.
- Ellekjaer, M.R., Isaksson, T., Solheim, R. (2006). „Assessment of Sensory Quality of Meat Sausages Using Near Infrared Spectroscopy“. *Journal of Food Science*, 59 (3), p456-464.
- 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.
- Hafrennsóknastofnunin, 2013. Ástand nytjastofna á Íslandsmiðum 2012/2013 Aflahorfur fiskveiðiárið 2013/2014. Fjölrit nr. 169.
- Hagstofa Íslands. 2012. Afli og verðmæti eftir tegundum og veiðisvæðum 1993-2011. [www.hagstofa.is](http://www.hagstofa.is)
- Hagstofa Íslands. 2013a. Útflutningur eftir vöruflokkum (Hagstofuflokkun) 1999-2012. [www.hagstofa.is](http://www.hagstofa.is)
- Hagstofa Íslands. 2013b. Innflutt hráefni til fiskvinnslu eftir fisktegund, magni og verðmæti 1995-2011. [www.hagstofa.is](http://www.hagstofa.is)
- Hagstofa Íslands. Hagtiðindi 2006:5, Útflutningur og útflutningsframleiðsla sjávarafurða 2005
- Hanson, W.C. (1950). „The Photometric Determination of Phosphorus in Fertilizers using the Phosphovanadomolybdate Complex“. *J.S.F.A.* 1, June 1950. p. 172-
- Hlynur Veigarsson, 1999. Eðliseiginleikar rækju – ferlastýring. MS-verkefni við HÍ.
- ISO. 1999. *ISO 6496 – Determination of moisture and other volatile matter content; The International Organization for Standardization: Genf, Switzerland.*
- ISO 2005. 5983-2. Determination of nitrogen content and calculation of crude protein content - Kjeldahl method. Genf, Switzerland: The International Organization for Standardization.
- Jensen, K.N., Guldager, H.S. and Jørgensen, B.M. (2002). „Three-way modeling of NMR relaxation profiles from thawed cod muscle“. *J. Aquatic Food Product Technol.*, 11:201-214.
- Lárus Þorvaldsson Sigurjón Arason og Arnljótur B. Bergsson Hitastigsmælingar ílagnarferla 2010
- María Guðjónsdóttir. (2011). Quality changes during seafood processing as studied with NMR and NIR spectroscopy. Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Biotechnology. Doctoral thesis.

- María Guðjónsdóttir, Ásbjörn Jónsson, Arnljótur Bjarki Bergsson, Sigurjón Arason, Turid Rustad. 2011. Shrimp processing assessed by low field nuclear magnetic resonance, near infrared spectroscopy, and physicochemical measurements : the effect of polyphosphate content and length of prebrining on shrimp muscle. *Journal of Food Science*, 76(4), E357 - E367.
- Mishiro, T., Sugiyama, M., Minegishi, Y., Abe, H., Kawano, S., Iwamoto, M. (1995). „Nondestructive Determination of Moisture-Content in Dry Sausage Using Near-Infrared (NIR) transmittance method“. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology-Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 42 (6), p 436-441.
- Ortiz-Somovilla, V., España- España, F., De Pedro-Sanz, E.J., Gaitán-Jurado, A.J. (2005). „Meat mixture detection in Iberian pork sausages“. *Meat Science*, 71, 490-497.
- Osborne, B.G. (1993). *Practical NIR Spectroscopy with Applications in Food and Beverage Analysis*. Longman Scientific and Technical.p. 22-35.
- Pedersen, H.T., Bro, R. and Engelsen, S.B. (2002). „Towards Rapid and Unique Curve Resolution of Low-Field NMR relaxation data: Trilinear SLICING versus Two-dimensional Curve Fitting“. *Journal of Magnetic Resonance* 157, p. 141-155.
- Rason, J., Laguet, A., Berge, P., Dufour, E., Lebecque, A. (2007). „Investigation of the physicochemical and sensory homogeneity of traditional French dry sausages“. *Meat Science*, 75, p 359-370.
- Renou, J. P., Monin, G. and Sellier, P. (1985). Nuclear magnetic resonance measurements on pork of various qualities. *Meat Science*, 15, 225 - 233.
- Sigurjón Arason og Jónas Bjarnason, 1999. Rækjuvinnsla til frystingar. Rf pistill, 14. tbl.
- Song, C.Y and Otto. R. 1995. Rapid-Determination of the Value-Determining Constituents in Sausage Products by Near-Infrared Transmission Spectroscopy. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, 201 (3), p 226-229.
- Stefanía Karlsdóttir. 1997-2001. Bætt nýting í rækjuíðnaði. *Skýrsla Matra nr 1RR8001*.
- Yngvi Óttarsson, 1993. Rækjuvinnsla – nýting, afköst, gagnsöfnun. Lokaverkefni við véla- og iðnaðarverkfræði HÍ.