



Hurtig kvalitetsanalyse til fettbestemmelse i fisk og skalldyr

Jens Petter Wold

Hvorfor on-line kvalitetskontroll av fisk

- On-line = raske målinger, gjerne på hvert individ / produkt
- Stor naturlig variasjon på fisk
- Gjennomsnittsmål / stikkprøver er ofte ikke interessante

To metoder i dag:

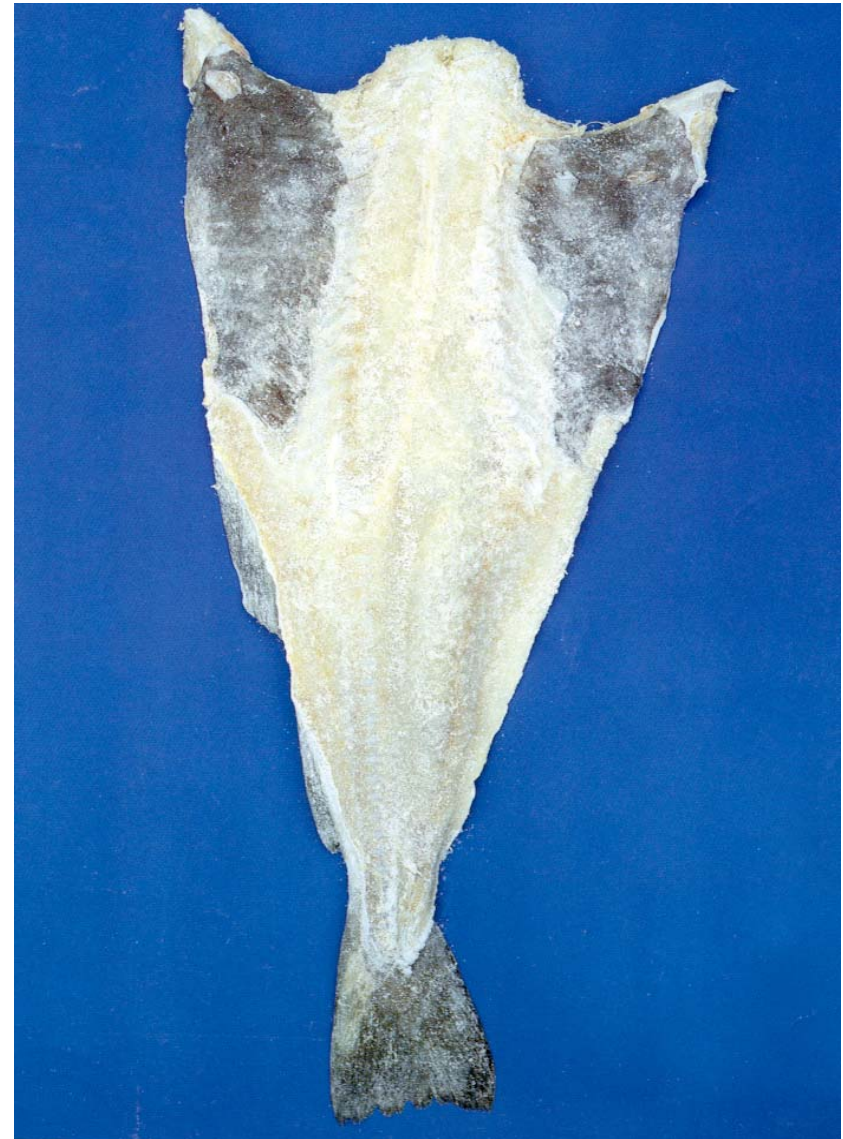
- NIR - fett, vann, protein, is, temperatur
- Raman - fettsammensetning

Nærinfrarød spektroskopi - NIR

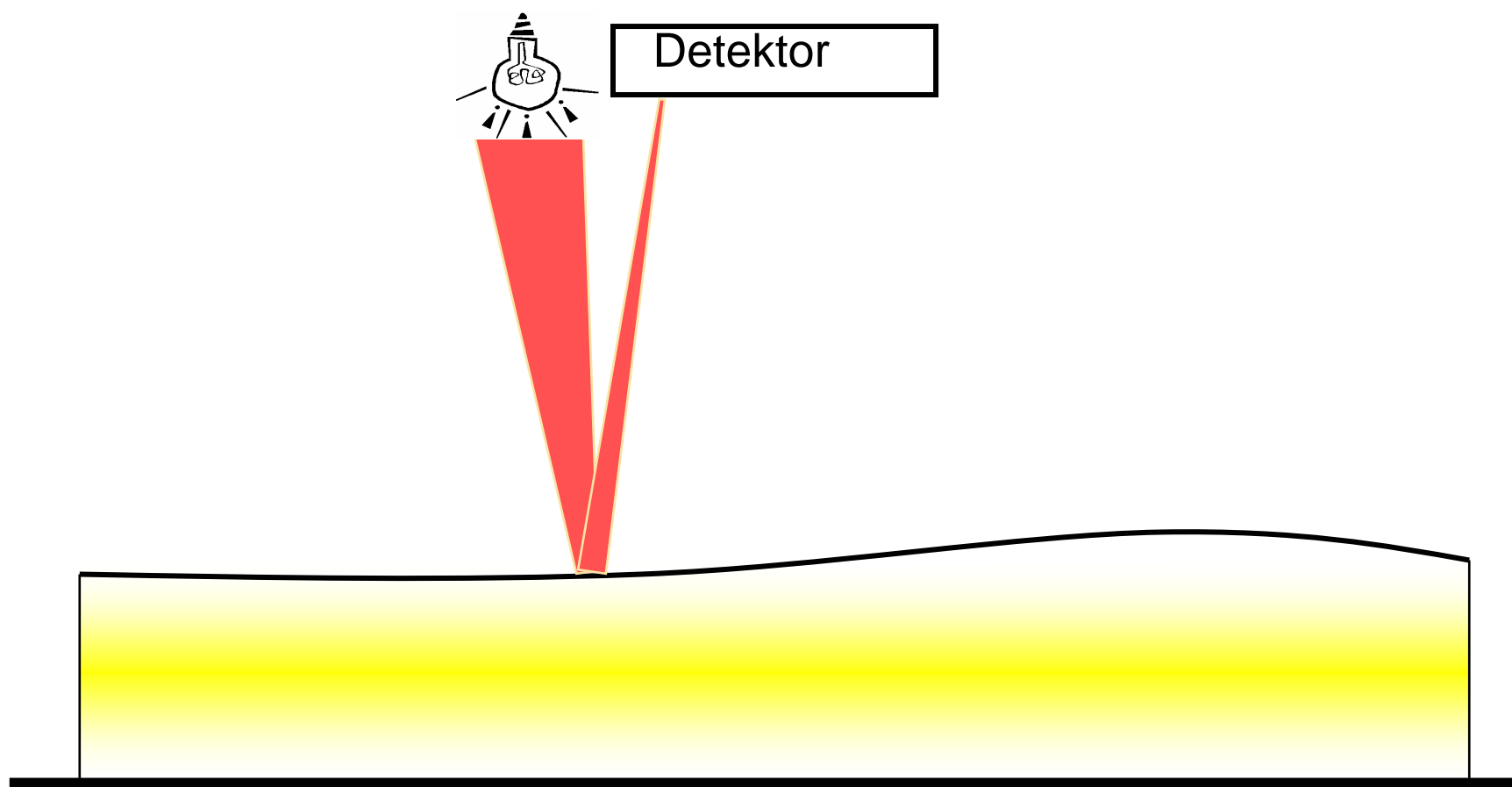
- Måler typiske hovedkomponenter i næringsmidler:
 - fett, vann, protein, sukker.....
- En rekke ulike on-line systemer for næringsmidler eksisterer
 - Protein i korn
 - Sukker i frukt (epler, appelsiner, mandariner, meloner)
- I Norge brukes bl.a
 - On-line måling av fett, vann, protein i kvernet kjøtt
 - On-line måling av vann i potetgull

Fisk kan være vanskelig!

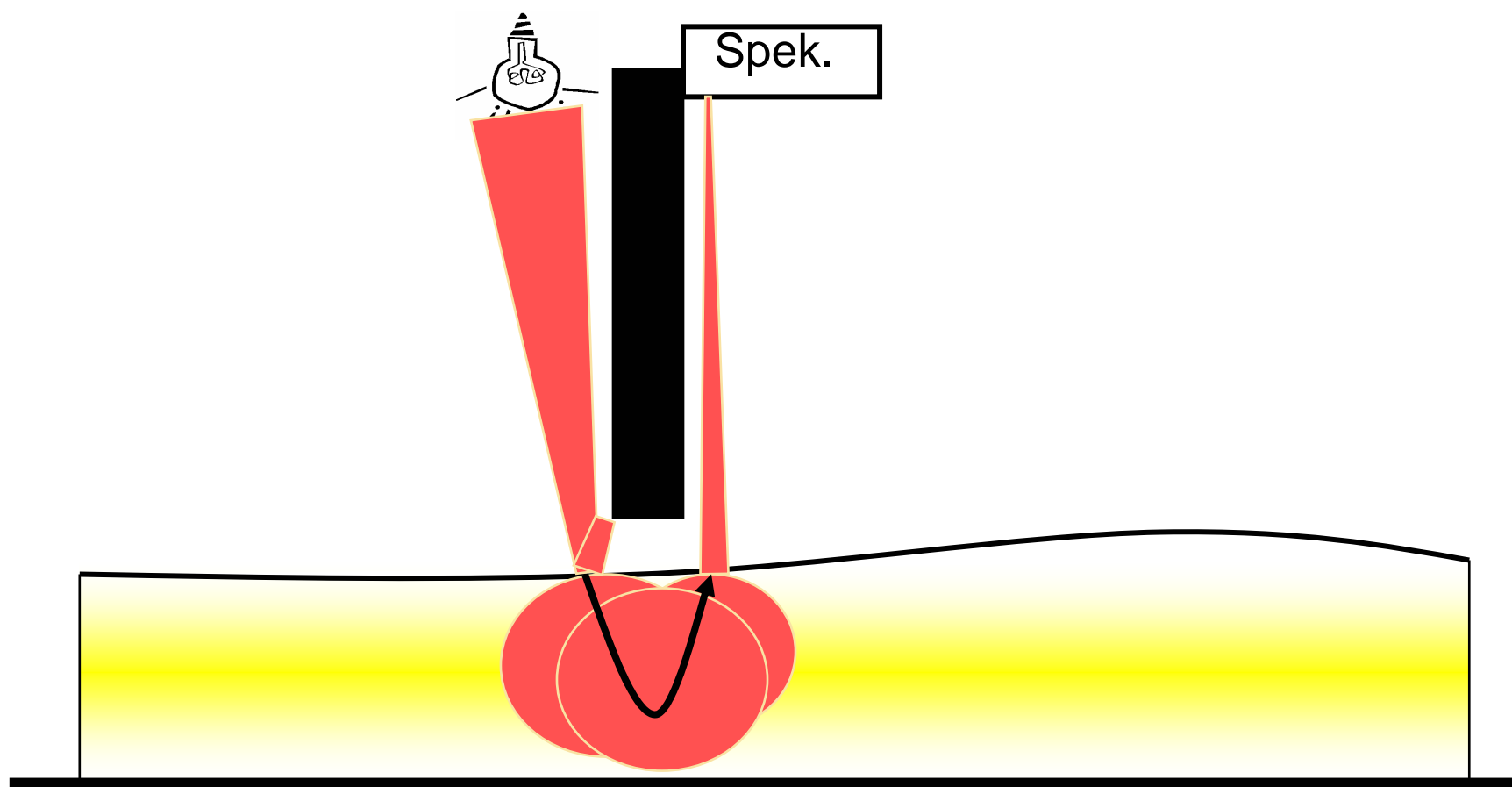
- Eksempel: Vannmåling i klippfisk
- Vannet er ujevnt fordelt
- Tørr på utsiden fuktig inni
- Dekket av salt
- Varierende størrelse
- Manuell vraking er ressurskrevende og usikker



Refleksjonsmålinger - måler overflaten



Lyset tvinges inn i prøven

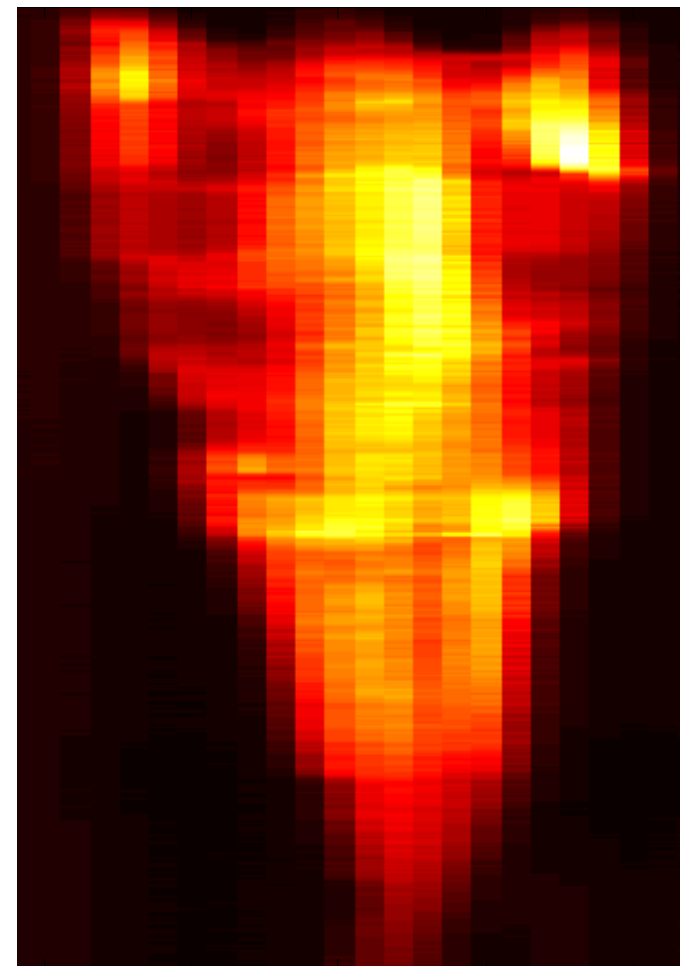


NIR skanner for klippfisk



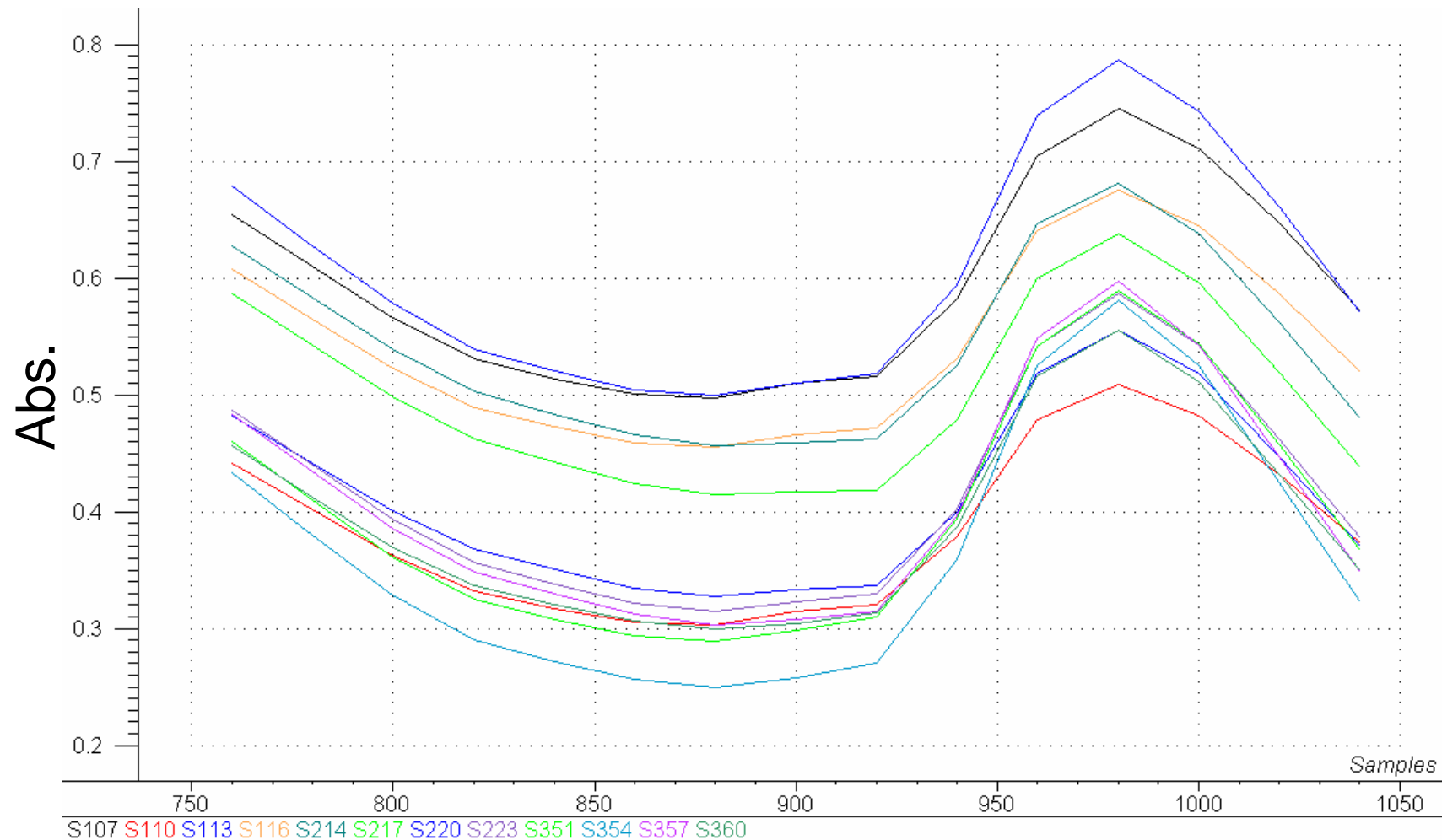


Transfleksjonsbilde - et spekter i hvert bildepunkt

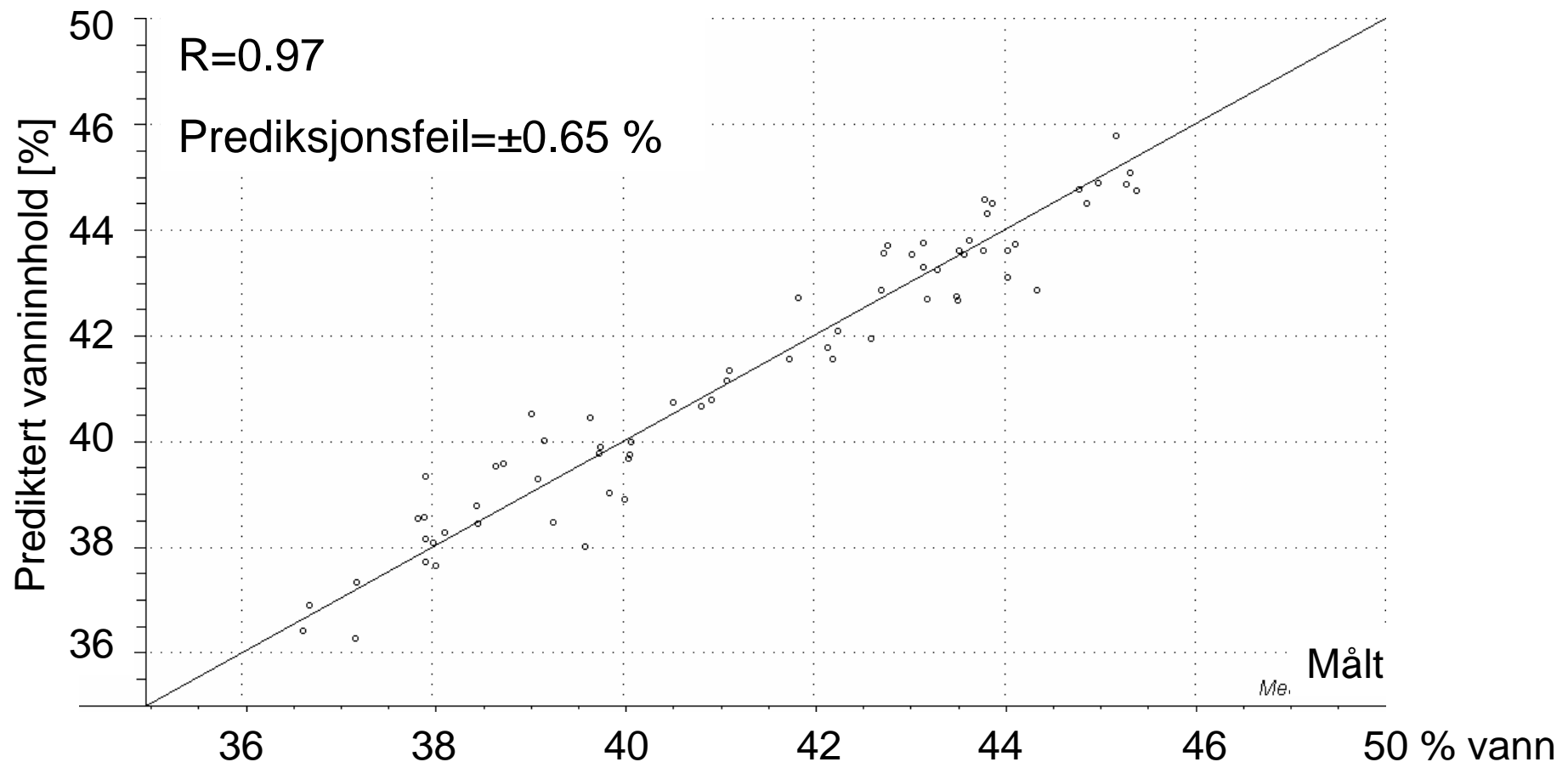




NIR spektra fra klippfisk

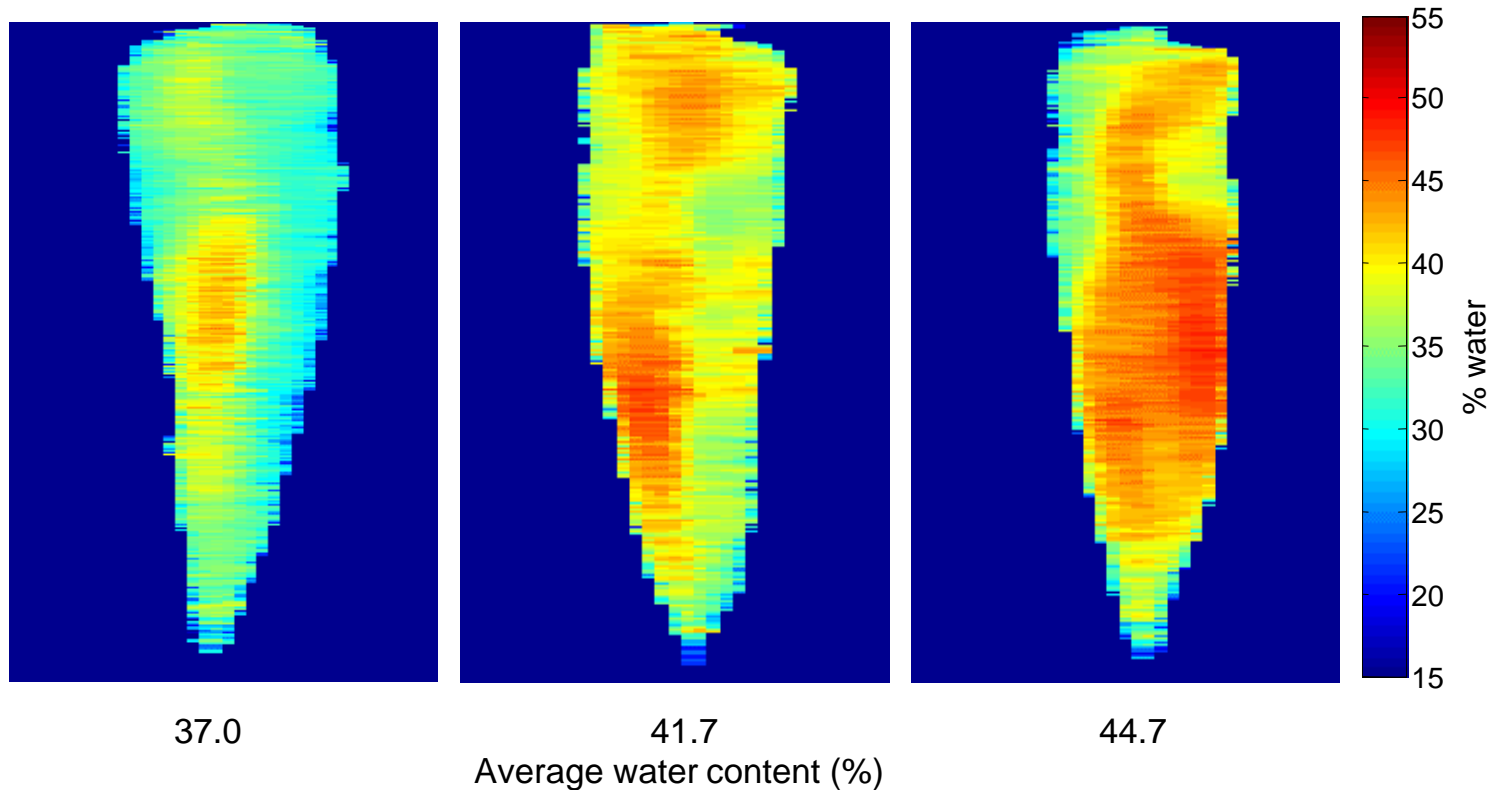


On-line prediktert vanninnhold i hel klippfisk





Gir kjemisk avbildning: Prediksjon i hvert pixel

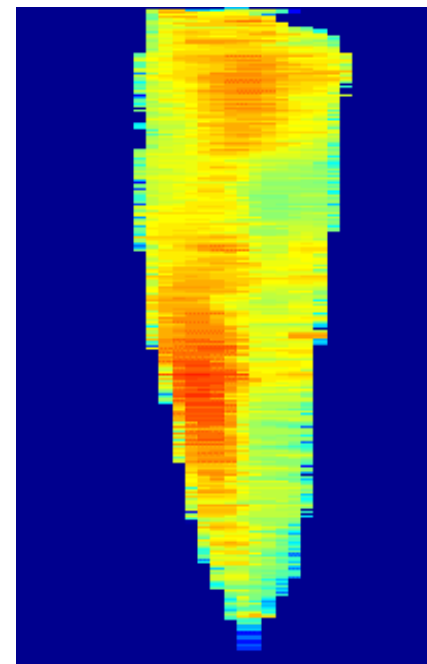


Paradigmeskifte...

Stikkprøver



Full profilering av
enkeltprodukter



41.7 %



Fett og farge i laksefileter

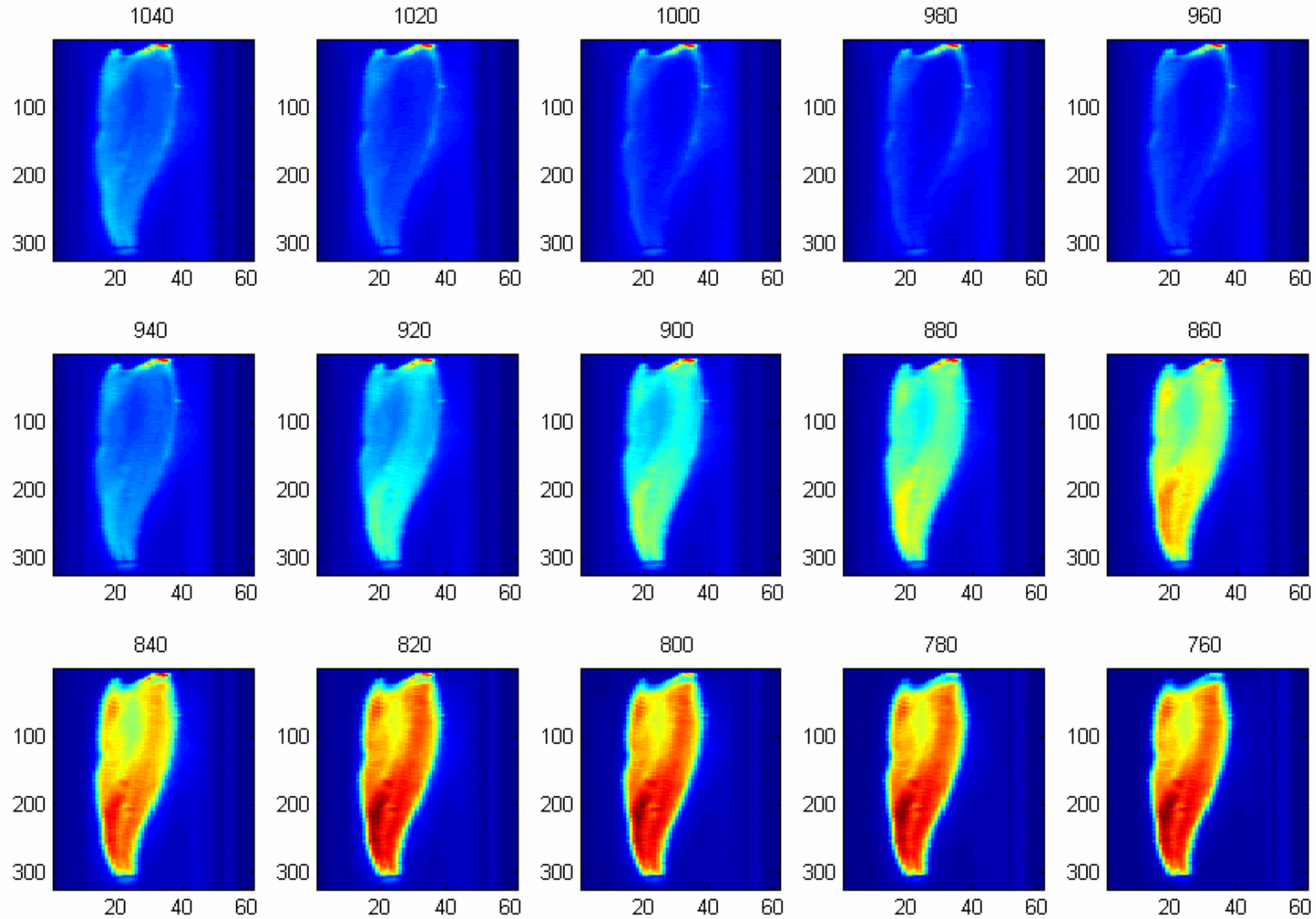


- Målsetning: Måle gjennomsnittlig fettinnhold, samt farge og pigment i laksefileter på transportbåndet
- Fett, farge og pigment er ujevnt fordelt i fileten
- Form og størrelse varierer



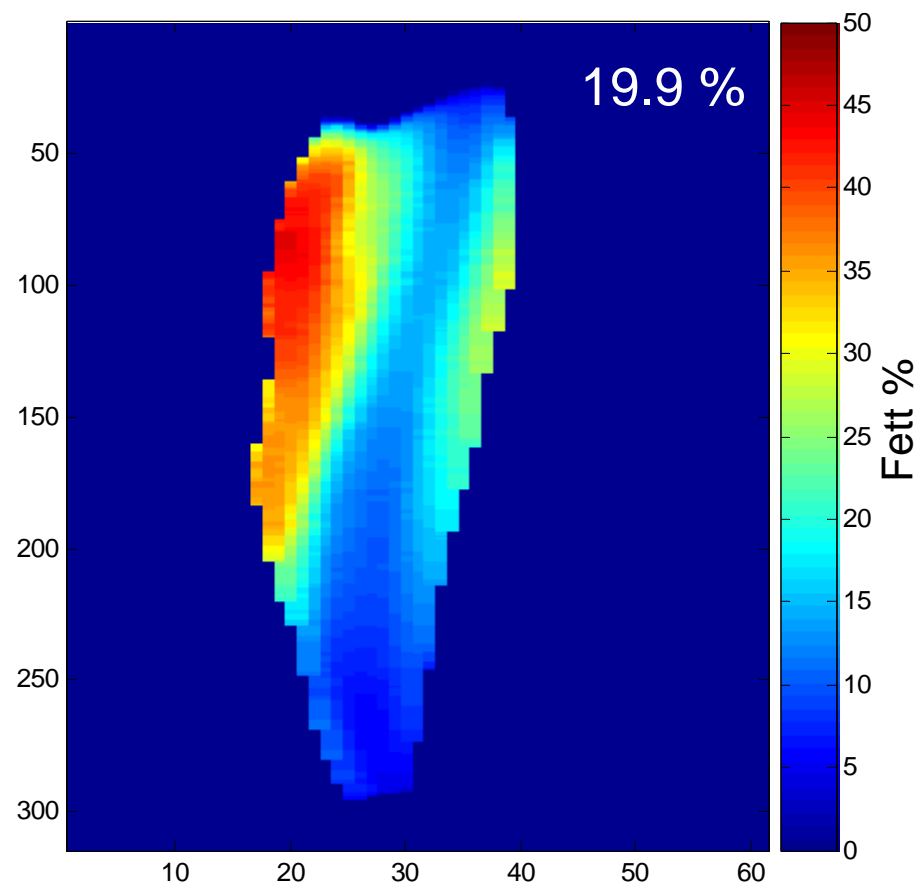
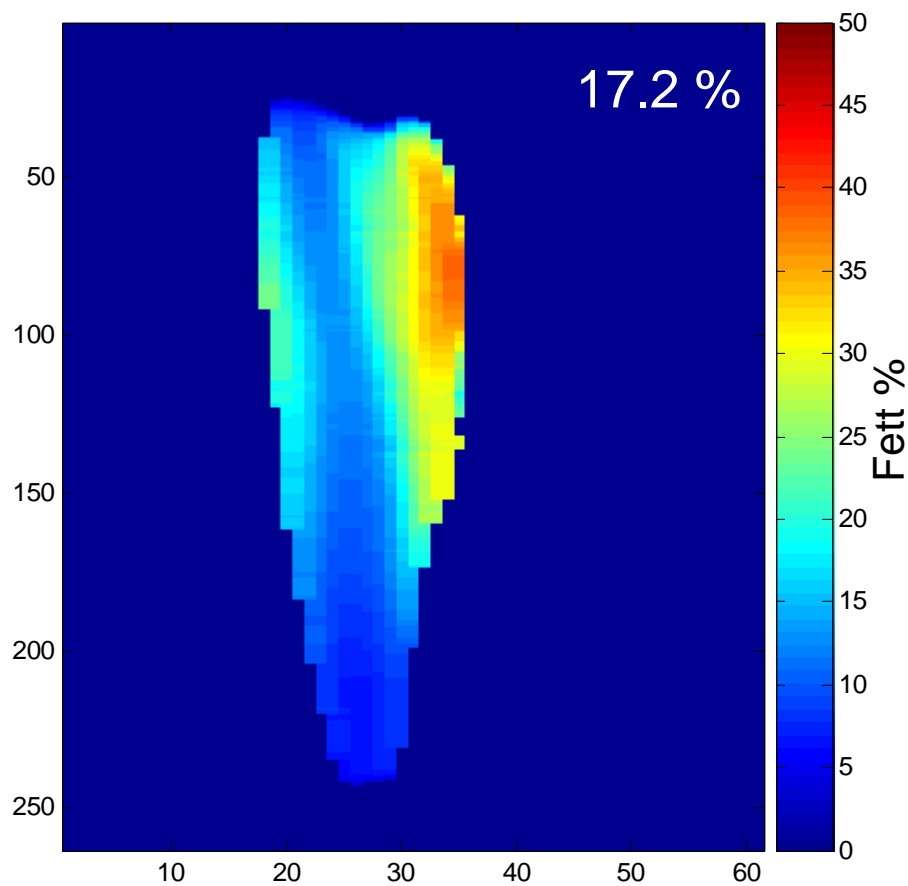
Kommersiell utgave







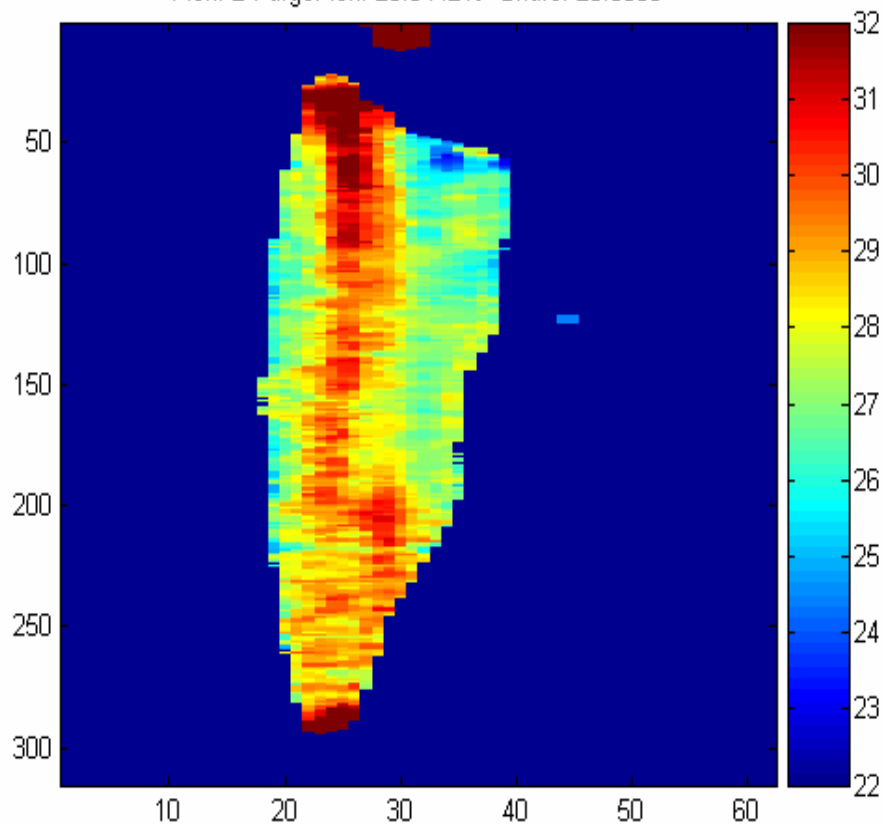
Fettprediksjoner



Kartlegge visuell farge og pigmentkonsentrasjon

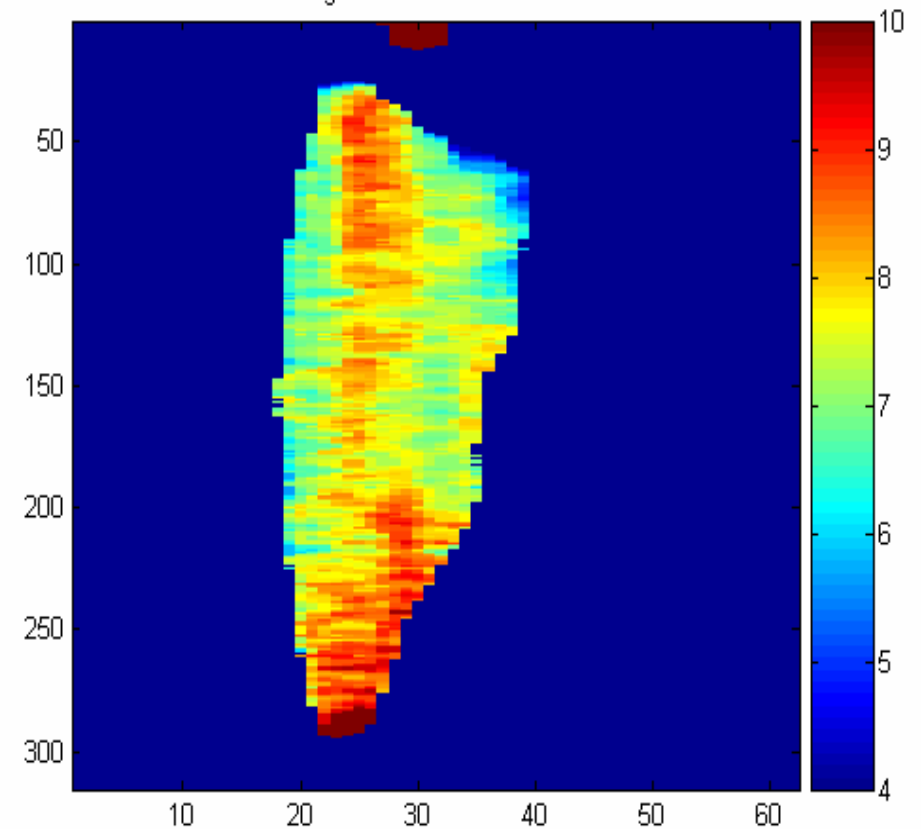
Visuell farge

Fisk: 2 FargeFisk: 28.3442% Share: 28.3656



Pigment (astax.)

Fisk: 2 FargeFisk: 7.5902% Share: 7.617



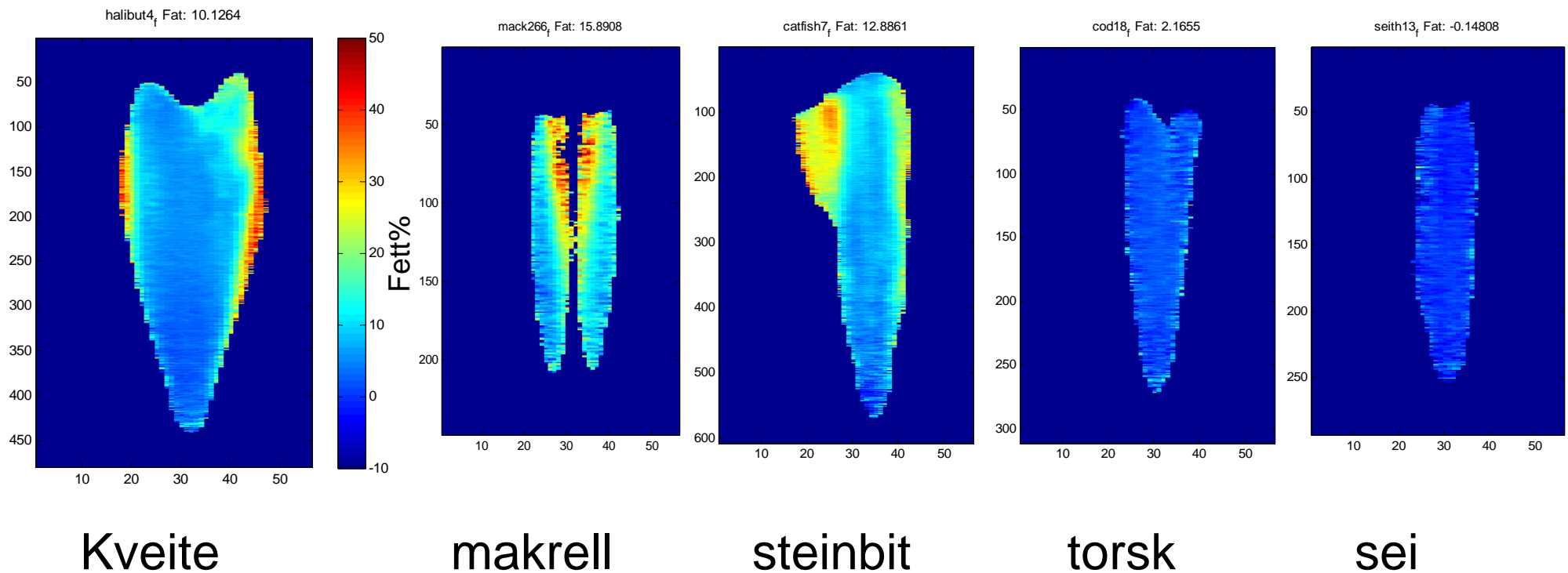
Nytteverdi

- Sortering av fileter til ulike videreføring
- Sortering til ulike markeder og kunder
- Dokumentasjon og merking av enkeltprodukter
- Kontroll og tilbakemelding til oppdrettsanlegg mht pigment og fett

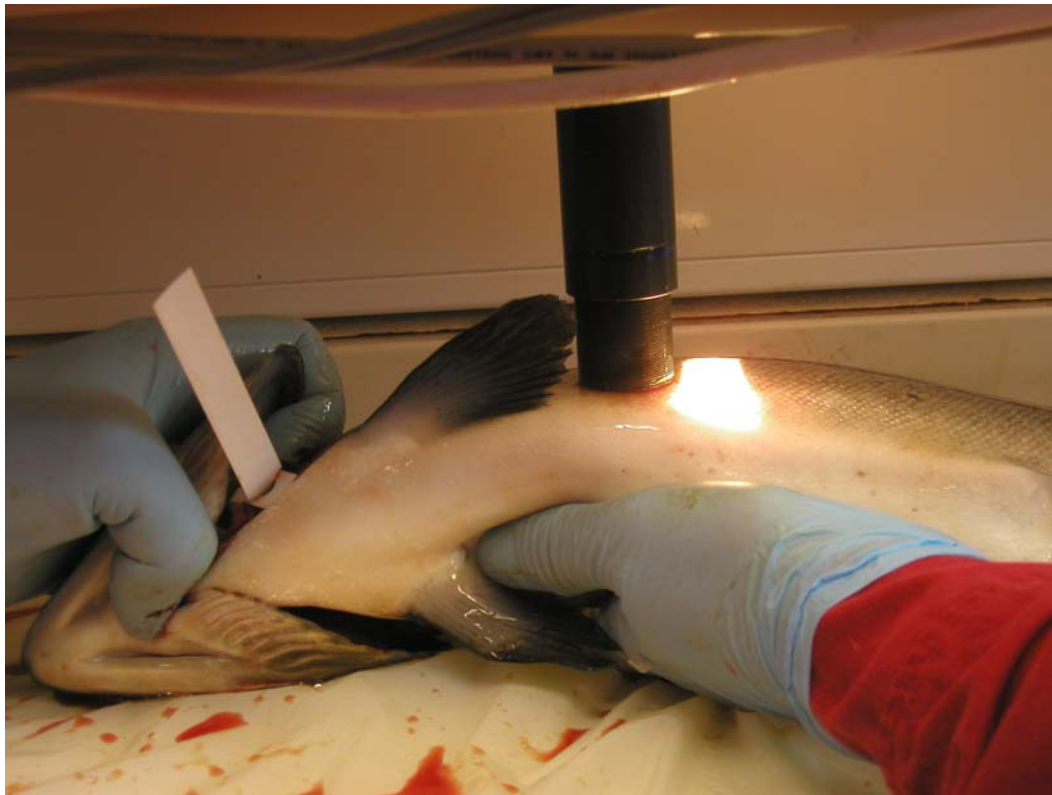
- Kan også brukes på porsjoner og ferdig pakkefileter

- Kan også brukes til å måle kjernetemperatur i fileter og annet

Kan også gjøres for hvitfisk:

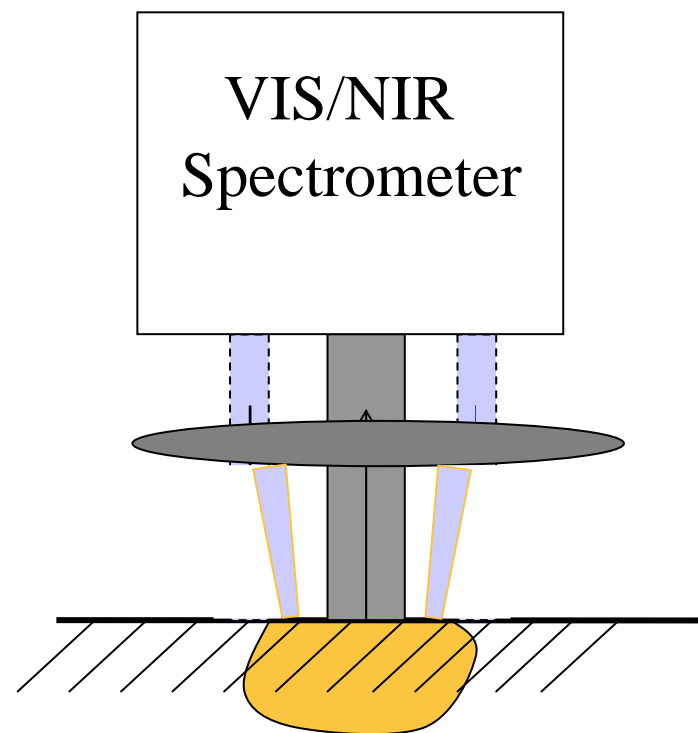
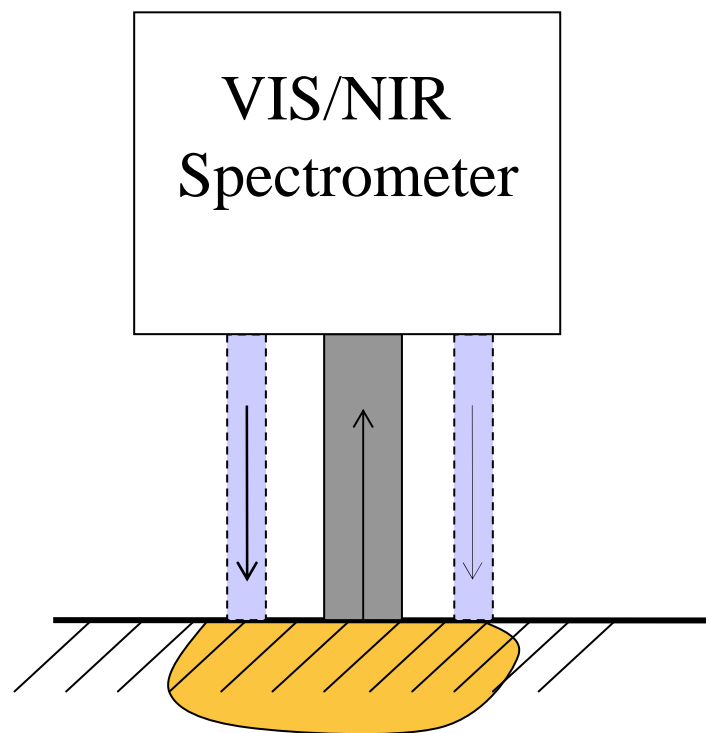


Måling av fett og pigment/farge på hel laks - dead or alive!



- Brukes innen avl/genetikk
- Fortløpende evaluering av fôringsregimer
- Vurdering av fisk før slakt
- Måling i produksjon:
 - sorteres til ulike videreføring
 - ulike markeder
 - varedeklarerer
- Interessant også for pelagisk: makrell, sild

Instrumentkisse



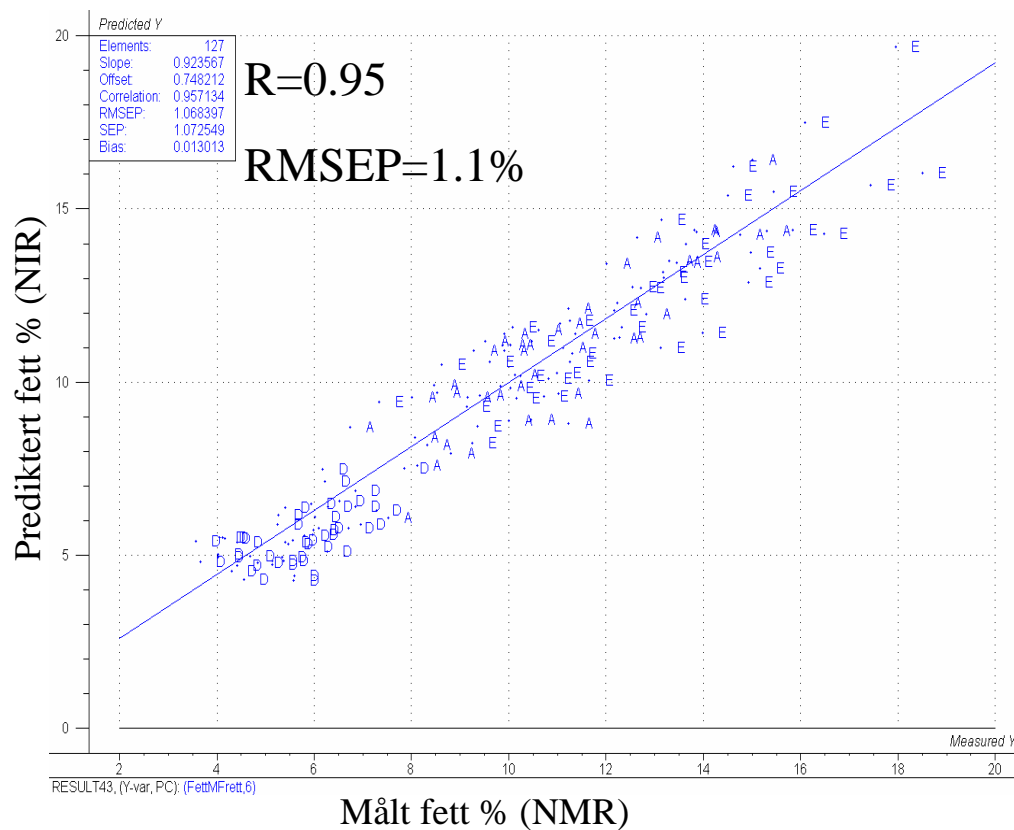


Hvordan måler vi

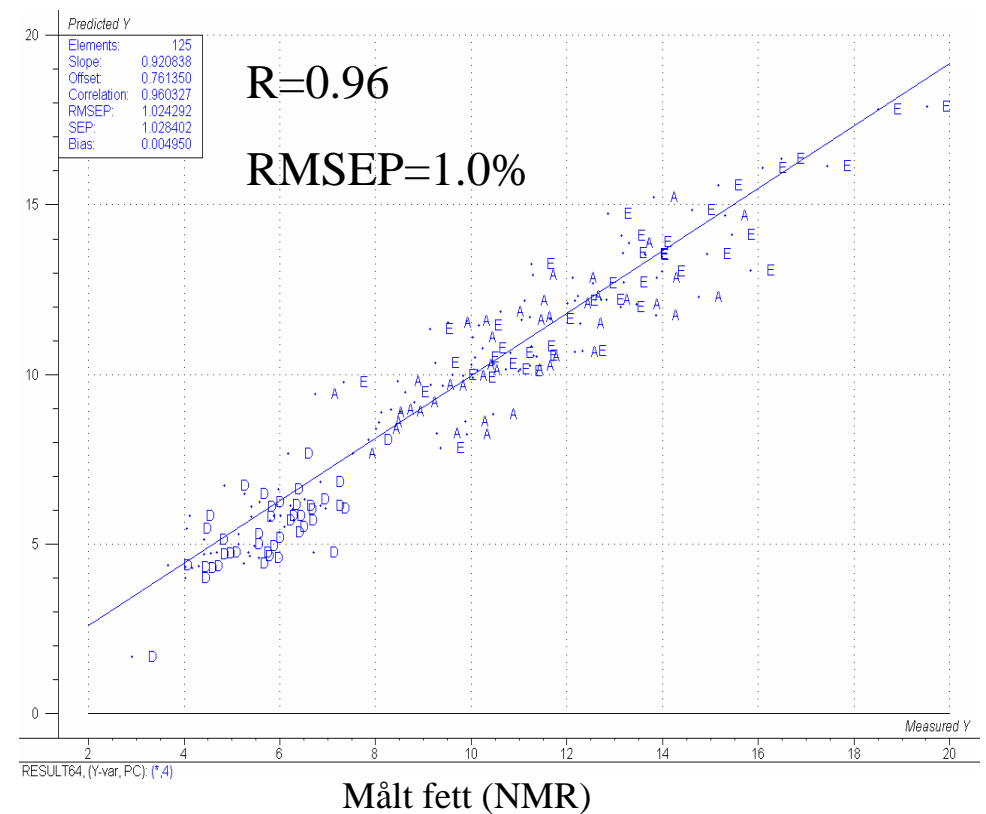


Kalibreringsresultat for fett i levende laks

Levende



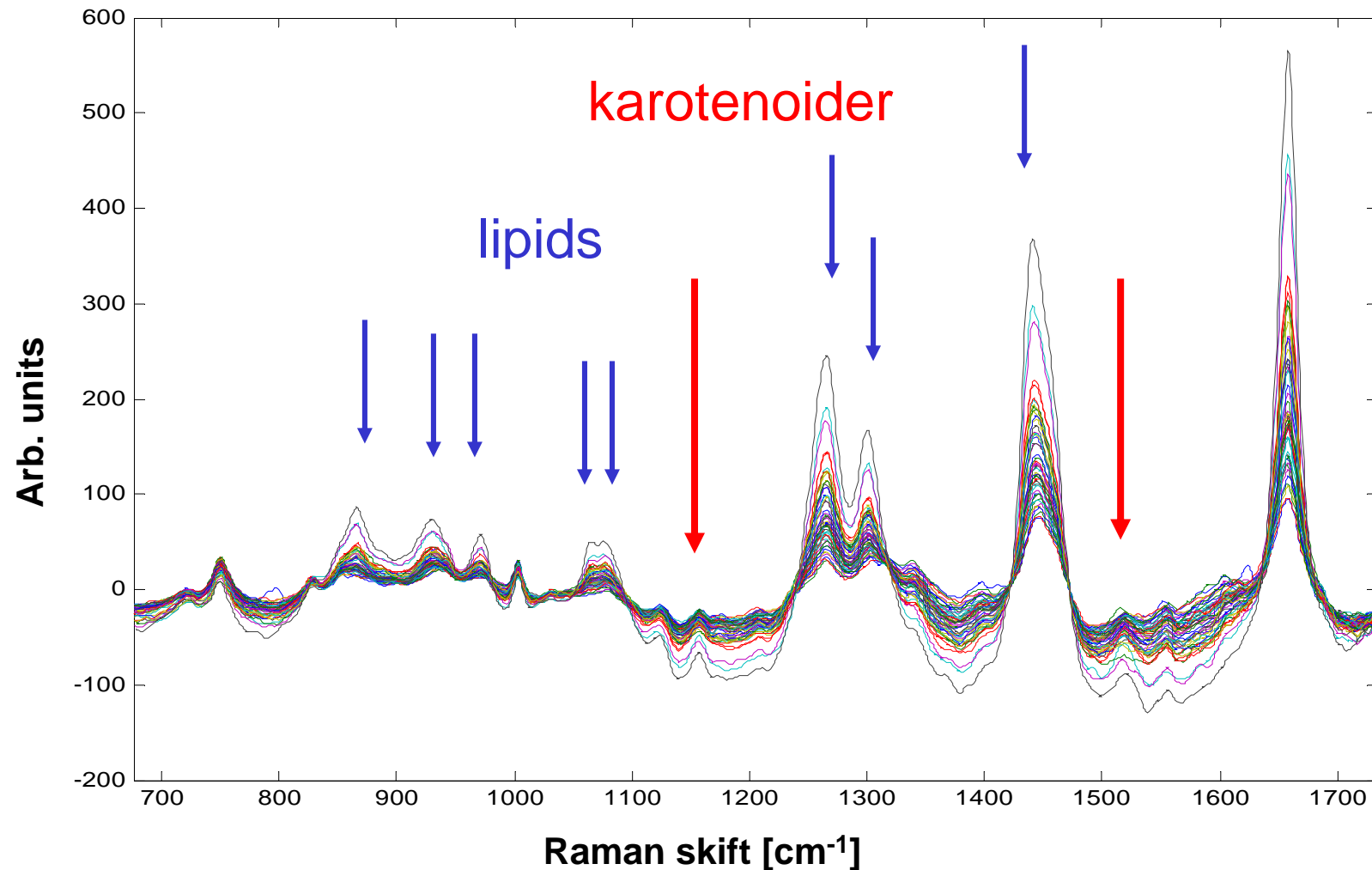
Filetside



Raman spektroskopi



Raman spektra fra laks



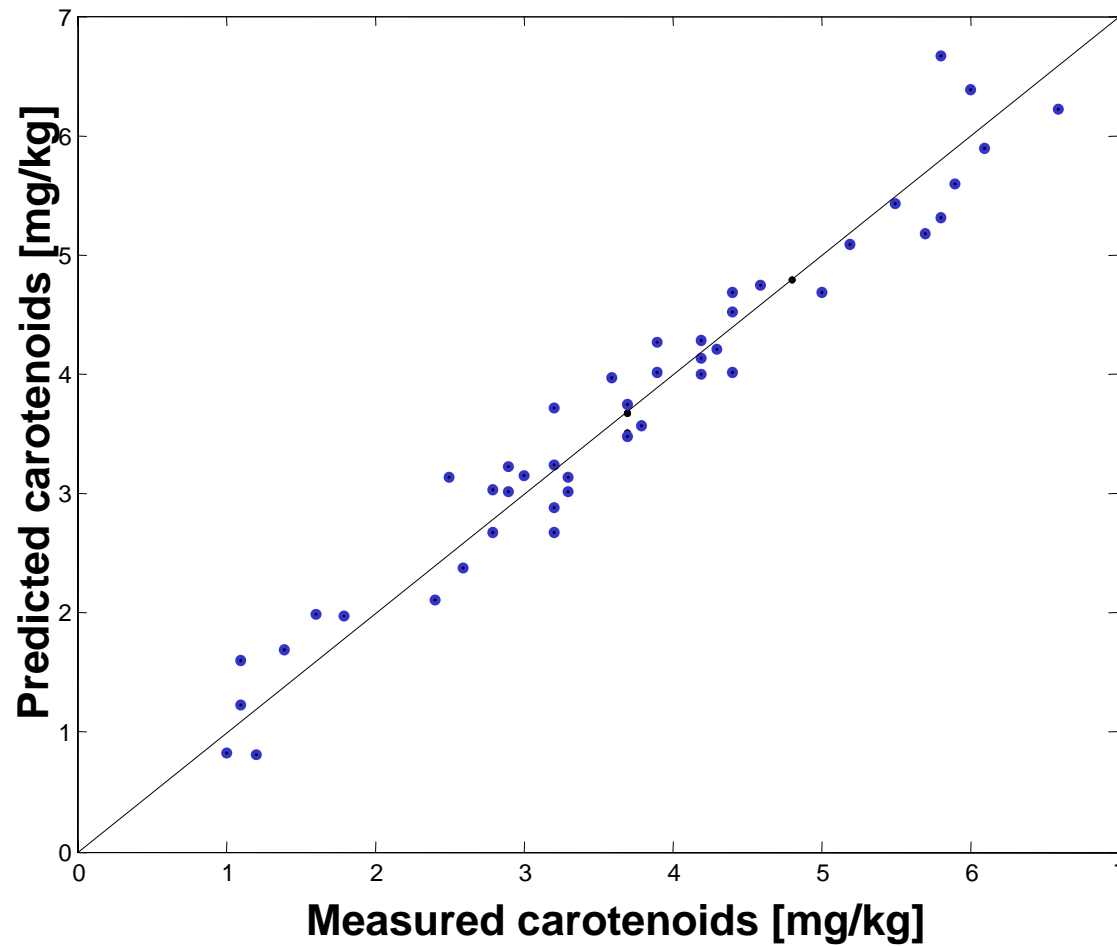


Raman målinger av pigment in oppdrettslaks



Bedre forståelse for pigmentering

Prediktert vs. målt pigment i oppdrettslaks



$R = 0.97$

RMSECV = 0.34 mg/kg

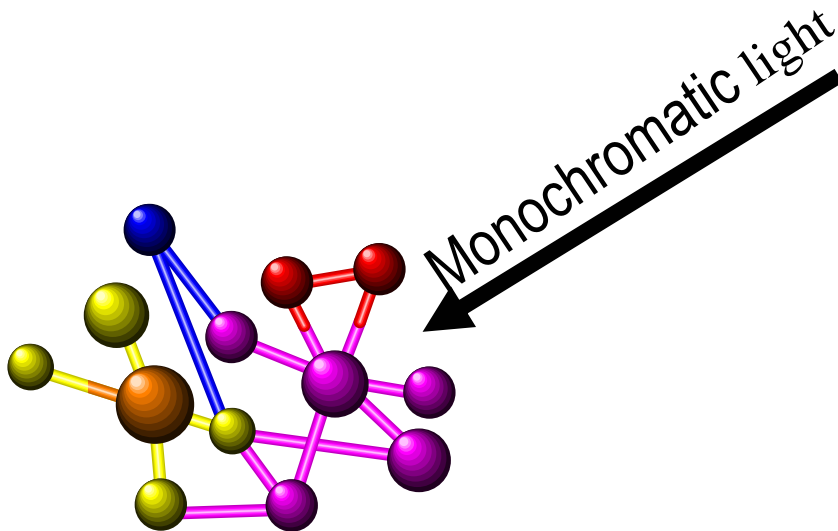
basert på
kryssvalidering

Hvorfor fettsyrekarakterisering?

- Fettsyresammenstilling relatert til helse/ernæring (umettet vs. mettet)
- Relatert til oksidasjon og holdbarhet
- Mulig å erstatte gass kromatografi (nøyaktig men tidkrevende)?
 - Prosesskontroll (eks. råstoff og produktkvalitet)
 - Forskningsverktøy (e.g. avlsprogrammer, effekter av fôringsregimer, etc)

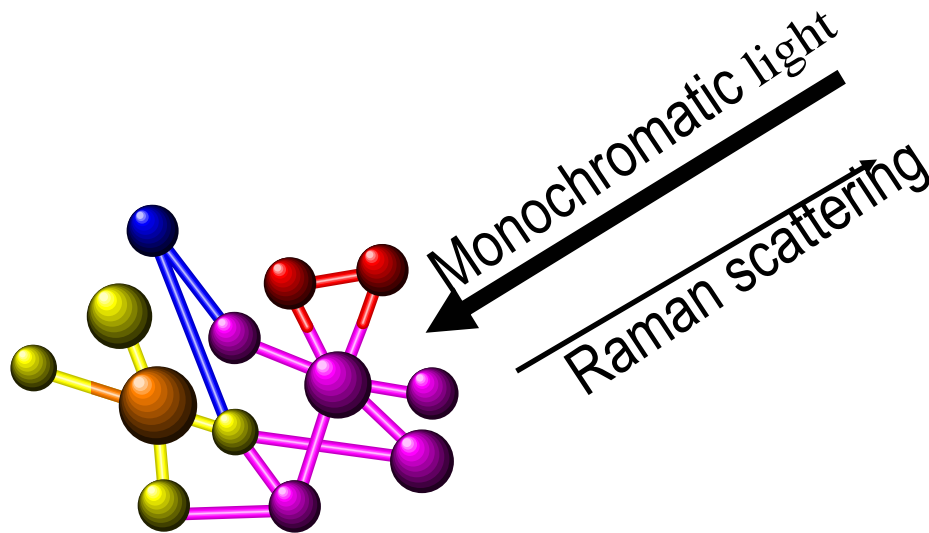
Raman spektroskopi

- Scattering technique



Raman spektroskopi

- Scattering technique

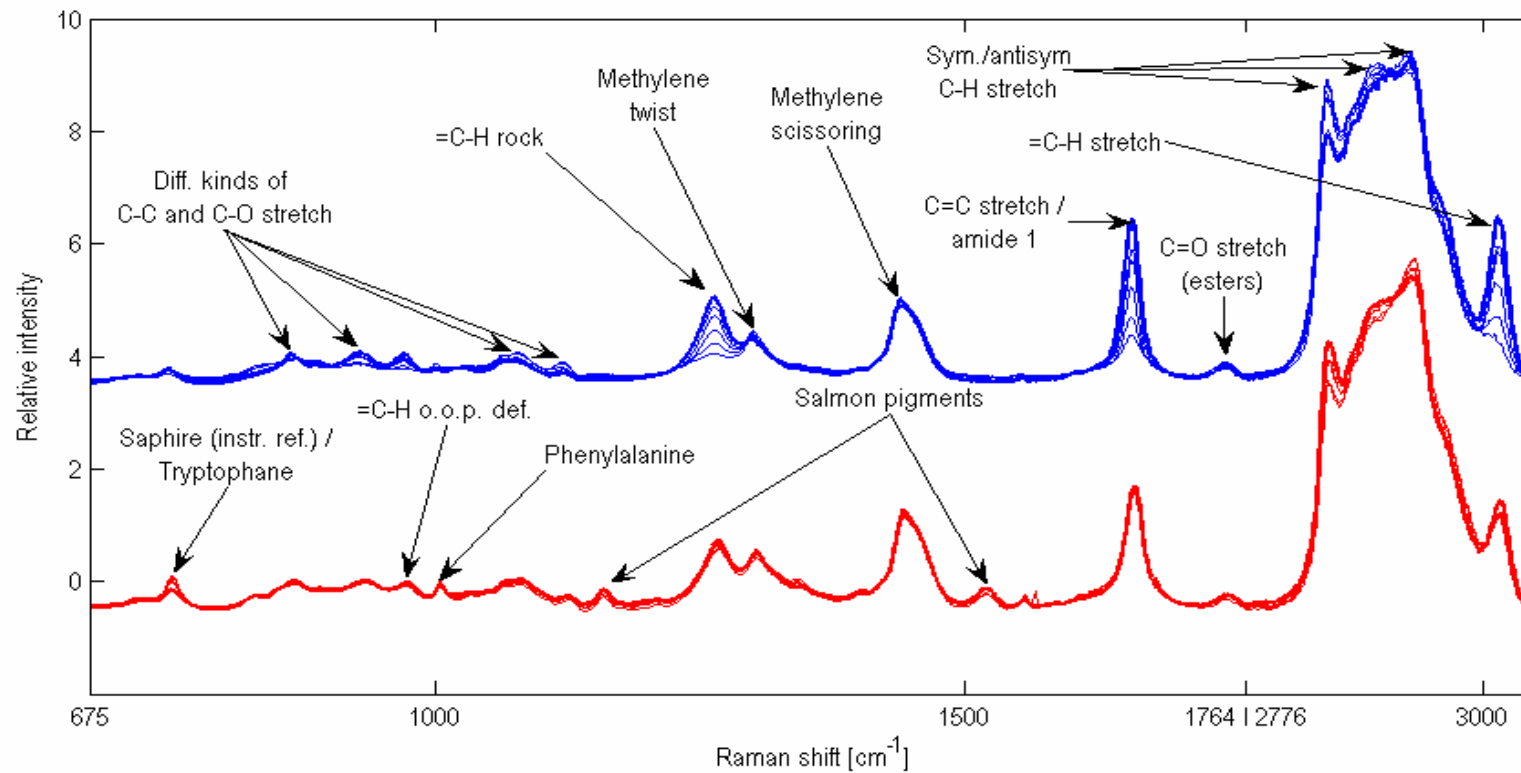


- Fundamental molecular vibrations

Raman and fatty acid characterisation

- Potential known for several decades
 - Level of carbon-carbon unsaturation
 - Conjugation
 - Cis/trans content
 - Carbon chain length
 - Groups of fatty acids (SAT, MUFA, and PUFA)
 - Single fatty acid content
- Majority of work on pure fats and oils
- Few studies on adipose tissue

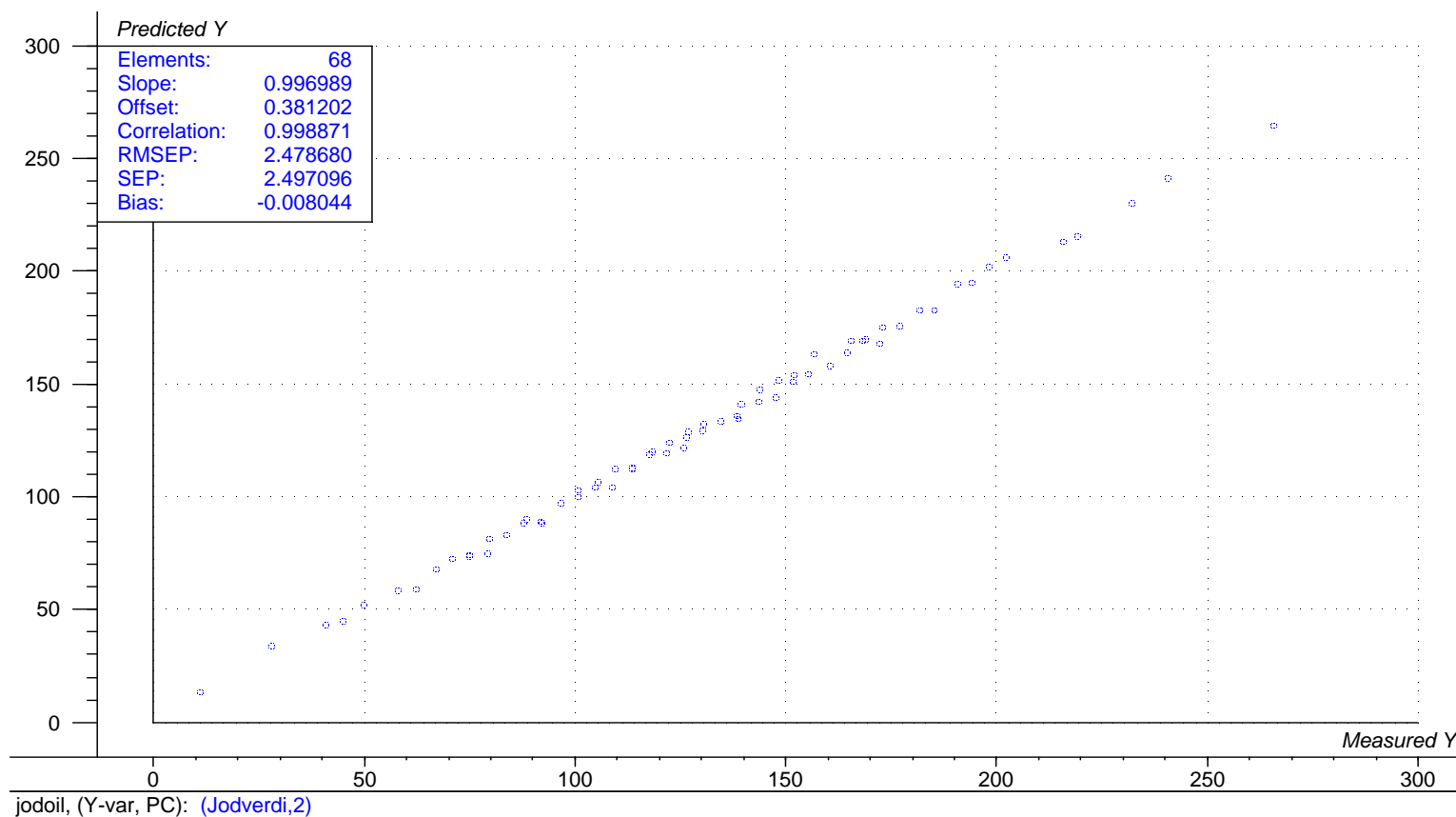
Spektrale egenskaper i fett



Model samples

Ground salmon

Resultater – modellsystem – jodverdi



Resultater – modellsystem

		Oil mixtures			Model samples		
	Range	R	RMSECV	Factors	R	RMSECV	Factors
Iodine va	11.2 - 265.7	0.999	2.5	2	0.990	7.5	2
SAT	15.2 – 89.1	0.997	1.4	3	0.977	3.8	4
MUFA	8.7 – 77.8	0.994	1.6	5	0.943	5.0	6
PUFA	2.2 – 61.6	0.994	1.8	4	0.971	3.7	5

Spectral range: $700\text{ cm}^{-1} - 1760\text{ cm}^{-1} + 2776\text{ cm}^{-1} + 3050\text{ cm}^{-1}$

Iodine value expressed as $\text{g I}_2 / 100\text{ g fat sample}$

SAT, MUFA and PUFA expressed as % fatty acids of total fat content

Fat content range: 5.0 % - 22.0 %

Jodverdi prediksjoner – olje og oppmalt laks

System	PLS results		
	Factors	R	RMSECV
Oil	1	0.87	2.5
Ground	2	0.86	2.7

Spectral ranges: 790 cm^{-1} – 1790 cm^{-1}

Iodine value range: 147.8 – 170.0 $\text{g I}_2 / 100 \text{ g fat}$

Fat content range: 5.3 % - 22.1 % by weight

Jodverdi prediksjoner – intakte prøver av laks

System	PLS results		
	Factors	R	RMSECV
Dark fat (intact)	4	0.67	3.9
Skinfat (intact)	2	0.76	3.3
Infat (intact)	3	0.79	3.1

Spectral ranges: 790 cm^{-1} – 1790 cm^{-1}

Iodine value range: 147.8 – 170.0 $\text{g I}_2 / 100 \text{ g fat}$

Fat content range: 5.3 % - 22.1 % by weight

Rask fettsyreanalyse av marint råstoff – hva trengs?

- Interessante parametere
 - Eicosapentaenoic acid (EPA, 20:5n-3)
 - Docosahexaenoic acid (DHA, 22:6n-3)
 - \sum n-3 fatty acids
 - \sum n-6 fatty acids
 - \sum monounsaturated fatty acids
 - \sum saturated fatty acids
 - Iodine value

Rask fettsyreanalyse av laks - utfordringene:

- Spesifisitet (bulkanalyse av 30+ fettsyrer, mange av dem kjemisk like)
- Intern korrelasjon (kovariasjon mellom ulike fettsyrer)

Kovarians mellom fettsyrer – cross-correlations

	Iodine v.	Sum n-6	Sum n-3	C16:0	C18:1n-9	C20:1	C20:5n-3	C22:1
Iodine v.	1.00	-0.34	0.98	0.59	-0.57	-0.39	0.84	-0.30
Sum n-6		1.00	-0.48	-0.41	0.92	-0.51	-0.48	-0.60
Sum n-3			1.00	0.71	-0.70	-0.34	0.89	-0.24
C16:0				1.00	-0.62	-0.49	0.76	-0.37
C18:1n-9					1.00	-0.24	-0.72	-0.37
C20:1						1.00	-0.38	0.97
C20:5n-3							1.00	-0.27
C22:1								1.00

Kovarians mellom fettsyrer – cross-correlations

	Iodine v.	Sum n-6	Sum n-3	C16:0	C18:1n-9	C20:1	C20:5n-3	C22:1
Iodine v.	1.00	-0.34	0.98	0.59	-0.57	-0.39	0.84	-0.30
Sum n-6		1.00	-0.48	-0.41	0.92	-0.51	-0.48	-0.60
Sum n-3			1.00	0.71	-0.70	-0.34	0.89	-0.24
C16:0				1.00	-0.62	-0.49	0.76	-0.37
C18:1n-9					1.00	-0.24	-0.72	-0.37
C20:1						1.00	-0.38	0.97
C20:5n-3							1.00	-0.27
C22:1								1.00

To muligheter

- Basere seg på kovariansmønstre
 - Robust nok?
- Mer avansert modellering der vi også ser på skift i Ramantoppene
 - Bedre nøyaktighet? – neppe
 - Mer robuste regresjonsmodeller – ja
 - Omgå problemet med covariasjon

Oppsummering Raman

- Lovende teknikk for rask screening av fettsyre profil i komplekse prøver (vev)
- Enkle regresjonsmodeller
- Resultater på oppmalt laks er sammenlignbare med oljer
- Kovarians mellom ulike fettsyrer legger begrensninger på hvor godt vi kan påvise/måle spesifikke fettsyrer.
- Med laks: Mulig å måle fettsyreprofil samt pigmentinnhold simultant

Oppsummering

- Det er i dag gode muligheter for on-line/at-line kvalitetskontroll av fett på fisk
- Avansert utstyr er utviklet / under utvikling i Norge
- Disse metodene gir mange muligheter for
 - bedre råvareutnyttelse
 - Forbedret logistikk, sporbarhet og dokumentasjon
 - bedre styring av foredlingsprosesser
- En utfordring for næringa er å ta disse metodene effektivt i bruk