

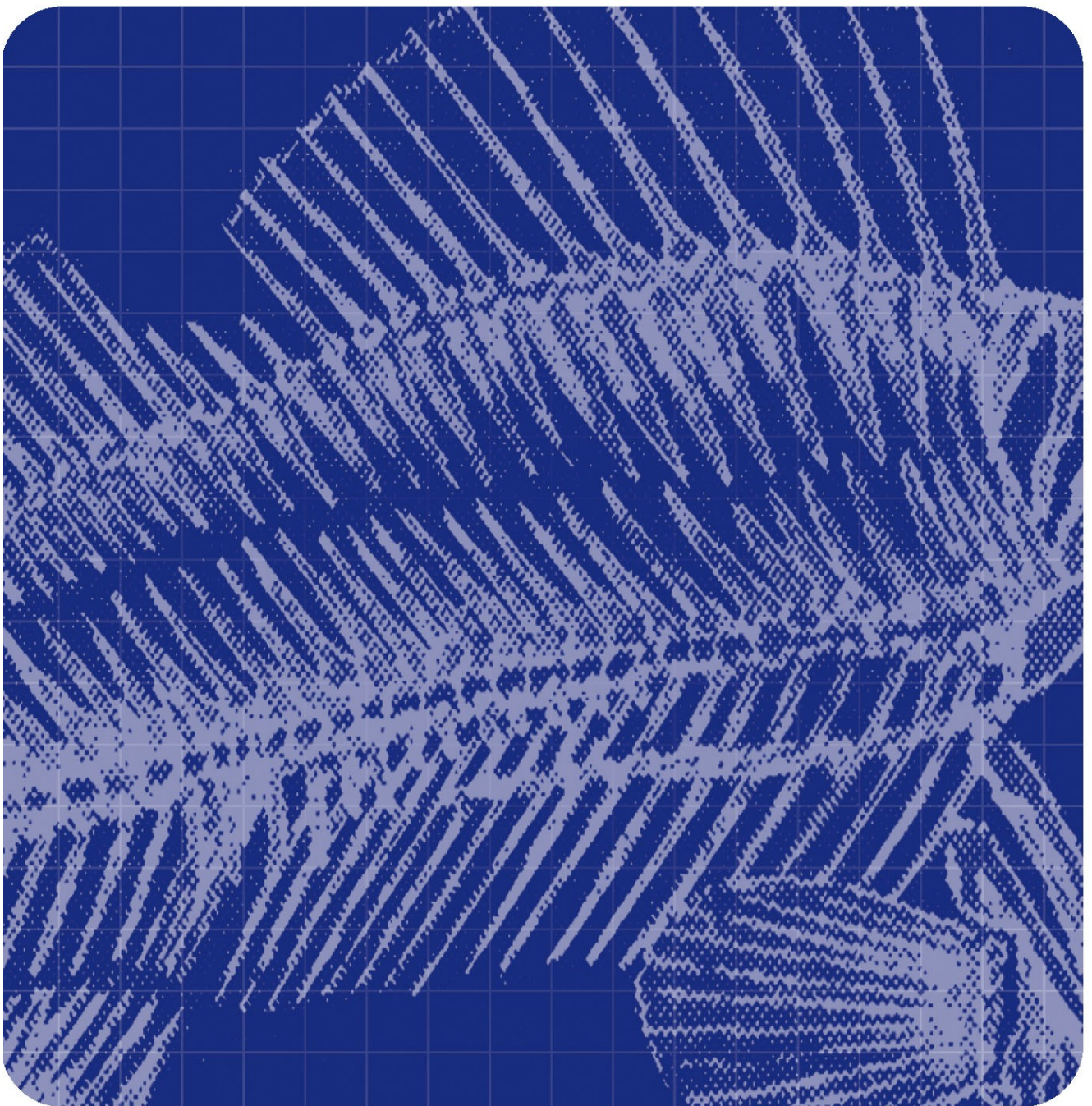


Fiskeriforskning

RAPPORT 26/2007 • Utgitt juni 2007

Flyktige komponenter i tørrfisk

Marianne Solvang og Svein Are Mjøs





Norut Gruppen er et konsern for anvendt forskning og utvikling og består av morselskap og seks datterselskaper. Konsernet ble etablert i 1992 – fundamentert på daværende FORUTs fire avdelinger og Fiskeriforskning.

Konsernet består i dag av følgende selskaper:

Fiskeriforskning, Tromsø

Norut IT, Tromsø

Norut Samfunnsforskning, Tromsø

Norut Medisin og Helse, Tromsø

Norut Teknologi, Narvik

Norut NIBR Finnmark, Alta

Konsernet har til sammen vel 240 ansatte.



Fiskeriforskning (Norsk institutt for fiskeri- og havbruksforskning AS) utfører forskning og utvikling for fiskeri- og havbruksnæringen.

Gjennom strategisk næringsrettet forskning og utviklingsarbeid, i samarbeid med næringsaktører og det offentlige, skal Fiskeriforskningens arbeid bidra til utvikling av

- etterspurt sjømat
 - aktuelle oppdrettsarter
 - bioteknologiske produkter
 - teknologiske løsninger
- for dermed å gi konkurransedyktige virksomheter.

Fiskeriforskning har ca. 170 ansatte fordelt på Tromsø (120) og Bergen (50). Fiskeriforskning har velutstyrte laboratorier og forsøksanlegg i Tromsø og Bergen. Norconserv i Stavanger med 30 ansatte er et datterselskap av Fiskeriforskning.

Hovedkontor Tromsø:
Muninbakken 9-13
Postboks 6122
N-9291 Tromsø
Telefon: 77 62 90 00
Telefaks: 77 62 91 00
E-post: post@fiskeriforskning.no

Avdelingskontor Bergen:
Kjerreidviken 16
N-5141 Fyllingsdalen
Telefon: 55 50 12 00
Telefaks: 55 50 12 99
E-post: office@fiskeriforskning.no

Internett: www.fiskeriforskning.no

RAPPORT

ISBN:
978-82-7251-727-3

Rapportnr:
26/2007

Tilgjengelighet:
Åpen

Tittel:

Flyktige komponenter i tørrfisk

Dato:

26. juni 2007

Antall sider og bilag:

24

Forskningssjef:

Even Stenberg

Forfatter(e):

Marianne Solvang og Svein Are Mjø

Prosjektnr.:

20276

Oppdragsgiver:

FHL Tørrfiskforum

Oppdragsgivers ref.:

Frank Jakobsen

Tre stikkord:

Tørrfisk, Flyktige komponenter, Headspace (SPME-GC-MS)-metodikk,

Sammendrag: (maks 200 ord)

Det er analysert for flyktige komponenter i 33 tørrfisker. Tørrfiskene ble inndelt i 4 del-forsøk.

1. Tørring på hjell kontra klimarom
2. Tørkeforsøk med referanse
3. Ulik kvalitet ved hending
4. Tørring stoppet ved frysing

Det er kjørt PCA av alle del-forsøkene, men den forklarte variasjonen er så lav at der ikke er mulig på bakgrunn av flyktige komponenter å skille de ulike tørrfiskgruppene fra hverandre i del-forsøkene. Det er funnet mellom 76-88 flyktige komponenter i headspacen over tørrfisken hvor av ca 25 % ikke er identifisert.

English summary: (maks 100 ord)

Volatile components of stockfish analysed by headspace SPME-GC-MS techniques. The stockfish 33, in number were divided into four trials.

1. Natural drying versus controlled drying in specific chambers
2. Natural drying with a reference
3. Different qualities of the fish before drying.
4. Drying stopped with freezing

The data in the trials were analyzed with PCA but the explained variance was too low to separate between the different groups of stockfish in the trials. In the trials we have found between 76 and 88 volatile components where 75 % were successfully identified.

INNHold

1	Innledning	1
1.1	Smak og lukt	1
1.2	Bedømmelse av tørrfisk	1
1.3	Flyktige komponenter	1
2	Forsøksopplegg	3
2.1	Prøvematerialet	3
2.2	Prøveuttak	3
2.3	Headspace SPME-GC-MS	4
2.4	Databehandling	4
3	Resultat	5
3.1	Tørking på hjell / klimarom	5
3.2	Tørkeforsøk med referanse	8
3.3	Ulik kvalitet ved hending	9
3.4	Tørking stoppet ved frysing	12
3.5	Flyktige komponenter	14
3.5.1	Alkaner og alkener	14
3.5.2	Aromatiske hydrokarboner	14
3.5.3	Furaner	15
3.5.4	Pyraziner	15
3.5.5	Andre heterosykliske forbindelser	15
3.5.6	Aminer	15
3.5.7	Amider	15
3.5.8	Syrer	16
3.5.9	Svovelforbindelser	16
3.5.10	Alkoholer	16
3.5.11	Aldehyder	16
3.5.12	Ketoner	17
3.5.13	Ikke identifiserte flyktige forbindelser	17
4	Oppsummering	21
5	Referanser	23

1 Innledning

Som en del av prosjektet ”modning og lagring av tørrfisk” er det utført innledende forsøk for å undersøke hvordan tørkebetingelser, ulik tid naturtørket på hjell og klimarom-tørking påvirker dannelsen av flyktige komponenter i tørrfisk og hvilke flyktige komponenter som dannes.

1.1 Smak og lukt

Ved en sensorisk analyse av et produkt bedømmes både lukt, smak og tekstur, men det er forskjellige komponenter som forårsaker de to førstnevnte opplevelsene. Komponenter som gir produktet smak er vanligvis semiflyktige komponenter ved romtemperatur som reagerer med reseptorer lokalisert på tungen. For lukt er det de flyktige komponentene som oppfattes av lukt-reseptorer i nesen.

1.2 Bedømmelse av tørrfisk

Ved bedømmelse av tørrfiskkvalitet er det vrakere som bedømmer tørrfisken inn i ulike kvalitetskategorier etter en kvalitetsskala hvor prima er god, deretter kommer sekunda, typo B og typo BB. Denne inndeling i kvalitetskriteriene skjer ved å vurdere fiskens lukt og ytre attributter (størrelse, slagskader, utblødning, mugg og makk etc.)

1.3 Flyktige komponenter

Det er publisert et stort antall artikler og reviews over flyktige komponenter i ulike matvarer opp gjennom årene og hvor de flyktige komponentene blir klassifisert i forhold til de matvarer hvor de er identifisert. Dette er tilgjengelig i dataprogrammer fra Leffingvell & Associates, Georgia, USA som har samlet det publiserte materialet i ulike dataprogrammer, for eks. i Flavour – 2007 og VCF – 2000 (Volatile compounds in food). Disse programmene oppdateres jevnlig. Det er ikke alltid de flyktige komponentene som blir identifisert har noen betydning for lukt eller smak.

Ved å kartlegge dannelsen av flyktige komponenter i tørrfisk kan en øke forståelsen for hvilke flyktige komponenter som er karakteristisk for tørrfisk. Dermed er det mulig å identifisere de markørene/flyktige komponenter som er viktig for luktbedømmelsen og som igjen gir tørrfiskens dens kvalitetstempel. Ved å identifisere det som normalt finnes i en tørrfisk av flyktige komponenter vil det øke kunnskapen om hva som skjer i fisken under tørking, og når i prosessen de ulike komponentene dannes. Dette muliggjør mer systematiske studier av produktets ulike kvalitetsparametre. Synlige kvalitetsfeil er lett å bedømme, men kvalitetsfeil som ikke kommer frem før etter utvanning av tørrfisken slik som mucoso er en større utfordring. Vrakene kan lukte mucoso, men hvilke flyktige komponenter som kommer frem vites ikke. Mucoso-problematikken jobbes det med på Fiskeriforskning og som et supplement til det arbeidet vil det være nyttig å benytte analyse av flyktige komponenter. De flyktige komponentene som dannes kan ved videre undersøkelser gi svar på om mucoso skyldes kjemiske eller mikrobiologiske prosesser.

2 Forsøksopplegg

2.1 Prøvematerialet

Prøvematerialet i denne undersøkelsen er en del av et større tørkeforsøk ”modning og lagring av tørrfisk” og består av totalt 33 tørrfisk derav en referansetørrfisk tørket utelukkende på klimarom. De resterende 32 tørrfiskene ble plukket ut innenfor 3 grupper

1. Tørking på hjell/klimarom: All fisk ble tørket på hjell i 4 uker, deretter ble det ved 14 dagers mellomrom tatt til sammen 7 prøveuttak hvor fisken ble videre tørket i klimarom. Prøvene er kodet fra A til G, hvor G-prøvene er tørket på hjell. Det ble tatt ut 2 tørrfisk innenfor hver tørrfiskgruppe. En tørrfisk kalt R (referanse) er tørket i klimarom. For å få mest mulig likhet ved utvelgelsen av prøver ble det så langt der var mulig tatt hensyn til redskapsmerke, blodsprenning og blodtapping. Disse var gradert fra 0 (god) til 3 (dårlig). Karakteren på de 14 tørrfiskene var 1.1.1. For å unngå for mange prøver er denne delen delt i to deler. Første del er alle prøvene fra A til G, andre del er det tatt ut prøver ved start A, midten D og slutt G pluss referansefisken.
2. Ulik kvalitet ved henging: Tørrfiskprøver ble plukket ut med bakgrunn i den karakteren de hadde ved henging. 2 gode prøver og 2 dårlige ved start, A-prøver, og det samme ved slutt G og H-prøver. G og H er lik, dvs. tatt ned fra hjell samtidig.
3. Tørking stoppet ved frysing: Ved hver tørrfiskuttak ble tørkingen stoppet ved at noen fisker ble overført til frys.

2.2 Prøveuttak

Nakken av tørrfisken, rett bak ørebeinet ble sagt bort, deretter ble det sagt opp 6 tørrfiskskiver på 2-5 millimeter tykkelse fra hver fisk. De 6 tørrfiskskivene av hver prøve ble først pakket i aluminiumsfolie og deretter vakuumpakket. Aluminiumsfoliepakking ble brukt for å unngå overføring av flyktige komponenter fra vakuumposene.

De frosne prøvene ble pakket med ekstra isolasjon og oppbevart på kjøll unntatt 6 timer reisetid inntil analyse, henholdsvis 5 og 6 dager etter oppsaging.

Dagen før analyse ble skinn, bein og svarthinne tatt bort og 1-2 tørrfiskskiver (fra nummer 2 i pakken) ble oppmalt på en Moulinex type 843 Irland kaffekvern.

Det ble veid inn 4 gram prøvemateriale i 50 ml glassflasker med skrukork og teflon/silikon septum. Flaskene med korkene var vasket med aceton, metanol og vann og tørket i varmeskap i to timer ved 200 grader og kjølt ned før korkene ble påsatt. De tørre prøvene ble oppbevart mørkt i romtemperatur til dagen derpå hvor de ble analysert, de frosne prøvene ble oppbevart i kjøleskap inntil analyse.

På grunn av høyt vanninnhold i de frosne prøvene ble de analysert først. Ved prøveopparbeidelse luktet A-prøvene surt og B-prøvene litt surt. De tørre prøvene ble opparbeid og analysert i tilfeldig rekkefølge.

Prøve A11, er analysert to ganger i fryseforsøket, det samme er referansen (R) i tørkeforsøk med referanse. Prøve A2 og A6 er med i både tørkeforsøket hjell/klimarom og kvalitetsforsøket. De resterende prøvene er analysert en gang. Databehandlingen av prøvene i kurveoppløsningsprogrammet og identifisering av de flyktige komponentene ble utført for alle prøvene samtidig innen de 4 del-forsøkene. Dette medfører at det er de samme flyktige komponentene som er med i alle prøvene innen de ulike forsøkene. De prøvene som går igjen i disse forsøkene er databehandlet flere ganger.

2.3 Headspace SPME-GC-MS

For headspace analysene (SPME-GC-MS) ble det benyttet samme utstyr og utførelse som beskrevet i Mjøs and Solvang, 2006.

2.4 Databehandling

Kromatografidata ble overført til G1034C MS Chemstation software (Agilent). Identifikasjon og kurveoppløsning ble utført i et internt utarbeidet program basert på Matlab 6.5 (Natick, MA, USA) Principal component analyse (PCA) er utført i Unscrambler 7.5 (CAMO, Oslo, Norway). Resten er utført i MS Excel (Microsoft).

3 Resultat

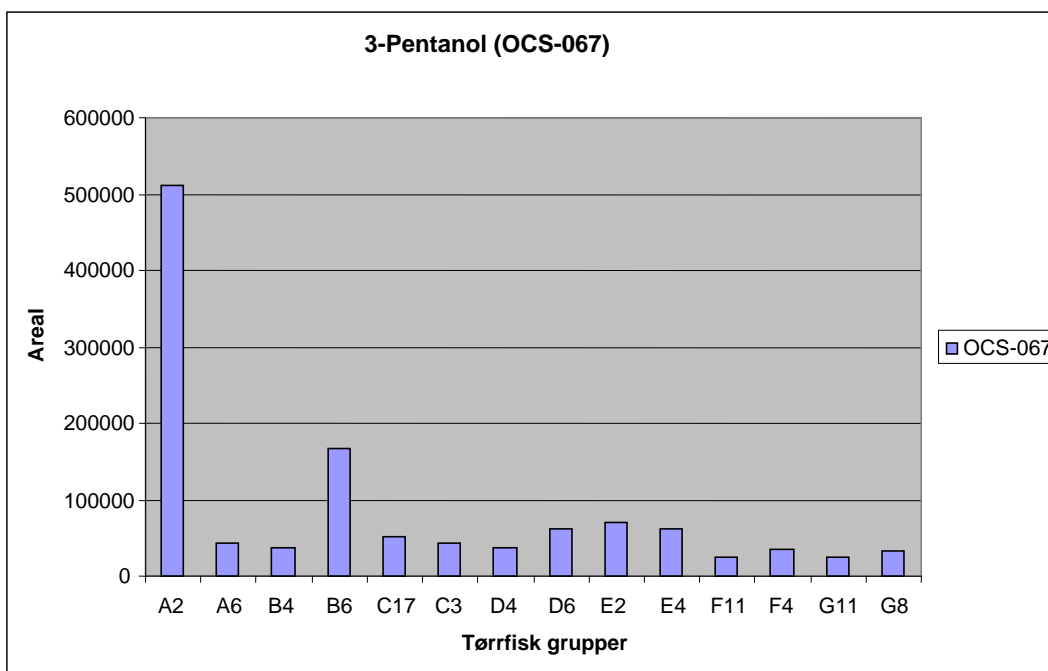
Når dataprogrammet plukker ut de latente variablene PC-1, PC-2, PC-3 osv vil variabler (flyktige komponenter) med absolutt størst varians ha størst påvirkning på modellen. Dette medfører at hvis forskjellen mellom variablene er stor vil variable med stor varians dominere modellen, mens variabler med liten varians ofte bli dårlig forklart. Derfor ble alle variablene vektet med 1000/gjennomsnittet før PCA.

3.1 Tørking på hjell / klimarom

Det ble funnet 87 flyktige komponenter (tabell 1) i tørrfiskprøvene hvorav ca 80 % er identifisert. Arealet av de uidentifiserte komponentene utgjør ca 2 % av totalarealet. Den forklarte variasjonen i et PCA plott (plott ikke vist) var lav, henholdsvis 30 og 18 % på PC-1 og PC-2, noe som forteller at det er mye støy i modellen, som igjen medfører at scoreplottet ikke viser noen klar klasseinndeling tørrfiskprøvene.

For å ta bort litt tilfeldig støy til modellen ble et nytt scoreplott av prøvene utført, men da med de 30 flyktige komponentene som hadde største areal. Den forklarte variasjonen økte til henholdsvis 35 og 26 % langs PC-1 og PC-2, men den tilfeldige støyen er fremdeles for høy til at scoreplottet viste noen klar klasseinndeling.

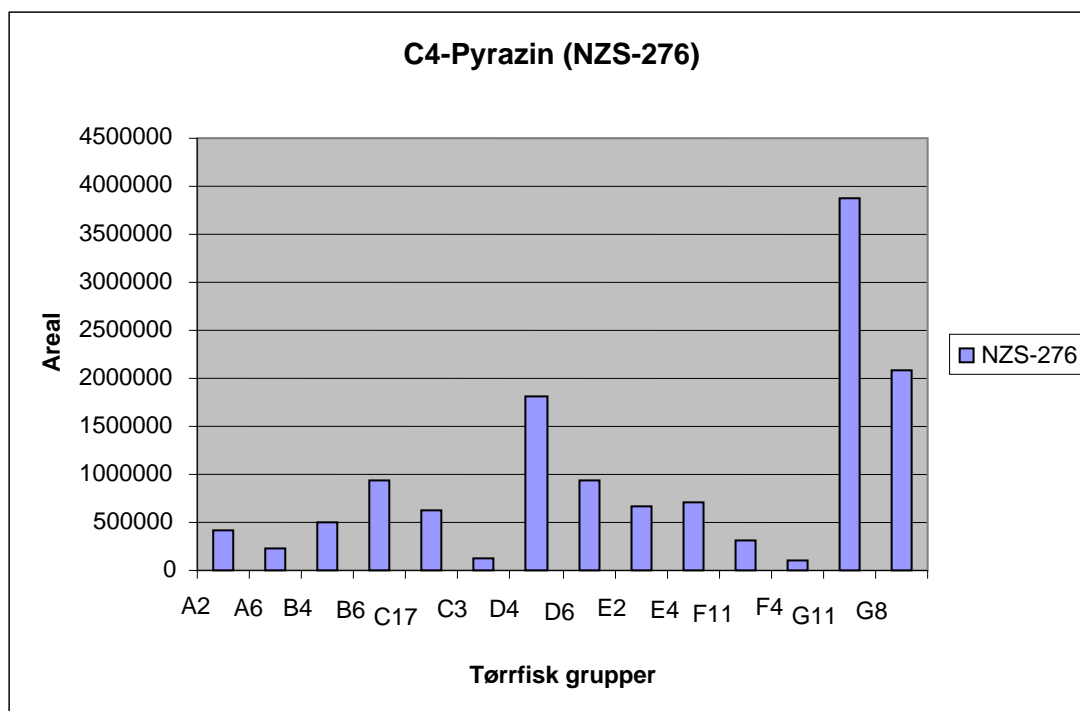
Selv om modellen ikke viste noen klar klasseinndeling er det plukket ut noen flyktige komponenter som hadde størst påvirkning til modellen ut fra ladningsplottet (plottet ikke vist). Dette for å illustrere forskjellen innen samme tørrfiskgruppe og mellom gruppene. De to prøvene i A-gruppen har størst gruppeavvik, noe som skyldes A2-prøvens høye innhold av 3-pentanol og 3-pentanon. At disse to flyktige komponentene henger sammen er naturlig da alkohol kan oksideres til det korresponderende keton. Arealet av disse to komponentene i A6-prøven utgjør 8 % (3-pentanol) og 15 % (3-pentanon) av A2-prøvens areal av de samme komponentene. En grafisk fremstilling av 3-pentanol i forhold til de andre tørrfiskprøve/gruppene vises i Figur 1.



Figur 1 Arealet av 3-pentanol i tørrfiskprøvene.

Arealet av 3-pentanol viser ingen trender i forhold til de øvrige analyserte prøvene. Men forskjellen i de to A-prøvene er mye større enn det er mellom de andre tørrfiskgruppene. Ut fra at der foreligger en analyse av hver av disse prøvene er det ikke mulig å konkludere med at A2 er en uteligger eller ikke. B6 har også dobbelt så stort areal som B4-prøven. Arealet av 3-pentanon viser det samme bildet som i Figur 1.

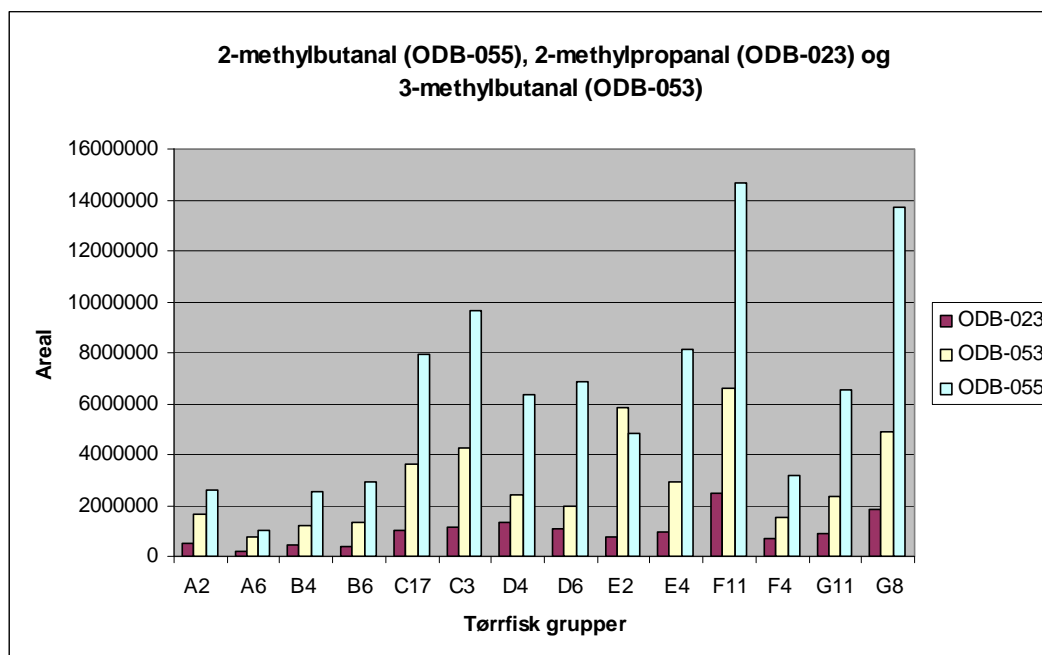
NZS-276 (C4-pyrazin) er den neste komponenten med stor betydning og er plottet i Figur 2.



Figur 2 Arealet av NZS-276 (C4-pyrazin) i tørrfiskprøvene.

NZS-276 (C4-pyrazin) er høyest i G-gruppen og i D4-prøven og minst i F-gruppen. Der er ingen trender og det virker veldig tilfeldig.

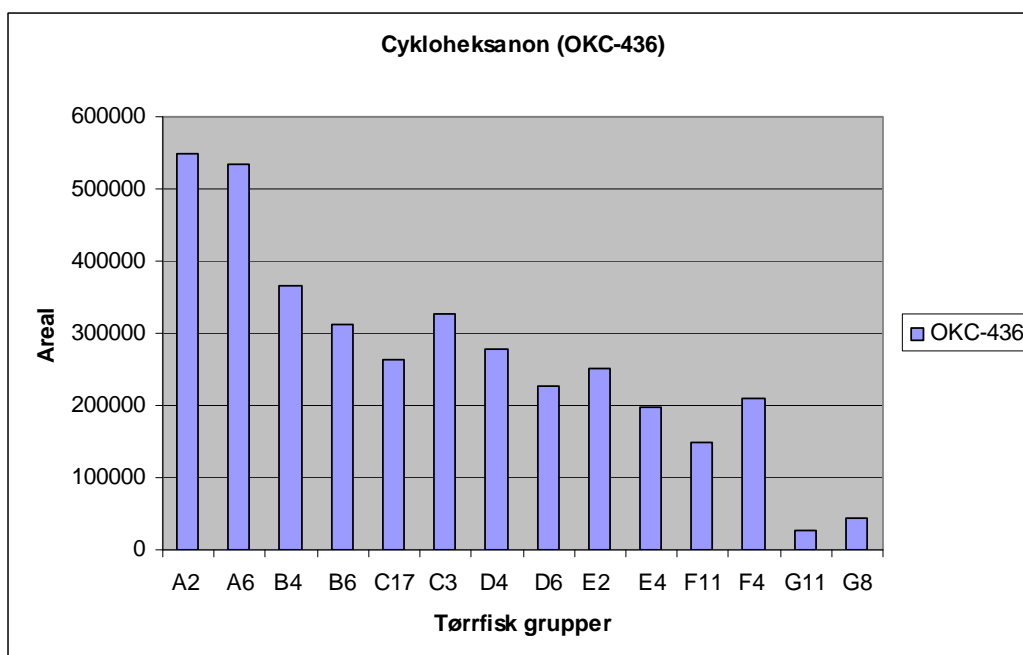
Videre ned på listen er det strecker-aldehydene som har betydning Figur 3.



Figur 3 Arealet av strecker-aldehydene i tørrfiskprøvene. A prøvene kortest tørketid på hjell. G-prøvene lengst tørketid på hjell.

Figur 3 viser at strecker-aldehydene er generelt lavere i A og B-gruppen samt prøve F4. Forskjellene innad i gruppene er størst i A, F og G-gruppen. E2 prøven er den eneste som har høyest areal av ODB-053 (3-metylbutanal). Det er ut fra denne illustrasjonen ikke mulig å se noen trender med tanke på tørketid på hjell kontra klimarom.

Den flyktige komponenten som viser en nedgang fra A til G er OKC-436 (cykloheksanon) Figur 4.



Figur 4 Arealet av OKC-436 (cykloheksanon) i tørrfiskprøvene.

Figur 4 viser en reduksjon av arealet av cykloheksanon fra A til G-prøvene. Forholdet mellom A og B-prøvene er det samme som F til G-prøvene. Forskjellene innad i tørrfisk gruppene er ikke så markant som for de flyktige komponentene som er vist tidligere. Cykloheksanon er en typisk oksidasjons-komponent.

Med bare en analyse av hver prøve og ingen paralleller er det ikke mulig å trekke noe ut av dette forsøket annet en at det indikerer forskjeller innen samme gruppe og mellom gruppene.

3.2 Tørkeforsøk med referanse

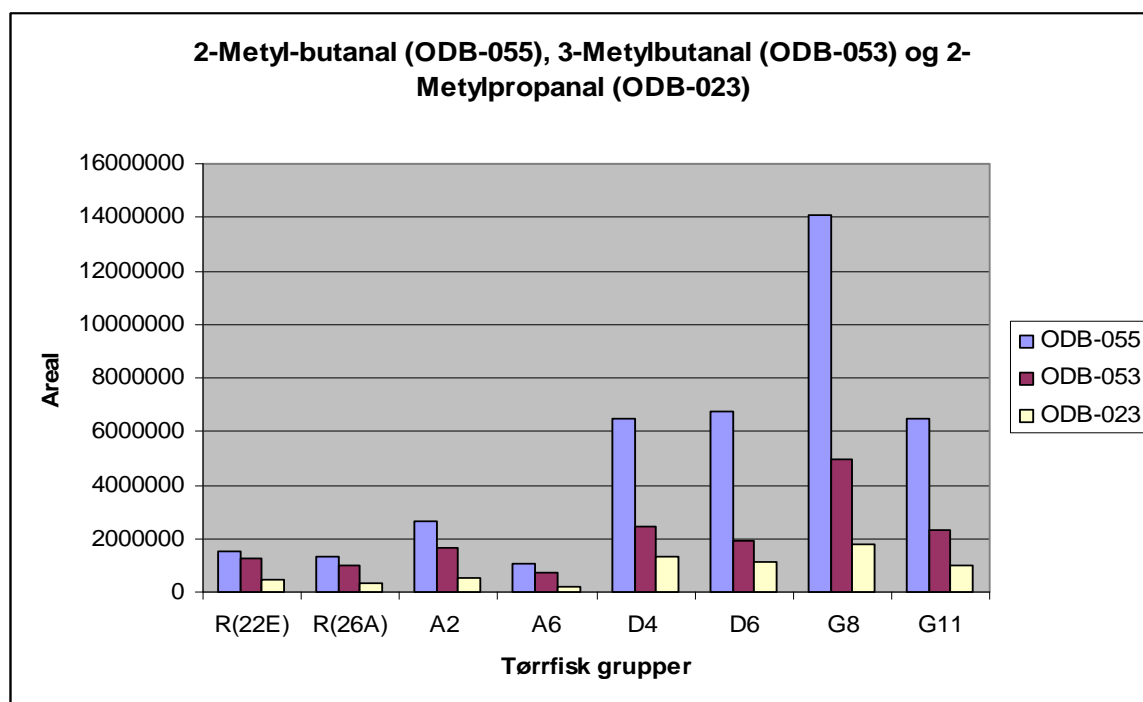
Ved en ny dataanalyse av de samme prøvene som er i tørkeforsøket, ble ytterpunktene A og G-prøver og i midten, D-prøver, samt 2 analyser av en referanse-tørrfisk (R) (fisk tørket i klimarom) inkludert. Scoreplottet (plott ikke vist) av tørrfisk-prøvene med bakgrunn av 78 flyktige komponenter, derav 20 som ikke er identifisert, viste det samme som er beskrevet i tørkeforsøket (kap 3.1). Selv om den forklarte variasjonen økte til 47 og 18 % langs PC-1 og PC-2 er det ingen klar klasseinndeling i scoreplottet. Antallet flyktige komponenter er litt lavere i denne dataanalysen i forhold til forsøk 3.1 og henger sammen med at flere av de små toppene i kromatogrammet ikke er tatt med.

Det som skiller denne analysen fra den foregående er referansetørrfiskens innhold av ODB-439 (4-methyl-2-pentanone). Gjennomsnittlig areal av ODB-439 (4-methyl-2-pentanone) i A, D og G-prøvene utgjør henholdsvis 11,5- 3,8- og 0,57 % av arealgjennomsnittet til R-prøvene. Under tørkeforsøket (kap 3,1) ble denne komponenten ikke tatt med da toppen var så liten at den forsvant i baselinjen. Samme beregning for OKC-436 (cyklohexanone) gir et areal på 26,9- 12,9 og 2,2 % i A, D og G-prøvene i forhold til R-prøvene.

Arealet av NZS-276 (C-4 pyrazine) i R-prøvene er på samme nivå som i A-prøvene vist i Figur 2 i tørkeforsøket (kap 3.1).

I referanse-tørrfisk R er det to ekte analyser av samme fisk og det er ikke mulig ut fra dette å si noe om innholdet av OKC-436 (cyklohexanone) og ODB-439 (4-metyl-2-pentanone) er karakteristisk for klimarom-tørket tørrfisk.

Strecker-aldehydene er vist i Figur 5.



Figur 5 Arealet av strecker-aldehydene i tørrfiskprøvene.

Figur 5 viser at strecker-aldehydene er lave i referansene og A-prøvene. Det er tidligere vist at der er store variasjoner i arealet av strecker-aldehyder (Figur 3) og her er det to analyser av en og samme referanse-fisk og det er ikke mulig å si om dette er tilfeldig eller ikke.

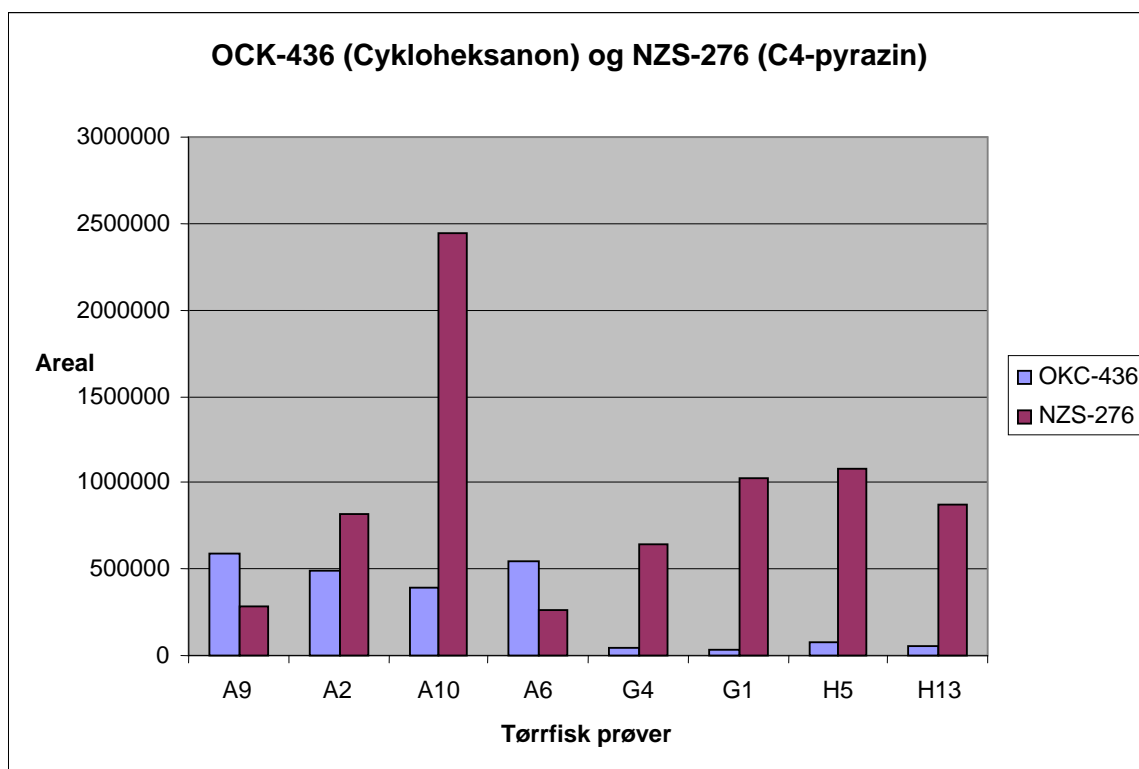
3.3 Ulik kvalitet ved henging

Med utgangspunkt i den karakteren (bløgging, utblødning og slagskade) fisken hadde ved henging var det ønskelig å ta ut 8 prøver hvorav 2 gode prøver ved start og slutt av forsøket og 2 dårlige prøver (ved start og slutt av tørkeforsøket). Men det var ikke mulig å ta A-prøver som hadde bedømmelsen god og dårlig ved start, noe som medfører at der ikke er forskjell mellom dem ved henging på hjell. Prøve A2, A10 og A6 hadde alle fått bedømmelsen 1,1,1, for bløgging, utblødning og slagskade. Prøve A9 hadde bedømmelsen 0,1,1. G og H-prøver ble tatt ned av hjell samtidig. Begge G-prøvene hadde bedømmelsen 0,0,0, og H5 og H13 hadde henholdsvis 2,2,2 og 1,2,2.

Det er funnet 83 flyktige komponenter derav 18 ukjente. Selv om det i dette tilfellet er 4 prøver ved starten av forsøket og det samme på slutten av forsøket er den forklarte variasjonen lav, henholdsvis 41 og 25 % langs PC-1 og PC-2 i scoreplottet. Som for de andre del-forsøkene viste ikke scoreplottet noen klar klasseinndeling av prøvene. Ut fra dette kan en ikke si om der er noen forskjell mellom A-gruppen, tørket 4 uker på hjell og 10 uker i klimarom kontra G og H-prøver som er utelukkende tørket på hjell. Det er heller ikke mulig å skille prøvene ut fra karakteren de hadde ved henging.

Ved å se på arealene av de ulike flyktige komponentene så viser det seg at arealet av OAS-112 (butansyre) er 75 % høyere i prøve H13 en i den prøven som har nest høyest areal, H5. Arealet av butansyre i de 2 andre prøvene som er tørket på hjell (G-prøver) utgjør 1,4 og 0,5 % av H13 prøvens areal. I A-gruppen er arealene 0,5 % i to prøver og 3,5 og 11 % i de to andre prøvene i forhold til det høyeste arealet. Butansyre kan dannes ved oksidasjon av n-butanol, men i denne analysen er ikke 2-butanol tatt med da toppen i kromatogrammet var så liten. 2-butanol er imidlertid registrert i forsøk 3.2. Butansyre kan også dannes ved mikrobiell nedbrytning av fisk.

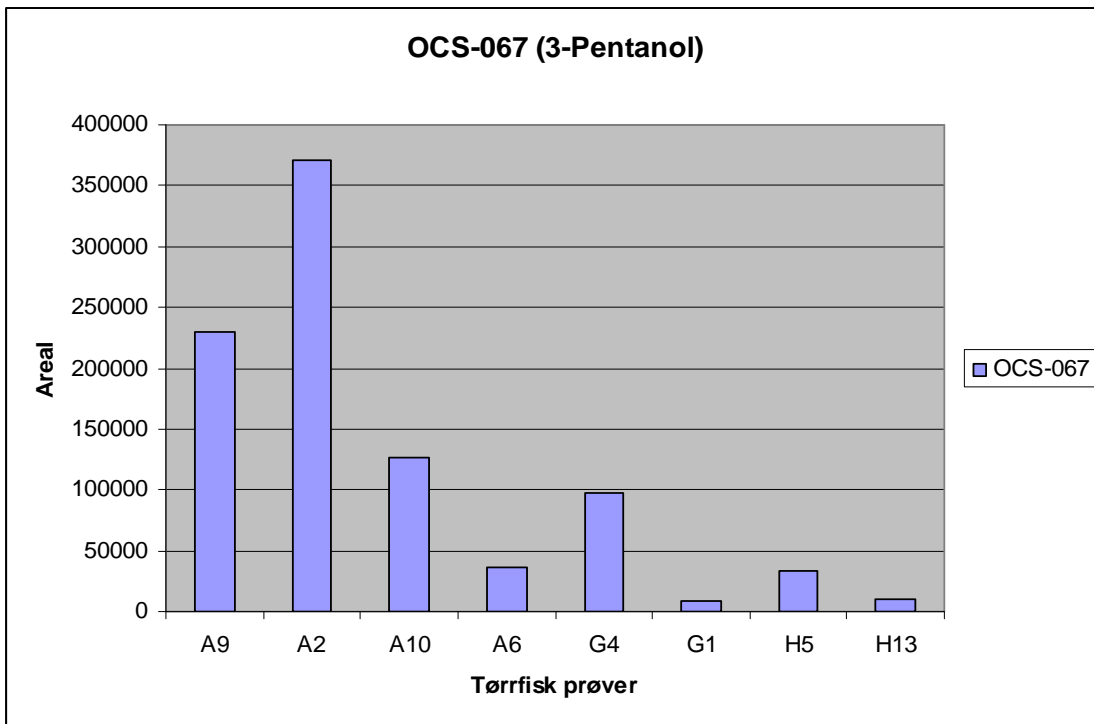
Arealet av cykloheksanon i forsøk 3.1(Figur 4) viste et høyt areal i A-prøvene og forholdsvis lite i G-prøvene. Arealet av cykloheksanon og pyrazin i to ekstra A-prøver og 4 hjelltørkede prøver som ikke var med i tørkeforsøket vises i Figur 5.



Figur 6 Arealet av OCK-436 (cykloheksanon) og NZS-276 (C4-pyrazin) i tørrfisk-prøvene.

Figur 6 viser at arealet av cykloheksanon i A-prøvene er på samme nivå. G- og H-prøvene ligger mye lavere og er også på samme nivå som vist tidligere i prøve G11 og G8 i tørkeforsøket. Pyrazin-nivået i prøve A10 er veldig høyt sammenlignet med de andre tørrfiskprøvene. I G og H-prøvene er arealet av NZS-276 (C4-pyrazin) mer en 50 % lavere en det som var tilfellet for G-prøvene i tørkeforsøket (kap3.1).

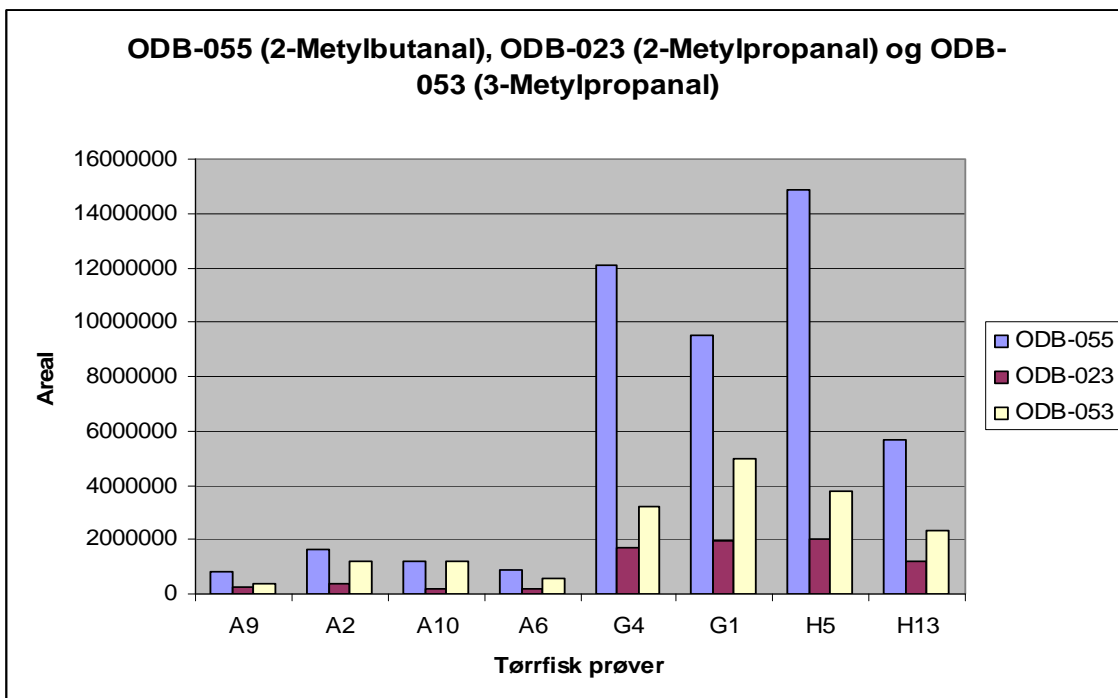
I tørkeforsøket (kap.3.1) var arealet av 3-pentanol veldig høyt i A2-prøven, og ut fra den ene analysen kunne en ikke si hvorvidt den var en uteligger eller ikke. Flere analyser av A-prøver og G og H-prøver vises i Figur 7.



Figur 7 Arealet av OCS-067 (3-pentanol) i tørrfiskprøvene.

Figur 7 viser at selv om A2-prøvens areal fremdeles er størst er det også stor variasjon mellom de andre A-prøvene. Av de hjelltørkede G og H-prøvene er det G4-prøven som har størst areal av 3-pentanon, men også innen den gruppen er det stor variasjon mellom prøvene.

Strecker-aldehydene var en annen gruppe flyktige komponenter som ble som ble sett nærmere på i tørkeforsøket (kap 3.1) og vises i dette forsøket i Figur 8, men med flere prøver.



Figur 8 Arealet av strecker-aldehydene i tørrfiskprøvene.

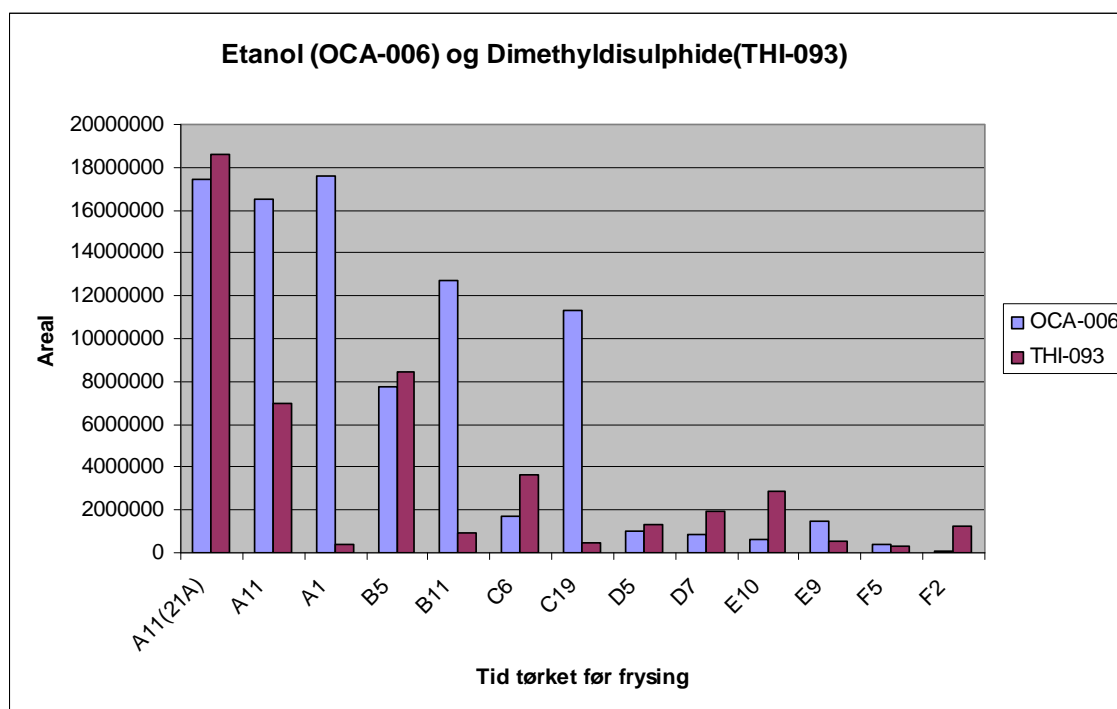
Figur 8 viser at arealet av strecker-aldehydene er lave i alle A-prøvene i forhold til G- og H-prøvene, noe som også fremkom i tørkeforsøket (kap 3.1). Med 4 prøver i hver gruppe kan en si at der er indikasjon på at strecker-aldehydene generelt er høyere i hjelltørket tørrfisk.

3.4 Tørking stoppet ved frysing

I de prøvene hvor tørkingen ble avbrutt ved frysing etter ankomst til Fiskeriforskning er det funnet 74 flyktige komponenter, hvorav 17 flyktige komponenter ikke er identifisert (tabell1). PCA-plott med en forklart variasjon på henholdsvis 43- og 16 % visste ingen klar klasseinndeling. Det er ikke mulig på bakgrunn av de flyktige komponentene å si om det er forskjell mellom hjelltørket tørrfisk og delvis tørket og fryst fisk.

Som for de tre første del-forsøkene er det også her plukket ut noen flyktige komponenter hvor arealet blir illustrert ved hjelp av figurer. De flyktige komponentene som er illustrert (Figur 9 til 10) er de som hadde størst betydning for spredningen i plottet. Prøve A11 er analysert to ganger (merket A11 og A11(21A)) med en dags mellomrom. Prøven ble oppbevart på kjøll det ekstra døgnet. Forskjellen i prøvene A11 og A11(21A) viser utviklingen de flyktige komponentene i løpet av døgnet.

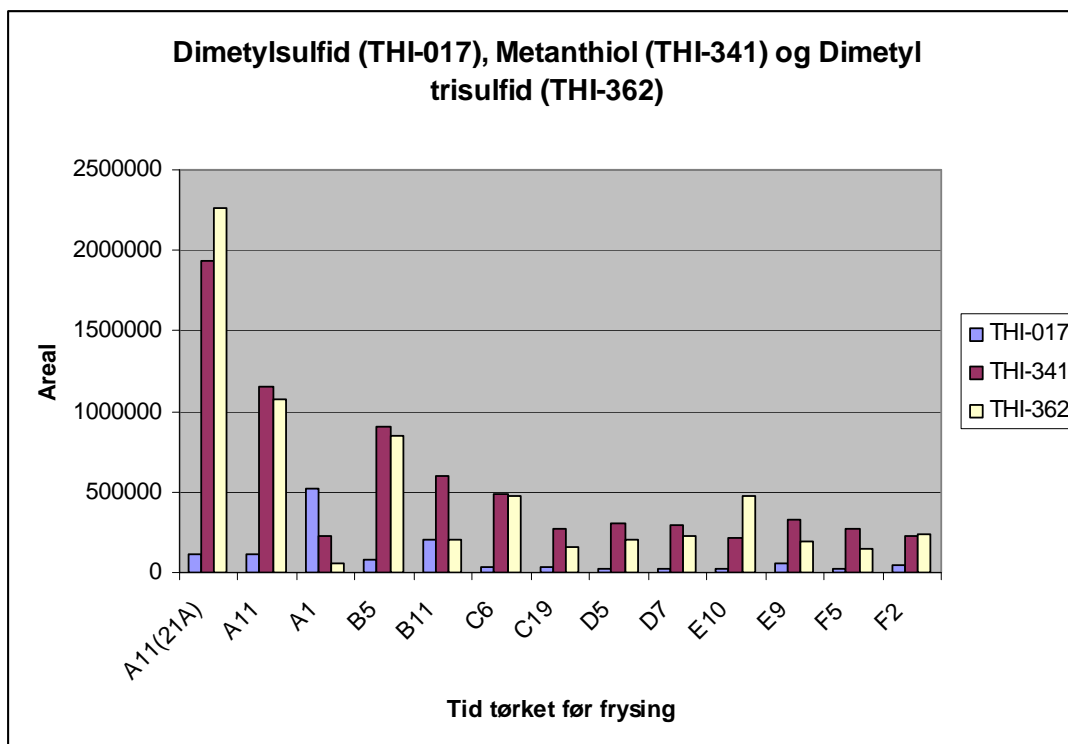
Forskjellen knyttet til arealet av etanol og svovelforbindelsene, dimetylsulfid, dimetyldisulfid og dimetyltrisulfid vises i Figur 9 og 10.



Figur 9 Arealet av etanol og dimetyldisulphid i prøvene med ulik tørketid før frysing. A-prøver, 4 uker tørking før frysing, økning på 14 dager utover til F-prøver, 14 uker tørking.

Figur 9 viser at innholdet av etanol er høyt i A og B-prøvene og i den ene C-prøven. I prøve A11(21A) er økningen av etanol minimal i forhold til A11. For dimetylsulfid er forskjellen innad i gruppene A og B stor. Mellom A11 og A11(21A) er det en fordobling av arealet av dimetylsulfid og her er det tydelig at det ekstra døgnet kjølelagring har hatt betydning. Ved

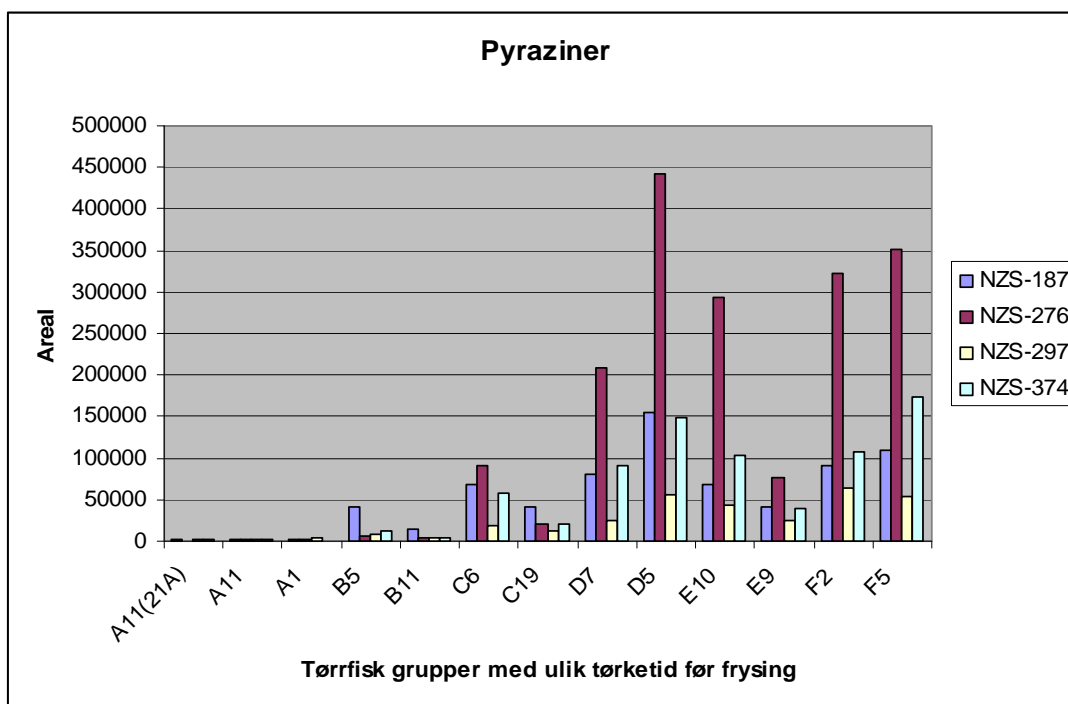
prøveopparbeidelse ble det bemerket at A-prøvene luktet surt og B-prøvene luktet litt surt. De store forskjellene i A og B-gruppene kan forklares med at etanol og svovelforbindelser er karakteristisk for mikrobiologisk aktivitet, noe det ekstra kjøledøgnet for A11(21A) også viser. De øvrige svovelforbindelsene vises i Figur 10.



Figur 10 Arealet av dimetylsulfid, metanthiol og dimetyltrisulfid i prøvene med ulik tørketid før frysing. A-prøver, 4 uker tørking før frysing, økning på 14 dager utover til F-prøver, 14 uker tørking.

Figur 10 viser at også her er forskjellen mellom prøve A11(21A) og A11 veldig stor. Prøve A1 har det høyeste arealet av dimetylsulfid.

Det er høye verdier av pyraziner i de tørreste prøvene noe som illustreres i Figur 11.



Figur 11 Arealet av pyrazin-forbindelsene i prøvene. NYS-187 = dimetylpyrazin, NYS-276=C4-pyrazin, NYS-297=C5-pyrazin og NYS-374=2,3,5-trimetylpyrazin.

Arealet av pyraziner i A-prøvene (Figur 11) er så lavt at det ikke kommer med. Økning av pyrazin-arealene vises fra gruppe B og utover. Men det er ikke noen jevn økning da prøve E9 har tilnærmet samme totalareal som prøve C6.

Gjennomsnittlig areal av C4-pyrazin NYS-276 i A-prøvene utgjør 0,60 % av det gjennomsnittlige arealet i A-prøvene i tørkeforsøket (kap.3,1). Pyraziner dannes ved lang lagringstid og eller økt temperaturpåvirkning (Bleitz et al., 2004). Her kan det virke som at frysing av prøvene hemmer pyrazindannelsen.

3.5 Flyktige komponenter

Oversikt over de forskjellige flyktige komponentene med kode, navn, retensjonstid, dvs tiden da toppen i kromatogrammet eluerer og retensjonsindeks som er kromatografisk retensjon av en komponent er forklart relativt til en serie av n-alkaner som referanse (Kovaks indeks), som er påvist i de 4 del-forsøkene er vist i tabell 1.

3.5.1 Alkaner og alkener

Det er identifisert 22 alkaner og alkener både forgreinede og lineære forbindelser. Kilden til disse kan være mange, men en av dem er oksidasjon.

3.5.2 Aromatiske hydrokarboner

Det er identifisert 4 aromatiske hydrokarboner og disse kan dannes fra nedbrytning av aminosyrer og sukker (Keyhani and Yaylayan, 1996) Aromatiske hydrokarboner er tidligere påvist i filet av frysetørket kolmule (Mjøs and Solvang, 2006), i frossent og tørket kamskjell

(Chung *et al.*, 2002), råolje av menhanden (Hsieh *et al.*, 1989), i krabbekjøtt (Chung and Cadwallader, 1993), i kokt og pasteurisert krabbekjøtt (Matiella and Hsieh, 1990) og i hvitfisk (Josephson *et al.*, 1983). Dannelsen av aromatiske hydrokarboner øker med økende temperatur (Kawai, 1996). Av de 4 aromatiske hydrokarbonene er det bare styrén som det var mulig å finne en luktgrense i vann for (Flavour-Base-Professional., 2001).

3.5.3 Furaner

Furaner finnes naturlig i mange forskjellige matvarer, for eksempel tomater, asparges og bær, samt i varmebehandlede produkter som melk, biff, kylling og egg. De tre furan-forbindelsene som er identifisert har en luktkarakter som søtlig gress og metallisk brent (Flavour-Base-Professional., 2001)

3.5.4 Pyraziner

Pyraziner er hetrocykliske forbindelser som dannes ved at α -dikarbonyl fra Maillard-reaksjonen reagerer med aminosyrer. Ved denne reaksjonen (strecker-degradering) dannes aldehyder (strecker-aldehyder), α -aminoketoner, metional, NH_3 og H_2S . Kondensasjonsreaksjon mellom α -aminoketoner fra strecker-degradering danner pyraziner (Weenen, 1998, Whitfield, 1992). Pyrazin-dannelsen øker ved økende temperatur (Coleman and Steichen, 2006, Mjøs and Solvang, 2006, Shibamoto *et al.*, 1976) og pyraziner er kjente flyktige forbindelser i matvarer som er sterkt varmebehandlet, slik som i kaffe, brød, stekt kjøtt etc. (Bleitz *et al.*, 2004), men de er også funnet i ulike fisketyper (Kawai, 1996, Morita *et al.*, 2003) og i annen sjømat som fryst og tørket kamskjell (Chung *et al.*, 2002), i salt fermentert fisk og rekepatéer (Cha and Cadwallader, 1995) i kokt blekksprut, reker og kamskjell (Morita *et al.*, 2001, Morita *et al.*, 2002a). Pyraziner er kjente sterke luktkomponenter og av de 5 pyrazin-forbindelsene som er funnet i denne undersøkelsen har dimetyl- og trimetylpyrazin en luktkarakter av røstede nøtter (Wagner *et al.*, 1999). De tre andre pyrazin-forbindelsene er ikke strukturidentifisert så der er det ikke mulig å finne en luktkarakter.

3.5.5 Andre heterosykliske forbindelser

2,4,5-Trimetyloxyazole er en heterosyklisk forbindelse med en terskelverdi for lukt i vann på 1000 ppb. 2,4,5-Trimetyloxyazole assosieres med kokt kjøtt aroma og har en mer spesifikk luktkarakter som muggen/innestengt nøttelignende, vegetabilsk, brødlignende lukt (Flavour-Base-Professional., 2001).

3.5.6 Aminer

4 aminforbindelser er funnet, men to av dem ikke er strukturidentifisert. Trimetylamin (TMA) dannes enzymatisk fra TMAO som finnes naturlig i saltvannsfisk. Trimetylamin brukes som en indikator for friskhet i fisk og har en terskelverdi for lukt i vann på 600 ppm (Kawai, 1996).

3.5.7 Amider

Amider dannes ved kondensasjon mellom aminer og syrer. Amidene som er identifisert er tidligere påvist i sardiner (Kawai, 1996), i frysetørket sild og kolmule (Mjøs and Solvang,

2006) og i kokt kamskjell (Morita *et al.*, 2002b). N,N- Dimetylformamid er også påvist i kokt torsk (Morita *et al.*, 2003).

3.5.8 Syrer

Det er identifisert 4 karboksylsyrer, eddiksyre, butansyre, propansyre og 3-metylbutansyre. Syrer dannes ved oksidasjon av de korresponderende alkoholene. De tre førstnevnte karboksylsyrene som her er påvist er tidligere påvist i tran (Karahadian and Lindsay, 1989) i tørket stillehavstorsk og "Alaska pollack" (Kawai, 1996). De identifiserte karboksylsyrene har alle en luktgrense i vann, men luktgrensen varierer fra 120 ppb for 3-metylbutansyre til 500000 ppb for eddiksyre. Luktbeskrivelsen for eddiksyre er velkjent, men butansyre, propansyre og 3-metylbutansyre assosieres med sur, streng, meierilignende lukt som smør og ost (Flavour-Base-Professional., 2001).

3.5.9 Svovelforbindelser

Det er påvist 5 svovelforbindelser i denne undersøkelsen. Svovelforbindelser finnes i alle proteinholdige matvarer som er varmebehandlet eller oppbevart lenge (Bleitz *et al.*, 2004). Men det er også funnet i fersk og kjølelagret fisk (Kawai, 1996). Flyktige svovelforbindelser er et resultat av strecker-degradering av de svovelholdige aminosyrene cystein og methionin. Svovelforbindelser er sterke aromakomponenter og den som har lavest terskel i vann av de som her er funnet er dimetyltrisulfid (0,01µg/l) etterfulgt av metanthiol, dimetylsulfid og dimetyldisulfid (Bleitz *et al.*, 2004)

3.5.10 Alkoholier

Det er identifisert 12 alkoholforbindelser med en karbonkjede fra C2 til C5. I fersk fisk karakteriseres fiskearoma som søt, mild grønn, plantelignende, metallisk og fiskeaktig aroma (Morita *et al.*, 2003). De flyktige komponentene som bidrar til den ferske aromaoppfattelsen i fisk er C8 og C9- alkoholier og karbonylforbindelser, som er et resultat av enzymatisk nedbrytning av flerumettet fett (Lindsay, 1990.). De identifiserte kortkjededede alkoholene i denne undersøkelsen relateres til mikrobiell ødeleggende lukt i fersk fisk (Olafsdóttir and Fleurence, 1997). Alkoholenes påvirkning på aromaen er mindre enn karbonylforbindelsene siden terskelverdien er høy (Lindsay, 1990). De fleste alkoholene i denne undersøkelsen er tidligere påvist i blant annet frosne og tørkede kamskjell (Chung *et al.*, 2002) og i salt fermentert fisk (Cha and Cadwallader, 1995).

3.5.11 Aldehyder

Aldehyder dannes fra aminosyrer ved transaminasjon som gir et intermediat imide, som kan dekarboksyleres eller nedbrytes i strecker-degradering. Reaksjonen kan skje med og uten enzymer til stede (Curioni and Bosset, 2002). Av de 6 aldehydene som er identifisert er det 4 av dem det som går under betegnelsen strecker-aldehyder. 2-metylpropanal dannes fra valine, 3-metylbutanal fra leucine, metylbutanal fra isoleusine, og acetaldehyd fra α -alanin. Felles for disse aldehydene er at de bidrar sterkt til aromaen da de har lav terskelverdi. Foruten acetaldehyd, som har en skarp gjennomtrengende fruktlukt har de andre en luktbetegnelse av malt. 3-metylbutanal er årsaken til dårlig lukt i kokt torsk (Milo and Grosch, 1996). Hexenal-isomer kan dannes enzymatisk (Kawai, 1996) og beskrives som oksidert lukt, med en beskrivelse som grønn plantelignende lukt (Olafsdóttir and Fleurence, 1997).

3.5.12 Ketoner

Forløpere for ketondannelse er karbohydrater, fettsyrer og aminosyrer. Antallet ketoner er nesten dobbelt så høyt som for aldehydene. En av årsakene til dette kan komme av at ketoner kan dannes ved oksidasjon i ett trinn av sekundært alkohol til keton. Av de 11 ketonene er det 8 mettede ketoner, 1 umettet, 1 hydroxy-keton og 1 syklisk keton.

2,3- Butandione (Diacetyl) er en flyktig forbindelse med en forholdsvis lav terskelverdi både for lukt og smak i vann. Lukten beskrives som søt, krem og smør. 2,3- butandione finnes i mange ulike produkter, som ost, brød, cola, kaffe, etc. og dannes ved fermentering av melkesyrebakterier eller ved termisk belastning (Stahnke, 1995). 3-hydroksey-2- butanone (acetoin) kan dannes mikrobielt fra karbohydratkilder via pyruvate og diacetyl. Mikrobiell dannelse av 3-hydroksey-2-butanone er karakteristisk for tap av friskhet i kjølelageret torsk og luktbeskrivelsen er sur søt (Olafsdottir *et al.*, 2005). Ketonet avledet fra lipid-degradering av 2-butanone og 3-pentanone har begge en luktbeskrivelse i vann men terskelverdien er veldig høy, mellom 50000-70000 ppm (Flavour-Base-Professional., 2001) 3-octanone og 2-heptanone har terskelverdier på henholdsvis 28 ppb og 140-3000 ppb i vann. Luktbeskrivelsen er voksaktig grøn, fruktig sopp og fruktig grønn banan. Lukt-beskrivelse til cyklohexanone minner om acetone.

3.5.13 Ikke identifiserte flyktige forbindelser

I denne undersøkelsen er det funnet en lang rekke uidentifiserte flyktige komponenter, merket NI og UKJ i tabell 1. Beregnet samlet areal av de ukjente komponentene i de 4 forsøkene utgjør ca 2 til 4 % av det totale arealet. Det prosentvise antallet er fra 20- til 27 %. Selv om de ukjente flyktige komponentene ikke utgjør så stor andel av det totale arealet til variablene så er det 2-3 ukjente flyktige komponenter blant de 30 flyktige komponentene med størst areal i de forsøkene som er utført. Ukjent (UNK-397) går igjen i alle forsøkene.

Tabell 1 Flyktige komponenter med kode, navn, retensjonstid og retensjonsindeks i de ulike del-forsøkene, samt i hvilke forsøk de er påvist.

Kode	Navn	Avg.Rt	Avg.RI	Kap 3.1	Kap 3.2.	Kap 3.3	Kap 3.4
Alkanes/alkenes							
AL1-428	(E/Z)-3-Hexene	7,45	600,8	X	X	X	
AL2-141	2,5-Octadiene	14,67	803,5	X	X	X	
AL2-141B	2,5-Octadiene	14,86	811,9	X			
ALB-180	Nonane isomer	16,10	870,7	X			
ALB-180	Nonane isomer	16,29	880,6	X			
ALB-246	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	18,10	995,2	X	X	X	X
ALB-262	Branched alkane	18,60	1034,3	X	X	X	
ALB-266	Branched alkane	18,66	1039,3	X		X	
ALB-343	2,2,4-Trimethylpentane	10,88	682,4				X
ALB-379	Branched alkane	18,43	1020,9			X	X
ALB-406	Branched alkane	19,18	1085,3	X		X	
ALB-415	Branched alkane	18,06	992,3	X	X	X	X
ALB-416	Branched alkane	18,76	1047,3			X	
ALB-433	Branched nonane isomer	14,84	810,9	X	X	X	X
ALN-014	Pentane	4,12	491,1	X	X	X	X
ALN-016	(E)2-Pentene	4,28	497,4	X	X	X	X
ALN-018	(Z)2-Pentene	4,45	504,5	X	X	X	X
ALN-039	n-Hexane	7,34	597,5	X	X	X	X
AL1-396	2-Ethyl-1-hexene	14,11	780,8				X
ALN-075	n-Heptane	11,11	688,2	X	X	X	X
ALN-136	n-Octane	14,46	794,6	X	X	X	X
ALN-192	n-Nonane	16,61	898,5	X	X	X	X
ARF-212	Benzaldehyde	17,20	933,7	X			X
Aromatic hydrocarbons							
ARO-056	Benzene	9,32	646,3	X	X	X	
ARO-106	Toluene	13,09	745,8	X	X	X	X
ARO-173	x,x-Dimethylbenzene	15,88	859,2	X			X
ARO-369	Styrene	16,23	877,6	X		X	X
Furaner							
FUR-036	a-Methylfuran	7,08	589,9		X		
FUR-069	2-Ethylfuran	10,83	681,0	X	X	X	
FUR-074	2,5-Dimethylfuran	11,39	696,0	X	X	X	
Pyrazines							
NZS-187	Dimethylpyrazine	16,40	886,5	X	X	X	X
NZS-191	2,3-Dimethylpyrazine	16,54	894,4	X		X	
NZS-271	C4-Pyrazine	18,77	1048,8	X		X	
NZS-276	C4-Pyrazine	18,86	1056,4	X	X	X	X
NZS-297	C5-Pyrazine	19,62	1131,5	X	X	X	X
NZS-374	2,3,5-Trimethylpyrazine	17,83	975,4	X	X	X	X
Andre heterosykliske forbindelser							
OXZ-434	2,4,5-Trimethyloxazole	15,13	823,7	X	X	X	
NCY-364	Aziridine	2,59	420,5		X		

Kode	Navn	Avg.Rt	Avg.RI	Kap 3.1	Kap 3.2.	Kap 3.3	Kap 3.4
	Unknown						
NI		8,96	638,0		X	X	
NI (655)	NI	9,69	654,7	X		X	
NI		10,43	671,4		X		
NI		11,03	686,1		X		
NI		11,15	689,2			X	
NI		12,83	738,0			X	
NI (780)	NI	14,07	779,2	X	X		
NI		14,68	803,9			X	
NI		14,91	813,7			X	
NI (825)	NI	15,15	824,3	X			X
NI (856)	NI	15,83	856,6	X	X		X
NI		16,27	879,9			X	
NI (883)	NI	16,34	883,5	X		X	
NI (908)	NI	16,87	908,7				X
NI (920)	NI	16,97	919,8	X	X	X	X
NI (924)	NI	17,04	924,1	X	X	X	X
NI (931)	NI	17,18	932,5	X	X		X
NI (977)	NI	17,86	977,5	X	X		
NI		17,89	979,8		X		
NI (1020)	NI	18,45	1022,1	X	X		
NI (1034)	NI	18,59	1034,2				X
NI (1050)	NI	18,79	1050,4				X
NI (1085)	NI	19,20	1087,0	X	X		X
NI		19,37	1104,6		X	X	
	Amines						
NMS-005	Trimethyl amine	3,00	440,8	X	X	X	X
NMS-390	Methanediamine, N,N,N',N'-tetramethyl-	9,99	661,3	X	X	X	
NMS-403	Unknown amine	18,59	1033,4	X			
NMS-437	Unknown amine	19,03	1071,2	X	X	X	
	Amides						
NOX-096	N,N-Dimethylformamide	12,60	731,0	X	X	X	X
NOX-150	N,N-Dimethylacetamide	15,25	829,1	X	X	X	
	Acids						
OAS-040	Acetic acid	7,78	609,9	X	X	X	X
OAS-066	Propanoic acid	10,77	679,6	X			X
OAS-112	Butanoic acid	13,72	766,8			X	X
OAS-153	3-methylbutanoic acid	15,15	824,6	X	X	X	X
	Sulfur compounds						
THI-017	Dimethylsulphide	4,36	500,8				X
THI-093	Dimethyldisulphide	12,13	717,2	X	X	X	X
THI-362	Dimethyl trisulfide	17,51	953,5	X	X	X	X
THI-341	Methanethiol	2,91	436,7	X	X	X	X
THI-365	Carbon disulphide	4,85	519,7				X

Kode	Navn	Avg.Rt	Avg.RI	Kap 3.1	Kap 3.2.	Kap 3.3	Kap 3.4
Alcohols							
OC1-061	1-Penten-3-ol	10,01	661,6	X	X	X	X
OCA-006	Ethanol	3,21	450,7				X
OCB-430	3-Methyl-3-pentanol	11,45	697,6	X	X	X	X
OCS-024	1-Propanol	5,28	535,0	X	X	X	X
OCS-033	2-Butanol	6,83	582,9		X		X
OCS-046	2-Methyl-1-Propanol	7,94	614,1	X	X	X	X
OCS-067	3-Pentanol	10,64	676,3	X	X	X	X
OCS-084	3-Methyl-1-Butanol	11,93	711,4	X	X	X	X
OCS-089	x-Methylbutan-1-ol	12,05	714,8	X	X	X	X
OCS-104	1,3-Butanediol	13,04	744,3	X	X	X	X
OCS-352	2,3-Butanediol	13,34	753,7	X	X	X	X
OCS-360	2-Propanol	3,79	476,9				X
Aldehydes							
OD1-025	Isomer av 2-butenal	5,49	541,8	X	X	X	
OD1-082	Hexenal isomer	11,74	705,9	X	X	X	X
ODB-023	2-Methylpropanal	5,11	529,1	X	X	X	X
ODB-053	3-methylbutanal	8,70	632,6	X	X	X	X
ODB-055	2-Methyl-butanal	9,12	642,0	X	X	X	X
ODS-001	Acetaldehyde	2,57	419,4		X	X	X
Ketones							
OK1-228	Octen-2-one isomer	17,57	957,7	X		X	X
OKC-436	Cyclohexanone	16,00	865,1	X	X	X	
OKS-009	2-Propanone	3,60	468,2	X	X	X	X
OKS-027	2,3-Butanedione	6,01	558,4	X	X	X	X
OKS-031	2-Butanone	6,35	568,7	X	X	x	X
OKS-060	2-Pentanone	9,93	659,8	X	X	X	X
OKS-064	3-Pentanone	10,30	668,4	X	X	X	X
OKS-177	2-Heptanone	16,04	867,2	X			X
OKS-230	3-Octanone	17,62	960,7			X	X
OMS-065	3-Hydroxy-2-butanone	9,69	654,6	X	X	X	X
ODB-439	4-Methyl-2-pentanone	11,92	711,2		X		
Unknown							
UNK-080	Unknown	11,66	703,8	X	X	X	
UNK-095	Unknown	12,46	726,9	X	X		X
UNK-116	Unknown	13,61	762,8	X	X	X	X
UNK-397	Unknown	14,51	796,8	X	X	X	X
UNK-418	Unknown	14,59	799,9	X			X
UNK-426	Unknown	13,70	765,9	X	X	X	X
UNK-429	Unknown	7,62	605,4	X	X	X	X
UNK-431	Unknown	13,84	770,7	X	X	X	X
UNK-432	Unknown	14,29	788,0	X			
UNK-435	Unknown	15,34	833,2	X	X	X	X
UNK-438	Unknown	19,68	1138,5				X
Antall				88	79	82	76

4 Oppsummering

I denne innledende undersøkelsen av flyktige komponenter i tørrfisk tørket ved ulike tørkebetingelser (naturtørket på hjell og klimarom og i delvis tørket fisk) kunne en ikke skille de ulike tørrfiskgruppene fra hverandre ved hjelp av PCA. Den forklarte variasjon i PCA var i alle del-forsøkene for lav, også når PCA ble kjørt på de 30 flyktige komponentene som hadde størst areal.

Undersøkelsen viser at det er stor variasjon innen de ulike prøve-gruppene og også mellom gruppene med tanke på arealet av de flyktige komponentene. I samme gruppe er det i flere tilfeller snakk om en eller to av de flyktige komponentene som er årsak til den store spredningen. Årsaken til denne forskjellen kan være individuelle forskjeller innen tørrfisken i samme gruppe eller prøvens homogenitet pga tørkingen. Sistnevnte er til dels mulig å eliminere ved større prøveuttak til analyse, samt ved å kjøre paralleller av hver tørrfiskprøve og flere analyser i de ulike gruppene.

I de 3 første del-forsøkene er det indikasjoner på at andelen strecker-aldehyder er høyere i de hjelltørkede tørrfiskene. I del-forsøket hvor tørkingen ble stoppet ved frysing er det høy andel av svovelforbindelser og etanol i de minst tørre prøvene, noe som kan skyldes mikrobiell aktivitet i løpet av de 5 døgnene det tok fra prøveuttak til analyse. Prøvene luktet også surt til tross for at de var lagret kjølig. Videre er det indikasjoner på at frysing av delvis tørket fisk hemmer pyrazindannelsen i de prøvene som ble lagt først på frys, det vil si A og B-prøver.

Det er funnet 76 til 88 flyktige komponenter i tørrfisk og i delvis tørket fisk hvor ca 21- 25 % av de flyktige komponentene ikke er identifisert. Arealet til de uidentifiserte komponentene utgjør ca 2-4 % av totalarealet. Av de 30 flyktige komponentene med størst areal var det 1 til 3 flyktige komponenter som ikke er identifisert. Antallet av de flyktige komponentene varierer litt i de ulike del-forsøkene og kommer av at flere av de små toppene i kromatogrammet ikke er tatt med da det var de største toppene som ble vektlagt.

En stor andel av de identifiserte flyktige komponentene er kjente luktforbindelser, som for eksempel svovelforbindelser, pyraziner, furaner aldehyder og ketoner.

I denne undersøkelsen ikke var mulig å skille mellom tørrfisk naturtørket på hjell og klimarom og heller ikke der tørkingen var stoppet ved frysing. Men undersøkelsen viser at tørrfisk er et komplekst produkt med tanke på flyktige komponenter. For å undersøke når i tørke-prosessen de ulike flyktige komponentene dannes og hvilken påvirkning de har i sluttproduktet er det nødvendig med flere analyser med paralleller innen hver gruppe i forsøkssettet.

Dette er starten på et større arbeid innenfor dette området og videre bør det arbeidedes mer med prøveopparbeidelsen. Ved bedømmelse av tørrfisk blir det luktet på fisken og da spesielt i nakken på tørrfisken. Ut fra det var det ønskelig å ta ut prøver i det området av fisken til analyse av flyktige komponenter. Tørrfisk er et meget hardt produkt, så ved prøveopparbeidelse er det benyttet oppsaging (båndsaag) i tynne skiver som ble saget av fra tørrfisken fra ørebeinet og bakover. Disse del-forsøkene indikerer at prøveopparbeidelsen ikke er tilfredsstillende da analyse resultatene på flyktige komponenter i enkelte tørrfisker får meget stort utslag av en eller to av de flyktige komponentene. For å eliminere dette problemet bør det tas ut større prøver slik at en oppnår en mer homogen og representativ prøve.

Tørrfiskskivene ble malt opp til pulver ved hjelp av en kaffekvern. Det bør undersøkes om denne prosedyren er nødvendig, både på grunn av merarbeid og varmepåvirkningen oppmaling medfører.

I begynnelsen ble arealet av de enkelte flyktige komponentene integrert manuelt i Chemstation. Dette er en metode som er svært arbeidskrevende, samt at der er flere ting en bør ta hensyn til ved integrering, først og fremst baselinjen. Baselinjen hvor de flyktige komponentene eluerer er ikke helt jevn. Her må en ta stilling til om integreringen bare skal innbefatte toppen fra en skjev baselinje fra ene siden av toppen ved start til slutt av toppen eller om en systematisk skal trekke integreringen helt ned til nullpunktet. Begge metodene kan benyttes, men en må huske på at en gjør det likt hele veien da det vil påvirke arealet til de flyktige komponentene.

En annen og vel så viktig ting er at de flyktige komponentene eluerer nesten samtidig og at det er flyktige komponenter gjemt bak andre topper eller at de henger sammen slik at det ikke er mulig å skille mellom to eller tre flyktige komponenter. Internt er det laget et kurveoppløsnings program i Matlab. Programmet gjør integrering og identifisering lettere, samt at det er mulig å integrere arealet av overlappende topper. Men det bør utarbeides en brukervennlig manual til kurveoppløsningsprogrammet.

5 Referanser

- Bleitz, H.D., Grosch, W. & Schieberle, P. (2004) Aroma Compounds, Food Chemistry, 3rd revised Edition.
- Cha, Y.J. & Cadwallader, K.R. (1995) Volatile Components in Salt-Fermented Fish and Shrimp Pastes. *J. of Food Sci.*, **60**.
- Chung, H.Y. & Cadwallader, K.R. (1993) Volatile Components in Blue-Crab (*Callinectes-Sapidus*) Meat and Processing by-Product. *Journal of Food Science*, **58**, 1203-1207.
- Chung, H.Y., Yung, I.K.S., Ma, W.C.J. & Kim, J.-S. (2002) Analysis of volatile components in frozen and dried scallops (*Patinopecten yessoensis*) by gas chromatography/mass spectrometry. *Food Research International*, **35**, 43-53.
- Coleman, W.M. & Steichen, T.J. (2006) Sugar and selected amino acid influences on the structure of pyrazines in microwave heat-treated formulations. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **86**, 380-391.
- Curioni, P.M.G. & Bosset, J.O. (2002) Key odorants in various cheese types as determined by gas chromatography-olfactometry. *International Dairy Journal*, **12**, 959-984.
- Flavour-Base-Professional. (2001) Leffingwell & Associates.
- Hsieh, T., Williams, S.S., Vejaphan, W. & Meyers, S.P. (1989) Characterization of volatile components of menhaden fish (*Brevoortia tyrannus*) oil. *JAOCS*, **66(1)**, 114-117.
- Josephson, D.B., Lindsay, R.C. & Stuibler, D.A. (1983) Identification of Compounds Characterizing the Aroma of Fresh Whitefish (*Coregonus-Clupeiformis*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **31**, 326-330.
- Karahadian, C. & Lindasy, R.C. (1989) Evaluation of Compounds Contributing Characterizing Fishy Flavors in Fish Oils. *Jacos*, **66**.
- Kawai, T. (1996) Fish flavor. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **36**, 257-298.
- Keyhani, A. & Yaylayan, V.A. (1996) Pyrolysis GC/MS analysis of N-(1-deoxy-D-fructos-1-yl)-L-phenylalanine: Identification of novel pyridine and naphthalene derivatives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **44**, 223-229.
- Lindsay, R.C. (1990.) Fish flavours. *Food Reviews International*, **6(4)**, 437-455.
- Matiella, J.E. & Hsieh, T.C.Y. (1990) Analysis of Crabmeat Volatile Compounds. *Journal of Food Science*, **55**, 962-966.
- Milo, C. & Grosch, W. (1996) Changes in the Odorants of Boiled Salmon and Cod As Affected by the Storage of the Raw Material. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 2366-2371.
- Mjos, S.A. & Solvang, M. (2006) Patterns in volatile components over heated fish powders. *Food Research International*, **39**, 190-202.
- Mjøes, S.A. & Solvang, M. (2006) Patterns in volatile components over heated fish powders. *Food Research International*, **39**, 190-202.
- Morita, K., Kubota, K. & Aishima, T. (2001) Sensory characteristics and volatile components in aromas of boiled prawns prepared according to experimental designs. *Food Research International*, **34**, 473-481.
- Morita, K., Kubota, K. & Aishima, T. (2002a) Comparing sensory and gas chromatographic profiles in aromas of boiled squid, prawn, and scallop using full factorial design. *Journal of Food Science*, **67**, 3456-3462.
- Morita, K., Kubota, K. & Aishima, T. (2002b) Investigating sensory characteristics and volatile components in boiled scallop aroma using chemometric techniques. *Food Chemistry*, **78**, 39-45.
- Morita, K., Kubota, K. & and Aishima, T. (2003) Comparison of aroma characteristics of 16 species by sensory evaluation and gas chromatographic analysis. *J. Sci. Food Agric*, **83**, 289-297.

- Olafsdóttir, G. & Fleurence, J. (1997) Evaluation of fish freshness using volatile compounds-classification of volatile compounds in fish. *Methods to determine the freshness of fish in research and industry*
Proceedings of the Final Meeting of the Concerted Action " Evaluation of Fish Freshness"
International Institute of Refrigeration 55-69.
- Olafsdottir, G., Jonsdottir, R., Lauzon, H.L., Luten, J. & Kristbergsson, K. (2005) Characterization of volatile compounds in chilled cod (*Gadus morhua*) fillets by gas chromatography and detection of quality indicators by an electronic nose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **53**, 10140-10147.
- Shibamoto, T., Bernhard, R.A. & (1976) Effect of time, temperature, and reactant ratio on pyrazine formation in model system
Jornal of Agricultural and Food Chemistry, **24**, 847-852.
- Stahnke, L. H. (1995) Dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus* at different temperatures and with different ingredients levels - Part II. Volatile components.
Meat Science, *41*(2), 193-209
- Wagner, R., Czerny, M., Bielohradsky, J. & Grosch, W. (1999) Structure odour-activity relationships of alkylpyrazines. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung a-Food Research and Technology*, **208**, 308-316.
- Weenen, H. (1998) Reactive intermediates and carbohydrate fragmentation in Maillard chemistry. *Food Chemistry*, **62**, 393-401.
- Whitfield, F.B. (1992) Volatiles from Interactions of Maillard Reactions and Lipids
Crit. Rev. Food Sci. and Nutr., **31** 1-58.



Fiskeriforskning

Hovedkontor Tromsø:
Muninbakken 9-13
Postboks 6122
N-9291 Tromsø
Telefon: 77 62 90 00
Telefaks: 77 62 91 00
E-post: post@fiskeriforskning.no

Avdelingskontor Bergen:
Kjerreidviken 16
N-5141 Fyllingsdalen
Telefon: 55 50 12 00
Telefaks: 55 50 12 99
E-post: office@fiskeriforskning.no

Internett: www.fiskeriforskning.no

ISBN 978 82-7251-727-3
ISSN 0806-6221