

Pilotskala raffinering av makrellolje fra restråstoff

John-Erik Haugen og Åge Oterhals





Nofima er et næringsrettet forskningsinstitutt som driver forskning og utvikling for akvakulturnæringen, fiskerinæringen og matindustrien.

Nofima har om lag 390 ansatte.

Hovedkontoret er i Tromsø, og forskningsvirksomheten foregår på fem ulike steder: Ås, Stavanger, Bergen, Sunndalsøra og Tromsø

Hovedkontor Tromsø:

Muninbakken 9–13
Postboks 6122 Langnes
NO-9291 Tromsø

Ås:

Osloveien 1
Postboks 210
NO-1433 ÅS

Stavanger:

Måltidets hus, Richard Johnsgate 4
Postboks 8034
NO-4068 Stavanger

Bergen:

Kjerreidviken 16
Postboks 1425 Oasen
NO-5844 Bergen

Sunnalsøra:

Sjølsengvegen 22
NO-6600 Sunndalsøra

Alta:

Kunnskapsparken, Markedsgata 3
NO-9510 Alta

Felles kontaktinformasjon:

Tlf: 02140
E-post: post@nofima.no
Internett: www.nofima.no

Foretaksnr.:

NO 989 278 835 MVA



Creative commons gjelder når ikke annet er oppgitt

Rapport

Tittel: Pilotskala raffinering av makrellolje fra restråstoff	ISBN 978-82-8296-622-1 (pdf) ISSN 1890-579X
Title: Pilot scale refining of mackerel oil from byproducts	Rapportnr.: 5/2020
Prosjektleder/Forfatter(e): John-Erik Haugen og Åge Oterhals	Tilgjengelighet: Åpen
Avdeling: Mat og helse	Dato: 27.02.2020
Oppdragsgiver: Fiskeri- og havbruksnæringens forskningsfinansiering (FHF)	Ant. sider og vedlegg: 17 + 3
Stikkord: Makrellolje, restråstoff, bleking, deodorisering, sensorisk kvalitet, utbytte	Oppdragsgivers ref.: FHF 901370/Lars Lovund
Sammendrag/anbefalinger: Det er gjennomført pilotskala raffineringforsøk på råolje fra makrell restråstoff basert på betingelser utviklet i labskala som omfatter bleking og deodorisering. Bleking av makrell råoljen ga en olje med fargetall 1,0, peroksidtall på 0,4 og anisidintall på 4,6. Deodorisering av den blekede råoljen ga en ytterligere reduksjon i farge, og et peroksidtall på 0,0 og anisidintall på 2,6. Analyse av flyktige komponenter av bleket og deodorisert råolje viste en 98 % reduksjon av de flyktige komponentene i råoljen, som var dominert av sekundære lipidoksidasjonsprodukter, og hadde en positiv korrelasjon med reduksjon i anisidintall ($r=0,98$, $p<0,001$). Det er blitt utført sensorisk profilering av den raffinerte makrelloljen i sammenligning med en fersk makrellolje tilsatt antioksidanter i form av rosmarinekstrakt, en kommersiell fersk raffinert tran (CLO) og en kommersiell raffinert vegetabilisk soyaolje. 13 lukt- og 11 smaksegenskaper ble bedømt av et trent sensorisk panel. Oljene i forsøket ble generelt beskrevet med lave sensoriske intensiteter i egenskapene som ble undersøkt, med noen unntak: total lukintensitet, metallukt, bitter, nøtte og pungent smak. Den ferske makrelloljen var svært nøytral på lukt og smak, der 15 av egenskapene var mere nøytrale (lavere intensitet) i lukt og smak enn tranen (CLO), og 13 av egenskapene var mere nøytrale enn soyaoljen, men var karakterisert av noe mere fiske lukt og smak. Estimert utbytte ved fullraffinering av makrellolje er kun 37%. Det klart største tapet skjer ved vinterisering av oljen (40% utbytte) og det anbefales videre optimalisering av dette raffineringstrinnet for å øke utbyttet.	Prosjektnr.: O-12191
English summary/recommendation: Pilot scale refining experiments have been carried out on crude oil from mackerel residue based on conditions developed in lab scale which include bleaching and deodorization. Bleaching of the mackerel crude oil gave an oil of color 1.0 (Gardner), peroxide number of 0.4 and anisidine number of 4.6. Deodorization of the bleached crude oil resulted in a further reduction in color, a peroxide number of 0.0 and anisidine number of 2.6. Analysis of volatile components of bleached and deodorized crude oil showed a 98% reduction of the volatile components of the crude oil, which was dominated by secondary lipid oxidation products, and had a positive granular zone with anisidine reduction ($r = 0.98$, $p < 0.001$). Sensory profiling of the refined mackerel oil was carried out in comparison with a fresh mackerel oil added to antioxidants in the form of rosemary extract, a commercial freshly refined cod liver oil and a commercial refined soybean oil. The oils in the experiment were generally described with low sensory intensities in the properties investigated. The freshly refined mackerel oil was very neutral in smell and taste, with 15 of the properties being more neutral (lower intensity) in smell and taste than the cod liver oil and 13 of the properties being more neutral than the soybean oil, but was characterized by slightly higher odor and taste of fatty fish. Estimated yield of a fully refined oil, including winterization, was only 37%. The highest loss is due to winterization of the oil and it is further recommended to optimize this refining step to increase the yield.	

Innhold

1	Bakgrunn og problemstilling	1
1.1	Bakgrunn.....	1
1.2	Problemstilling.....	1
2	Eksperimentelt	3
2.1	Makrellolje.....	3
2.2	Blekebetingelser.....	3
2.3	Deodoriseringsbetingelser.....	4
3	Analyser	6
3.1	Fargemåling.....	6
3.2	Kjemiske analyser.....	6
3.3	Sensorisk analyse.....	6
3.3.1	Under deodorisering.....	6
3.3.2	Ferdig raffinert olje.....	6
3.4	Fargemåling.....	7
4	Resultater	9
4.1	Kjemiske analyser.....	9
4.1.1	Peroksid og anisidintall.....	9
4.1.2	Fettsyreprofil.....	9
4.1.3	Flyktige komponenter.....	10
4.2	Sensorisk analyse.....	12
4.2.1	Under deodorisering.....	12
4.2.2	Ferdig raffinert olje.....	12
5	Utbytteberegninger	15
6	Konklusjon	16
7	Referanser	17

1 Bakgrunn og problemstilling

1.1 Bakgrunn

FHF har i løpet av de siste to årene arbeidet systematisk og målrettet med utvikling av kunnskap og teknologi for økt bearbeiding av makrell. Satsingen kalles «Pelagisk løft – økt bearbeiding av makrell». Bakgrunnen er at bare 2–4 % av landet makrell foredles til filét. Resten av de ca. 350.000 tonn eksporteres ut av landet rundfrosset. Næringen har, i samarbeid med FHF, etablert en pilotlinje på ett av de pelagiske anleggene (Selje). Pilotlinjer er satt sammen av flere ulike prosjekter med relativt stor spredning i tematikk.

Makrell er en art med stort fettinnhold og rik på essensielle fettsyrer som bl.a. EPA og DHA. Neste fase i «Pelagisk løft – økt bearbeiding av makrell» ser nærmere på hvilke muligheter som finnes for utnyttelse av restråstoffet fra filétproduksjon til produksjon av høyverdige olje- og proteinkomponenter til humant konsum og *petfood*-markedet. Arbeidet med å utnytte restråstoffet har utfordringer som krever betydelig FoU-innsats. Det er laget eget «veikart» for denne satsingen som danner grunnlaget for prioriteringene i 2018.

FHF ønsker på overordnet nivå å få gjennomført et prosjekt som skal raffinere et gitt kvantum råolje fra restråstoff av makrell. Raffineringen skal gjøres for å oppnå høykvalitetsprodukt for humant konsum av råolje fra restråstoff av makrell. Makrellolje uten tilsatt antioksidant danner utgangspunkt for dette prosjektet.

1.2 Problemstilling

Hovedmålet til prosjektet er å foredle råolje av restråstoff fra makrell til høykvalitetsprodukt for humant konsum.

Prosjektet har følgende delmål:

1. Kartlegge *state-of-the-art* teknologi til raffinering av makrellolje
2. Kjemisk karakterisering av makrell råolje
3. Undersøke hvilke komponenter som forårsaker lukt/smak på makrellolje
4. Utvikle en koldklaringsprosess for å oppnå klar olje ved romtemperatur (med nøytral smak og lukt, lite farge og evt. tilsatt kunstig smak)
 - i) Uttesting i labskala
 - ii) Uttesting i pilotskala
5. Gjennomføre sensoriske analyser for kartlegging av best egnet sluttprodukt for humant konsum
6. Beregne utbytte for produksjon av ulike produkttyper
7. Produktstabilitet mht harskning

Denne prosjektrapporten omhandler arbeidspakke 4 Uttesting av pilotskala raffineringsprosess for fremstilling av en smaksnøytral olje for humant konsum, arbeidspakke 5 Sensoriske analyser av sluttprodukt og arbeidspakke 6 Beregne utbytte for produksjon av ulike produkttyper. Arbeidet er en videreføring og oppskalering av prosessbetingelser definert i Nofima rapport 37/2019 «Bleking og vinterisering av råolje fra makrell restråstoff (Haugen et. al, 2019).

Pilotskala raffinering av makrellolje ble gjennomført ved TERRA Teaching av Research Centre, Gembloux Agro-Bio Tech (del av Universitetet i Liège, Belgia), 3.-5. desember 2019.

2 Eksperimentelt

2.1 Makrellolje

Makrellråoljen ble produsert av makrellbiprodukter i SINTEFs forsøkskontainer ved Pelagias anlegg i Selje oktober 2017. Den ble i desember fraktet i 1000 liters IBC-kontainere til Epax i Ålesund der den ble varmet til ca. 40°C før filtrering for å fjerne slam og proteinrester som prosessen i Selje ikke hadde greid å separere grunnet tekniske problemer. Etter filtrering gjennom posefilter desember 2017 ble to kontainere stående kjølig i produksjonslokalene. En av containerne ble 29.1.2018 tilsatt 1,2 mg/g mix tokoferol som antioksidant før begge containere ble overført til permanent lager som holder sval temperatur (ca. 10°C). På grunn av lavt syretall ble råoljen ikke avsyret før videre raffinering.

Det ble besluttet å bruke oljen fra kontainer uten tilsatt mix-tokoferol for dette FHF-prosjektet. Før prøveuttak til NOFIMA, ble kontaineren varmet til ca. 40°C med bruk av «elektrisk magebelte» og oljen homogenisert med bruk av lanse med kraftig nitrogenblåsing i bunnen av kontaineren. Det ble tatt ut representative prøver i 10 L PE-kanner 3. mai 2018 (id: F18-167) som ble sendt til Nofima 29. mai 2018. Oljen ble lagret på frys ved Nofima i Bergen (-20 °C) og fraktet til Gembloux uken før forsøkene. Transporten tok tre dager og oljen var delvis tint, men fortsatt kjølig ved mottak. Oljen ble lagret på frys ved TERRA, overført til kjølerom (4 °C) dagen før og deretter tint i varmt vann samme dag som gjennomføring av blekettrinnet.

2.2 Blekebetingelser

Optimalisering av betingelser for bleking av makrelloljen er beskrevet i Nofima rapport 37/2019 (Haugen et. al, 2019). Hensikten med bleking er å fjerne fargestoffer, oksidasjonsprodukter, spormetaller, fosfolipidrester og rester av såpe og vann i oljen.

Pilotanlegg ved TERRA Teaching av Research Centre, Gembloux Agro-Bio Tech består av en blekereaktor og deodorisator med kapasitet på hhv. 25 og 12 liter (**Figur 1**). Anlegget er designet og levert av DeSmet Ballestra (Brüssel, Belgia).

Basert på tidligere optimaliseringsforsøk (Haugen et. al., 2019) ble følgende betingelser valgt under blekeprosessen:

Mengde råolje: Batch 1: 15 kg; Batch 2: 18,5 kg

Blekejord: 3,5% TONSIL SUPREME 114F (CLARIANT, USA).

Aktivt kull: 0,5% Norit SA 4 PAH HF.

Temperatur: 70 °C (Batch 1: 68-73 °C; Batch 2: 69-72 °C)

Holdetid: 30 minutter

Vakuum: 12-15 mbar



Figur 1 Pilotskala anlegg for raffinering av olje ved TERRA Teaching av Research Centre, Gembloux Agro-Bio Tech. Til venstre: reaktor for avspring og bleking. Til høyre: deodorisator.

Etter blekeprosessen ble vakuemet brutt med nitrogen gass og oljen filtrert over en filterpresse (FILTRIX Novox 200 ST) med bruk av filterpapir av typen AF31H. De første par liter med olje ble ført tilbake til reaktor for å sikre at filtrert olje ikke inneholdt rester av blekejord og aktivt kull. Det ble ikke anvendt poleringsfilter i tillegg. Filtrert olje ble overført til 10 L PE-kanner, flushet med nitrogen og oppbevart på kjøll før deodorisering de to påfølgende dager.

2.3 Deodoriseringsbetingelser

Det ble gjennomført to deodoriseringsforsøk basert på olje fra hver av de to batchene med bleket olje. Det første deodoriseringsforsøket ble primært brukt til å teste anlegget og optimalisere betingelser anvendt ved deodorisering av batch 2. Deodoriseringsbetingelser var 175 °C og 1% strippedamp per time. Vakuumnivå for batch 1 (12,0 kg olje) var 1,1 mbar og for batch 2 (12,15 kg olje) 0,9-1,1 mbar. Strippedamp ble dosert inn ved bruk av en peristaltisk doseringspumpe og fordamper. Mengde tilsatt vann ble målt kontinuerlig på vekt. Vannet ble kokt på forhånd for å fjerne rester av oksygen. For batch 2 ble det i tillegg boblet nitrogen gjennom vannet hver halvtime for å sikre dette punkt.

Det ble tatt ut en oljeprøve via sideport (**Figur 1**) hver time for å sjekke nivå av peroksider og evaluere smaks kvalitet på oljen. For begge batchene ble det anvendt en deodoriseringstid ved 175 °C på 3 timer. For batch 1 ble oljen kjølt ned under lav dampstripping til 130 °C, og deretter med lav nitrogenstripping (vakuum 0,7 mbar) til 60 °C før vakuum ble brutt med nitrogen. Oljen ble tappet ut via bunnventil etter at denne var flushet med ca. 1,5 liter olje som ble kastet.

For batch 2 ble oljen kjølt ned til 100 °C med opprettholdelse av strippedamp på 1%/h. Dette ga noe raskere nedkjøling til 100 °C (40 minutter) og tilsvarende økt dampstripping. Oljen ble kjølt videre ned til 60 °C med bruk av kraftig nitrogenstripping (vakuum 9-10 mbar) før vakuum ble brutt med nitrogen.

Mesteparten av oljen ble tappet ut via sideport (ca. 7,2 liter). Resten ble tappet ut via bunnventil etter at denne var flushet med ca. 1,5 L olje som ble kastet.

Deodorisert olje ble overført direkte til 1 L aluminiumsflasker og frosset inn.

Merknad: Flaske #8 fra batch 2 inneholder ca. 20% tappet via sideventil og rest fra bunn.

3 Analyser

3.1 Fargemåling

Fargen på den blekede og deodoriserte oljen ble bestemt ved Gardner metoden beskrevet i tidligere Nofima rapport 37/2019 (Haugen mfl. 2019).

3.2 Kjemiske analyser

Det ble tatt ut prøver av råoljen og før og etter bleiking og deodorisering etter 1, 2 og 3 timer til analyse av peroksid- og anisidintall og flyktige forbindelser (HS-GC/MS). I tillegg ble fettsyreprofilen analysert i råoljen og etter 3 timers deodorisering. Metodene er tidligere beskrevet i Nofima rapportene 40/2018 (Haugen 2018) og 37/2019 (Haugen m.fl. 2019).

3.3 Sensorisk analyse

3.3.1 Under deodorisering

For å kunne vurdere reduksjon i smak og lukt under deodoriseringsforløpet ble olje tatt ut fra reaktoren etter 1, 2 og 3 timer bedømt sensorisk på stedet. Varm olje ble tappet og kjølt ned til romtemperatur før lukt og smak ble bedømt av et panel bestående av forfatterne og 2-3 personer fra TERRA.

3.3.2 Ferdig raffinert olje

Sensorisk kvalitet på ferdig raffinerte oljen fra det andre deodoriseringsforsøket ble analysert ved bruk av et trent smakspanel hos Nofima, Ås.

Til den sensoriske analysen ble det benyttet fersk raffinert makrellolje, fersk raffinert makrellolje tilsatt 1,25 promille rosmarinekstrakt (tilsvarende tilsetning av 50 ppm av antioksidantene karnosol og karnosinsyre), fersk raffinert tran (CLO) fra Vesteraalens og en kommersiell raffinert soya stekeolje (Eldorado) (**Figur 2**). Vesteraalens tran ble valgt som en «referanse» da den er en av de mest smaksnøytrale kommersielle fiskeoljer på markedet og i tillegg ble en soyaolje tatt med som en referanse på en smaksnøytral vegetabilsk olje.



Figur 2 Oljeprøver til sensorisk bedømmelse. Fra venstre: soya, tran (CLO), makrellolje (MKR) og makrellolje tilsatt rosmarinekstrakt (Rosmarin).

Det ble utført beskrivende test i henhold til ISO 13299:2016 «General Guidance for establishing a sensory profile» bestående av et trenet sensorisk panel på 9 personer. Dommerne er valgt ut på grunnlag av sine lukt og -smaksevner som tilfredsstillende krav i ISO 8586:2012 «General guidelines for the selection, training and monitoring of selected assessors and expert sensory assessors». Det sensoriske panelet blir trenet, testet og kontrollert regelmessig.

For beskrivende test, ble 3 sorter bedømt i to gjentak. Totalt 6 prøver i 2 serveringsomganger.

Før hovedforsøket startet ble det sensoriske panelet kalibrert gjennom forforsøk med prøvene SOYA og CLO. Panelet ble trenet i bruk av de valgte egenskapene og intensiteten av disse. Flasker med oljer ble tint over natt dagen før analyse. Før servering ble flaskene vendt noen ganger. Hver dommer fikk servert 10 ml prøve i plastglass merket med en tilfeldig tresifret kode, dekket med metallokk. Serveringstemperatur på prøven var $19\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dommerne nøytraliserte munnen med nøytrale kjeks og kaldt og varmt vann mellom prøvene.

22 sensoriske egenskaper for Beskrivende test (se Vedlegg) ble benyttet:

Lukt: Total luktintensitet, Syrlig, Gress, Fiske, Smør, Metall, Frukt, Nøtte, Kjemikalie, Prosess, Medisin, Fermentert, Harsk

Smak: Syrlig, Bitter, Gress, Fiske, Smør, Nøtte, Kjemikalie, Prosess, Fermentert, Harsk

Munnfølelse: Pungent

Skala 1 til 9, 1=ingen intensitet, 9=tydelig intensitet

Variansanalyse (ANOVA) ble benyttet på de sensoriske resultatene for å kartlegge om det er signifikante forskjeller mellom gruppene for hver av de sensoriske egenskapene. I denne rapporten betyr signifikant forskjell at det er signifikant forskjell på 5% nivå ($p=0,05$). For de egenskapene hvor det er signifikante forskjeller, utføres i tillegg Tukey's multiple sammenligningstest for å avgjøre hvilke prøver som er forskjellige. Hvis differansen mellom to middelveier er større enn den kritiske verdien testen beregner, betyr det at disse to gruppene er signifikant forskjellige. Resultatene er oppsummert ved hjelp av middelveier og p-verdier. Middelveiene er et gjennomsnitt av dommere og to gjentak.

Dataprogrammene som ble benyttet var:

EyeQuestion (Logic8 BV, Utrecht, Nederland)

Excel 2013 (Microsoft Corporation, Redmond, WA, USA)

EyeOpenR® (Logic8 BV, Utrecht, Nederland)

PanelCheck V.1.4.2, (Nofima AS, Ås, Norge)

3.4 Fargemåling

Figur 3 viser råoljen før og etter bleking (forsøk 1) og deodorisering (forsøk 1 etter 3 timer). Råoljen hadde Gardner fargetall på 4,7 (se også tidligere Nofima rapport 37/2019, Haugen m.fl. 2019), den blekede oljen og den deodoriserte oljen hadde fargetall på 1,0. Deodoriseringen bidro også til en svak blekeeffekt, som resulterte i en noe lysere/blankere olje sammenlignet med etter bleking (**Figur 3**).

Gardner fargeskalaen er relativt grov og denne forskjellen kommer ikke til uttrykk på fargetallet, selv om dette skulle tilsa et fargetall på mindre enn 1,0.



Figur 3 Makrell råolje før og etter bleking forsøk 1 (BI) og deodorisering forsøk 1 etter 3 timer (D1.3).

4 Resultater

4.1 Kjemiske analyser

4.1.1 Peroksid og anisidintall

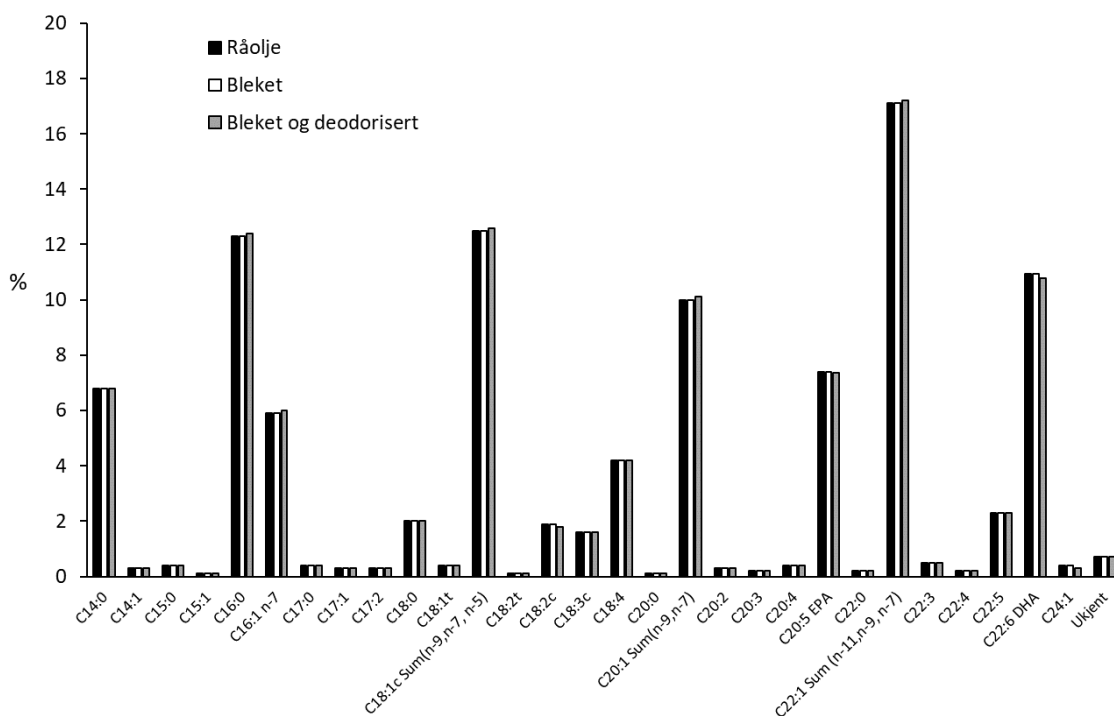
Resultater fra analyse av peroksid- og anisidintall av råoljen, etter bleking og deodorisering er gjengitt i **Tabell 1**. Bleke-trinnet har størst effekt på reduksjon av PV, fra 2,8 i råoljen til 0,47 (B1) og 0,4 (B2), tilsvarende hhv. 83 % (B1) og 86 % (B2) reduksjon i PV. Reduksjon i AV er også betydelig og på hhv. 34 % (B1) til 50 % (B2). Deodoriseringen førte til en ytterligere nedgang i PV, til henholdsvis 0,06 (D1) og 0,00 (D2) etter tre timer. AV gikk ned til henholdsvis 3,1 (D1) og 2,6 (D2) etter tre timer, hvilket indikerer at det fortsatt er små mengder med sekundære lipidoksidasjonsprodukter igjen i oljen. Analysene bekreftet også at de endringer i deodoriseringsbetingelser som ble gjort etter forsøk 1 (jfr. 2.3 Deodoriseringsbetingelser) har gitt påviselige resultater på PV og AV nivået.

Tabell 1 Peroksid tall (PV) og anisidintall (AV) for råoljen og etter bleking og deodorisering. PT er prosessetid i timer, B1 og B2 svarer til bleking batch 1 og 2, og D1 og D2 til deodorisering batch 1 og 2

Oljeprøve	PT t	PV	AV
Råolje	-	2,80	7,0
B1	0,5	0,47	4,6
B2	0,5	0,40	3,5
D1	1,0	0,24	3,7
D1	2,0	0,22	3,5
D1	3,0	0,06	3,1
D2	1,0	0,27	3,3
D2	2,0	0,20	3,1
D2	3,0	0,00	2,6

4.1.2 Fettsyreprofil

Resultater fra fettsyreanalyse i råolje, etter bleking og etter tre timers deodorisering er gjengitt i **Figur 4**. Resultatene viste ingen signifikant reduksjon av fettsyrer på grunn av termisk nedbrytning eller isomerisering.

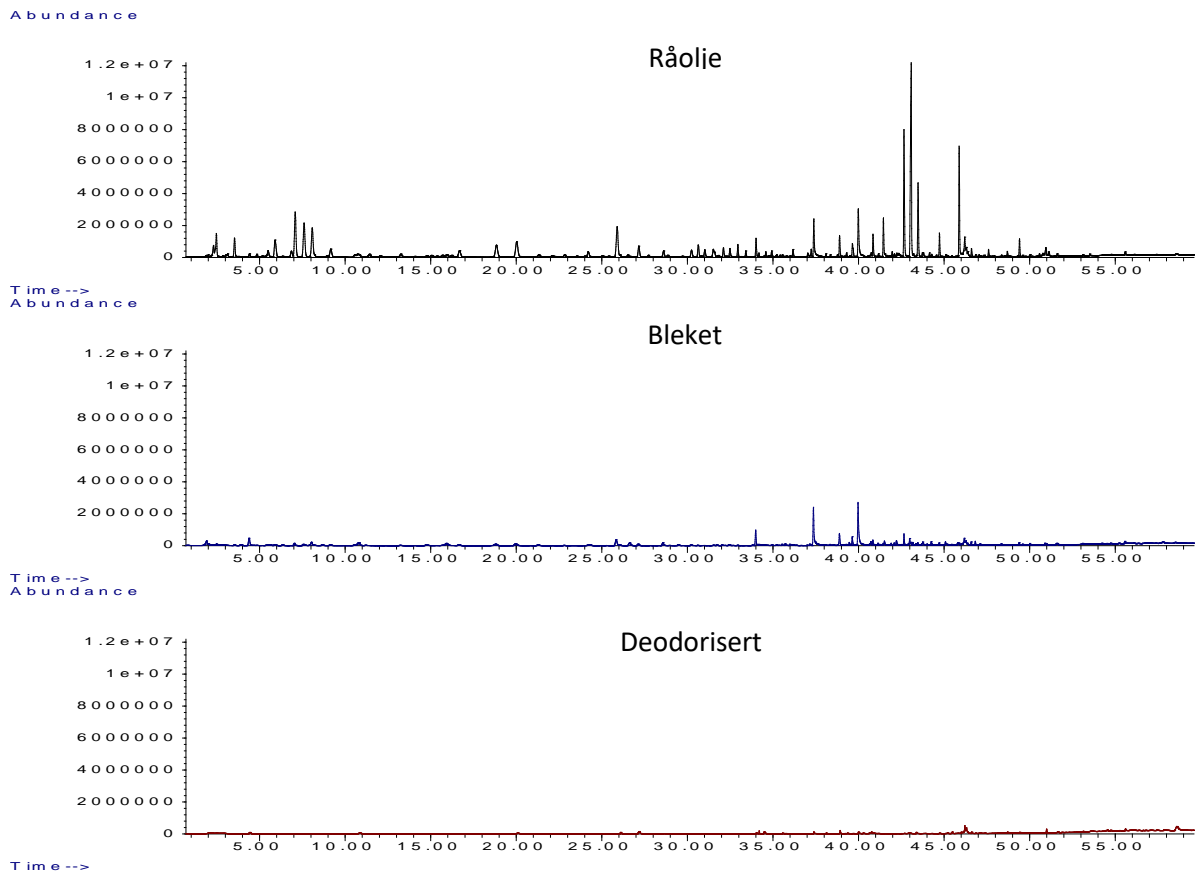


Figur 4 Fettsyresammensetning i råoljen, etter bleking og etter deodorisering.

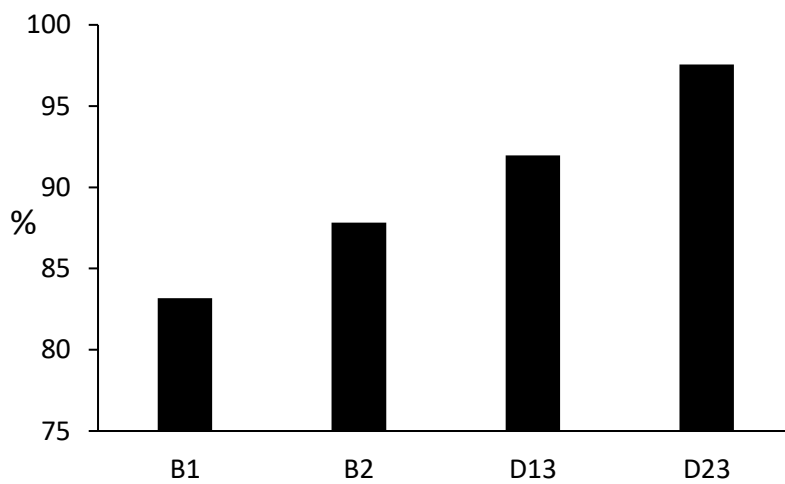
4.1.3 Flyktige komponenter

For innhold av flyktige forbindelser i råoljen vises til tidligere Nofima rapport 40/2018 (Haugen 2018). Gass kromatogram av råoljen, bleket og deodorisert olje er gjengitt i **Figur 5**. Råoljen inneholder mye flyktige forbindelser med en stor andel sekundære lipidoksidasjonsprodukter som tidligere omtalt (Haugen 2018). Bleking fører til en betydelig reduksjon av flyktige forbindelser, henholdsvis 83 % etter den første blekingen og 88 % etter den andre blekingen (**Figur 6**). Dette er i samsvar med det som ble funnet under blekeforsøkene i lab skala (Haugen 2018) der det bla. finner sted en betydelig reduksjon av sekundære lipidoksidasjonsprodukter som bidrar til harsk lukt og smak. Deodorisering av den blekede oljen førte til en ytterligere reduksjon i flyktige forbindelser. Den totale reduksjonen av flyktige forbindelser som effekt av bleking og deodorisering var henholdsvis 92 og 98 % (**Figur 6**).

Reduksjonen av flyktige forbindelser viser også en høy korrelasjon med nedgang i anisidintall ($r=0,98$, $p<0,001$), som er å forvente, siden mye av de flyktige forbindelsene er sekundære lipid oksidasjonsprodukter (Haugen 2018).



Figur 5 Gass kromatogram av makrell råoljen før og etter bleking og deodorisering.



Figur 6 Reduksjon av flyktige forbindelser etter de to blekeforsøkene (B1 og B2) og de to deodoriseringsforsøkene (D13 og D23).

4.2 Sensorisk analyse

4.2.1 Under deodorisering

Begge deodoriseringsforsøk viste en betydelig og markant nedgang i lukt og smak i oljen etter 1 time. Sensorisk kvalitet ble ytterligere forbedret etter 2 og 3 timer deodorisering, men forskjellene var relativt små. Kommentarer som ble gitt til oljekvaliteten var at den var så å si luktfri, ingen antydning til typisk fiskeoljelukt eller smak, men med en svak nøtteaktig ettersmak.

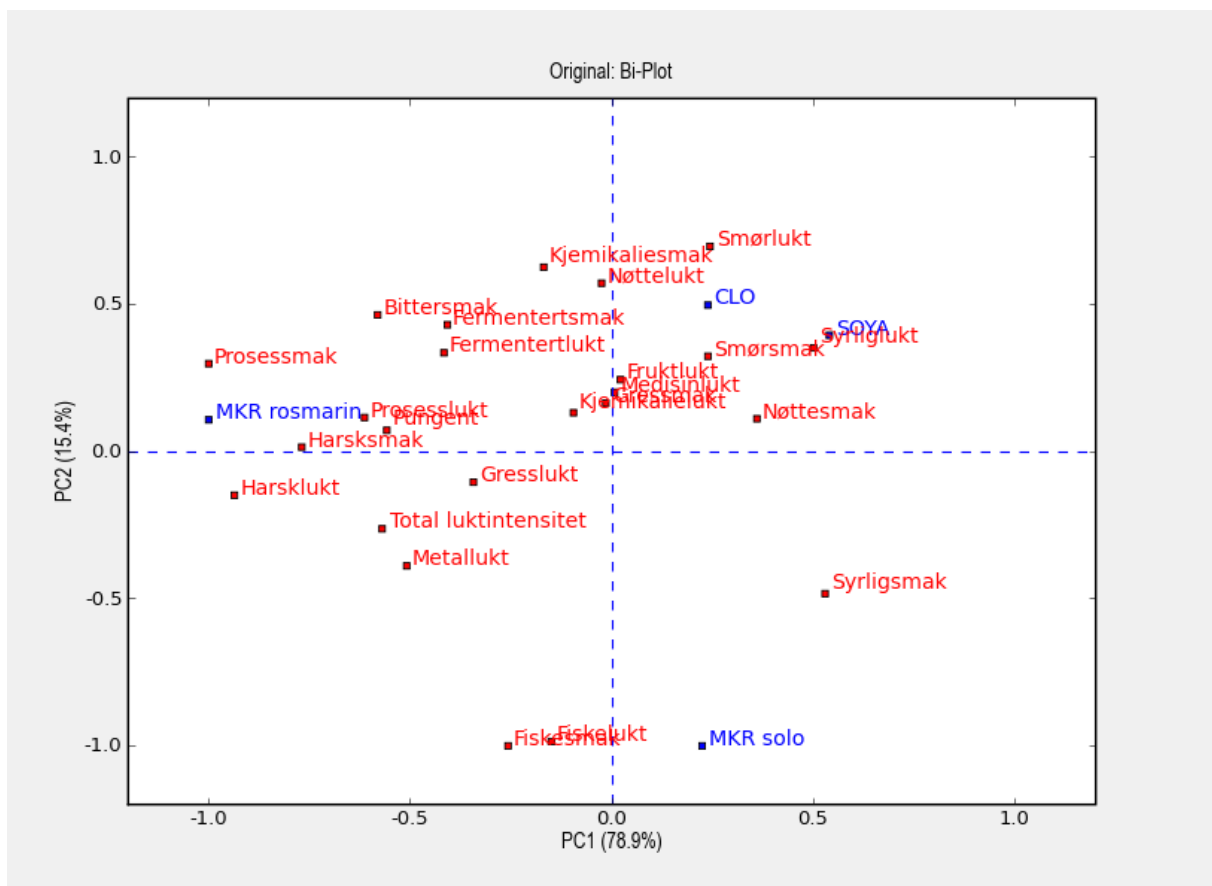
4.2.2 Ferdig raffinert olje

Resultatene fra den sensoriske bedømmelsen er gjengitt i **Tabell 2**. Makrelloljen har lav intensitet på de fleste egenskaper, og for 15 av egenskapene er den mere nøytral (lavere intensitet) i lukt og smak

Tabell 2 Middelverdier av intensiteten til de bedømte sensoriske egenskapene (skala 1-9). Hvis p-verdien er lavere enn 0,05 er det en signifikant forskjell mellom prøvene på 5 % nivå for denne egenskapen. Tall med ulike bokstaver vier prøver som er signifikant forskjellige basert på Tukey's test. Noen egenskaper viser p-verdi <0,05, men slår ikke ut i Tukey's test. Vær oppmerksom på at skala ikke bør tolkes direkte, tabellen illustrerer kun forholdet mellom prøver og egenskaper

Egenskap	Makrell	Tran	Soya	Rosm	p-verdi
Lukt					
Total luktintensitet	4,30 AB	3,82 B	4,01 B	5,20 A	0,016
Syrliglukt	2,41 A	2,59 A	3,20 A	1,85 A	0,093
Gresslukt	1,69 AB	1,29 B	1,77 AB	2,34 A	0,072
Fiskelukt	2,91 A	1,81 B	1,96 B	2,44 AB	0,015
Smørлуkt	1,03 A	1,87 A	1,70 A	1,09 A	0,049
Metalllukt	3,19 AB	2,63 B	2,74 AB	3,87 A	0,032
Fruktlukt	1,11 A	1,21 A	1,54 A	1,32 A	0,558
Nøttelukt	1,55 A	2,18 A	2,06 A	2,03 A	0,536
Kjemikalielukt	1,97 A	2,34 A	1,78 A	2,15 A	0,601
Prosesslukt	1,87 AB	2,09 AB	1,56 B	3,02 A	0,048
Medisinlukt	1,01 A	1,25 A	1,18 A	1,14 A	0,606
Fermentertlukt	1,29 A	1,69 A	1,36 A	2,28 A	0,095
Harsklukt	2,33 B	2,16 B	1,75 B	3,91 A	0,004
Smak					
Syrligsmak	2,84 A	2,58 A	2,34 A	1,42 A	0,082
Bittersmak	3,47 B	3,80 AB	3,81 AB	4,93 A	0,035
Gresssmak	1,79 A	1,94 A	1,96 A	1,95 A	0,969
Fiskesmak	2,98 A	2,02 B	1,78 B	2,63 AB	0,004
Smørsmak	1,21 AB	1,47 AB	1,74 A	1,07 B	0,04
Nøttesmak	2,86 A	2,83 A	3,30 A	2,35 A	0,424
Kjemikaliesmak	1,87 A	2,45 A	2,48 A	2,68 A	0,513
Prosesssmak	2,04 B	2,48 AB	1,69 B	4,02 A	0,007
Fermentertsmak	1,17 A	1,72 A	1,27 A	2,19 A	0,080
Harsksmak	2,45 A	2,34 A	2,23 A	3,89 A	0,038
Munnfølelse					
Pungent	3,85 A	4,11 A	3,44 A	4,84 A	0,082

enn tranen, og for 13 av egenskapene er den mere nøytral enn soyaoljen. Men den har relativ høy intensitet av metallukt og fiskelukt og -smak (se egenskapsbeskrivelsen i Vedlegg). Tran og soyaolje har relativt høy intensitet av smørlukt og -smak. Makrelloljen med rosmarinekstrakt har i tillegg til høyest total luktintensitet, en høy *pungent* smak og en relativ høy intensitet av harsk lukt og smak, prosesslukt og -smak, metallukt og bittersmak. PV og AV verdiene og flyktige komponenter av denne oljen viste ingen forskjell i graden av lipidoksidasjon sammenlignet med den rene makrelloljen, noe som tyder på at tilsetning av rosmarin kan endre den sensoriske profilen mot harske egenskaper slik de er definert her. Dette ser også ut til å være tilfellet for en rekke av de andre egenskapene for makrellolje tilsatt rosmarin-ekstrakt, som f.eks. prosess lukt og mak. Tranen har relativ lav intensitet av total luktintensitet, fiskelukt og -smak, metallukt og harsklukt. Soyaoljen har relativ lav intensitet av total luktintensitet, fiskelukt og -smak, prosesslukt og -smak og harsklukt. Oljene i forsøket er generelt beskrevet med lave intensiteter i egenskapene som ble undersøkt, med noen unntak: total luktintensitet, metallukt, bittersmak, nøttesmak og *pungent*.



Figur 7 Prinsipalkomponent (PC) biplot basert på sensoriske egenskaper gitt i Tabell 2. MKR solo – makrellolje uten antioksidant; MKR rosmarin – makrellolje med tilsatt rosmarinekstrakt; CLO – raffinert torskelerolje; SOYA – raffinert soyaolje. 79 % av variasjonen forklares langs PC1 og 15 % langs PC2. Prøver som ligger nær sensoriske egenskaper i figuren, er prøver som i høy grad innehar disse egenskapene. Samtidig har de i liten grad de egenskapene som ligger langt unna i kartet.

Variasjonen i den sensoriske profilen basert på resultatene i **Tabell 2** er gjengitt i form av en todimensjonal prinsipalkomponent (PC) bi-plot (**Figur 7**), som viser sammenhengen mellom de sensorisk bedømte egenskapene og oljeprøvene. Tatt i betraktning signifikante egenskaper grupperer tran (CLO) og soyaolje (SOYA) seg sammen og har relativ høy intensitet av syrligluft, smørlukt og -smak. Makrelloljen skiller seg fra de andre oljene ved at den har relativ høy intensitet av fiskelukt og fiskesmak (for egenskapsbeskrivelse, se Vedlegg).

Tilsetningen av rosmarinekstrakt Makrelloljen har tydelig bidratt til å endre karakteren til den raffinerte makrelloljen, som ligger langt til venstre i figuren, karakterisert ved prosess og harsk lukt og smak. Siden antioksidanten ble tilsatt under vakuumbetingelser, skulle man ikke forvente at oljen er mere harsk enn makrelloljen uten tilsatt antioksidant. Analyse av flyktige forbindelser bekreftet også at oljen tilsatt rosmarinekstrakt ikke hadde høyere nivå av sekundære lipid oksidasjonsprodukter. Den påviste harske lukt og smak kan dermed tyde på at luktaktive forbindelser i rosmarinekstraktet, som blant annet inneholder mye terpen, kan bidra til en harsk karakter til tross for at oljen ikke kjemisk sett er harsk. En lignende interaksjonseffekt kan muligens også ha bidratt til prosess lukt og smak.

5 Utbytteberegninger

En prosess for fullraffinering av spiseoljer består av flere trinn der det er uunngåelig å få et tap av olje. Råoljen anvendt i dette prosjektet inneholdt et meget lavt nivå av frie fettsyrer på 0,5% og det ble besluttet å ikke gjennomføre en alkaliraffinering for å redusere dette. Fjerning av fettsyrer gjennomføres ved at oljen tilsettes en svak lutløsning som omdanner de frie fettsyrene til natriumsåper som kan fjernes i et etterfølgende vasketrinn. Det brukes normalt et lite overskudd med lut og i prosessen vil det også kunne skje en svak hydrolyse av triglyseridene i oljen. Dersom oljen inneholder mye slam og proteinrester kan det dannes emulsjoner som øker tap av olje under det etterfølgende vasketrinnet. Bruk av batch-apparatur vil gi større tap enn en kontinuerlig prosesslinje. Et estimert utbyttetap ved bruk av alkaliraffinering er 1,5 x % frie fettsyrer i oljen. I dette tilfellet 0,75%.

Under bleketrinnet tilsettes oljen blekejord og aktivt kull. Basert på innledende tester i labskala ble det besluttet å anvende 3,5% blekejord og 0,5% aktivt kull. Tap av olje i dette prosesstrinnet vil være avhengig av apparatur (dvs. tap av rester i reaktor, pumpe, rørgate, filter etc.) og olje absorbert i filterkaken. Normalt settes utbyttetapet lik mengde adsorbent, dvs. i dette tilfellet 4%. Det er trolig mulig å redusere mengde adsorbent noe gjennom videre optimalisering av prosessen.

Vinterisering av oljen er ikke gjennomført i pilotforsøkene, men basert på tidligere forsøk med koldklaring av oljen er det oppnådd et oleinutbytte på 40% (Haugen m.fl., 2019). I våre forsøk ble det anvendt filternutch med vakuum for å fjerne stearinfraksjonen. Industrielt finnes det filterpresser med mulighet for å presse olein ut av stearinfraksjonen ved å komprimere filterkaken etter endt filtreringssyklus. Hvor stor effekt som kan oppnås på utbytte av olein må testes og optimaliseres.

Under deodorisering av oljen kan det forventes noe tap ved at flyktige komponenter stripes av ved at damp blåses gjennom oljen under vakuum. Betingelsene som ble anvendt ved pilotraffinering av makrelloljen tilsvarer 62 m³/kg olje. Den store dampmengden medfører også risiko for at små oljedråper rives med i dampstrømmen og over i vakuulinjen. Mengden vil være avhengig av design på apparaturen, men kan estimeres til 2%.

Estimert utbyttetap i de enkelte prosesstrinn ved fullraffinering av 100 kg makrellolje er gjengitt i **Tabell 3**. Det desidert største tapet er ved koldklaring av oljen og det er på dette trinnet det er mest å hente ved en videre optimalisering av prosessen.

Tabell 3 Estimert utbyttetap i de enkelte prosesstrinn ved fullraffinering av 100 kg makrellolje

Prosesstrinn	Utbyttetap (%)	Oljeutbytte (kg)
Råolje		100
Avsyring	2	98,0
Bleking	4	94,1
Vinterisering	60	37,6
Deodorisering	2	36,9

6 Konklusjon

Det er gjennomført pilotskala raffineringforsøk på råolje fra makrell restråstoff basert på betingelser utviklet i labskala som omfatter bleking og deodorisering. Bleking av makrell råoljen ga en olje med fargetall 1,0, peroksidtall på 0,4 og anisidintall på 4,6. Deodorisering av den blekede råoljen ga en ytterligere reduksjon i farge, og et peroksidtall på 0,0 og anisidintall på 2,6. Analyse av flyktige komponenter av bleket og deodorisert råolje viste 98 % reduksjon av de flyktige komponentene i råoljen, som var dominert av sekundære lipidoksidasjonsprodukter, og hadde en positiv korrelasjon med reduksjon i anisidintall ($r=0,98$, $p<0,001$).

Det er blitt utført sensorisk profilering av den raffinerte makrelloljen i sammenligning med en fersk makrellolje tilsatt antioksidanter i form av rosmarinekstrakt, en kommersiell fersk raffinert tran (CLO) og en kommersiell raffinert vegetabilsk soyaolje. 13 lukt- og 11 smaksegenskaper ble bedømt av et trent sensorisk panel. Oljene i forsøket ble generelt beskrevet med lave sensoriske intensiteter i egenskapene som ble undersøkt, med noen unntak: total luktintensitet, metall lukt, bitter, nøtte og pungent smak. Den ferske makrelloljen var svært nøytral på lukt og smak, der 15 av egenskapene var mere nøytrale (lavere intensitet) i lukt og smak enn tranen (CLO), og 13 av egenskapene var mere nøytrale enn soyaoljen, men var karakterisert av noe høyere fiskelukt og smak.

Nøyaktig måling av utbytte har ikke vært mulig i de gjennomførte pilotforsøkene og vil uansett være avhengig av den prosessapparaturløsning som anvendes. Det er her foretatt et estimat basert på tidligere gjennomførte labforsøk på bleking og vinterisering og generelle erfaringstall. Analysen viser et utbytte ved fullraffinering av makrellolje på kun 37%. Det klart største tapet skjer ved vinterisering av oljen (40% utbytte) og det anbefales videre optimalisering av dette raffineringstrinnet for å øke utbyttet.

7 Referanser

Haugen, J.E. 2018. Komponenter i råolje fra makrell restråstoff som bidrar til lukt og smak, Nofima rapport 40/2018, 19 s.

Haugen J.E., Thoresen, L., Meisland, A. og Å. Oterhals 2019. Bleking og vinterisering av råolje fra makrell restråstoff, Nofima rapport 37/2019, 41 s.

Vedlegg: Sensoriske egenskaper Beskrivende test

LUKT

Total luktintensitet	Styrken av alle lukter i prøven Ingen intensitet = ingen syrlig lukt Tydelig intensitet = tydelig syrlig lukt
Syrlig lukt	Relateres til en frisk lukt som skyldes organiske syrer Ingen intensitet = ingen syrlig lukt Tydelig intensitet = tydelig syrlig lukt
Gresslukt	Relateres til lukt av nyslått gress, grønn tomat Ingen intensitet = ingen gresslukt Tydelig intensitet = tydelig gresslukt
Fiskelukt	Lukt av frisk fet fisk, skalldyr, frisk sjø Ingen intensitet = ingen fiskelukt Tydelig intensitet = tydelig fiskelukt
Smørlukt	Relateres til en rund, fyldig lukt av meierismør Ingen intensitet = ingen smørlukt Tydelig intensitet = tydelig smørlukt
Metall lukt	Relateres til lukt av metallspon, jern og blod Ingen intensitet = ingen metallukt Tydelig intensitet = tydelig metallukt
Fruktlukt	Relateres til en søtlig, overmoden lukt av frukt (banan, sjampagnebrus, melon, modent eple, essens) Ingen intensitet = ingen fruktlukt Tydelig intensitet = tydelig fruktlukt
Nøttelukt	Relateres til en lukt av ferske nøtter og frø (hasselnøtt, mandel, linfrø) Ingen intensitet = ingen nøttelukt Tydelig intensitet = tydelig nøttelukt
Kjemikalielukt	Relateres til lukt av plastikk, lim, syntetisk, gummi Ingen intensitet = ingen kjemikalielukt Tydelig intensitet = tydelig kjemikalielukt
Prosesslukt	Relateres til lukt av diesel, motorolje, brent olje, tjære, -beis, eksos Ingen intensitet = ingen prosesslukt Tydelig intensitet = tydelig prosesslukt

Medisinlukt	Relateres til lukt av apotek, tannlegekontor, sprit, såpe Ingen intensitet = ingen medisinlukt Tydelig intensitet = tydelig medisinlukt
Fermentertlukt	Relateres til lukt av tørrfisk, modnet fisk, råttne fiskeslo Ingen intensitet = ingen fermentertlukt Tydelig intensitet = tydelig fermentertlukt
Harsklukt	Lukt av maling, linolje, stearin Ingen intensitet = ingen harsklukt Tydelig intensitet = tydelig harsklukt
SMAK	
Syrlig smak	Relateres til en frisk smak som skyldes organiske syrer Ingen intensitet = ingen syrlig smak Tydelig intensitet = tydelig syrlig smak
Bittersmak	Relateres til grunnsmaken bitter (koffein) Ingen intensitet = ingen bitter smak Tydelig intensitet = tydelig bitter smak
Gressmak	Relateres til smak av nyslått gress, grønn tomat Ingen intensitet = ingen gressmak Tydelig intensitet = tydelig gressmak
Fiskesmak	Smak av frisk fet fisk, skalldyr, frisk sjø Ingen intensitet = ingen fiskesmak Tydelig intensitet = tydelig fiskesmak
Smørsmak	Relateres til en rund, fyldig smak av meierismør Ingen intensitet = ingen smørsmak Tydelig intensitet = tydelig smørsmak
Nøttesmak	Relateres til en smak av ferske nøtter og frø (hasselnøtt, mandel, linfrø) Ingen intensitet = ingen nøttesmak Tydelig intensitet = tydelig nøttesmak
Kjemikaliesmak	Relateres til smak av plastikk, lim, syntetisk, gummi Ingen intensitet = ingen kjemikaliesmak Tydelig intensitet = tydelig kjemikaliesmak Tydelig intensitet = tydelig kjemikaliesmak

Prosesssmak Relateres til smak av diesel, motorolje, brent olje, tjære, -beis, eksos
Ingen intensitet = ingen prosesssmak
Tydelig intensitet = tydelig prosesssmak

Fermentertsmak Relateres til smak av tørrfisk, modnet fisk, råttent fiskeslo
Ingen intensitet = ingen fermentertsmak
Tydelig intensitet = tydelig fermentertsmak

Harsksmak Smak av maling, linolje, stearin
Ingen intensitet = ingen harsksmak
Tydelig intensitet = tydelig harsksmak

MUNNFØLELSE

Pungent Relateres til en stikkende, harkende hostende følelse
Ingen intensitet = ingen harkende følelse
Tydelig intensitet = tydelig harkende følelse

