

Oksidasjonsstabilitet av raffinert 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: Oksidasjonsstabilitet av raffinert makrellolje fra restråstoff	ISBN 978-82-8296-627-6 (pdf) ISSN 1890-579X
	Rapportnr.: 11/2020
Title: Oxidation stability of refined mackerel oil from byproducts	Tilgjengelighet: Åpen
Prosjektleder/Forfatter(e): John-Erik Haugen og Åge Oterhals	Dato: 01.04.2020
Avdeling: Mat og helse	Ant. sider og vedlegg: 17 + 4
Oppdragsgiver: Fiskeri- og havbruksnæringens forskningsfinansiering (FHF)	Oppdragsgivers ref.: FHF 901370/Lars Lovund
Stikkord: Makrellolje, restråstoff, antioksidanter, oksidasjon, stabilitet	Prosjektnr.: 12191
Sammendrag/anbefalinger: <p>Det er gjennomført et akselerert lagringsforsøk etter tilsetning av to kommersielle naturlige antioksidanter, rosmarin-ekstrakt og mixed tokoferol, i raffinert makrellolje fra restråstoff. Det er benyttet to nivå av rosmarin ekstrakt (625 og 1250 ppm) og mixed tokoferol (750 og 1500 ppm) og en blanding av de to antioksidantene på to nivå. Oljene er blitt lagret over 4 uker ved 40 °C og med lufttilgang sammen med raffinert makrellolje uten tilsatt antioksidant. Oljene fra lagringsforsøket er blitt analysert for peroksid- og anisidintall og flyktig forbindelser vha. HS-GC/MS. Etter 2 uker har høyt nivå av rosmarin-ekstrakt omtrent samme effekt som mixed tokoferol, men det var ingen signifikant forskjell mellom de to nivåene tilsatt mixed tokoferol. Etter 3 og 4 uker har mixed tokoferol klart best effekt på stabilisering av makrelloljen. Ved tilsetning av rosmarin-ekstrakt til mixed tokoferol får man en liten synergieffekt på PV og AV etter 3 og 4 uker, men best effekt på stabilisering har mixed tokoferol. Flyktige komponenter var dominert av sekundære lipidoksidasjonsprodukter hvorav 2-etyl-furan, 1-penten-3-ol og eddiksyre utgjorde 30-60 % av totalmengden flyktige komponenter. De sekundære lipidoksidasjonsproduktene viste en signifikant positiv korrelasjon med anisidintall ($r > 0,9$, $p < 0,0002$). En samlet vurdering av resultatene tilsier at tokoferol tilsatt raffinert makrellolje i en mengde på 750 ppm gir en god lagringsstabilitet på oljen mht. harskning. Best effekt på stabilisering av makrellolje er oppnådd ved å kombinere mixed tokoferol og rosmarin-ekstrakt på hhv lavt (750 ppm) og høyt (1250 ppm) nivå.</p>	
English summary/recommendation: <p>An accelerated storage experiment has been carried out after the addition of two commercial natural antioxidants, rosemary extract and mixed tocopherol, in refined mackerel oil from residual raw material. Two levels of rosemary extract (625 and 1250 ppm) and mixed tocopherol (750 and 1500 ppm) and a mixture of the two antioxidants at two levels were used. The oils have been stored for 4 weeks at 40 °C and with air access together with refined mackerel oil without added antioxidant. The oils from the storage experiment have been analyzed for peroxide and anisidine value and volatile compounds using HS-GC/MS. After 2 weeks, high levels of rosemary extract have about the same effect as mixed tocopherol. But there was no significant difference between the two levels of mixed tocopherol. After 3 and 4 weeks, mixed tocopherol clearly has the best effect on the stabilization of the mackerel oil. By adding rosemary extract to mixed tocopherol, a small synergistic effect on PV and AV is obtained after 3 and 4 weeks. But the best effect on stabilization has mixed tocopherol. Volatile components were dominated by secondary lipid oxidation products of which 2-ethyl-furan, 1-penten-3-ol and acetic acid accounted for 30-60% of the total volatile components. The secondary lipid oxidation products showed a significant positive correlation with anisidine number ($r > 0.9$, $p < 0.0002$). An overall assessment of the results indicate that tocopherol added to refined mackerel oil in an amount of 750 ppm gives a good storage stability of the oil with regard to rancidity. Best effect on mackerel oil stabilization was achieved by combining mixed tocopherol and rosemary extract at low (750 ppm) and high (1250 ppm) levels, respectively.</p>	

Innhold

1	Bakgrunn og problemstilling.....	1
1.1	Bakgrunn.....	1
1.2	Problemstilling.....	1
2	Eksperimentelt.....	2
2.1	Makrellolje.....	2
2.2	Antioksidanter	2
2.3	Dosering av antioksidant	3
2.4	Tilsetning av antioksidant.....	3
2.5	Akselerert lagringsforsøk.....	3
3	Analyser.....	5
3.1	Peroksid, anisidintall og flyktige komponenter	5
4	Resultater	6
4.1	Peroksidtall og anisidintall.....	6
4.2	Flyktige komponenter	10
5	Konklusjon	16
6	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 delmål 7, Produktstabilitet mht. harskning, der det er benyttet to naturlige kommersielle naturlige antioksidanter (mixed tokoferol og rosmarinekstrakt) og en blanding av disse i et akselerert lagringsforsøk. Arbeidet er en videreføring fra pilotskala raffinering av makrellolje fra restråstoff gjengitt i Nofima rapport 5/2020 (Haugen og Oterhals 2020).

2 Eksperimentelt

2.1 Makrellolje

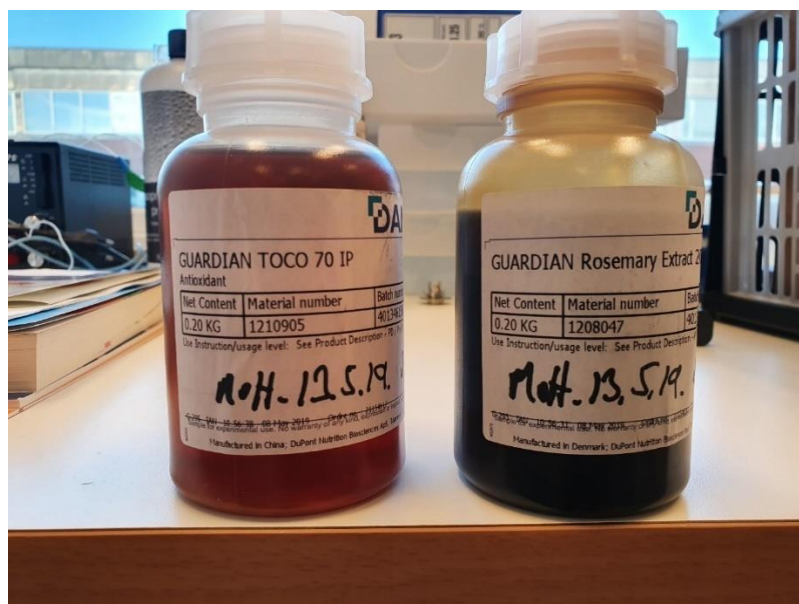
Makrellråoljen ble produsert fra restråstoff i SINTEFs forsøkskontainer ved Pelagias anlegg i Selje oktober 2017. Den ble i desember fraktet i 1000 liters IBC-kontainere til Epax i Ålesund der den ble varmet til ca. 40°C før filtrering for å fjerne slam og proteinrester som prosessen i Selje ikke hadde 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 kontainere 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.

Til det akselererte lagringsforsøket ble det benyttet raffinert makrellolje produsert i pilotskala under delmål 4 (Nofima prosjektrapport 5/2020: Haugen og Oterhals, 2020). Den raffinerte oljen ble lagret på frys under nitrogendekning inntil oppstart av lagringsforsøket.

2.2 Antioksidanter

Det er benyttet to kommersielle naturlige antioksidanter levert fra Danisco til det akselererte lagringsforsøket (**Figur 1**): mixed tokoferol (Guardian TOCO 70 IP) og rosmarinekstrakt (Guardian Rosemary Extract 201). For spesifikasjoner se Vedlegg.



Figur 1 Kommersielle naturlige antioksidanter benyttet i det akselererte lagringsforsøket.

2.3 Dosering av antioksidant

Den raffinerte makrelloljen ble tilsatt to ulike konsentrasjoner av hver av antioksidantene og en blanding av begge i henhold til et faktorielt forsøksdesign gjengitt i **Tabell 1**. Det er tatt høyde for at rosmarinekstraktet inneholder ca. 4 % av de to aktive antioksidantene (Vedlegg). Rosmarinekstrakt doseringen svarer da til henholdsvis 25 og 50 ppm karnosol og karnosinsyre. Sistnevnte er maksimum tillatt nivå i henhold til Europeisk næringsmiddelregulering.

Tabell 1 Forsøksdesign og antioksidant dosering (ppm) til raffinert makrellolje og olje uten tilsatt antioksidant (MOU).

Oljeprobe Id.	Faktorielt nivå		Reelt nivå	
	Rosmarin ekstrakt	Mixed tokoferol	Rosmarin ekstrakt	Mixed tokoferol
MOU	0	0	-	-
R1	1	0	625	-
R2	2	0	1250	-
T1	0	1	-	750
T2	0	2	-	1500
R1T1	1	1	625	750
R1T2	1	2	625	1500
R2T1	2	1	1250	750
R2T2	2	2	1250	1500

2.4 Tilsetning av antioksidant

800 til 900 ml tint fersk raffinert olje med romtemperatur ble overført til 1 liter filterflaske med nitrogentilførsel. Antioksidant ble tilsatt under omrøring (150 rpm) i 7 min.

2.5 Akselerert lagringsforsøk

Den raffinerte oljen uten tilsatt antioksidant ble fordelt på 12 stk. 100 ml glass. Tre av disse (0-prøve) ble flushet med nitrogen, forseglett med skruelukk og lagret på -80 °C frem til analyse av alle prøveuttakene. De resterende glassene ble satt i varmeskap med løst skruelukk med tilgang på luft og oppbevart opp til fire uker mørkt og ved 40°C (**Figur 2**). Det ble laget tre parallelle prøver av hver til lagringsforsøket. Det ble tatt ut prøver etter 2, 3 og 4 uker i henhold til oppsett i **Tabell 2**.



Figur 2 Akselerert lagringsforsøk av oljeprøver i varmeskap.

Tabell 2 Prøveuttaksplan med antall paralleller for akselerert lagringsforsøk. MOU=makrellolje uten antioksidant, FMO=fersk makrellolje.

Oljeprøve Id.	Uttak 0 0-tid	Uttak 1 2 uker	Uttak 2 3 uker	Uttak 3 4 uker	Antall glass
M0U	FMO	MOU2	MOU3	MOU4	12
R1	-	R12	R13	R14	9
R2	-	R22	R23	R24	9
T1	-	T12	T13	T14	9
T2	-	T22	T23	T24	9
R1T1	-	R1T12	R1T13	R1T14	9
R1T2	-	R1T22	R1T23	R1T24	9
R2T1	-	R2T12	R2T13	R2T14	9
R2T2	-	R2T22	R2T23	R2T24	9
Total					84

3 Analyser

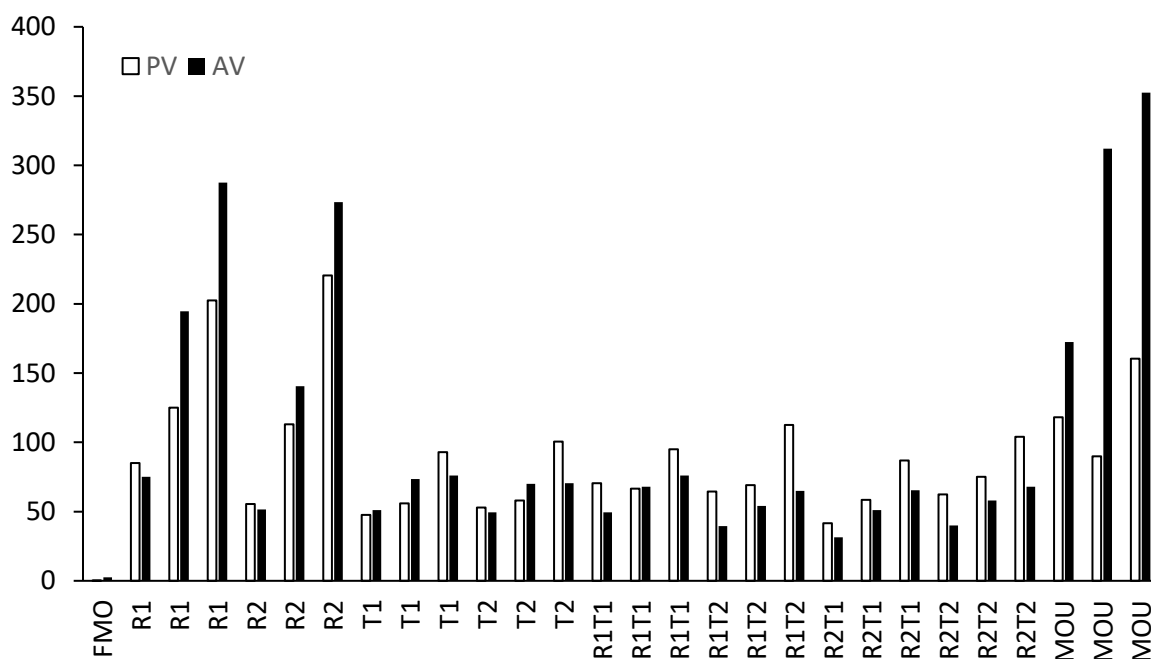
3.1 Peroksid, anisidintall og flyktige komponenter

Fra hvert uttak ble det tatt ut to ganger 20 ml (paralleller) som ble overført til 20 ml glass. Deretter ble glassene med olje flushet med nitrogen og forseglet med krympekork og oppbevart på -80 °C frem til analyse. Det ble analysert peroksid- og anisidintall (PV og AV) og flyktige komponenter på to reelle replikater (separat lagrede oljeprøver). Metodene er tidligere beskrevet i Nofima makrellolje prosjektrapport 37/2019 (Haugen m.fl. 2019).

4 Resultater

4.1 Peroksid tall og anisidintall

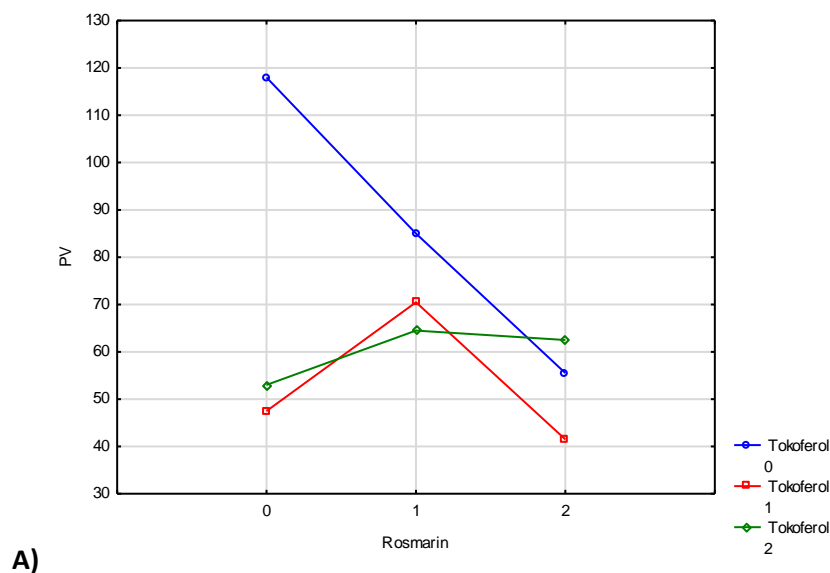
Resultater fra analyse av peroksid- og anisidintall av fersk makrellolje som ikke har vært lagret og olje med og uten tilsatt antioksidant er gjengitt i **Figur 3**. Presisjonen på de 2 replikate PV og AV målingene varierte fra 1-15 %. Som forventet vises størst forskjell mellom den ferske makrelloljen og lagret makrellolje uten antioksidant, der den lagrede oljen har PV opp til 173 og AV opp til 353 etter 4 uker lagring, som indikerer at de er svært harske. Harsk lukt (maling) ble observert allerede etter 2 ukers lagring i noen av prøvene, også i oljer som var tilsatt antioksidant. Imidlertid finner det sted en nedgang i PV etter 3 ukers lagring i makrelloljen uten tilsatt antioksidant, etterfulgt av en økning igjen etter 4 uker, noe som ikke er observert i de andre oljene tilsatt antioksidant. Det er vel kjent at peroksidtallet, som er et mål på mengden primære oksidasjonsprodukter (dvs. hydroperoksider), vil ha et forløp der verdiene vil øke under tidlig fase av oksidasjonen, men som etter en stund vil nå et toppunkt, etterfulgt av avtagende verdier. Alle de andre oljene bortsett fra oljen uten tilsatt antioksidant viser en økning i både PV og AV med økende lagringstid. Nedgangen i hydroperoksider skjer når nedbrytningshastigheten til de sekundære oksidasjonsproduktene overstiger hydroperoksid-dannelsesgraden. Følgelig vil de primære oksidasjonsproduktene dominere i det tidlige stadiet og sekundære oksidasjonsprodukter vil dominere i senere stadier av oksidasjonsprosessen. Sekundære lipidoksidasjonsprodukter begynner å dannes nesten umiddelbart etter initieringsreaksjonen. Dette kan forklare den observerte nedgangen etter 3 uker lagring for makrelloljen uten antioksidant. Imidlertid finner det sted en økning igjen etter 4 uker, som indikerer dannelse av nye peroksider, som igjen bidrar til sekundære oksidasjonsprodukter parallelt med en økning i anisidintall.

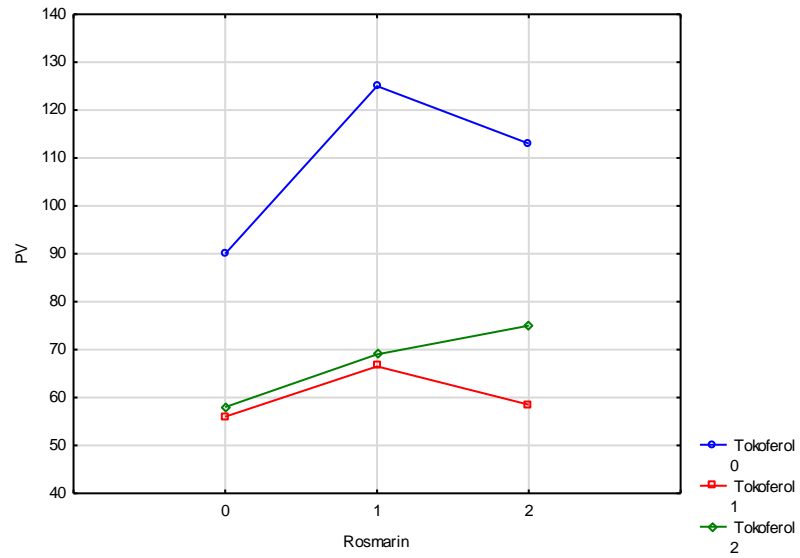


Figur 3 PV (meq peroxide/kg olje) og AV for de lagrede oljene sammenlignet med fersk makrellolje (FMO). De tre etterfølgende prøver med samme navn svarer til 2, 3 og 4 uker lagring. For forklaring på prøvenavn, se Tabell 2.

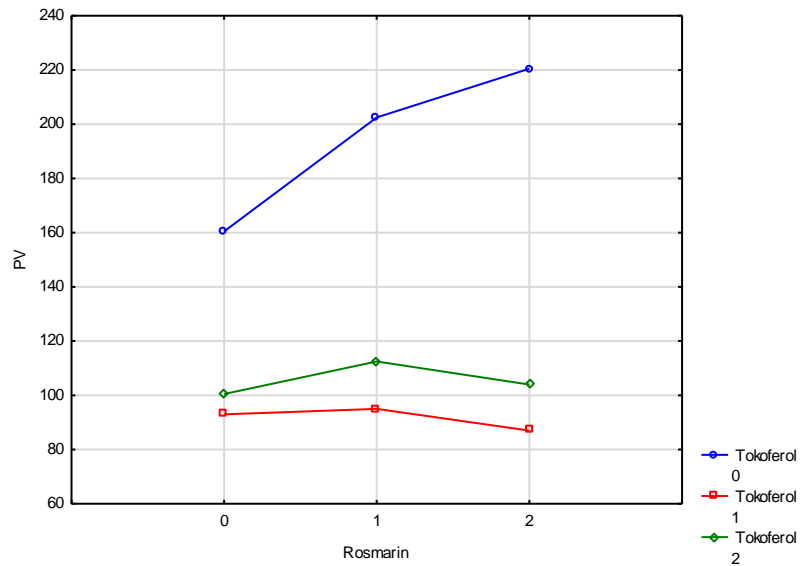
Oljeprøvene tilsatt antioksidant som viser de laveste PV og AV verdiene gjenspeiler en god stabiliseringseffekt på oljen mht. harskning, mens de med høye PV og AV tall gjenspeiler en dårlig antioksidant effekt. Tilsetning av kun en antioksidant viser at tokoferol gir best effekt på stabilisering av oljen. Det er funnet signifikante interaksjonseffekter mellom antioksidantene og tilsetning av en kombinasjon forbedrer stabiliteten relativt til tokoferol alene (**Figur 4 og 5**). For PV er effektene komplekse og varierende fra uke 2-4. Etter 2 uker er tilsetning av rosmarin alene positiv, mens det etter uke 3 og 4 kan virke som at rosmarin har en prooksidativ effekt. AV (**Figur 5**) viser en systematisk forbedring. Ut fra PV og AV tallene, gir mixed tokoferol en klart bedre holdbarhet over 4 uker sammenlignet med rosmarin ekstrakt. De høye PV og AV i oljen tilsatt rosmarinekstrakt viser at denne antioksidanten har liten effekt på stabilisering av oljen utover 2 uker. Dette kan indikere at de aktive komponentene i rosmarinekstraktet er brukt opp allerede etter 3 ukers lagring. Dette bør evt. undersøkes nærmere. Tilsetning av mixed tokoferol alene viser en god antioksidant effekt, med lave PV og AV verdier, men ingen signifikant forskjell i effekten mellom lav og høy dose. Ved å kombinere de to antioksidantene, holder PV og AV seg fortsatt på lave nivå tilsvarende oljen tilsatt kun tokoferol. Dette viser at det er tokoferol som bidrar i vesentlig grad til antioksidanteffekten. Lavest PV har oljen tilsatt høyt nivå rosmarinekstrakt og lavt nivå mixed tokoferol (R2T1), dvs. at kombinasjonen av de to antioksidantene gir en signifikant tilleggseffekt. Basert på AV er forskjellene mindre, men tilsetning av rosmarinekstrakt til tokoferol gir en signifikant positiv effekt med lavere dannelse av sekundære oksidasjonsprodukter. Både mixed tokoferol og kombinasjonen rosmarinekstrakt og mixed tokoferol ser ut til å gi en god langtidseffekt over 4 uker lagringstid mht. oksidasjon under de anvendte lagringsbetingelser. Basert PV og AV analyser viser kombinasjonen av lavt nivå tokoferoler og høyt nivå rosmarinekstrakt best effekt.

Det bør imidlertid gjøres oppmerksom på at resultater oppnådd fra et akselerert lagringsforsøk ikke nødvendigvis er representative for mer normale lagingsbetingelser. Supplerende lagringsforsøk ved romtemperatur bør gjennomføres for å bekrefte de funn som her er gjort.



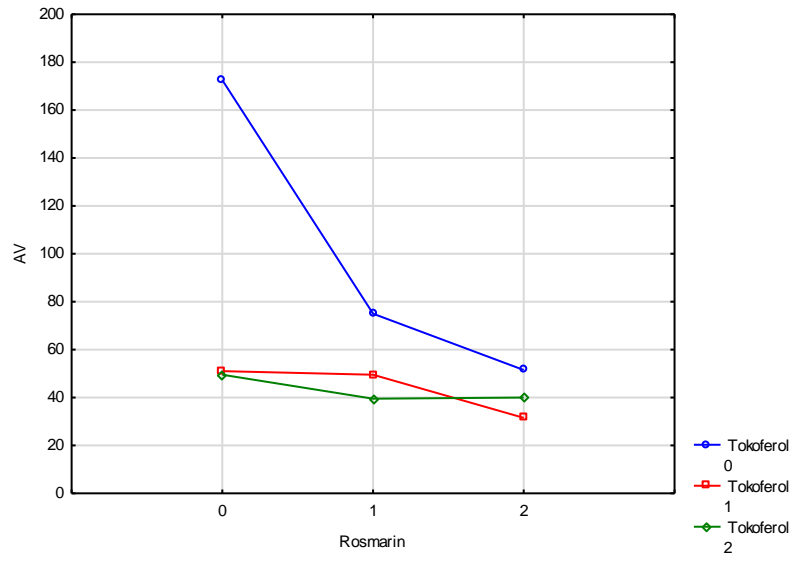


B)

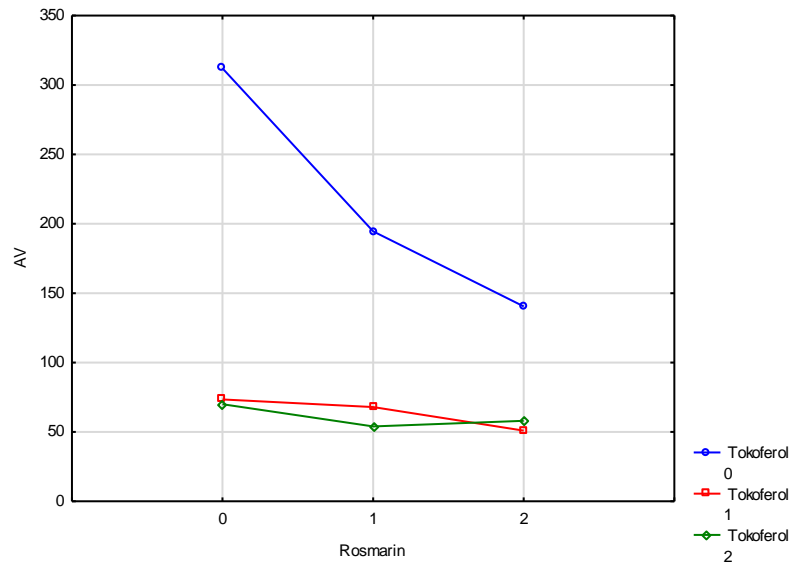


C)

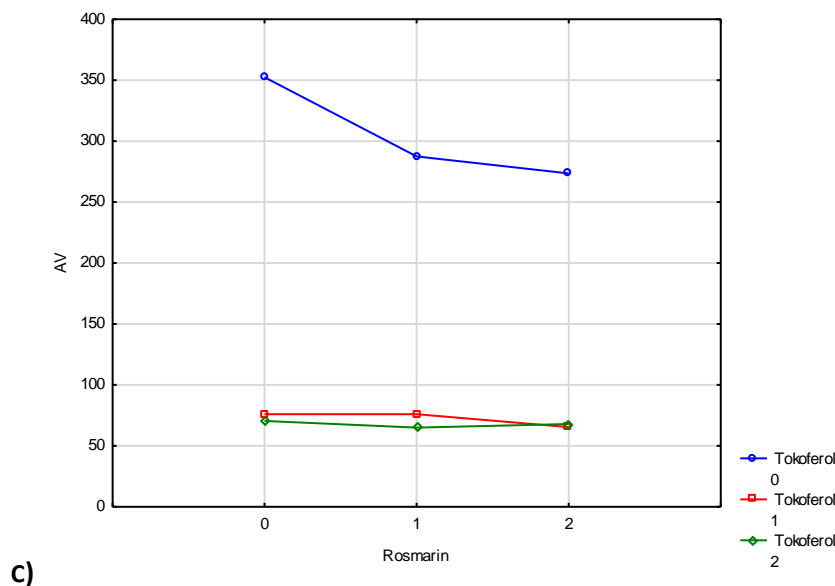
Figur 4 **A)** PV (meq peroxide/kg olje) i de lagrede oljene etter 2 uker v/40 °C. Nivå 1 og 2 av tilsatte antioksidanter er gitt i Tabell 2. **B)** PV etter 3 uker v/40 °C. **C)** PV etter 4 uker v/40 °C



A)



B)



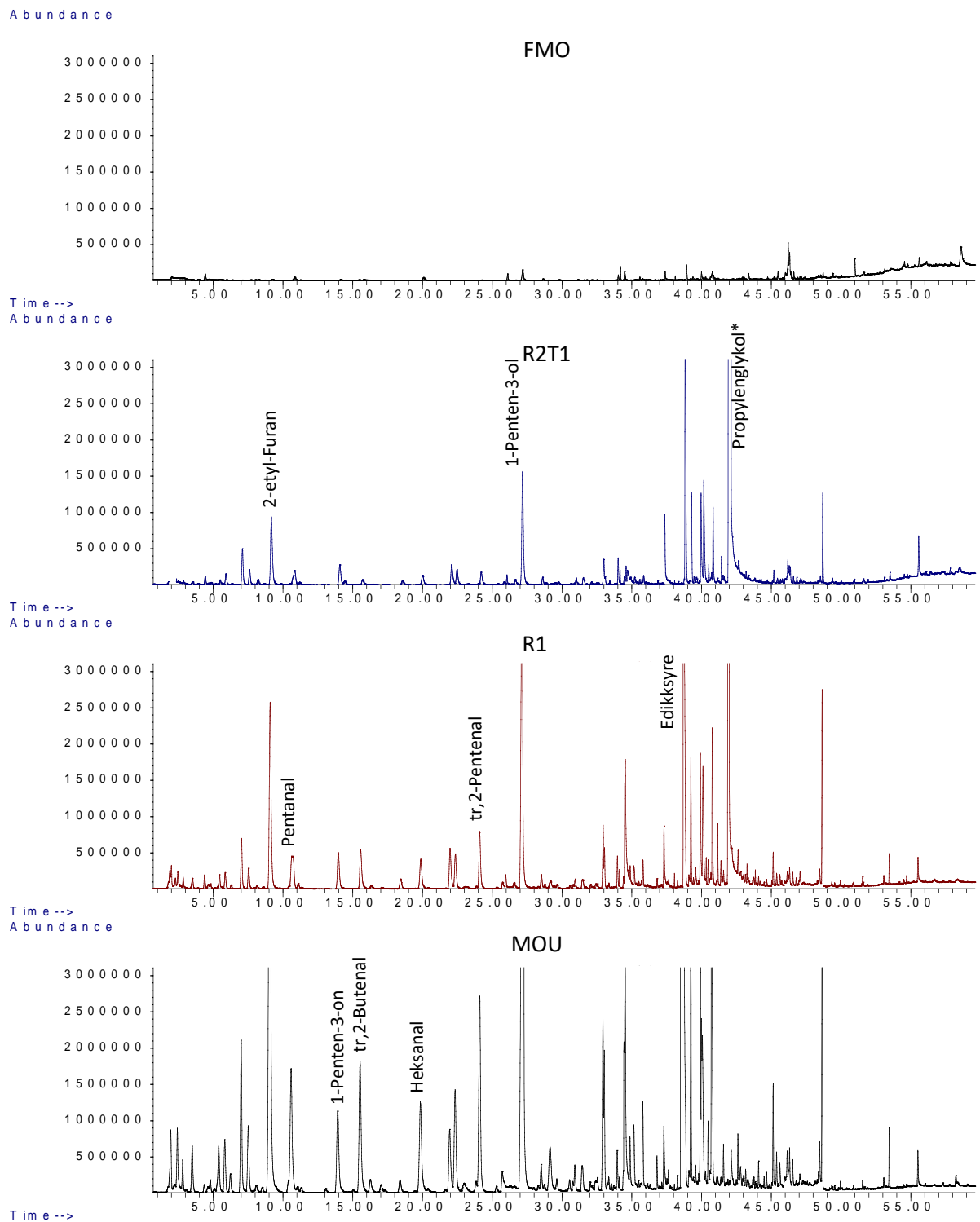
Figur 5 **A)** AV (anisidintall) i de lagrede oljene etter 2 uker v/40 °C. Nivå 1 og 2 av tilsatte antioksidanter er gitt i Tabell 2. **B)** AV etter 3 uker v/40 °C. **C)** AV etter 4 uker v/40 °C.

4.2 Flyktige komponenter

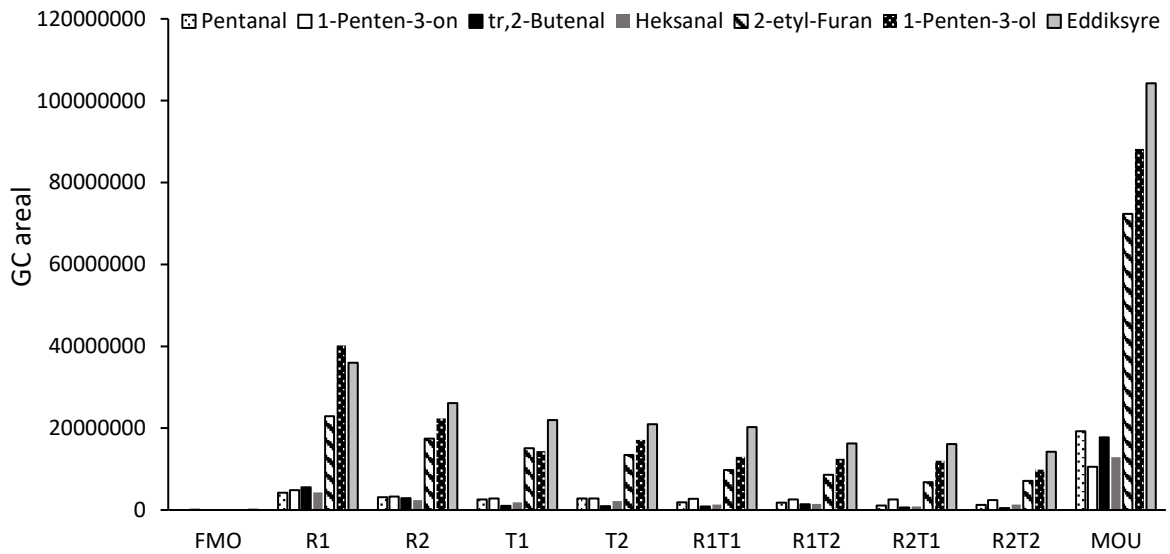
Gasskromatogram av fersk raffinert olje, to oljer tilsatt antioksidant og olje uten tilsatt antioksidant etter to ukers lagring er gjengitt i **Figur 6**. Presisjonen på GC topp arealene til de to replikate analysene var innenfor 15 %. De flyktige komponentene er dominert av sekundære lipid oksidasjonsprodukter, der 2-etyl-furan, 1-penten-3-ol og eddiksyre til sammen utgjør 30-60 % av total mengden flyktige komponenter. 2-etyl-furan og 1-penten-3-ol er typiske sekundære produkter dannet fra oksidasjon av ω -3 flerumettede fettsyrer i makrelloljen. Mens pentanal og heksanal (**Figur 6**) er typiske sekundære oksidasjonsprodukter fra ω -6 flerumettede fettsyrer i makrelloljen.

I tillegg viser oljene tilsatt rosmarin ekstrakt betydelig mengde med propylenglykol (GC topp rundt 41 min, R2T12 og R1, **Figur 6**), som er anvendt som løsemiddel i produktet (se Vedlegg). Typiske flyktige sekundære lipid oksidasjonsprodukter er gjengitt i **Figur 7** etter stigende anisidintall. Oljene gjengitt i **Figur 6** har anisidintall på henholdsvis 0 (FMO), 42 (R2T1), 85 (R1) og 118 (MOU), som også gjenspeiles i økende mengde flyktige komponenter, og som er dominert av lipidoksidationsprodukter. Mengden av de enkelte sekundære lipidoksidationsprodukter viste en positiv korrelasjon med anisidintall ($r > 0,9$ $p < 0,0002$), som viser at det er god overenstemmelse mellom oksidasjonsforløpet mellom disse to målemetodene (**Figur 8**), og gjenspeiler en både lineær og ikke-lineær oksidasjonskinetikk.

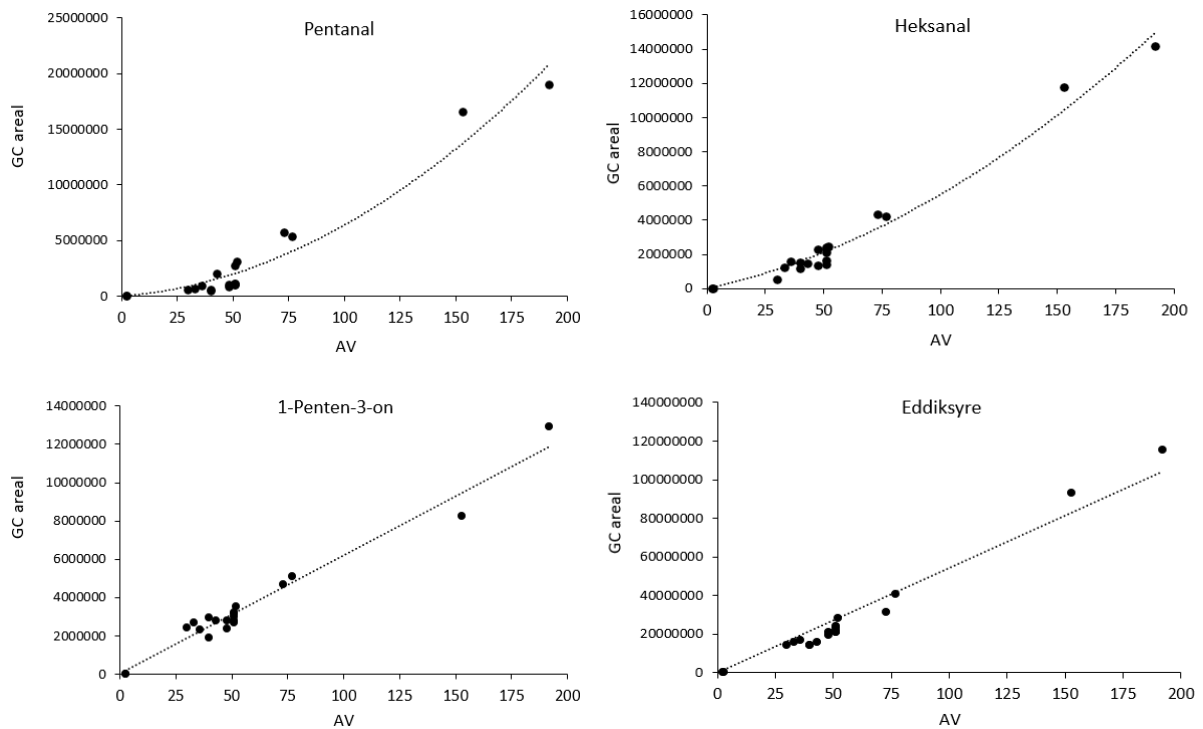
ANOVA for alle de gitte flyktige forbindelser bekrefter en signifikant effekt av tilsetning av både naturlige tokoferoler og rosmarinekstrakt, samt en signifikant positiv interaksjonseffekt mellom disse. Effekten etter 2 ukers lagring er systematisk for alle de angitte flyktige forbindelser (**Figur 9**). Tilsetning av tokoferol alene er mer effektivt enn rosmarin alene. Det er imidlertid etter 2 ukers lagring liten effekt av å øke doseringen av tokoferoler fra lavt til høyt nivå. For rosmarin alene er det funnet en signifikant effekt av å doble doseringen. Kombinert gir tilsetning av rosmarin til tokoferol en liten positiv effekt både ved lavt og høyt nivå. Ut fra de flyktige forbindelsene etter 2 uker, vil best stabilitet oppnås ved tilsetning av høyt nivå rosmarinekstrakt i kombinasjon med lavt eller høyt nivå tokoferoler. Dette er også i god overenstemmelse med PV og AV analyser etter 2-4 ukers lagring (**Figur 4 og 5**).



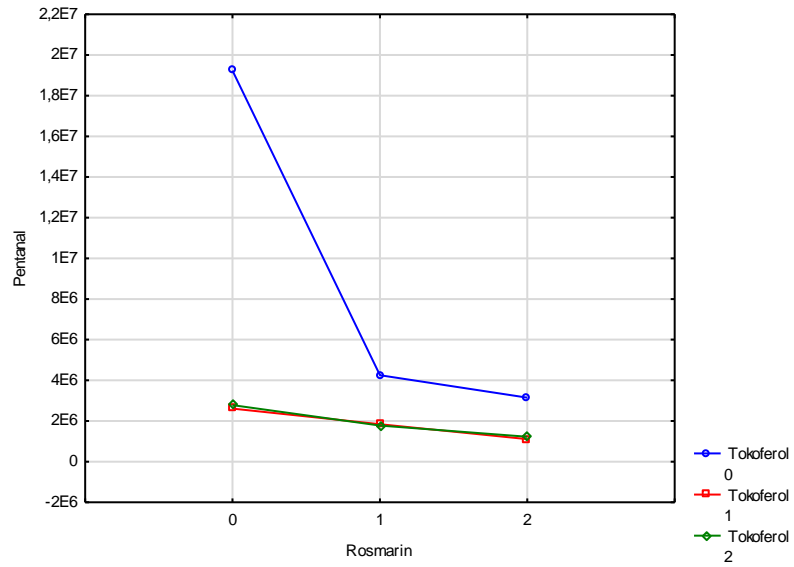
Figur 6 Gasskromatogram av fersk raffinert makrell (FMO), olje med høyt nivå rosmarin ekstrakt og lavt nivå mixed tokoferol (R2T1), lavt nivå rosmarin ekstrakt (R1) og uten antioksidant (MOU) etter to ukers lagring. *Propylenglykol er et løsemiddel brukt i rosmarin ekstrakt antioksidanten.



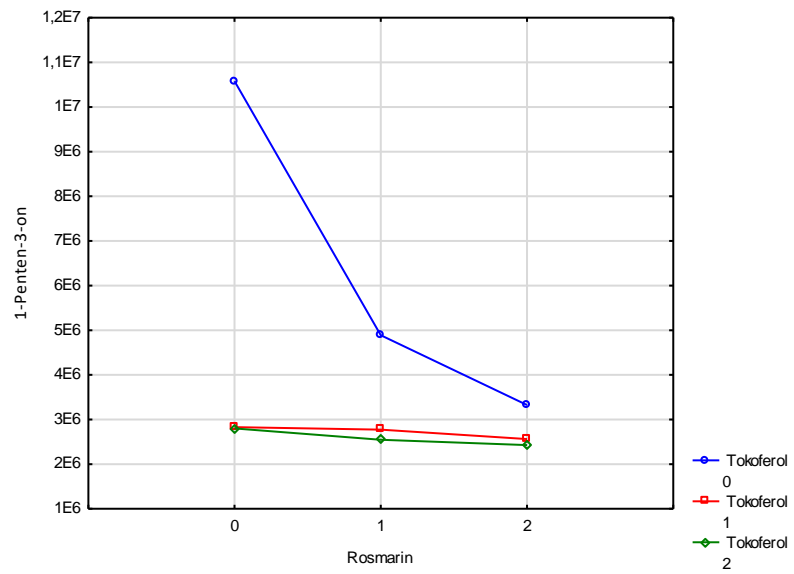
Figur 7 Mengden (GC areal) av typiske sekundære lipid oksidasjonsprodukter i fersk raffinert makrellolje (FMO), oljer tilsatt antioksidanter og olje uten tilsatt antioksidant (MOU) etter to ukers lagring og etter stigende anisidintall. For forklaring på prøvenavn, se Tabell 2.



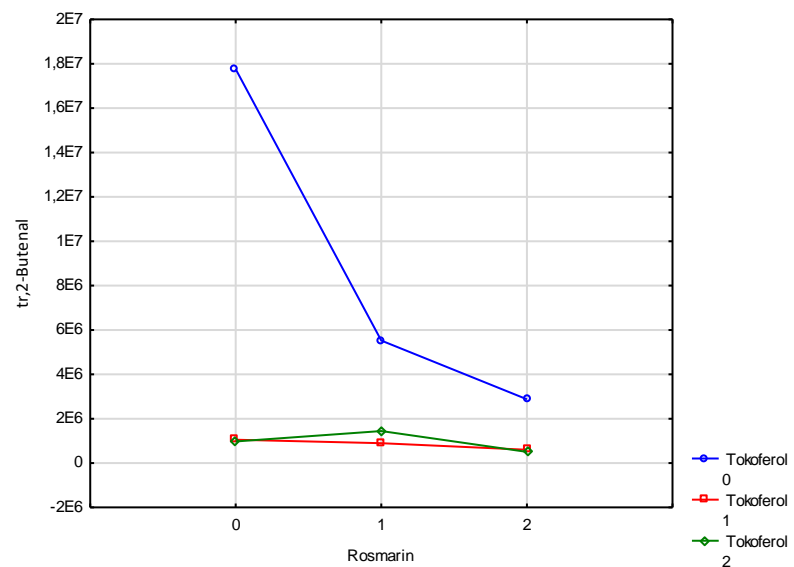
Figur 8 GC-areal vs anisidintall for fire flyktige sekundære lipid oksidasjonsprodukter, pentanal ($r=0,98$, $p<0,0002$), heksanal ($r=0,99$, $p<0,0002$), 1-penten-3-on ($r=0,97$, $p<0,0002$) og eddiksyre ($r=0,97$, $p<0,0002$).



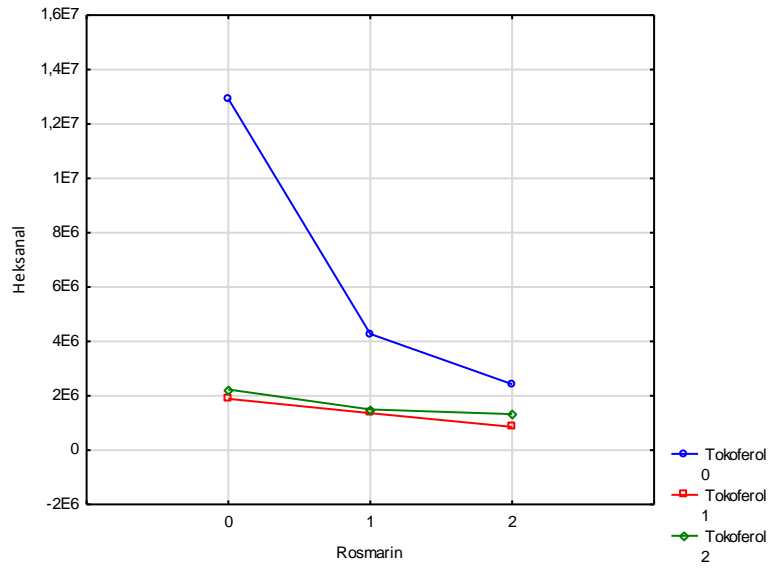
A)



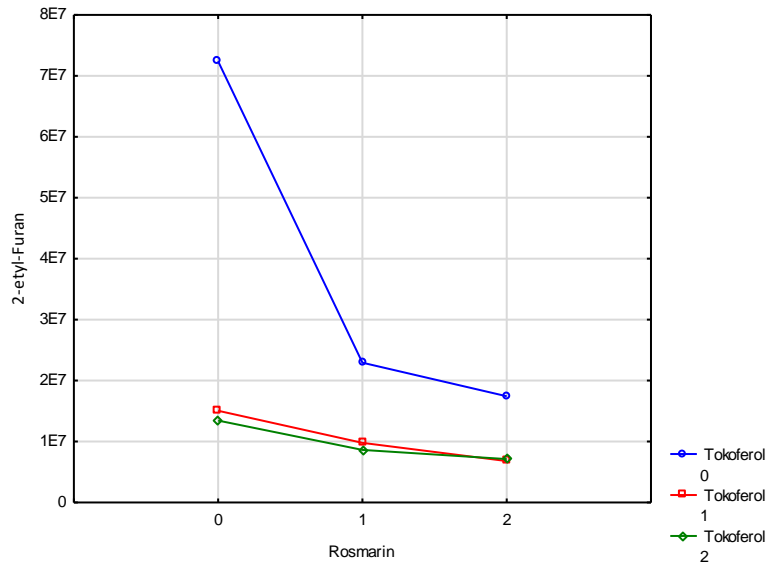
B)



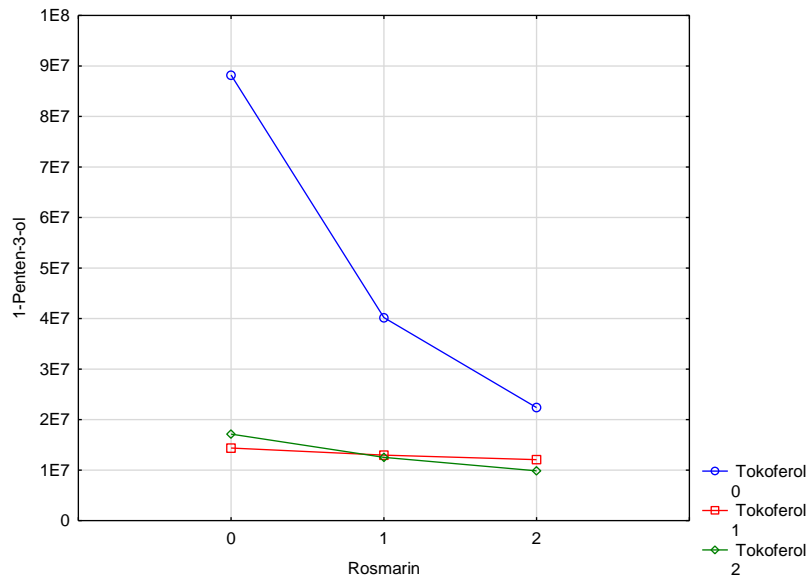
C)



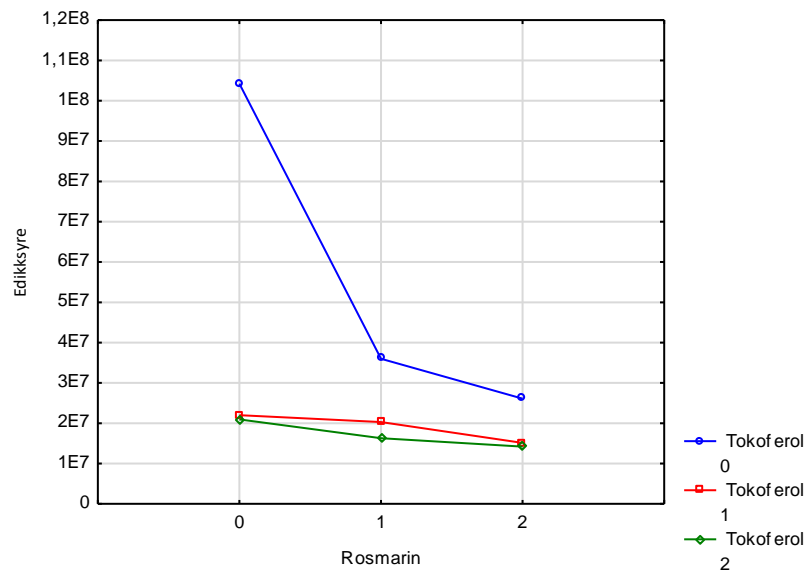
D)



E)



F)



G)

Figur 9 **A)** Pentanal i oljer (GC areal) tilsatt antioksidanter etter lagring i 2 uker v/40 °C. Nivå 1 og 2 av tilsatte antioksidanter er gitt i Tabell 2. **B)** 1-Penten-3-on i oljer (GC areal). **C)** tr,2-Butenal i oljer (GC areal). **D)** Heksanal i oljer (GC areal). **E)** 2-etyl-Furan i oljer (GC areal). **F)** 1-Penten-3-ol i oljer (GC areal). **G)** Eddiksyre i oljer (GC areal).

5 Konklusjon

Etter 2 uker har høyt nivå av rosmarinekstrakt omtrent samme effekt som mixed tokoferol på stabilisering av makrelloljen, men det var ingen signifikant forskjell mellom de to nivåene tilsatt mixed tokoferol. Etter 3 og 4 uker har mixed tokoferol klart best effekt på stabilisering av makrelloljen. Ved tilsetning av rosmarinekstrakt til mixed tokoferol får man en liten synergieffekt på PV og AV etter 3 og 4 uker, men best effekt på stabilisering har mixed tokoferol.

Flyktige komponenter var dominert av sekundære lipid oksidasjonsprodukter hvorav 2-etyl-furan, 1-penten-3-ol og eddiksyre utgjorde 30-60 % av total mengden flyktige komponenter. De sekundære lipid oksidasjonsproduktene viste en signifikant korrelasjon med anisidintall ($r > 0,9$, $p < 0,0002$).

En samlet vurdering av resultatene tilsier at tokoferol tilsatt raffinert makrellolje i en mengde på 750 ppm gir en god lagringsstabilitet på oljen mht. harskning.

Best effekt på stabilisering av makrellolje er oppnådd ved å kombinere mixed tokoferol og rosmarinekstrakt på hhv lavt (750 ppm) og høyt (1250 ppm) nivå.

6 Referanser

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.

Haugen, J.E. og Å. Oterhals 2020. Pilotskala raffinering av makrellolje fra restråstoff. Nofima rapport 5/2020, 19 s.

Vedlegg

CULTURES DIVISION
food.protection@danisco.com
www.danisco.com

Page 1 / 2



First you add knowledge ...

PRODUCT DESCRIPTION - PD 202362-4.4EN

Material no. 1208172

GUARDIAN™ TOCO 50

Antioxidant, Fat soluble; 5 kg

Description

GUARDIAN™ TOCO 50 is a highly effective antioxidant mixture of natural Identity Preserved (IP) tocopherols with a selected food grade Identity Preserved (IP) vegetable oil as carrier.

GUARDIAN™ TOCO 50 is soluble in fats and oils, but insoluble in water.

Application areas

Vegetable and animal fats and oils, frying oils, shortenings, margarine and spreads, mayonnaise and dressings, baked products, snack foods, meat and poultry products, sea food products, potato granules/flakes, cereal products, cosmetics, and similar products.

Potential benefits

- Improvement of products by retarding lipid oxidation
- Longer shelf life of fats and oils and of processed products
- A minimum of change or deterioration of taste, odour, colour, texture and nutritional value
- Consistent quality
- Excellent carry-through effect
- Excellent vitamin-based alternative to BHA and BHT based antioxidants

Usage levels

The recommended dosage of GUARDIAN™ TOCO 50 is in the range 100-500 ppm (100-500 g per metric ton). Exact dosage cannot be stated as it depends on the fat/oil content of the product for which it is intended.

Directions for use

Apply GUARDIAN™ TOCO 50 to product either directly or as a fat or oil solution by spraying, dipping, kneading or injecting.

Directly:

Add the calculated quantity of GUARDIAN™ TOCO 50 (20-80°C) to melted fat or oil (20-80°C), stirring slowly. Maintain temperature and continue stirring slowly until GUARDIAN™ TOCO 50 is completely dissolved.

Using a presolution:

Add 1 g GUARDIAN™ TOCO 50 (20-80°C) to at least 4 g melted fat or oil (40-80°C), stirring slowly. Maintain temperature and continue stirring slowly until GUARDIAN™ TOCO 50 is completely dissolved.

If a weaker solution is required, dilute further with melted fat or oil (20-80°C). Stir until the solution is homogeneous.

Composition

GUARDIAN™ TOCO 50 is composed of:

Natural mixed IP tocopherols (E306)	50 %
IP Soybean oil, RBD	50 %

All percentages are by weight.

Physical/chemical specifications

Form at 25°C	liquid
Colour	light to dark brown

Colour variations may occur from batch to batch.

Heavy metal specifications

Mercury (Hg)	max. 1 mg/kg
Arsenic (As)	max. 3 mg/kg
Lead (Pb)	5 mg/kg
Heavy metals (as Pb)	max. 10 mg/kg

The information contained in this publication is based on our own research and development work and is to the best of our knowledge reliable. Users should, however, conduct their own tests to determine the suitability of our products for their own specific purposes and the legal status for their intended use of the product. Statements contained herein should not be considered as a warranty of any kind, expressed or implied, and no liability is accepted for the infringement of any patents.

PRODUCT DESCRIPTION - PD 202362-4.4EN

Material no. 1208172

GUARDIAN™ TOCO 50

Antioxidant, Fat soluble; 5 kg

Storage

Conditions:
Store unopened between 15-25°C.
When opened, store between 15-25°C in original container.
Shelf life:
Shelf life is 24 months when stored according to recommendations.

Packaging

GUARDIAN™ TOCO 50 is available in 5 kg aluminium cans.
Other sizes may be available on request.

Purity and legal status

The active components of GUARDIAN™ TOCO 50 meet the FAO/WHO, EU and Food Chemicals Codex specifications.

Local food and/or feed regulations should always be consulted concerning the status of this product, as legislation regarding its use in food or feed may vary from country to country. Advice regarding the legal status of this product is available on request.

Safety and handling

A Material Safety Data Sheet (MSDS) is available on request.

Country of origin

Denmark

Kosher status

This product is certified by the Orthodox Union as kosher pareve.

GMO status

According to regulations EC nos. 1829/2003 and 1830/2003:

The raw materials and processing aids used in the production of this product do not contain or consist of GMOs, and are not produced from GMOs. The raw materials can be traced back to their origin.

Questionnaire has been used as documentation.

Allergens

Below table indicates the presence (as added components) of the following allergens and products thereof:

Yes	No	Allergens	Description of components
	X	Cereals containing gluten	
	X	Crustaceans	
	X	Eggs	
	X	Fish	
	X	Peanuts	
	X	Soybeans	
	X	Milk (including lactose)	
	X	Nuts	
	X	Celery	
	X	Mustard	
	X	Sesame seeds	
	X	Sulphur dioxide and sulphites (>10mg/kg)	

According to Commission Directive 2005/26/EC of 21 March 2005: Natural mixed tocopherols (E306) are included in the list of food ingredients or substances provisionally excluded from Annex IIIa of Directive 2000/13/EC of the European Parliament and of the Council.

According to Commission Directive 2005/26/EC of 21 March 2005: Fully refined soybean oil and fat and products thereof are included in the list of food ingredients or substances provisionally excluded from Annex IIIa of Directive 2000/13/EC of the European Parliament and of the Council.

PRODUCT DESCRIPTION - PD 50232-9.0EN

Material no. 1208047

GUARDIAN™ Rosemary Extract 201

Fat soluble; 10 kg

Description

GUARDIAN™ Rosemary Extract 201 comprises rosemary extract and a food grade carrier system. GUARDIAN™ Rosemary Extract 201 is soluble in fats and oils, but insoluble in water.

Application areas

Vegetable and animal fats and oils, frying oils, shortenings, mayonnaise, margarine and spreads, baked products, snack foods and similar products.

Potential benefits

- Improvement of products by retarding lipid oxidation
- Longer shelf life of fats and oils and of processed products
- Consistent quality
- Excellent carry-through effect
- Uniform distribution of rosemary extract due to the carrier present
- Technical documentation from DuPont Nutrition Biosciences ApS on potential benefits can be provided upon request.

Usage levels

The recommended dosage of GUARDIAN™ Rosemary Extract 201 is in the range 200-1000 ppm (200-1000 g per metric ton). Exact dosage cannot be stated as it depends on the fat/oil content of the product for which it is intended.

Directions for use

Apply GUARDIAN™ Rosemary Extract 201 to product either directly or as a fat or oil solution by spraying, dipping, kneading or injecting.

Using a presolution:

Add 1 g GUARDIAN™ Rosemary Extract 201 (20-80°C) to at least 9 g melted fat or oil (60-80°C), stirring slowly. Maintain temperature and continue stirring slowly until GUARDIAN™ Rosemary Extract 201 is completely dissolved.

Directly:

Add the calculated quantity of GUARDIAN™ Rosemary Extract 201 (20-70°C) to melted fat or oil (20-70°C), stirring slowly. Maintain temperature and continue stirring slowly until GUARDIAN™ Rosemary Extract 201 is completely dissolved.

If a weaker solution is required, dilute further with melted fat or oil (20-80°C). Stir until the solution is homogeneous.

Composition

GUARDIAN™ Rosemary Extract 201 is composed of:

Extract of Rosemary (E392) and Propylene glycol (E1520)

Physical/chemical specifications

Carnosic acid	3.1 - 3.7 %
Total of carnosic acid and carnosol	3.5 - 4.5 %
Phenolic diterpenes*	4.1 - 4.8 %
Form at 25°C	liquid
Colour	brown

*Total of carnosic acid, carnosol and 12-O-methyl carnosic acid

Colour variations may occur from batch to batch.

PRODUCT DESCRIPTION - PD 50232-9.0EN

Material no. 1208047

GUARDIAN™ Rosemary Extract 201

Fat soluble; 10 kg

Storage

Conditions:

Store unopened between 15-25°C.

When opened, store between 15-25°C in original container.

GUARDIAN™ Rosemary Extract 201 is a concentrated solution and may therefore form precipitates or lumps on prolonged storage, especially at low temperatures. Should this occur, re-melt at 50-70°C and shake or stir before use.

Shelf life:

Shelf life is 18 months when stored according to recommendations.

Packaging

GUARDIAN™ Rosemary Extract 201 is available in 10 kg polyethylene cans.

Other forms of packaging may be available on request

Purity and legal status

In the United States, rosemary extract is GRAS for general use in foods under 21 CFR 182.20. Rosemary extract meets the definition of "natural flavoring" and may be labelled accordingly.

In the EU rosemary extract may be labelled as antioxidant; Extract of Rosemary or antioxidant; E 392.

Local food and/or feed regulations should always be consulted concerning the status of this product, as legislation regarding its use in food or feed may vary from country to country. Advice regarding the legal status of this product is available on request.

Safety and handling

A Material Safety Data Sheet (MSDS) is available on request.

Country of origin

Denmark

Kosher status

This product is certified by the Orthodox Union as kosher pareve.

Halal status

This product is certified Halal by Halal Food Council of Europe and IFANCA International.

GMO status

According to regulations EC nos. 1829/2003 and 1830/2003:

The raw materials and processing aids used in the production of this product do not contain or consist of GMOs, and are not produced from GMOs.

Questionnaire has been used as documentation.

