

Kartlegging av teknologi til raffinering av makrellolje

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 370 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 Johnsen gate 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

<i>Tittel:</i> Kartlegging av teknologi til raffinering av makrellolje	ISBN: 978-82-8296-555-2 (pdf) ISSN 1890-579X
<i>Title:</i> Survey of technology for refining of mackerel oil	<i>Rapportnr.:</i> 18/2018
<i>Forfatter(e)/Prosjektleder:</i> John-Erik Haugen og Åge Oterhals	<i>Tilgjengelighet:</i> Åpen
<i>Avdeling:</i> Mat og helse; Ernæring og fôrteknologi	<i>Dato:</i> 7. september 2018
<i>Oppdragsgiver:</i> Fiskeri- og havbruksnæringens forskningsfond (FHF)	<i>Ant. sider og vedlegg:</i> 27
<i>Stikkord:</i> Makrellolje, biprodukter, råolje, raffinering, kvalitet	<i>Oppdragsgivers ref.:</i> FHF 901370, Lars Lovund
<i>Sammendrag</i> Konvensjonell og ny prosesseteknologi for raffinering av marine oljer er blitt kartlagt ved gjennomgang av tilgjengelig litteratur og patenter og vurdert for mulig anvendelse til raffinering av råolje fra makrell restråstoff. Det eksisterer noe litteratur på raffinering av marine råoljer, men lite på råolje fra restråstoff fra fisk. Dessuten er lite dokumentert på makrellolje. Det er derfor lagt vekt på å prioritere teknologi anvendt på råolje fra beslektede arter (sild, lodde, sardin), som vil være mest relevant for prosessering av makrellolje. Det meste av rensemetodene i litteraturen er basert på laboratoriestudier, som innebærer at disse metodene fortsatt er på FoU stadiet. Noen av teknikkene vil kunne egne seg til industriell prosessering av vegetabiliske oljer, men de fleste nye teknikkene har sine begrensninger med hensyn til bruk på marine oljer med en høy andel flerumettede fettsyrer. Den største tekniske utfordringen er oksidasjon, isomerisering og polymerisering av oljen under prosessering, skalerbarhet og kostnader i industriell skala. Hovedkonklusjonen er at konvensjonell raffineringsteknologi vil være mest aktuell til foredling av råolje fra makrell restråstoff, m.a.o. alkalisk avsyring, bleking ved bruk av blekejord og aktivt kull, vinterisering ved bruk av tørrfraksjonering og deodorisering ved bruk av dampstripping.	<i>Prosjektnr.:</i> 12191
<i>English summary</i> Conventional and new process technology with possible application in the refining of crude oil from mackerel byproducts has been surveyed. There exists little literature on mackerel crude oil. Methods applied to crude oil from related pelagic species (herring, solder, sardine), have therefore been prioritized. Most of the purification methods described in the literature are laboratory studies, still at the R&D stage. In addition, most new techniques have limitations related to refining of highly unsaturated marine oils, as the main technical challenges are oxidation, isomerization and polymerization of the oil during processing, scalability and costs at industrial scale.	

Innhold

1	Bakgrunn	1
2	Introduksjon	2
2.1	Raffinering av fiskeolje	2
3	State of the art teknologi til raffinering av makrellolje	3
3.1	Degumming	3
3.2	Avsyring/Nøytralisering.....	3
3.2.1	Kjemiske/fysiske metoder	4
3.2.2	Biologiske metoder.....	7
3.3	Bleking	8
3.4	Vinterisering/koldklaring.....	12
3.5	Deodorisering	13
3.6	Fjerning av miljøgifter.....	15
4	Oppsummering	18
5	Referanser	22

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 høyt 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 unytte restråstoffet har utfordringer som krever betydelig FoU-innsats. Det er laget eget «veikart» for denne satsingen som danner grunnlaget for prioriteringene i 2018.

Hovedmålet for dette prosjektet er å foredle råolje av restråstoff fra makrell til høykvalitets-produkt for humant konsum.

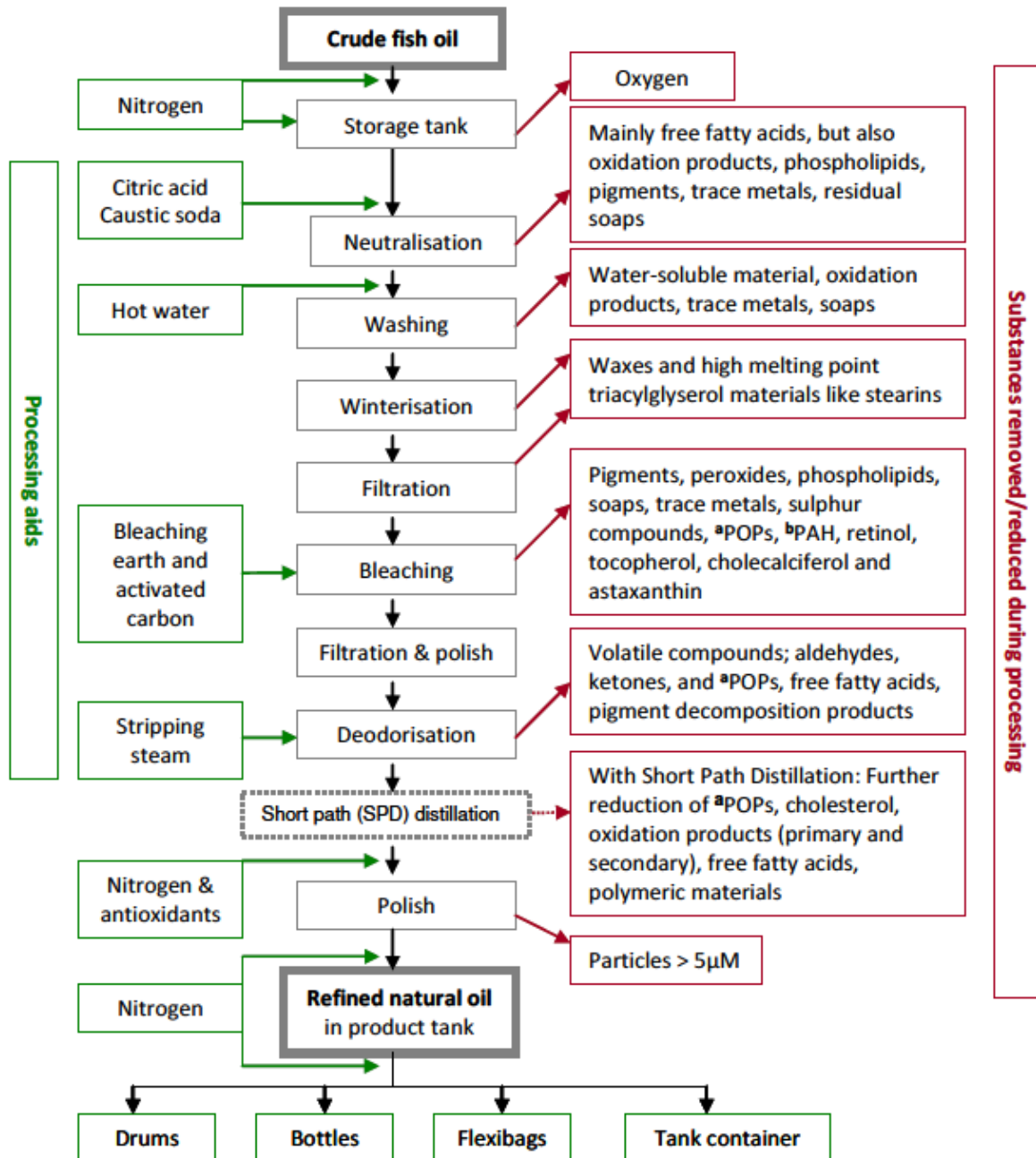
Det er spesielt den høye andelen flerumettede fettsyrer i marine oljer som gir prosesstekniske utfordringer mht. lipidoksidasjon/harskning og fjerning av uønskede lukt/smak-komponenter. Dessuten har pelagiske oljer som sild, makrell, sardin, tobis m.fl. en relativt høy andel mettede fettsyrer som bidrar til at oljen kan begynne å krystallisere ved temperaturer under romtemperatur. Såkalt koldklaring eller vinterisering vil være påkrevd for å oppnå en olje som er klar og flytende ved lavere temperaturer.

Prosjektet innledes med en kartlegging av eksisterende og ny prosessteknologi for raffinering av marine råoljer fra restråstoff ved gjennomgang av tilgjengelig litteratur og patenter.

2 Introduksjon

2.1 Raffinering av fiskeolje

Det er en rekke faktorer, fra kvaliteten på råoljen og kombinasjonen av prosessbetingelser som til sammen er avgjørende for å oppnå en høykvalitetsolje som sluttprodukt. De konvensjonelle prosessstrinn som anvendes for raffinering av fiskeolje inkluderer avsyring/nøytralisering, bleking, vinterisering og deodorisering (Bimbo 2017; Oterhals og Vogt, 2013) (Figur 1). I tillegg kommer bruk av aktivt kull og/eller molekylærdestillasjon til fjerning av persistente organiske miljøgifter (POPs).



Figur 1 Flytskjema for raffinering av fiskeolje (Aursand m.fl., 2011)

3 State of the art teknologi til raffinering av makrellolje

Det finnes mye litteratur på raffinering av vegetabiliske oljer, spesielt standardverket *Bailey's industrial oil and fat products* (Shahidi, 2005) og flere review artikler med en kritisk gjennomgang av de enkelte raffineringstrinnene (Shahidi m.fl., 1997; Bhosle og Subramanian, 2005; Vaisali m.fl., 2015; Coutinho m.fl., 2009; Hamm 2009; Dijkstra, 2009, 2013; Ghazani og Marangoni, 2013). For raffinering av fiskeoljer finnes det noen få tekster som har en kritisk gjennomgang av de ulike teknikkene som anvendes (Breivik, 2007; Rossell, 2009) og en del generell litteratur. Det foreligger svært lite spesifikk litteratur på raffinering av makrellolje og det er derfor tatt utgangspunkt i litteratur på fiskeolje generelt i denne rapporten.

3.1 Degumming

Degumming anvendes oftest som det første rensetrinnet på oljer for fjerning av polare lipider (fosfolipider). Fosfolipider vil kunne opptre som emulgatorer og medføre økt tap av nøytrale lipider under avsyring av oljen samt gi en dårligere kvalitet på sluttprodukt (Young m.fl., 1994). Det skiller mellom to typer av fosfolipider: hydratiserbare og ikke-hydratiserbare. Sistnevnte er hovedsakelig til stede som kalsium- og/eller magnesiumsalter av fosfatidinsyre og fosfatidyletanolamin. Etter tilsetning av vann (1-3 %) under kraftig mixing vil de hydratiserbare fosfolipidene danne micellestrukturer som er løselig i vannfasen. Oljen blir deretter separert fra vann ved sentrifugering eller membranfiltrering. For fjerning av ikke-hydratiserbare fosfolipider blir oljen først behandlet med fosforsyre eller sitronsyre som chelaterer Ca- og Mg-ionene og omdanner fosfatidene til en hydratiserbar form. Syrebehandlingen vil også ha den tilleggseffekten at den chelaterer og fjerner spormetaller med prooksidativ effekt. Ett alternativ til bruk av syre er anvendelse av fosfolipaser for omdanning av de ikke-hydratiserbare fosfolipidene til hydratiserbar form (De Greyt, 2012; Sampaio m.fl., 2015). Motivasjonen for å utvikle denne teknologien har vært lavere bruk av kjemikalier og høyere oljeutbytte. Enzymer utgjør en kostbare innsatsfaktor og valg av teknologi avhenger av både økt utbytte og mulighet for utnyttelse av sidestrømmer til produksjon av lysofosfolipider. Enzymatisk degumming har funnet noe anvendelse innen storskala raffinering av vegetabiliske oljer.

Det er en normal rutine ved fiskemel-/oljefabrikk at fiskeoljen poleres etter separasjon fra dekantervæsken. Dette gjøres ved tilsetning av varmt vann etterfulgt av et nytt separasjonstrinn (Søbstad, 1992; Oterhals og Vogt, 2013). Poleringen fungerer i praksis som et degummingstrinn der hydratiserbare fosfolipider fjernes. Fiskeoljer inneholder av denne grunn generelt lave nivå av polare lipider og for en råolje med høy kvalitet vil det ikke være nødvendig å anvende degumming under raffinering av oljen.

3.2 Avsyring/Nøytralisering

Avsyring eller nøytralisering er et viktig innledende prosessstrinn i oljeraffineringen og som har stor betydning for sluttkvaliteten av den ferdig raffinerte oljen. Marine råoljer inneholder typisk 1-8 % med frie fettsyrer, avhengig av råstoffkvalitet og prosessbetingelser. Disse bør fjernes før videre foredling av oljen fordi de kan bidra til bi/usmak. Frie umettede fettsyrer oksideres dessuten lettere enn glyseridbundete umettede fettsyrer og reduserer dermed den oksidative stabiliteten til oljen.

Konvensjonelle avsyngsmetoder omfatter kjemisk nøytralisering ved bruk av lut og fysisk damp stripping under vakuum (Bhosle og Subramanian, 2005). Det har i de senere år vært mye forskning på å utvikle nye alternative metoder. Disse utgjør kjemiske metoder som løsemiddel ekstraksjon, enzymatisk reesterifisering, superkritisk væske-ekstraksjon, og fysiske teknikker som adsorpsjon og anvendelse av polymer og nanobasert membran og filtreringsteknologi (Bhosle og Subramanian, 2005). Det har også vært anvendt biologiske metoder ved bruk av mikroorganismer.

3.2.1 Kjemiske/fysiske metoder

Nøytralisering ved bruk av lut

Tilsetning av lut i form av natriumhydroksyd (NaOH), såkalt kaustisk/alkalisk avsyng, gjør at de frie fettsyrene nøytraliseres med dannelse av Na-salter (såpe). Na-saltene er vannløselige og vil akkumulere i vannet som er tilsatt som bærer av luten. Vannfasen kan deretter fjernes ved mekanisk separasjon fra den nøytrale oljen ved bruk av sentrifugering. Lutbehandlingen kan imidlertid også bidra til en forsåping/hydrolyse av de nøytrale glyseridene og betydelige mengder av oljen kan gå tapt og dermed gi et dårlig utbytte. Dessuten oppstår det også tap av olje i form av medfelling i den vandige såpefasen. Styrken av lut er derfor kritisk mht å oppnå effektiv fjerning av de frie fettsyrer og samtidig begrense tap av olje ved forsåping. Dessuten vil innholdet av andre komponenter i oljen som pigmenter og andre overflate-aktive stoffer påvirke reaksjonen mellom de frie fettsyrene og luten. Det finnes empiriske formler for dosering av optimal lutkonsentrasjon i forhold til mengde frie fettsyrer i oljen (Latondress m.fl., 1984). Såpefasen fjernes ved en separator, oljen vaskes med vann og tørkes under vakuum ved temperatur < 100 °C. Forekomst av oksidert fett på over 0,5 vektprosent vil kunne fungere som en emulgator og derved stabilisere vann i olje emulsjonen. Dette kan forhindre en effektiv separasjon av såpefasen og derved øke tap av olje (Patterson, 2009). Soda eller natriumkarbonat kan også brukes til å fjerne frie fettsyrer fra råolje, men kullsyre frigjort under raffinering kan forårsake skumdannelse. I tillegg forhindrer innblanding av gass i såpefasen tilstrekkelig felling (settlings). Fordelen ved anvendelse av lut til nøytralisering er at en viss mengde av de polare oksidasjonsproduktene også vil fjernes fra oljen.

Et nylig fremskritt innen lutbehandling er bruken av såkalte nanoreaktorer. Disse er i utgangspunktet hydrodynamiske kavitatsreaktorer, der oljen som skal behandles med lut blir utsatt for høyt trykk på 40-80 bar. Den kombinerte effekten av høyt trykk og design av reaktoren skaper sterke skjærkrefter som gir en effektiv nøytralisering av oljen (De Greyt, 2012). Prosessen hevdes å være fordelaktig da det er en signifikant reduksjon i bruken av syre (90 %) og kaustisk soda (over 30 %).

Fiskeoljer

Det meste av litteraturen på avsyng av fiskeoljer baserer seg på tradisjonell alkalisk avsyng (Irianto, 1992; Aidos, 2002; Crexi m.fl., 2010; Aloo, 2014; Sari m.fl., 2016; Suseno m.fl., 2017). Alkalisk avsyng er også den tradisjonelle metoden som anvendes industrielt i raffinering av fiskeoljer.

Råolje fra sardin restråstoff er blitt avsyret ved bruk av lut (NaOH) under omrøring (800 omdr./min) ved 50 °C i 15 minutter (Suseno m.fl., 2017).

Råolje fra abbor (*Lates niloticus*) restråstoff ble tilsatt 10 % lut (NaOH) og oppvarmet til 80 °C i 3 timer med omrøring, vasket gjentatte ganger med vann og den nøytrale olje ble filtrert (Aloo, 2014).

Råolje fra sild med 3 % frie fettsyrer er blitt avsyret med 4N NaOH (50 % overskudd på FFA) under sakte omrøring ved 90 °C og vakuum (Aidos, 2002). Såpestoffet ble så fjernet ved sentrifugering. Etter vannvask etterfulgt av ny avsyring med 0,1 NaOH ble resten av såpen skylt ut med varmt vann.

Nøytralisering av råolje fra karpe restråstoff (Crexi m.fl., 2010) ble behandlet med 20 vektprosent NaOH med 4 % overskudd NaOH i forhold syretallet etter degumming, ved 40 °C i 20 min under omrøring ved 500 rpm. Deretter ble oljen separert ved sentrifugering i 20 min ved 7000 g (Crexi m.fl., 2010). Oljen ble deretter vasket 3 ganger med 10 % vann i 10 min ved 95 °C og omrøring (500 rpm) og oljetemperatur på 50 °C. Deretter tørking i 20 min ved 90-95 °C og omrøring 500 rpm.

Råolje fra makrell fiskemelproduksjon (Feryana og Nurjanah, 2014) er blitt alkalisk avsyret. Optimal effekt ble oppnådd med 17,9 % NaOH (24 Baumé) med et utbytte på 56 %.

Dampstripping under vakuum

Denne teknikken fjerner frie fettsyrer og flyktige komponenter ved destillasjon under høy temperatur og vakuum. På grunn av at oljen eksponeres for høy temperatur, og til tross for vakuum, vil denne metoden kunne bidra til økt lipid oksidasjon/harskning av oljen. Denne teknikken vil derfor ikke være så godt egnet til marine oljer med høy andel av flerumettede fettsyrer, med mindre det utvikles bedre vakuumsystemer. Derimot kan det ved for høy temperatur finne sted kjemiske reaksjoner som syklisering, isomerisering (bl.a. dannelse av trans-isomerer av fettsyrer) og polymerisering av fettsyrene (Fournier m.fl., 2006). Disse sekundære reaksjonene kan også igjen bidra til endring av fysiske, kjemiske og organoleptiske egenskaper til oljen (Sengupta and Bhattacharyya, 1992).

Dampstripping av frie fettsyrer anvendes primært innen raffinering av vegetabiliske oljer som soya og raps. Et alternativ for termisk ustabile oljer som fiskeolje er bruk av molekylærdestillasjon (Cvengros, 1995). Den fysiske avsytingsprosessen gir et høyere utbytte sammenlignet med lutbehandling, men økte kostnader i form av energiforbruk.

Løsemiddelekstraksjon

Denne metoden er en ren væske-væske ekstraksjon som baserer seg på forskjellen i løselighet til frie fettsyrer og nøytrale glyserider i ulike organiske løsemidler. Fordelen er at den utføres ved romtemperatur og atmosfærisk trykk, som er energibesparende og reduserer tapet av naturlige komponenter i oljen. På grunn av den store forskjellen i kokepunkt mellom løsemiddel og oljen, lar løsemiddelet seg enkelt fjerne ved stripping/destillasjon under redusert trykk. Løsemiddelet gjenvinnes og brukes på nytt i prosessen.

Metoden er først og fremst anvendt på oljer med relativt høyt innhold av frie fettsyrer, etterfulgt av en ekstra konsentrasjonell avsyring ved bruk av lut eller dampstripping. Vandige løsninger med ulike konsentrasjoner av relativt polare organiske løsemidler som alkoholer (metanol, etanol, propanol og butanol), aceton og acetonitril har vært mye anvendt for selektiv ekstraksjon av frie fettsyrer i oljer. Det er stor interesse for bruk av vandig isopropylalkohol (IPA) for utvinning av olje fra oljebærende materialer på grunn av lav giftighet.

For å kunne anvende denne teknikken industrielt, er det utviklet en modifisert prosess ved bruk av varmevekslere sammen med filter for å fjerne urenheter etterfulgt av sentrifugering (Cheng og Lixiang, 2013). Løsemiddelekstraksjonen medfører imidlertid ekstra energiforbruk i forbindelse med fjerning av rester av løsemiddel fra oljen etter ekstraksjon. Superkritiske væsker har derfor vært foreslått i stedet for løsemiddelekstraksjon.

Fiskeoljer

Med utgangspunkt i et foreslått patent (Hamm, 1992), er det dokumentert at avsyring basert på løsemiddelekstraksjon ved bruk av kortkjedete alkoholer kan være et alternativ i anrikning av EPA og DHA i fiskeoljer. Dette prinsippet er blitt undersøkt nærmere i en studie på råolje fra sardin med et innhold av frie fettsyrer på 5,6 % (Charanyaa m.fl., 2017). Avsyring ble foretatt ved en totrinns løsemiddelekstraksjon. Ulike løsemidler (metanol, etanol, propanol og butanol) ble utprøvd i ulike blandingsforhold løsemiddel:olje (1:1, 1,5:1, 2:1, 2,5:1, 3:1, 3,5:1 og 4:1). Best effekt ble oppnådd ved bruk av metanol, som ga en reduksjon fra 5,6 til 1,3 % frie fettsyrer.

Superkritisk væskeekstraksjon

Dette er en metode der det ekstraheres med et løsemiddel ved temperatur og trykk over det kritiske punkt til løsemiddelet, som oftest CO₂ (Temelli, 2009). Teknikken har noen fordeler fremfor konvensjonelle metoder. Den er miljøvennlig ved at den ikke gjør bruk av organiske løsemidler og er meget selektiv med hensyn til frie fettsyrer som har en bedre løselighet enn glyseridene ved bestemte temperaturer og trykk. Så langt har teknikken kun vært utprøvd på vegetabiliske oljer og det er blitt oppnådd opp til 98 % reduksjon i frie fettsyrer med denne teknikken (Vázquez m.fl. 2009; Chen m.fl. 2008). Men ulempen er at dette er en kostbar teknikk, spesielt med tanke på industriell anvendelse, og er hovedgrunnen til at den ikke enda er tatt i bruk industrielt. Metoden vil først kunne bli lønnsom i fremstilling av dyre spesialoljer og råoljer med høy andel frie fettsyrer, der kvaliteten og renheten til de ekstraherte komponentene er av stor betydning. Noen studier på vegetabiliske oljer har vist at, til tross for at superkritisk ekstraksjon utgjør en høy investeringskostnad, medfører den imidlertid lavere totale prosesskostnader og mindre nedstrøms prosessering (Pereira og Meireles, 2007; Temelli, 2009). Dette vil kunne gjøre prosessen konkurransedyktig sammenlignet med dampdestillasjon i prosessering av høykvalitetsprodukter. Det foreligger imidlertid ingen lignende studier ved bruk av superkritisk ekstraksjon til avsyring av fiskeoljer.

Adsorpsjon

Adsorpsjonsmetoder har også blitt undersøkt for å fjerne frie fettsyrer fra oljer. Det finnes noen patenter på bruk av adsorbenter til avsyring av vegetabiliske oljer. De er basert på bruk av henholdsvis aluminiumoksid (Ayorinde og Hassan, 1993) og magnesiumoksid (Kundrot, 1984).

Vannløselige silikater som natriumsilikat er også effektive i nøytralisering av frie fettsyrer. Denne prosessen gjør det også mulig å fjerne såperester ved filtrering eller dekantering. Silika og silikater har vært benyttet til avsyring av vegetabiliske oljer (Hernandez og Rathbone, 2002; El-Salam m.fl., 2011). Ved høye silikatkonsentrasjoner tenderer imidlertid såpefasen til å agglomerere til en fast fase. Raffinert olje, med mindre enn 0,02 % frie fettsyrer, kan oppnås med minimalt oljetap. Silikatraffinerer øker oljeutbyttet, eliminerer sentrifugering for å separere såpefasen og vannvasking av oljen. Andre kommersielle adsorbenter som sterke anionbyttere som f.eks. Amberlite®A26 i hydroksid form brukt innen preparativ kromatografi, har også vært benyttet til fjerning av frie fettsyrer i peanøttoljer (Chung m.fl., 2018). 98 % av de frie fettsyrene kunne fjernes med denne adsorbenten.

Membranfiltrering

Membraner er et godt alternativ for alle separasjonsprosesser som involverer kjemikalier (de Morais Coutinho m.fl., 2009). Fjerning av frie fettsyrer ved membranteknologi er en enkel prosess som gir visse fordeler i forhold til de konvensjonelle prosessene, nemlig lavt energiforbruk, lav temperatur, og mindre tap av næringsstoffer og andre ønskelige komponenter. På grunn av det store omfanget av

energibesparelser, samt potensial for forbedring av oljekvaliteten, har vegetabiliske oljer blitt et av hovedområdene for membran-applikasjoner.

I prinsippet kan membraner brukes i nesten alle stadier av oljeproduksjon og rensing (Cheryan, 1998). Mange av de potensielle bruksområdene til membranteknologi i vegetabilisk oljebehandling er blitt evaluert på laboratorie- eller pilotskalaanlegg, men det er enda svært få industrielle installasjoner (Raman m.fl., 1996).

Det foreligger flere studier på bruk av membraner med eller uten løsemidler for å avsyre vegetabiliske oljer ved bruk av porøse og ikke-porøse membraner (de Morais Coutinho m.fl., 2009). Teknologien gir en kostnadseffektiv og enklere prosess, men til tross for dette har metoden enda ikke kommet til industriell anvendelse. Hovedgrunnen er at de frie fettsyrene har en tredjedel av molekylvekten til triglyserider og forskjellen er dermed for liten til å separere de effektivt ved bruk av membraner alene (Subramanian m.fl., 1998; Bhosle og Subramanian, 2005). Det har derfor vært forsøkt å kombinere membranfiltrering med løsemiddelekstraksjon for å oppnå en effektiv separasjon av de frie fettsyrene. Organiske løsemidler vil kunne påvirke permeabiliteten til membraner negativt med hensyn til effekten på separasjon av frie fettsyrer (Raman m.fl., 1996). Tres m.fl. (2010) har testet en rekke polymere membraner for deres anvendelse innen avsyring og fant at noen membraner basert på polyamid eller polysulfon som er stabile og egnet for avsyring av olje-løsningsmiddelblandinger. Krishna Kumar og Bhowmick, (1996) behandlet blandinger av triglyserider og frie fettsyrer med alkohol ved bruk av både cellulose- og ikke-cellulose baserte membraner. Polyamidmembraner (MWCO 500-600Da) viste bedre selektivitet mot fettsyreseparasjon sammenlignet med celluloseacetat (MWCO 500Da) og polysulfon membraner (MWCO 1000Da). Begrensning til denne metoden var imidlertid «begroing» og tetting av membranen på grunn av avsetning av olje på overflaten.

Fiskeoljer

Råolje fra sardin med et innhold av frie fettsyrer på 5,6 % (Charanyaa m.fl., 2017), ble avsyret ved bruk av en tottrinns membranfiltrering i kombinasjon med løsemiddel. Det ble benyttet en upolar polytetrafluoroetylen (PTFE) membran med 0,45 µm porestørrelse under varierende trykk (0,5, 1, 2, og 3 bar) og metanol. 3 bar ga det høyest effekt på fjerning av frie fettsyrer og ga 4 ganger høyere utbytte av olje sammenlignet med løsemiddelekstraksjon (se over under løsemiddelekstraksjon).

Ved bruk av membranfiltrering vil imidlertid nedbrytning av flerumettetede fettsyrer kunne være betydelig i fiskeoljer med mindre avsyringen kan utføres uten nærvær av oksygen (Fournier m.fl., 2006). Derfor har flere forskere arbeidet med å modifisere eksisterende teknologi ved å kombinere to eller flere prosesser og ved introduksjon av et nytt rensetrinn til allerede eksisterende teknikker (Niazmand m.fl., 2011). Det er imidlertid behov for ytterligere studier på nye tilnærminger med tanke på den økonomiske levedyktigheten for å kunne erstatte eksisterende teknologi. Spesielt er kapasiteten til membranfiltrene alt for dårlig med hensyn til industriell anvendelse.

3.2.2 Biologiske metoder

Biologisk avsyring, også kalt bioraffinering, har vært benyttet til å fjerne frie fettsyrer (Bhosle og Subramanian, 2005). Biologisk avsyring har vært studert over en rekke år. Metoden innebærer bruk av mikroorganismer som selektivt kan fjerne og/eller utnytte frie fettsyrer til egen vekst eller lipase enzymsystemer som kan forestre frie fettsyrer tilbake til triglyserider.

Mikroorganismer

Det har vært utført studier på jordbakteriestammer som kan omdanne langkjedete fettsyrer uten at de skiller ut ekstracellulære lipaser (Cho m.fl., 1990). Metodens anvendelse har forøvrig noen begrensninger: f.eks. at kortkjedede fettsyrer med mindre enn 12 karbonatomer som ikke blir utnyttet. Dessuten ble det vist at graden av fjerning av fettsyrer er proporsjonal med deres løselighet i vann, og vil derfor begrense seg til de kortkjedete fettsyrene, men det viste seg også at noen av dem kunne være toksiske overfor mikroorganismene.

Enzymatisk reesterifisering

Det er også gjort forsøk på å avsyre vegetabiliske oljer ved enzymatisk reesterifisering (Bhattacharyya og Bhattacharyya, 1989; Sengupta og Bhattacharyya, 1992). Denne bioraffineringsmetoden utnytter evnen enkelte mikrobielle lipaser har til å syntetisere et triglyserid fra en fettsyre og glyserol, og som er blitt utnyttet for å utvikle en alternativ prosess for avsyring av oljer med høyt innhold av frie fettsyrer. I lys av behovet for lavenergiprosesser, kan mikrobiell lipase-katalysert forestring være mer fordelaktig for avsyring enn kjemisk forestring ved bruk av katalysator, som høyere temperaturer (180-200 °C) enn de lipasekatalyserte reaksjonene. Den mikrobielle lipaseprosessen er også lovende mht den endelige kvaliteten på den raffinerte oljen og utbytte (Sengupta og Bhattacharyya, 1992). Det vil imidlertid være visse begrensninger mht. lipasenes spesifisitet for bestemte fettsyrer som utelukker omsetning av en rekke fettsyrer.

Effekten av enzymatisk avsyring avhenger av flere faktorer: enzymkonsentrasjon, temperatur, tid, glyserolkonsentrasjon, vannmengde i reaksjonsblandingen, trykk etc. (Bhattacharyya og Bhattacharyya, 1989). Enzymatisk avsyring er demonstrert i laboratorieskala, hovedsakelig på vegetabiliske oljer. Den største fordelen med denne metoden er det høye utbyttet av nøytrale glyserider, spesielt triglyserider. Imidlertid er den største årsaken til at den har funnet begrenset industriell anvendelse den høye kostnaden til enzymene som benyttes.

Kannan og Gundappa (2014) sammenlignet enzymatisk avsyring av rå palmeolje med løsemiddel ekstraksjon (etanol/heksan 9:1) og alkalisk raffinering. Med enzymatisk avsyring ble det oppnådd høyest utbytte på 100 %.

Fiskeoljer

For fiskeoljer har enzymatisk reesterifisering primært vært benyttet i forbindelse med produksjon av høykonsentratoljer, og ikke til avsyring. Enzymatisk avsyring av marokkansk råolje fra sardin har vært undersøkt ved bruk av lipase enzym (Mariem og Fatima 2017). Forestringen av de frie fettsyrene ble utført med immobilisert Novozym 435. Best resultat ble oppnådd med 2 % glyserol, 1 % enzym, 15-25 mbar ved 70 °C med en avsyringsgrad på opp til 91 %.

3.3 Bleking

Bleking er en relativt viktig prosess der hensikten er å fjerne urenheter som fargestoffer, oksidasjonsprodukter (peroksider), spormetaller, fosfolipidrester og rester av såpe og vann fra nøytraliserte oljer. Den konvensjonelle metoden er å benytte adsorbenter i form av leirminerale (blekejord) eller kull eller kombinasjon av begge, som blandes inn i oljen under omrøring, oppvarming og vakuu. Blekejord gir dessuten en mere effektiv fjerning av oksidasjonsprodukter enn lutavsyring. Etter blekingen fjernes adsorbentene mekanisk fra oljen ved filtrering. Dette rensetrinnet forbedrer den oksidative stabiliteten og de sensoriske egenskaper av oljen (Zschau, 2001; Patterson, 2009;

Garcia-Moreno m.fl., 2013). For å oppnå en god effekt av bleking, er det viktig at mest mulig såpe og vann fra avsyringstrinnet er fjernet før bleking finner sted. Fjerning av fargestoffene er meget viktig siden de ikke elimineres i de etterfølgende trinnene i raffineringen. På den annen side må sluttfiltreringen være tilstrekkelig til å oppnå en fullstendig fjerning av blekejord fra oljen, siden den kan inneholde metaller (jern) som kan fremme lipidoksidasjon under lagring.

Det har også vært benyttet ultralyd i kombinasjon med bleking, hvor fjerning av pigment ble observert selv i fravær av adsorbenter på grunn av varme- og sonokjemisk pigmentnedbrytning (Su m.fl. 2013; Essid m.fl., 2016; Ivanovs og Blumberga, 2017). Den største ulempen ved denne prosessen er manglende evne til å fjerne sekundære oksidasjonsprodukter. Siden bleking anses å være et av de viktige trinn som garanterer den endelige kvaliteten på oljen, er det viktig å ha flere nye tilnærminger til denne prosessen som er spesifikke og effektive. En effektiv adsorpsjon krever en kombinasjon av høy spesifikk overflate til porøst fast stoff og selektivitet mht stoffene som skal fjernes fra oljen.

Virkemåten til adsorbentene er basert på to typer adsorpsjon: reversibel fysisk adsorpsjon basert på intermolekylære krefter med lav styrke og irreversibel kjemisorpsjon med sterk interaksjon, noe som kan forårsake kjemiske reaksjoner.

De to hovedreaksjonene som finner sted i oljer under bleking er følgende: Nedbrytning av hydroperoksyder og dehydrering av alkoholer (Ruiz-Mendez og Dobarganes).

Tidligere raffineringstrinn endrer normalt ikke peroksidverdien, med mindre oljen er utsatt for luft under, som vil kunne bidra til en økning i peroksidverdi. Under bleking brytes imidlertid hydroperoksider ned for å danne flyktige stoffer og oksiderte triglyserider som inneholder keto- og hydroksyfunksjoner. Etter bleking bør peroksidverdien være minst halvert eller fortrinnsvis ned mot null, men nærværet av aldehyder og ketoner vil bidra til en økning i anisidinverdien.

Hydroksysyrer dannet fra hydroperoksider gjennomgår delvis dehydrering ved jordkatalyse. Da funksjonen er i en allylisk posisjon, observeres en rask økning i UV-absorpsjon ved 232 nm på grunn av dannelsen av konjugerte diener fra hydroperoksider og ved UV-absorpsjon ved 268 nm på grunn av dannelsen av konjugerte triener fra hydroperoksider. Også sterolene vil gjennomgå en betydelig dehydrering.

Kritiske faktorer som bør testes ut for å optimalisere effekten av dette rensetrinnet er type adsorbent, mengde (dosering) av adsorbent, interaksjonstid, vanninnhold, syrligheten (ved bruk av blekejord/leirmineraler) og temperatur. I dette trinnet, oppslemmes den oppvarmede oljen (70-100 °C) med syreaktivt blekemiddel (1-3 %), vanligvis kalsium montmorillonitt eller naturlig hydratisert aluminiumsilikat (bentonitt). For optimal adsorpsjon av både fargestoffer og oksidasjonsprodukter, må reaksjonstiden overstige 15 minutter, men ikke være lenger enn 30 minutter ved vanlige blekings-temperaturer.

En viss risiko vil være til stede for at adsorbenten som anvendes vil kunne katalysere oksidasjon av flerumetede fettsyrer, da noen leirer kan inneholde en viss mengde jern. Det anbefales derfor at adsorbenten som anvendes på fiskeoljer bør ha spormetallinnhold på under 100 ppm (Patterson, 2009).

Leirmineraler/Blekejord

Naturlige, nøytrale og ikke-aktiverte leirer kommer fra leirmineral avsetninger som kun er tørket, malt og siktet til bestemte partikkelstørrelser. Disse materialene er milde i bruk og forårsaker ikke noen endringer i triglyserider. To former for bentonitt er mye anvendt; en som inneholder 85 % av leirmineralet aluminium silikat, også kalt montmorillonitt og en annen variant med høyt innhold av kalsium montmorillonitt. Den førstnevnte har evnen til å svulle. Kalsium montmorillonitt kan også syreaktiveres som bidrar til at den får en mye større aktiv overflate og er dermed mere effektiv til bleking av oljer (Taylor 2009). Syreaktivering kan utføres med ulike syrer og mengde syre etterfulgt vasking og filtrering som igjen er bestemmende for adsorbentens blekeegenskaper. Det finnes en rekke kommersielle produkter til bleking av oljer basert på ulike typer mineraler (Taylor, 2009).

Adsorpsjonskapasiteten til leire /blekejord skyldes høyt overflateareal og surhet. Aktivert leire er det mest foretrukne materialet for behandling av vegetabiliske oljer, da de er svært spesifikke, mer kjemisk aktive og effektive (Zschau, 2001) sammenlignet med karbon/kull. Syreaktivert leire er den mest brukte adsorbenten. Syreaktiverte leire brukes fremfor naturlige leire på grunn påvist bedre effektivitet under adsorpsjonsprosessen (Rossi m.fl., 2003; Sathivel, 2010). Tilsetning av små mengder av kompleksende stoffer vil kunne bidra til en økt fjerning av både såperester og spormetaller (Patterson, 2009).

Aktivt kull

Bruk av trekull og aktivert kull har lange tradisjoner da kull har en relativt bred selektivitet mht å fjerne *de uønskede stoffene i oljer*. *Aktivt kull brukes primært for å fjerne miljøgifter som f.eks. polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH), dioksiner og polysykliske klorerte bifenyler (PCB) fra fiskeoljer.* Adsorpsjonsegenskapene til kullet er avhengig en rekke faktorer; det opprinnelige plantematerialet (tre, torv, kull eller nøtteskall) og prosedyren for aktivering (temperatur, karbonisering, aktiveringsgass, partikkelstørrelse).

Det finnes en rekke kommersielle produkter av aktivert karbon med spesifikt overflateareal i området 500-1500 m²/g og porestørrelse på 2-50 nm, og som gir en veldig høy adsorpsjonskapasitet (Taylor 2009). Sammenlignet med blekejord, vil aktivt kull på vektbasis ta opp mere pigment enn aktivert blekejord fra en olje med høyt pigmentinnhold (Patterson 2009). Derimot vil aktivert kull være dyrere enn blekejord, som derfor kan utgjøre en større kostnad ved bruk i industriskala.

Silika

Silika har den spesielle evnen at den i større grad kan adsorbere andre urenheter enn bare pigmenter, som såpe, fosfolipider og jern, men i tillegg har den effekten at den bryter ned oksidasjonsprodukter som peroksider og adsorberer sekundære oksidasjonsprodukter som fører til en oksidativ stabilere olje (Patterson, 2009). På den annen side, kan den også bidra til oksidasjon på grunn av aktive polare overflater som vil kunne katalysere oksidasjonsreaksjoner.

Fiskeoljer

Det foreligger noe generell litteratur på bleking av marine oljer (Hamm, 2009). Det eksisterer noe forskningslitteratur på bleking av røolje fra sardin og sild, men svært få arbeider fra makrell (Adeniyi og Bawa, 2006).

I en studie på karpeolje (Monte m.fl., 2015), ble oljen oppvarmet til på 70 °C med omrøring ved 40 omdr./min, og tilsatt en kombinasjon av kommersiell syreaktivert blekejord (Tonsil Supreme-110FF) og aktivert kull med en kontakttid på 20 minutter under vakuüm på 720 mm Hg. Deretter ble blekejord og kull filtrert av oljen på en Büchner-trakt med lag av diatoméjord. Den optimale effekten ble funnet med 2 % blekejord (til oljemassen) og 10 % aktivert karbon i forhold til total adsorbentmasse, som ga det laveste tapet av karotenoidinnhold (44,4 %) og høyest reduksjon i oljefarge (87,5 %) og av TBA-verdi (79,7 %), som svarte til ca. 80 % reduksjon i sekundære oksidasjonsprodukter.

I en annen studie på råolje fra karpe (Crexí m.fl., 2010) ble blekettrinnet utført ved 70 °C og 40 omdr./min, med tilsetning av 5 % av adsorbenter, en blanding av aktivert blekejord og aktivert kull i mengdeforhold 9: 1, med en kontakttid på 20 min under vakuüm på 720 mm Hg. Filtrering ble utført i en Büchner-trakt med et forlag av diatoméjord. Det ble oppnådd 50 % reduksjon i farge (Lovibond rødfargeindeks) og TBA-verdi, 33 % i anisidintall, 10 % i peroksidtall og 20 % i frie fettsyrer i oljen etter blekettrinnet.

Det finnes flere studier på raffinering av sardinolje. Garcia-Moreno m.fl. (2013) har studert bleking av degummed og nøytralisert sardinolje. Optimal verdi for Totox på 21 ble oppnådd ved 130 °C, og 5 vekt % syreaktivert kommersiell blekejord (Tonsil 278) i 60 min.

I en annen studie på sardinolje (Suseno m.fl., 2015) ble det benyttet en annen syreaktivert kommersiell blekejord (Miracle Filter Powder). Optimal effekt ble oppnådd med 3 vekt % blekejord, ved 50 °C i 15 minutter, som resulterte i da 22 % reduksjon av PV og 31 % reduksjon av frie fettsyrer.

I en annen studie på sardinolje (Suseno m.fl., 2011, 2017) er det benyttet en kommersiell vandig hvitt amorft luktfritt pulver, Magnesol XL. Resultatene viste at behandling med 1 og 3 vekt % Magnesol XL ved 25 °C i 20 min. reduserte signifikant syreverdi, peroksidverdi og innholdet av frie fettsyrer i sardinoljen. Den samme adsorbenten har også vist seg å ha en meget god effekt på fjerning av pigmenter/farge ved bruk av 5 % adsorbent ved 90 °C i 5 minutter (Suseno m.fl., 2012).

I en annen studie på sardinolje (Aidos, 2002) ble oljen bleket under vakuüm i 30 minutter ved 90 °C med 4 % aktivert blekemiddel Tonsil Standard FF. Oljen blir avkjølt til 50 °C og filtrert og oppsamlet under nitrogen.

Charanyaa m.fl. (2017) benyttet testet ut granulert aktivert kull, bentonitt og aktivert blekejord for bleking av råolje fra indisk sardin. 3 % aktivt kull ved 80 °C i 10 minutter under vakuüm ga best effekt reduksjon i farge og det ble oppnådd en reduksjon på 90 % av frie fettsyrer, på 99 % i fosfolipider, og 100 % reduksjon av tungmetaller.

Magnesol XL er også rapport brukt på malleolje (Srimiati m.fl., 2015), der det beste resultatet mht reduksjon i peroksidverdi, anisidinværdi og frie fettsyrer ble oppnådd med 5 vekt % Magnesol XL ved 25 °C.

Til tross for noe tap av effektivitet på grunn av termodynamiske begrensninger (Chapman og Pfannkoch, 1992; Patterson, 2009), blir bleking med forskjellige typer leire eller karbon/kull fortsatt anvendt industrielt, da det forbedrer kvaliteten på sluttproduktet og fungerer godt i kombinasjon med kjemisk (lut) behandlet olje.

3.4 Vinterisering/koldklaring

Vinteriseringsprosessen består av en fraksjonert krystallisering der triglyserider med lavt og høyt smeltepunkt separeres ved delvis krystallisering i oljefasen. Målet med dette trinnet er å fjerne andelen triglyserider med høy andel mettede fettsyrer (stearin) som kan foreligge i større mengder i pelagiske oljer. Stearinfraksjonen har et høyt smeltepunkt og kan begynne å felle ut/krystallisere allerede ved romtemperatur. Krystalliseringsprosessen som normalt brukes, består i å kjøle oljen ned gradvis til temperaturer på 8 til 0 °C avhengig av spesifikasjonen på det endelige produkt. F. eks skal medisintan (*Iecoris aselli oleum A*) kunne holde seg klar etter 3 timers kjøling på isbad ($0 \pm 0,5$ °C) (European Pharmacopoeia standard 1192). Krystallisering krever sakte kjøling for å oppnå store krystaller og stabile polymorfe former. Små krystaller, dannet ved rask nedkjøling, lar seg vanskelig filtreres. Krystallstørrelsen økes ved å holde lav temperatur i 24 til 48 timer før stearinfraksjonen separeres fra ved sentrifugering eller filtrering. På denne måten oppnår man en klar flytende olje ved ønsket temperatur. Det er utviklet tre typer teknologi for gjennomføring av prosessen (Kreulen, 1976):

1. Tørrfraksjonering der oljen kjøles sakte ned under skånsom omrøring og krystallisert fett separeres fra over et filter.
2. Lanza fraksjonering der oljen kjøles ned tilsvarende som for tørrfraksjonering. Krystallslørryen tilsettes deretter en detergentholdig vannløsning. Krystallfasen vil på grunn av detergenten slemmes opp i vannfasen og kan separeres fra over en separator.
3. Løsemiddelfraksjonering der krystalldannelsen skjer i en oljefase tilsatt et organisk løsemiddel. Etter nedkjøling separeres krystallene over et filter og løsemiddel fjernes fra de to fasene ved bruk av destillasjon. Vanlig brukte løsemidler er aceton og heksan.

Fiskeoljer

Råolje fra sardin restråstoff er blitt vinterisert etter konvensjonell avsyring (lut) og bleking med Magnesol XL (Suseno m.fl., 2017). Vinterisering ble utført ved sentrifugering med hastighet på 10.000 omdr./min ved ulike temperaturer, 4 °C, 7 °C, og 10 °C i 15 minutter. Det ble oppnådd 5 % reduksjon i mengden mettede fettsyrer.

Vinterisering av råolje fra karpe restråstoff er utført av Crexi m.fl., (2010). Først fant nukleeringsprosessen sted i et kjølebad fra 30 til 5 °C, med en kjølehastighet på 0,62 °C / min og omrøring ved 500 omdr./min. I andre og tredje trinn ble krystallisasjonsprosessene utført uten omrøring, fra 5 til 4 °C med en kjølehastighet på 2,7 °C / time og fra 4 °C til -5 °C med en kjølingshastighet på 0,25 °C / time. Separasjon av flytende olein og faste stearinfraksjoner ble utført ved sentrifugering ved 7000 g i 20 minutter.

Råolje fra alkalisk nøytralisert og deodorisert råolje fra abbor (*Lates niloticus*) restråstoff er blitt vinterisert (Aloo 2014). Oljen ble avkjølt til 13 °C og deretter videre til 8 °C i løpet av 6 dager uten tilsetning av kjemikalier og deretter dekantert og filtrert (Aloo 2014).

I en studie er bruk av løsemiddel (aceton og heksan) brukt til vinterisering av råolje fra fisk (Cunha m.fl., 2009). Under vinteriseringen ble bleket olje avkjølt gradvis fra 30 C til -5 C i tre faser. Løsemiddel-type, mengdeforhold og omrøring ble undersøkt. Bruk av 40 vekt % heksan som løsningsmiddel, uten omrøring i det andre kjøletrinnet, ble funnet å være optimalt. En olje med flerumettet fettsyreinhold

(PUFA) på 64,3 % ble oppnådd med økning på ca. 9,2 % i innholdet av umettede fettsyrer og en reduksjon på 13,3 % i innholdet av mettede fettsyrer.

Soleimanian m.fl. (2015) har optimalisert tørrfraksjonering av olje fra lanternefisk (*Benthoosema pterotum*) produsert i Iran. Rask vs. sakte nedkjøling og tilsetning av stearin for initiering av krystalldannelse er sammenlignet. De beste betingelser ble funnet å være en totrinns prosess med nedkjøling til 5 °C, filtrering og videre nedkjøling til 0 °C. Sakte nedkjøling, omrøring og tilsetning av kime for initiering av krystalldannelse var positivt for dannelse av store krystaller og økt utbytte. Det ble funnet en økning i nivå av n-3 PUFA fra 23,1 % i råoljen til 35,7% i den vinteriserte oljen. Utbytte av olein og PUFA var hhv. 35 % og 51,5 %. Tilsvarende ble mettede og monoumettede fettsyrer redusert.

En islandsk patentert metode som nylig er blitt foreslått til vinterisering av omega-3 rike råoljer fra sild, makrell og lodde med opptil 40 % stearininnhold baserer seg på ekstraksjon ved bruk av etylesterfraksjonen fra første destillasjonstrinn ved konsentrering av EPA og DHA (Patent WO 2017/009874). Ved bruk av 33 % av etylesterfraksjonen, og langsom nedkjøling og gjentatt filtrering fra 11 ned til 0 °C, var det mulig å oppnå en flytende og klar olje fri for stearin ved 0-4 °C. Oljeutbyttet var på 83 % for makrell, 76 % for lodde og 88 % for sildeolje. Samme prosedyre ble også gjennomført ved bruk av etyloleat på råolje fra sild, som ga et utbytte på 76 % med klar flytende olje ved 0-4 °C.

Metoden ble i tillegg testet ut i industriell skala med et tradisjonelt vinteriseringsanlegg på råolje fra sild og en blanding av råolje fra sild og torskelever. Resultatene viste at et tradisjonelt industrielt vinteriseringsanlegg ikke er egnet til vinterisering av sildeolje med den nye metoden og bl.a. ga alt for lavt utbytte (< 40 %). Metoden anvendt på blanding av råolje fra sild og torskelever oppnådde et oleinutbytte på 59 % på et tradisjonelt industrielt vinteriseringsanlegg.

3.5 Deodorisering

Deodorisering av fiskeolje utføres tradisjonelt ved bruk av dampstripping ved høy temperatur (<200 °C) og redusert trykk (2-5 mbar). Hensikten med dette trinnet er å bryte ned eventuelle rester av peroksid, fjerne flyktige forbindelser (hovedsakelig aldehyder og ketoner som bidrar til smak og lukt), og frie fettsyrer. Luktstoffene i oljen er vanligvis biprodukter fra lipid, protein og aminosyre nedbrytning. Dette kan skyldes mikrobiell, autooksidering eller lipoksygenaseaktivitet (Lin m.fl., 1990). Deodoriseringsbetingelsene bidrar også til fjerning av uønskede organiske forbindelser (PCB, lette PAH, pesticider etc.) og til reduksjon av rester av fargestoffer i oljen ved termisk nedbrytning (såkalt varmebleking). Effekt av deodoriseringsstrinnet er avhengig av temperatur, tid, trykk og mengde strippedamp (De Greyt, 2012; Tabell 1). I tillegg vil apparaturdesign og type (batch, semikontinuerlig eller kontinuerlig), ha stor betydning.

Tabell 1 Effekt av prosessvariabler på kvalitet av deodorisert olje (De Greyt, 2012)

Kvalitetsparameter	Temperatur	Tid	Trykk	Damp
Smak	+	++	+	++
Farge	++	+	-	-
FFA stripping	++	-	++	+
Trans fettsyre dannelse	++	++	-	-
Tokoferol/kolesterol stripping	++	-	++	+
Fjerning av miljøgifter (POPs)	++	-	++	+

- liten eller ingen effekt; + signifikant effekt; ++ stor effekt

Temperatur og tid er styrende parametere for effekt av deodorisering. For marine oljer er det imidlertid foretrukket å bruke temperaturer under 200 °C for å unngå syklisering og polymerisering av langkjedete flerumettede fettsyrer (León-Camacho m.fl., 2001; Fournier m.fl., 2006). For høy temperatur kombinert med lang deodoriseringstid vil være uheldig for stabiliteten til oljen da betydelige mengder av de naturlige antioksidantene (f.eks. tokoferoler) vil gå tapt (Mezouari m.fl., 2006). Molekylærdestillasjon som brukes til fjerning av miljøgifter er ikke en effektiv «deodorisator». Det samme gjelder bruk av dampstripping med pakkede kolonner grunnet for kort oppholdstid (De Greyt, 2012). For fiskeolje anbefales det bruk av batch eller semikontinuerlig apparatur som gir tilstrekkelig oppholdstid ved lav temperatur, for å oppnå en stabil og nøytral olje (De Greyt, 2012).

Bruk av nitrogen som strippegass har blitt undersøkt for å unngå oksidasjon av oljen, bedre destillat kvaliteten og redusere tap av olje (Decap m.fl., 2004). Ulempen er at nitrogen er en ikke-kondenserbar gass og krever et betydelig større vakuumanlegg og dermed økte investeringer.

Det er en rekke kjemiske endringer som kan finne sted under deodoriseringen, slik at betingelsene bør være så skånsomme som mulig mht. temperatur, tid og vakuum spesielt for marine oljer med høy andel flerumettet fett (Fournier m.fl., 2006, 2007). Selv om hydroperoksidene blir ødelagt under bleking, kan noen nye primære og sekundære oksidasjonsprodukter bli dannet under varmebehandling som omdannes videre til flyktige og ikke-flyktige forbindelser. Ikke-flyktige produkter som dannes med økende temperatur under deodorisering er sykliske monomerer av fettsyrer, geometriske og posisjonsisomerer (trans, cis) av EPA og DHA, asykliske dimerer av triglyserider, dvs. upolare dimerer samt oksygenerte dimerer (Leon-Camacho m.fl., 1999; Ruiz-Méndez an Dobarganes; Fournier m.fl., 2006; Mjøs og Solvang, 2006).

Etter deodorisering blir oljen avkjølt og tilsatt antioksidant. Det er i tillegg vanlig å tilsette sitronsyre for å kompleksbinde metallrester og øke stabiliteten under lagring.

Fiskeoljer

Under raffinering av råolje fra karpe restråstoff utført av Crexi m.fl. (2010), ble deodorisering av den vinteriserte oljen utført ved 220 °C i 60 minutter med 5 % damp (basert på oljemasse) under vakuum (750 mmHg). Det ble oppnådd en reduksjon på 17 % frie fettsyrer, mens det fant sted en økning i oksidasjonsparametre (PV, AV og TBA), som var 2-3 ganger høyere enn i den vinteriserte oljen, sannsynligvis som et resultat av kombinasjon av for høy temperatur og oksygen i vanddampen.

Deodorisering av tunfisk råolje fra enzymatisk hydrolysert restråstoff er blitt foretatt av de Oliveira m.fl. (2016). Optimale betingelser mht fjerning av flyktige komponenter ble oppnådd ved 160 °C i 1 time etterfulgt av 200 °C i 1 time og 200 omdr./min under vakuum (650-700 mmHg).

Siden fiskoljer med høy andel flerumettede fettsyrer er følsomme for høy temperatur, har Chung og Lee (2009) undersøkt en ny deodoriseringsprosess basert på adsorpsjon ved bruk av nanoporøse zeolitter på råoljer fra fisk. De oppnådde en betydelig reduksjon av trimetylamin (fiskelukt) ved lave temperaturer (50 °C). Selv om adsorpsjonsprosesser har mange fordeler i forhold til konvensjonell dampstripping, har det vist seg at de fleste umettede aldehyder som er ansvarlige for oksidasjon av flerumettede fettsyrer, ikke fjernes like effektivt som ved dampstrippingsprosessen. Dette ser derfor ikke ut til å være noe alternativ for fiskeoljer.

Bruk av membranteknologi med nanofilter er en ny teknikk som er blitt testet ut på lab på råoljer fra tunfisk og blekksprut (Fang m.fl. 2017). I denne studien er konvensjonell deodorisering ved stripping blitt sammenlignet med membranteknologi kombinert med organisk løsemiddel (heksan), basert på et kommersielt nanofilter, LNG™ NS036 med en molekylvekt cut-off på 360 Da. Fiskeolje ble blandet med heksan i forholdet 1:3 (v/v). Blandingen (500 ml) ble deretter behandlet ved hjelp av nanofiltreringsmembran. Det valgte trykket var 20 bar, og operasjonen ble utført ved romtemperatur (20 ±2 °C) i 30 minutter. Det gjenværende organiske løsningsmiddel i retentatet ble fjernet med vakuumbrotavapor ved 60 °C i 30 minutter. Resultatene viste en betydelig nedgang i flyktige komponenter, ca. 80 % (målt med headspace GC/MS), 7,3 ganger reduksjon i luktverdi for tunfiskoljen og 13 ganger reduksjon i luktverdi for blekksprutoljen.

Råolje fra sild (Aidos, 2002) er blitt deodorisert i 5 timer ved 180-185 °C og 3-5 mbar. Under oppvarming og kjøling ble 50 mg/kg sitronsyre tilsatt oljen som 50% løsning. Damp «flushing» ble avbrutt på 110 °C og erstattet med nitrogen «flushing» mens oljen ble nedkjølt til <40 °C under vakuum. Oljen gikk deretter gjennom er poleringsfilter og samlet inn i polypropylen beholdere.

Karahadian og Lindsay (1990) har sammenlignet effekten av sur og basisk damp under deodorisering av fiskeolje. Menhaden, torskelever og ørretolje ble strippet ved 100- 210 °C. Best resultat ble oppnådd ved bruk av sur damp (0,025 N eddiksyre). Sammenlignet med ren vanddamp ga sur damp tilsvarende sensorisk kvalitet i temperaturområdet 100-150 °C, men med mindre grad av fisk/brent og grønn smak. Redusert fiskesmak ble forklart med syrekatalysert hydrering av aldehyder med fiskelukt og smakskafluende effekt av *tr,cis-2,6-nonadienal*.

3.6 Fjerning av miljøgifter

Fiskeolje kan i mange tilfeller inneholde persistente organiske miljøgifter (POPs) over de grenseverdier som er fastsatt i Europeisk lovgivning. Faktorer som påvirker nivået er den generelle forurensings-situasjonen i det farvannet som fisken er fanget (Joas m.fl., 2011), nivå i næringskjeden for det fisken beiter på (dvs. POPs akkumulerer oppover i næringskjeden), alder på fisken og sesongvariasjoner i fettnivå (Oterhals, 2011). Sistnevnte faktor reflekter det faktum at POPs-forbindelsene er lipofile og vil fordele seg i det tilgjengelige fettvevet i fisken. Når fettnivået reduseres vil dette medføre en akkumulering av POPs med resulterende høyere nivå i den separerte oljen, dvs. nivået er omvendt proporsjonalt med fettnivået.

For fiskeoljer er det spesielt de persistente organiske miljøgiftene dioksiner (PCDD), furaner (PCDF), dioksinlignende PCB (DL-PCB), ikke-dioksinlignende PCB (NDL-PCB) og organoklorpesticider (OCP) som er aktuelle å fjerne. Polybromerte flammehemmere (PBDE) har også vært i fokus, men EFSA har konkludert med at foreliggende nivå ikke medfører noen helserisiko for befolkningen (EFSA, 2011). Nivå av PAH er normalt lave i fiskeoljer. Industrielt anvendes det i dag tre teknologier for fjerning av POPs: aktivt kull adsorpsjon, dampstripping (deodorisering) og molekylærdestillasjon. Disse har forskjellig effektivitet på de respektive hovedgrupper av POPs og valg av teknologi eller kombinasjon av teknologier må besluttes basert på nivå i råoljen og hvilke krav som stilles av myndigheter i det respektive land. I tillegg vil det kunne foreligge krav fra kunde eller markedsnisje som medfører at nivået bør være lavere enn det som stilles basert på vurdering av mattrygghet.

Aktivt kull adsorpsjon er den mest anvendte teknologien for fjerning av POPs i fiskeolje med typisk dosering på 1-3 kg/tonn olje (De Greyt, 2012). Effektiv adsorpsjon er avhengig av molekylenes grad av

planar struktur og dette medfører at aktivt kull er mest effektiv for fjerning av dioksiner, furaner, PAH, og delvis dioksinlignende PCB, HCB og DDT (Oterhals m.fl., 2007; Jensen m.fl., 2011; Ortiz m.fl., 2011; Yebra-Pimentel m.fl., 2014). Teknologien har minimal effekt på ikke-dioksinlignende PCB og ingen effekt på PBDE.

Deodorisering anvendes ofte i kombinasjon med aktivt kull adsorpsjon. De to teknologiene supplerer hverandre i det resterende POPs etter aktivt kull behandling vil være de mest flyktige komponentene (PCB, pesticider, lavmolekylære PAH) som kan reduseres ved bruk av dampstripping. Molekylærdestillasjon anvender høyere temperatur og lavere trykk enn deodorisering og effektiviteten er dermed betydelig høyere. De fleste POPs fjernes effektivt med denne teknologien med noe lavere nivå for høymolekylære PAH og PBDE (Oterhals m.fl., 2010). Bruk av superkritisk CO₂ ekstraksjon har vist effekter på PCDD/F og DL-PCB, men litt lavere enn aktivt kull, men med betydelig større tap av olje (Kawashima m.fl., 2009).

Fiskeoljer

Det finnes en rekke leverandører og forskjellige teknikker for aktivering av aktivt kull (Bansal og Goyal, 2005). Maes m.fl. (2005) har testet fire kvaliteter ved standardiserte betingelser og nivå 0,1 og 0,5% på vektbasis. Generelt ble det oppnådd en meget høy reduksjon av PCDD/F (hhv. 83-93 % og 97-100 %), noe lavere for non-ortho PCB (hhv. 24-38 % og 72-93 %) og lavest for mono-ortho PCB (hhv. 3-11 % og 16-28 %). Nivå n-3 PUFA, PV, AV og OSI ble ikke påvirket. Noe reduksjon i spormineraler (Fe, Mg, Ca) ble observert og en kvantitativ fjerning av rester av fosfor.

Oterhals m.fl. (2007) har optimalisert betingelser for fjerning av PCDD/F og DL-PCB ved bruk av 0,5 % aktivt kull. Prosessparametere som ble studert var tid og temperatur. PCDD/F ble fjernet 90-99 %, non-ortho PCB 54-87 % og mono-ortho PCB 4-21 %. Det ble ikke observert noen effekt på PBDE-nivået. Det kunne ikke defineres noen felles optimum prosessbetingelser for alle POPs. Generelt var adsorpsjonen av PCDD/F meget raskt mens adsorpsjon av mono-ortho PCB krever mer tid og høyere temperatur. Det ble ikke påvist noen effekt på oksidasjonsnivået i oljen (PV og AV) etter aktivt kull behandlingen.

Ortiz m.fl. (2011) har testet en rekke forskjellige produkter av aktivt kull og bekreftet høy affinitet til PCDD/F (99 %) og noe lavere for dioxin-lignende PCB (81 %). Ikke-dioxinlignende PCB ble redusert med 16 %. Av pesticider ble heksaklorbenzen (HCB) redusert med 70 % og DDT med 41 %. Det ble også observert 10 % reduksjon av PBDE.

Yebra-Primentel m.fl. (2014) har studert fjerning av PAH i fiskeolje med bruk av flere forskjellige typer aktivt kull. De mest effektive adsorbenten fjernet PAH fra 80 til 100 % med økende effekt for høymolekylære forbindelser.

Fernandez-Gonzalez m.fl. 2014 har testet effekten av flere typer aktivt kull ved 2 % dosering (25 °C og 6 timer kontakttid) på fjerning av PCB. Det ble oppnådd opptil 95 % fjerning av non-ortho PCB, 37 % mono-ortho PCB og 10 % PCB markører (PCB6).

EFSA Panel of Contaminants in the Food Chain (CONTAM) har publisert en rapport som evaluerer effekten av aktivt kull filtrering for fjerning av dioksiner og dioksinlignende PCB fra fiskeolje (EFSA CONTAM Panel, 2017). Teknologien baserer seg på ferdige MOBICOB 2000 filtertanker fra DESOTEC etterfulgt av et poleringsfilter. Filtertanken skiftes ut med ny når adsorpsjonskapasiteten er brukt opp.

Basert på informasjon fra industrien og publiserte studier ble det konkludert med at teknologien ga en olje med restnivå PCDD/F og DL-PCB i samsvar med gjeldende EU-krav for fiskeolje anvendt i fôr.

Motstrøms superkritisk CO₂ ekstraksjon er studert av Kawashima m.fl. (2009) for fjerning av PCDD/F og DL-PCB i fiskeolje. Ved bruk av prosessbetingelser 70 °C, 30 MPa og CO₂/olje ratio på 72 ble det oppnådd 93 % reduksjon av PCDD/F og 85 % reduksjon av DL-PCB. En stor ulempe med denne prosessen er at betydelige mengder av triglyserider co-ekstraheres med miljøgiftene. Utbytte av rensset olje var bedre enn for en batchprosess, men likevel kun 65 %. Dette gjør prosessen mindre attraktiv i industriell sammenheng.

Hilbert m.fl. (1998) har undersøkt effekt av deodorisering ved 180 °C og bruk av 7 % strippedamp ved 5 mbar på reduksjon av PCB og OCP. De mest flyktige forbindelsene (α -HCH, lindan, HCB) ble fjernet til under deteksjonsnivå. Mindre flyktige OCP (dieldrin, p,p'-DDE, p,p'-DDD) og PCB ble halvert.

Carbonnelle m.fl. (2006) har undersøkt effekt av temperatur (180–220 °C) på fjerning av dioksiner og dioksinlignende PCB i fiskeolje ved bruk av dampstripping i en pakket kolonne og batchapparat. Effekt på de enkelte miljøgifter økte med økende temperatur. Høyest effekt ble oppnådd for mono-ortho PCB (64 % ved 190 °C i pakket kolonne) hvilket bekrefter at teknologien kan anvendes i kombinasjon med aktivt kull for fjerning av denne gruppen miljøgifter.

Superkritisk ekstraksjon er blitt testet for fjerning av miljøgifter i fiskeolje av Kawashima m.fl. (2009). Fjerning av PCDD/F og DL-PCB økte med økende temperatur og CO₂/olje-ratio, men effekten avtok med økende molekylvekt. Best effekt ble oppnådd ved 30 MPa og temperatur i området 60-70 °C. Ved bruk av CO₂/olje ratio på 72 ble det oppnådd 84 % reduksjon av PCDF, men kun 35 % av PCDD. DL-PCB ble redusert med 93 %. Bruk av superkritisk CO₂ ekstraksjon må dermed kombineres med aktivt kull behandling for effektivt å få redusert det totale TEQ-nivået i oljen. I tillegg ble det oppnådd et oljeutbytte på kun 65 %.

4 Oppsummering

Degumming

Degumming anvendes oftest som det første trinnet i rensing av oljer for fjerning av polare lipider (fosfolipider). Fosfolipider vil kunne opptre som emulgatorer og medføre økt tap av nøytrale lipider under avsyring av oljen samt gi en dårligere kvalitet på sluttprodukt. Oljen blandes med 1-3 % vann og vannfasen separeres fra oljen ved sentrifugering eller membranfiltrering. Alternativt kan det benyttes lipase enzymer for omdanning av de ikke-hydratiserbare fosfolipidene. Enzymatisk degumming har så langt kun funnet noe anvendelse innen storskala raffinering av vegetabiliske oljer. Det er imidlertid vanlig at fiskeolje poleres etter separasjon fra dekantervæsken under ekstraksjon av oljen fra råstoffet. Dette gjøres ved tilsetning av varmt vann etterfulgt av et nytt separasjonstrinn. Poleringen fungerer i praksis som et degummingstrinn der hydratiserbare fosfolipider fjernes. Fiskeoljer inneholder av denne grunn generelt lave nivå av polare lipider og for en råolje med høy kvalitet vil det ikke være nødvendig å anvende degumming under raffinering av oljen.

Avsyring

Avsyring eller nøytralisering er et viktig innledende prosessstrinn i oljeraffineringen og har stor betydning for sluttkvaliteten av den ferdig raffinerte oljen. Marine råoljer inneholder typisk 1-8 % frie fettsyrer, avhengig av råstoffkvalitet og prosessbetingelser. Disse bør fjernes før videre foredling av oljen fordi de kan bidra til ytterligere oksidasjon av oljen og bi/usmak.

Fysisk avsyring dvs. stripping med dampdestillasjon kan egne seg til industriell avsyring av vegetabiliske oljer, men er ikke noe industrielt alternativ for marine oljer pga risikoen for oksidasjon ved de høye temperaturene som må til.

Biologiske metoder er ikke tilstrekkelig effektive mht fjerning av kortkjedete frie fettsyrer. Enzymatisk reesterifisering representerer for høye enzymkostnader mht industriell bruk til lavkonsentratoljer, men kan være et alternativ i produksjon av høykonsentrat (EPA og DHA) oljer opp til et visst volum industrielt.

Bruk av superkritisk CO₂ ekstraksjon er en miljøvennlig og trygg metode uten bruk av løsemiddel og har vist seg å være en skånsom metode for separasjon av frie fettsyrer, da den utføres ved relativt lave temperaturer og ved fravær av luft/oksygen. Men ulempen er at dette er en kostbar teknikk, spesielt med tanke på industriell anvendelse, og er hovedgrunnen til at den ikke enda er tatt i bruk industrielt. Metoden vil først kunne bli lønnsom i fremstilling av dyre høykvalitet spesialoljer og råoljer med høy andel frie fettsyrer, der kvaliteten og renheten til de ekstraherte komponentene er av stor betydning.

Membranfiltrering med dagens teknologi har sine begrensninger mht anvendelse på fiskeoljer pga for dårlig selektivitet (for små forskjeller i molekylvekt) mellom frie fettsyrer og triglyserider. Selv i kombinasjon med løsemiddel er ikke effektiviteten tilstrekkelig mht fjerning av frie fettsyrer. Dessuten er ikke metoden egnet til fiskeoljer på grunn av nedbrytning av flerumettede fettsyrer med mindre avsyringen kan utføres uten nærvær av oksygen, dvs under nitrogen. De eksisterende teknikkene er dessuten fortsatt på forskningsstadiet, og pga. de nevnte begrensninger mht bruk på marine oljer, og utgjør ingen alternativ for kommersiell industriell anvendelse. Spesielt er kapasiteten til

membranfiltrene altfor dårlig med hensyn til industriell anvendelse. Det er behov for ytterligere studier på nye tilnærminger med tanke på denne teknologien.

Tradisjonell alkalisk avsyring ved bruk av lut har den svakheten at tap av olje kan være betydelig. Til tross for denne ulempen, er alkalisk avsyring fortsatt i kommersiell bruk i mange næringer og den meste anvendte metoden i produksjon av fiskeoljer på grunn av effektiv reduksjon av frie fettsyrer opp til ønsket nivå, uavhengig av innhold av frie fettsyrer i råoljen. Kjemisk nøytralisering reduserer mengde frie fettsyrer til et akseptabelt nivå - ned til 0,03 % - avhengig av egenskapene til oljen. Såpefasen dannet under avsyringen har dessuten den kombinerte virkningen av rensing, degumming og delvis avfarging av oljen. Derfor foregår fortsatt avsyring på industrielt nivå på tradisjonelt vis ved bruk av alkalisk avsyring.

Bleking

Bleking er en viktig prosess der hensikten er å fjerne urenheter som fargestoffer, oksidasjonsprodukter (peroksider), spormetaller, fosfolipidrester og rester av såpe og vann fra nøytraliserte oljer. Den konvensjonelle metoden er å benytte adsorbenter i form av leirmineraler (blekejord) eller kull eller kombinasjon av begge, som blandes inn i oljen under omrøring, oppvarming og vakuüm. Etter blekingen fjernes adsorbentene mekanisk fra oljen ved filtrering.

Til tross for noe tap av effektivitet på grunn av termodynamiske begrensninger, blir bleking med forskjellige typer leire eller karbon/kull fortsatt anvendt industrielt, da det forbedrer kvaliteten på sluttproduktet og fungerer godt i kombinasjon med kjemisk (lut) behandlet olje.

Det eksisterer en del forskningslitteratur på bleking av råolje fra sardin og sild, men kun enkelte arbeider fra makrell. Mengde blekejord som anvendes på fiskeoljer varierer fra 0,5 opp til 2 % avhengig av kvaliteten på oljen. Blekingen utføres oftest under et trykk på ca. 50 mbar (vakuüm), og temperaturer på 80-100 °C. Innledende tester på lab vil være påkrevd for å komme frem til de optimale betingelser mht blekeeffekt og bevaring av oljekvaliteten. Tørrbleking har vært mest anvendt, mens våtbleking, dvs. at oljen ikke er helt tørket etter avsyringstrinnet har vist seg å være mere gunstig mht fjerning av klorofyll og fosfatider. Ulike filterdesign har vært benyttet til fjerning av adsorbent etter bleking, men det er viktig å påse at oljen ikke blir eksponert for mye for luft/oksygen under pressing for å unngå oksidasjon. Det vil også kunne forekomme betydelige tap av oljen ved filtrering, som bør begrenses.

Vinterisering/Koldklaring

Vinteriseringsprosessen består av en fraksjonert krystallisering der triglyserider av med lavt og høyt smeltepunkt separeres ved delvis krystallisering i oljefasen. Målet med dette trinnet er å fjerne andelen triglyserider med høy andel mettede fettsyrer (stearin) som kan foreligge i større mengder i pelagiske oljer. Stearinfraksjonen kan begynne å felle ut/krystallisere allerede ved romtemperatur. Krystallisering krever sakte kjøling for å oppnå store krystaller og stabile polymorfe former. Små krystaller, dannet ved rask nedkjøling, lar seg vanskelig filtreres. Utfelte krystaller fjernes ved filtrering og på denne måten oppnår man en klar flytende olje ved ønsket temperatur.

Det er beskrevet noen studier på tørrfraksjonering av fiskeoljer. For å unngå filtreringsproblemer med stor andel stearin i oljen, anvendes det en flertrinns prosess der oljen kjøles ned og filtreres før videre nedkjøling av den flytende fasen. De fleste studier viser at nivået av flerumettede fettsyrer i oleinfasen kun øker med noen få prosent etter koldklaring. Et unntak er et studie basert på olje fra lanternefisk der man i en to-trinns prosess (nedkjøling til 5 og deretter 0 °C) har oppnådd en økning i nivå n-3 PUFA

fra 23,1 % i råoljen til 35,7 % i den vinteriserte oljen. Utbytte av olein og PUFA var hhv. 35 % og 51,5 %.

Bruk av et organisk løsemiddel muliggjør økt utbytte av oleinfraksjon grunnet lavere grad av flytende olje inkludert i stearinfraksjonen. Vanlig brukte løsemidler er aceton og heksan. Et patentert alternativ er bruk av etylestere av fettsyrer fra konsentrering av EPA og DHA i fiskeolje. Ved bruk av langsom nedkjøling og gjentatt filtrering fra 11 ned til 0 °C, var det mulig å oppnå en flytende og klar olje fri for stearin ved 0-4 °C. Oljeutbyttet var på 83 % for makrell, 76 % for lodde og 88 % for sildolje.

Deodorisering

Deodorisering av fiskeolje utføres tradisjonelt ved bruk av dampstripping ved høy temperatur (<200 °C) og redusert trykk (2-5 mbar). Hensikten med dette trinnet er å bryte ned eventuelle rester av peroksid, fjerne flyktige forbindelser (hovedsakelig aldehyder og ketoner som bidrar til smak og lukt), og frie fettsyrer. Deodoriseringsbetingelsene bidrar også til fjerning av uønskede organiske forbindelser (PCB, lette PAH, pesticider etc.) og til reduksjon av rester av fargestoffer i oljen ved termisk nedbrytning (såkalt varmebleking). Effekt av deodoriseringsstrinnet er avhengig av temperatur, tid, trykk og mengde strippedamp. I tillegg vil apparaturdesign og type (batch, semikontinuerlig eller kontinuerlig) ha stor betydning.

Temperatur og tid er styrende parametere for effekt av deodorisering. Bruk av for høy temperatur vil kunne medføre syklisering og polymerisering av langkjedete flerumettede fettsyrer og dannelse av transfettsyrer. For fiskeolje anbefales det bruk av batch eller semikontinuerlig apparatur som gir tilstrekkelig oppholdstid ved lav temperatur, for å oppnå en stabil og nøytral olje. Etter deodorisering blir oljen avkjølt og tilsatt antioksidant. Det er i tillegg vanlig å tilsette sitronsyre for å kompleksbinde metallrester og øke stabiliteten under lagring.

Det finnes få relevante studier på deodorisering av fiskeoljer. Publiserte data er som oftest basert på labskala apparatur og kan i liten grad brukes til oppskalering av prosessbetingelser. Bruk av nitrogen som strippedamp er beskrevet, men gir ikke forbedret kvalitet på oljen. Fortrinnet er en renere destillatfraksjon, men krever også økte investeringskostnader for vakuumanlegget. Bruk av en sur damp er vist å gi sammenlignbar sensorisk kvalitet med ren damp i temperaturområdet 100-150 °C, men med mindre grad av fisk/brent og grønn smak.

For å unngå bruk av høy temperatur er ny deodoriseringsteknologi basert på adsorpsjon og membranfiltrering testet ut på fiskeolje. Ved bruk av nanoporøse zeolitter er det oppnådd en betydelig reduksjon av trimetylamin (fiskelukt) ved lave temperaturer (50 °C). De fleste umettede aldehyder ble imidlertid ikke fjernet like effektivt som ved dampstripping. Bruk av membranteknologi er testet ut på tunfisk- og blekksprutolje. Oljen ble løst i heksan før filtrering over et nanofilter med cut-off på 360 Da. Teknologien ga en betydelig nedgang i flyktige komponenter (80 %) og hhv. 7,3 og 13 ganger reduksjon i luktverdi for tunfisk og blekksprutoljen.

Fjerning av persistente organiske miljøgifter (POPs)

For fiskeoljer er det spesielt de persistente organiske miljøgiftene dioksiner (PCDD), furaner (PCDF), dioksinlignende PCB (DL-PCB), ikke-dioksinlignende PCB (NDL-PCB) og organoklorpesticider (OCP) som er aktuelle å fjerne. Nivå av PAH er normalt lave i fiskeoljer. Industrielt anvendes det i dag tre teknologier for fjerning av POPs: aktivt kull adsorpsjon, dampstripping (deodorisering) og molekylærdestillasjon. Disse har forskjellig effektivitet på de respektive hovedgrupper av POPs og valg

av teknologi eller kombinasjon av teknologier må besluttes basert på nivå i råoljen og hvilke krav som stilles av myndigheter i det respektive land. I tillegg vil det kunne foreligge krav fra kunde eller markedsnisje som medfører at nivået bør være lavere enn det som stilles basert på vurdering av mattrygghet.

Aktivt kull adsorpsjon er den mest anvendte teknologien for fjerning av POPs i fiskeolje med typisk dosering på 1-3 kg/tonn olje. Effektiv adsorpsjon er avhengig av molekylenes grad av planar struktur og aktivt kull er mest effektiv for fjerning av dioksiner, furaner, PAH, og delvis dioksinlignende PCB, HCB og DDT. Teknologien har minimal effekt på ikke-dioksinlignende PCB og ingen effekt på PBDE.

Deodorisering anvendes ofte i kombinasjon med aktivt kull adsorpsjon. De to teknologiene komplementerer hverandre i det resterende POPs etter aktivt kull behandling vil være de mest flyktige komponentene (PCB, pesticider, lavmolekylære PAH) som kan reduseres ved bruk av dampstripping. Molekylærdestillasjon anvender høyere temperatur og lavere trykk enn deodorisering. De fleste POPs fjernes effektivt med denne teknologien, men med noe lavere nivå for høymolekylære PAH og PBDE. Bruk av superkritisk CO₂ ekstraksjon har vist litt lavere effekter på PCDD/F og DL-PCB sammenlignet med aktivt kull, men med betydelig større tap av olje.

5 Referanser

- Adeniyi, O.D. and A.A. Bawa 2006. Mackerel (*Scomber Scrombrus*) Oil Extraction and Evaluation as Raw Materials for Industrial Utilization, *Leonardo Journal of Sciences* Issue 8, 33-42, ISSN 1583-0233.
- Aidos, I. 2002. Production of High-Quality Fish Oil from Herring Byproducts. PhD Thesis, University of Wageningen, The Netherlands, ISBN: 90-5808-728-X.
- Aloo, J. O. 2014. Development of refined oil from Lake Victoria Nile perch (*Lates niloticus*) viscera. PhD Thesis, Dept. Food Science, Nutrition and Technology, University of Nairobi, Kenya.
- AOCS Lipid library, Oil refining <http://lipidlibrary.aocs.org/OilsFats/content.cfm?ItemNumber=39212>
- Ayorinde, F.O. and M. Hassan 1993. Deacidification of vegetable oils. Patent US005414100A.
- Aursand, M., Mozuraityte, R., Hamre, K., Knutsen, H., Maage, A. and A. Arukwe 2011. Description of the process in the value chain and risk assessment of decomposition substances and oxidation products in fish oils. Opinion of Steering Committee of the Norwegian Scientific Committee for Food Safety (VKM), ISBN 978-82-8259-035-8, 147 p.
- Bailey's industrial oil and fat products 2005. Print ISBN: 9780471384601, Online ISBN: 9780471678496 DOI: 10.1002/047167849X
- Bansal, R.C., Goyal and M., 2005. Activated Carbon Adsorption. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 497.
- Bhattacharyya, S. and D.K. Bhattacharyya 1989. Biorefining of high acid rice bran oil. *Journal of American Oil Chemists Society*, 66, 1809–1811.
- Bhosle, B.M. and R. Subramanian 2005. New approaches in deacidification of edible oils – a review. *Journal of Food Engineering*, 69, 481–494.
- Bimbo, A. 2017. Marine oils. *AOCS Lipid Library*: <http://lipidlibrary.aocs.org/OilsFats/content.cfm?ItemNumber=40332>
- Breivik, H., 2007. Long-Chain Omega-3 Speciality Oils. The Oily Press, Bridgwater, England, pp. 299.
- Carbonnelle, S., Eppe, G., Hellebosch, L., De Meulenaer, B., Vila Ayala, J., De Greyt, W., Verhe, R., De Pauw, E. and L. Goeyens 2006. Removal of PCDD/Fs and DL-PCBs from fish oils by volatilisation procedures. *Organohalogen Compd.* 68, 620–623.
- Chapman, D.M. and E.A. Pfannkoch 1992. Thermodynamic limitations for pigment adsorption during the bleaching of triglyceride oils. *Journal of American Oil Chemists Society*, 69, 1009–1014.
- Charanyaa, S., Belur, P.D. and I. Regupathi 2017. A New Strategy to Refine Crude Indian Sardine Oil. *Journal of Oleo Science* 66(5), 425-434.
- Chen, C.R., Wang, C.H., Wang, L.Y., Hong, Z.H., Chen, S.H., Ho, W.J. and C.M.J. Chang 2008. Supercritical carbon dioxide extraction and deacidification of rice bran oil. *The Journal of Supercritical Fluids* 45(3), 322-331.
- Cheng, M. and D. Lixiang 2013. Production method and system of deacidification of rice bran oil. Chinese Patent CN 102618383B.
- Cheryan, M. 1998. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Technomic Publishing Co. Inc. Lancaster, (2nd ed) pp. 406-413.
- Cho, S.Y., Kwon, T.W. and S.H. Yoon, 1990. Selective removal of free fatty acids in oils using a microorganism. *Journal of American Oil Chemists Society*, 67, 558–560.
- Chung K.H and K.Y. Lee 2009. Removal of trimethylamine by adsorption over zeolite catalysts and deodorization of fish oil. *J. Hazard Mater.* 172(2-3), 922-927.
- Chung, T.W., W. Y.L. Wu and S.H. Hsu 2018. Removal of Free Fatty Acid from Plant Oil by the Adsorption. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 362
- Cmolik, J. and J. Pokorny, 2000. Physical refining of edible oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102, 472–486.

- Coutinho, C.M., Chiu, M.C., Basso, R.C., Ribeiro, A.P.B., Goncalves, L.A.G. and L.A. Viotto 2009. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: a review. *Food Research International*, 42, 536–550.
- Cunha, D.C., Crexi, V.T. and L.A.A. Pinto 2009. Winterization of fish oil with solvent. *Food Science and Technology* vol.29, n.1, pp.207-213.
- Crexi, V.T., Monte, M.L. and L.A. de Souza Soares 2010. Production and refinement of oil from carp (*Cyprinus carpio*) viscera. *Food Chemistry* 119, 945–950.
- Cvengros, J. 1995. Physical refining of edible oils. *Journal of American Oil Chemists Society*, 72, 1193–1196.
- Decap, P., Braipson-Danthine, S., Vanbrabant, A., De Greyt, W. and C. Deroanne 2004. Comparison of steam and nitrogen in the physical deacidification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 81:611-617.
- De Greyt, W. F. J., 2012. Current and Future Technologies for the Sustainable and Cost-Efficient Production of High Quality Food Oils. *European Journal of Lipid Science and Technology* 114(10), 1126-1139.
- de Moraes Coutinho, C., Chiu, M.C., Basso, R.C., Badan Ribeiro, A.P., Gonçalves, L.A.G. and L.A.. Viotto 2009. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A Review. *Food Research International* 42, 536–550.
- Dijkstra, A.J. 2009. Recent developments in edible oil processing. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111, 857–864.
- Dijkstra, A.J. 2013. The purification of edible oils and fats. *Lipid Technology* December 2013, 25, No. 12, 271-273.
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), 2011. Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. *EFSA Journal* 2011, 9(5):2156. [274 pp.] doi:10.2903/j.efsa.2011.2156. Available online: www.efsa.europa.eu/efsajournalEFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain), 2017.
- El-Salam, A.S.M.A, Doheim, M.A., SitoHy, M.Z and M.F. Ramadan 2011. Deacidification of High-acid Olive Oil. *Journal of Food and Processing Technology*, S5-001. doi:10.4172/2157-7110.S5-001, 2-7.
- Essid, K., Trabelski, M. and M.H. Frikha 2016. Oxidative stability of neutralized oils bleached with clays activated with ultrasound. *International Crops and Products* 89, 268-272.
- De Greyt, W.F. 2012. Current and future technologies for the sustainable and cost-efficient production of high quality food oils. *Eur. J. Lipid Science and Technology* 114, 1126-1139.
- Dedhia, C. and J.R Chunduri 2015. Biological Refining: Novel Technique to Reduce the Rancidity of used Edible Oil. *International Journal of Biotech Trends and Technology* Vol. 13 (1), 14-19.
- de Oliveira, D.A.s.b., Minozzo, M.G., Licodiedoff, S., and N. Waszczynskyj 2016. Physicochemical and sensory characterization of refined and deodorized tuna (*Thunnus albacares*) by-product oil obtained by enzymatic hydrolysis. *Food Chemistry* 207, 187–194.
- Fang, Y., Gu, S., Zhang, J., Liu, S., Ding, Y and J. Liu 2017. Deodorisation of fish oil by nanofiltration membrane process: focus on volatile flavor compounds and fatty acids composition. In. *Journal of Food Science and Technology*. Doi: 10.1111/ijfs.13644.
- Fernandez-Gonzalez, R.; Yebra-Pimentel, I.; Martinez-Carballo, E., and J. Simal-Gandara 2014. Decontamination Solutions for Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Raw Fish Oils From Environmentally Contaminated Sea Fishes. *Science of the Total Environment* 468:1007-1013.

- Feryana, I.W.K. and S.H.S. Nurjanah 2014. Refining of Mackerel Fish Oil from Fish Meal Processing Byproduct with Alkali Neutralization. *Journal of Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*, Volume 17 Nr 3, 207-214.
- Fournier, V., Destailats, F., Juanéda, P., Dionisi, F., Lambelet, P., Sébédio, J.L. and O. Berdeaux 2006. Thermal degradation of long-chain polyunsaturated fatty acids during deodorization of fish oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 108, 33-42.
- Fournier, V., Destailats, F., Lambelet, P., Dionisi, F., Sebedio, J.L. and O. Berdeaux, 2007. Degradation products formed from long chain PUFA during deodorization of fish oil. *Lipid Technology*, 19, 9–11.
- Garcia-Moreno, P.J., Guadix, A., Gomez-Robledo, L., Melgosa, M. and E.M. Guadix 2013. Optimization of bleaching conditions for sardine oil. *Journal of Food Engineering*, 116, 606–612.
- Ghazani, S.M. and A.G. Marangoni 2013. Minor components in canola oil and effects of refining on these constituents: a review. *Journal of American Oil Chemists Society*, 90, 923–932.
- Hamm, W., 2009. Processing of fish oil. In: B. Rossell (Ed.) *Fish oils*. Bckwell Publ. Ltd, London, ISBN 978-1905224-63-0, 81-97.
- Hamm, W 1992. *Science and practice of liquid liquid extraction*. Thornton, J.D. ed., Oxford, Claredon Press, 309-352.
- Hernandez, E. and S.J. Rathbone 2002. Refining of glyceride oils by treatment with silicate solutions and filtration. Patent US006448423B1.
- Hilbert G., Lillemark L., Balchen, S. and C.S. Højskov 1998. Reduction of organochlorine contaminants from fish oil during refining. *Chemosphere* 37(7), 1241-1252.
- Shahidi F. (Ed.), 2005. *Bailey's industrial oil and fat products*, Vol. 5: Edible oil and fat products: Processing technologies. ISBN ISBN: 978-0-471-38460-1, John Wiley & Sons Inc. New York.
- Irianto, H.E. 1992. Fish oil: Refining, stability and its use in canned fish for the Indonesian market. PhD Thesis, Massey University New Zealand.
- Ivanovs, K. and D. Blumberga 2017. Extraction of fish oil using green extraction methods: a short review. *Energy Procedia* 128, 477-483.
- Jensen, B., Kuznetsova, T., Kvamme, B., and Å. Oterhals, 2011. Molecular dynamics study of selective adsorption of PCB on activated carbon. *Fluid Phase Equilibria* 307:58-65.
- Joas, R., Portrykus, A. and G. Chambers 2001. Effects on the Fisheries Industry of the Commission Proposals (SANCO) on Dioxin Content of Fish, Fish Oil and Fish Meal as Part of Animal Feed Regulations. Scientific and Technological Options Assessment Series, STOA 101 EN. European Parliament, Directorate-General for Research, Luxembourg.
- Kannan, P.K.P. and G.K.A. Gundappa 2014. Impact of different deacidification methods on quality characteristics and composition of olein and stearin in crude red pal oil. *Journal of Oleo Science* 63 (12), 1209-1221.
- Karahadan, C. and R.C. Lindsay 1990. Low temperature deodorizations of fish oils with volatile acidic and basic steam sources. *Journal of American Oil Chemists Society*, 67(2), 85-91.
- Kawashima, A., Watanabe, S., Iwakiri, R. and K. Honda 2009. Removal of dioxins and dioxin-like PCBs from fish oil by countercurrent supercritical CO₂ extraction and activated carbon treatment. *Chemosphere* 75, 788-794.
- Kreulen, H. P. 1976. Fractionation and winterization of edible fats and oils. *Journal of American Oil Chemists Society*, 53:393-396.
- Krishna Kumar, N. S., and D.N. Bhowmick, 1996. Separation of fatty acids/triacylglycerol by membranes. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 73, 399–401.
- Kundrot, R.A. 1984. Deacidification of library materials. Patent US004522843.

- Latondress, E.G. 1984. *Journal of the American Oil Chemists Society*, vol. 61, no. 8, 1380-1382.
- León-Camacho, M., Ruiz-Méndez, M.V. and E. Graciani Constante 1999. Changes in olive oil components during deodorization and/or physical refining at the pilot plant scale using nitrogen as stripping gas. *Fett/Lipid*, 101, 38-43.
- León-Camacho, M. V. Ruiz-Méndez, M. M. Graciani Constante and E. Graciani Constante 2001. Kinetics of *cis-trans* isomerization of linoleic acid in the deodorization and/or physical refining of edible fats. *Eur J Lipid Sci Technol*. 2001, 103, 85–92.
- León-Camacho, M., Ruiz-Méndez, M.V. and E.C. Constante 1999. Changes in olive oil components during deodorization and/or physical refining at the pilot plant scale using nitrogen as stripping gas. *Lipid* 101 (1), 38–43.
- Lin, C. F., Hsieh, T. C. Y., Crowther, J. B. and A.P. Bimbo 1990. Efficiency of removing volatiles from menhaden oils by refining, bleaching and deodorization. *Journal of Food Science*, 55, 1669–1972.
- Maes, J., De Meulenaer, B., Van Heerswynghels, P., De Greyt, W., Eppe, G., De Pauw, E. and A. Huyghebaert 2005. Removal of dioxins and PCB from fish oil by activated carbon and its influence on the nutritional quality of the oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 82, 593–597.
- Mariem, K. and B. Fatima 2017. Reduction of Free Fatty Acid Content of Crude Sardine Oil by Enzymatic Esterification at Laboratory Scale. *International Journal of Biological Chemistry* 11, 23-29.
- Mezouari, S., Eichner, K., Kochhar, P., Brühl, L. and K. Schwarz 2006. Effect of the full refining process on rice bran oil composition and its heat stability. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 108, 193-199.
- Mjøs, S. and Solvang 2006. Geometrical isomerisation of eicosapentaenoic and Docosahexaenoic acid at high temperatures. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108, 589–597.
- Monte, M.L., Pohndorf, R.S., Crexi, V.T. and L.A.A. Pinto 2015. Bleaching with blends of bleaching earth and activated carbon reduces color and oxidation products of carp oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 117, 829–836.
- Niazmand, R., Farhoosh, R., Razavi, S.M.A., Mousavi, M. and M.S. Noghabi 2011. Investigation of quality and stability of canola oil refined by adding chemical agents and membrane processing. *Procedia Food Science*, 1, 90–94.
- de Oliveira, D.A.S.B., Minozzo, M.G., Licodiedoff, S. and N. Waszczynskyj 2016. Physicochemical and sensory characterization of refined and deodorized tuna (*Thunnus albacares*) by-product oil obtained by enzymatic hydrolysis. *Food Chemistry* 207, 187–194.
- Ortiz, X., Carabellido, L., Marti, M., Marti, R., Tomas, X., and J. Diaz-Ferrero 2011. Elimination of Persistent Organic Pollutants From Fish Oil With Solid Adsorbents. *Chemosphere* 82(9):1301-1307.
- Oterhals, Å., Solvang, M., Nortvedt, R. and M.H.G. Berntssen 2007. Optimization of activated carbon-based decontamination of fish oil by response surface methodology. *European Journal of Lipid Science and Technology* 109, 691-705.
- Oterhals, Å., Kvamme, B. and M.H.G. Berntssen 2010a. Modeling of a short-path distillation process to remove persistent organic pollutants in fish oil based on process parameters and quantitative structure properties relationships. *Chemosphere* 80, 83-92.
- Oterhals, Å., 2011. Decontamination of persistent organic pollutants in fishmeal and fish oil - Process optimization and modeling. PhD thesis, Department of physics and technology, University of Bergen, Norway. ISBN 978-82-308-1830-5.

- Oterhals, Å. And G. Vogt 2013. Impact on extraction, refining and concentration stages on the stability of fish oil. In: Jacobsen, C.; Skall Nielsen, N.; Frisenfeldt Horn, A., and Moltke Sørensen, A.-D., Eds. *Food Enrichment with omega-3 fatty acids*: Woodhead Publishing Ltd, UK; pp. 111-129.
- Patterson, H.B.W. 2009. Basic components and procedures. In: List, G.R. Ed. *Bleaching and purifying fats and oils, theory and practice*, ISBN 978 1-893397-91-2, AOCS Press Urbana, Illinois, USA, 1-52.
- Pereira, C.G. and M.A.A. Meireles 2007. Economic analysis of rosemary, fennel and anise essential oils obtained by supercritical fluid extraction. *Flavour and Fragrance Journal* 22, 407–413.
- Raman, L.P., Cheryan, M. and N. Rajagopalan 1996. Deacidification of soybean oil by membrane technology. *Journal of American Oil Chemists Society*, 73, 219–224.
- Rossell, B. 2009. *Fish Oils*. Leatherhead Publishing and Blackwell Publishing, Leatherhead, UK.
- Rossi, M., Gianazza, M., Alamprese, C. and F. Stanga, 2003. The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining. *Food Chemistry* 82 (2), 291–296.
- Ruiz-Mendez, M.V. and M.C. Dobarganes. DOI: 10.21748/lipidlibrary.39212.
- Ruiz-Méndez, M.V., Márquez-Ruiz, G. and M.C. Dobarganes 1996. Comparative performance of steam and nitrogen as stripping gas in physical refining of edible oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 73, 1641-1645.
- Sampaio, K.A., Zyaykina, N., Wozniak, B., Tsukamoto, J., De Greyt, W. and C.V. Stevens 2015. Enzyaticdegumming: Degumming efficiency versus yield increase *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117, 81–86.
- Sari, R.N., Utomo, B.S.B. and J.B.E. Hastarini 2016. Refining of Pangasius Oil from Fish Smoking By-products. *JPB Kelautan dan Perikanan* Vol. 11 No. 2, 171-182.
- Sathivel, S. 2010. Fish oil extraction, purification and its properties. In: Alasalvar, C., Shahidi, F., Miyashita, K., Wanasundara, U. (Eds.), *Handbook of Seafood Quality, Safety and Health Applications*, first ed. John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, pp. 423–430.
- Sengupta, R. and D.K. Bhattacharyya 1992. A comparative study between biorefining combined with other process and physical refining of high acid mohua oil. *Journal of American Oil Chemists*
- Shahidi, F., Wanasundara, P.K.J.P.D. and U.N. Wanasundara 1997. Changes in edible fats *and* oils during processing. *Journal of Food Lipids* 4, 199-23 1
- Shahidi F. (Ed.), 2005. *Bailey's industrial oil and fat products*, Vol. 5: Edible oil and fat products: Processing technologies. ISBN ISBN: 978-0-471-38460-1, John Wiley & Sons Inc. New York.
- Soleimani, Y., Sahari, M. A. and M. Barzegar 2015. Influence of Processing Parameters on Physicochemical Properties of Fractionated Fish Oil at Low Temperature Crystallization. *Nutrition & Food Science* 45(1), 2-19.
- Srimati, M., Kushartoa, C.M., Tanzihaa, I. and S.H. Suseno 2013. Effect of Different Bleaching Temperatures on the Quality of Refined Catfish (*Clarias gariepinus*) Oil. *Procedia Food Science* 3, 223 – 230.
- Su, D., Xiao, T., Gu, D., Jin, Y., Zhang, W. and T. Wu 2013. Ultrasonic bleaching of rapeseed oil: effects of bleaching conditions and underlying mechanisms. *Journal of Food Engineering*, 117, 8–13.
- Subramanian, R., Nakajima, M., and T. Kawakatsu 1998. Processing of vegetable oils using polymeric composite membranes. *Journal of Food Engineering* 38, 41–56.
- Suseno, S.H., Tajul, A.Y. and W.A. Nadiyah 2011. Improving the quality of Lemuru (*Sardinella lemuru*) oil using magnesol XL filter aid. *International Food Research Journal* 18: 255-264.

- Suseno S.H., Tajul, A.Y., Nadiyah, W.A. and A.F. Noor 2012. Improved of color properties on *Sardinella lemuru* oil during adsorbent refining using Magnesol XL. *International Food Research Journal* 19(4), 1383-1386.
- Suseno, S.H., Nurnafisah, I., Jacob, A.M., Izaki, I. and A.F. Izaki 2015. Optimization of Bleaching Condition for Sardine Oil from Fish Meal By-Product. *World Journal of Fish and Marine Sciences* 7 (4): 334-340.
- Suseno, S.H., Sintoko, E.D.P., Jacob, A.M. and N. Fitriana 2017. Sardine Oil Purification with Winterization. *Oriental Journal Of Chemistry* 33(6), 3150-3159.
- Søbstad, G. E. 1992. Marine oil separation, purification technology. *INFORM* 3:827-830.
- Taylor, D. 2009. Adsorbents. In List, G.R. Ed. "Bleaching and Purifying Fats and Oils, Theory and Practice, AOCS Press USA, ISBN 978-1893997-91-2, 69-95.
- Temelli, F. 2009. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils. *Journal of Supercritical Fluids* 47, 583-590.
- Tres, M.V., Ferraz, H.C., Dallago, R.M., Luccio, M.D. and J.V. Oliveira 2010. Characterization of polymeric membranes used in vegetable oil/organic solvents separation. *Journal of Membrane Science*, 362, 495–500.
- Vaisali, C., Charanyaa, S., Belur, P.D. and I. Regupathi 2015. Refining of edible oils: a critical appraisal of current and potential technologies *International Journal of Food Science and Technology* 50, 13–23.
- Vázquez, L., Hurtado-Benavides, A.M., Reglero, G., Fornari, T., Ibáñez, E. and F.J. Señoráns 2009. Deacidification of olive oil by countercurrent supercritical carbon dioxide extraction: Experimental and thermodynamic modeling *Journal of Food Engineering* 90, 463–470.
- WO 2017/009874. Winterization of fish oil. Yebra-Pimentel, I., Fernandez-Gonzalez, R., Martinez-Carballo, E., and J. Simal-Gandara 2014. Optimization of Purification Processes to Remove Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in Polluted Raw Fish Oils. *Science of the Total Environment* 470:917-924.
- Young, F.V.K., Pool, C., Biermth, E., Krog, N., Davidson, N.G.J. and F.D. Gunstone 1994. Processing of fats and oils. In Gunstone, F.D. Harwood, J.L. and F.B. Padley., Eds. *The Lipid Handbook*, 2nd ed. London, Chapman and Hall, 249-276.
- Zschau, W. 2001. Bleaching of edible fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103, 505–508.

