

RAPPORT Åpen • Utgitt juli 04

# Reduksjon av dioxin og PCB i fiskemel

- A feasibility study

Åge Oterhals

# RAPPORT

Tilgjengelighet:  
**Åpen**

FHF 233013<sup>2</sup>

<p><i>Tittel:</i>  <b>Reduksjon av dioxin og PCB i fiskemel          - A feasibility study</b></p>	<p><i>Dato:</i>  <b>30. juni 2004</b></p>
	<p><i>Antall sider og bilag:</i>  <b>21</b></p>
	<p><i>Forskningssjef:</i>  <b>Ola Flesland</b></p>
<p><i>Forfatter(e):</i>  <b>Åge Oterhals, Einar Nygård og Marianne Solvang</b></p>	<p><i>Prosjektnr.:</i>  <b>P5603</b></p>
<p><i>Oppdragsgiver:</i>  <b>FHL</b></p>	<p><i>Oppdragsgivers ref.:</i>  <b>Henrik Stenwig</b></p>
<p><i>3 stikkord:</i>  <b>Miljøgifter, fiskemel, rensing</b></p>	
<p><i>Sammendrag: (maks 200 ord)</i>          Dioxiner og PCB er fettløselige forbindelser. Den mest kostnadseffektive måte å redusere miljøgifter i fiskemel vil være tiltak rettet mot reduksjon av fettinnhold basert på optimalisering av eksisterende enhetsoperasjoner. Masse- og dioxin/PCB-balanse i prosessen viser at potensialet er klart størst ved gjennomføring av tiltak rettet mot mellomproduktene presskake/grakse, men dette kan ikke alene løse industriens utfordringer. Det er i forprosjektet testet et nytt prinsipp for fjerning av miljøgifter basert på ekstraksjon av presskake med soyaolje. Prosessen er vist å kunne redusere innholdet av miljøgifter til nivå lavere eller tilsvarende hva som oppnåes ved heksan- eller isopropanolekstraksjon av fiskemel. I laboratorieforsøk er det oppnådd en renseseffekt på 89%. Prosessen kan lett implementeres i en eksisterende fiskemelfabrikk og muliggjør fremstilling av et rensket fiskemel med uendret fettinnhold. Ekstraksjon med organiske løsemidler vil fjerne flerumettede fettsyrer og vitaminer og endre på de fysikalske og kjemiske egenskapene til fiskemelet. Ekstraksjon med soyaolje medfører en betydelig endring av fettsyresammensetningen i presskaken, men dette kan unngås ved bruk av fiskeolje som ekstraksjonsmiddel. Fiskeolje fra ekstraksjonsprosessen kan renses basert på samme teknologi som velges for vanlig fiskeolje fremstilt ved fabrikk. Dette muliggjør etablering av kostnadseffektive totalløsninger ved den enkelte fiskemelfabrikk der rensing av fiskemel og olje integreres i en ny prosess.</p>	
<p><i>English summary: (maks 100 ord)</i>          Dioxins and PCBs are fat soluble compounds. Actions taken to reduce the fat level based on optimizing of existing unit operations will be the most cost effective way to reduce the level of dioxins and PCBs in fish meal, but the industry can not solve the problem based on such actions alone. A new principle based on extraction of press cake with soybean oil has been tested in laboratory scale and a dioxin and PCB reduction of 89 % documented. This is higher or comparable with hexane or isopropanol extraction. The process can easily be implemented in an existing production plant and makes it possible to produce dioxin and PCB reduced fish meal with unchanged fat level. Alterations in the fatty acid composition can be avoided by use of fish oil instead of soybean oil. Extraction with organic solvents will reduce the fat level and change the physicochemical properties of the fish meal. The new extraction method makes it possible to establish a cost effective solution where dioxin and PCB reduction of fish meal and fish oil is integrated in a new process.</p>	

## INNHOOLD

1	INNLEDNING.....	2
2	MATERIALER OG METODER.....	2
	2.1 Råstoff og pilotskala mel/olje-produksjon .....	2
	2.2 Økt fettfraskilling presskake .....	3
	2.3 Økt fettfraskilling limvannkonsentrat .....	4
	2.4 Ekstraksjon av fiskemel med organisk løsemiddel .....	4
	2.5 Ekstraksjon av presskake med soyaolje .....	4
	2.6 Analysemetoder.....	5
	2.7 Statistiske metoder .....	5
3	RESULTATER OG DISKUSJON .....	5
	3.1 Fett- og tørrstoffbalanse pilotskala opparbeidelse av sild.....	5
	3.2 Dioxin- og PCB-balanse pilotskala opparbeidelse av sild .....	8
	3.3 Økt fettfraskilling i prosessen.....	9
	3.4 Ekstraksjon av presskake/jesmaslam og fiskemel.....	11
4	KONKLUSJONER.....	16
5	REFERANSER.....	17

## 1 INNLEDNING

EU-kommisjonen har innført følgende grenseverdier (toksiske ekvivalenter = TEQ) for maksimum innhold av dioxiner (PCDD) og furaner (PCDF) med virkning f.o.m. 1. juli 2002:

Fiskeolje: 6,0 ng WHO-PCDD/F TEQ/kg

Fiskemel: 1,25 ng WHO-PCDD/F TEQ/kg

Fiskefôr: 2,25 ng WHO-PCDD/F TEQ/kg

For enkelte råstoffslag vil innholdet av dioksiner og furaner være så høyt at produsert fiskeolje og fiskemel vil ligge over de vedtatte grenseverdier. Dette gjelder spesielt for fisk fanget i forurensede områder (bl.a. deler av Nordsjøen, Østersjøen og Skagerrak), fisk med lavt fettinnhold og biprodukter fra hvitfiskindustrien. TEQ-bidraget fra dioksinlignende PCB (DLPCB) er ikke tatt med i det vedtatte EU-regelverk. Inkluderes denne gruppen vil TEQ-nivået bli 2-3 ganger høyere og medføre at tilnærmet all norskprodusert fiskeolje og -mel vil ligge over de vedtatte grenseverdier. Fôringforsøk på laks har i tillegg vist at DLPCB har en høyere retensjon i fisken enn PCDD/F, henholdsvis 80-90 % og 60 %.

FHF, SND, FHL fiskemel og Norges Sildesalgslag bevilget høsten 2002 midler til oppstart av et 2-årig prosjekt med målsetning å undersøke alternative teknikker for rensing av fiskeolje for miljøgifter med hovedfokus på dioxiner, furaner og dioksinlignende PCB. Inkludert i dette prosjektet ble det også bevilget penger til gjennomføring av et mindre forprosjekt ("Feasibility study" fiskemel) for å starte en evaluering av alternative prosesser for rensing av fiskemel. Denne rapporten omhandler resultater som er fremkommet innenfor dette forprosjektet.

Prosjektet gjennomføres som et samarbeid mellom Fiskeriforskning og NIFES med ansvar for henholdsvis prosess-studier og analyser miljøgifter. Kontaktperson på NIFES har vært Marc Berntssen.

## 2 MATERIALER OG METODER

### 2.1 Råstoff og pilotskala mel/olje-produksjon

Som utgangspunkt for gjennomføring av prosess-studier, ble det kjøpt inn 500 kg blokkfrosset Østersjøsild av konsumkvalitet fra Astrid Fiskeexport i Sverige. Fisken var fanget i Skagerrak i april-03 og partiet bestod av fisk fra samme kast.

Fiskeblokkene (ca. 10 kg/blokk) ble tint over natten i kasser for å samle opp blodvann og prosessert til mel og olje i pilotskala ved Fiskeriforskning i Bergen. Det ble tatt ut en stikkprøve fra hver blokk som ble blandet sammen (totalt en bønne) og formalt to ganger på kjøttkvern med hullskive 12 mm. Samleprøven ble blandet godt før uttak av prøver for kjemiske analyser.

Total vekt av 55 sild ble registrert for å beregne snittvekten.

311 kg sild ble varmet opp til 85 °C i kjøkkenkoker med manuell omrøring og deretter holdt ved denne temperaturen i 5 minutter før mekanisk avvanning i en dobbeltskrue presse (Stord



Bartz P13-SCR). Fisken ble fordelt på 10 batcher (26-36 kg/batch) hvorav de 4 første ble tilsatt 10 kg ferskvann før oppvarming og de resterende 11-12 kg pressvæske fra prosessen. Presskaken ble samlet opp i kasser. Pressvæsken ble tilsatt antioksidant (EMQ) til 10 ppm, varmet opp i kjøkkenkoker til 90 °C og pumpet over sentrifugalsil (Jesma VS 20/65, 100 µm duk) og videre til buffertank med røreverk. Olje ble skilt fra over plateseparator (Westfalia SA-1) ved 90 °C. Tørrestoff fra sentrifugalsil (jesmaslam) ble samlet opp og fordelt jevnt på kassene med presskake. Porsjoner på ca. 15 kg presskake/jesmaslam ble deretter veid inn, tilsatt antioksidant (EMQ) til 3 ppm og blandet i ca. 30 sekunder i en Ide-Con blandemaskin. Etter at alle kassene var blandet en gang, ble massen homogenisert på nytt over Ide-Con blander ved uttak av 15 kg porsjoner fordelt likt på alle kassene. En ny batch på 15 kg ble deretter tatt ut fordelt på alle kassene og homogenisert i Ide-Con blander før uttak av gjennomsnittsprøver for analyser og videre prosessforsøk.

Skyteslam fra separator ble samlet opp, varmet til 90 °C og separert på nytt. Separert væske ble blandet med limvann til inndamper. Det sekundære skyteslammet ble samlet opp, veid og prøve tatt ut for analyse og beregning av tap fett og tørrestoff. Olje fra separator ble samlet opp og veid før uttak av prøver.

Limvannet ble konsentrert på en 4-trinns fallfilm inndamper (APV Anhydro) ved 60-100 °C. Ved avslutning av inndampingen ble det tilsatt vann til fødetank for å få ut mest mulig av konsentratet. Etter at tørrestoffnivået var falt til 20 % ble tapping av konsentrat stoppet og resten av væsken sirkulert over inndamper i 15 minutter for å få med mest mulig av tørrestoffet. Oppsamlet konsentrat ble veid og blandet godt før uttak av prøver. Restkonsentrat etter sirkulering over inndamper ble samlet opp, veid og prøve tatt ut for analyse og beregning av mengde tørrestoff og fett.

Støkiometrisk forhold mellom presskake og konsentrat i prosessen ble beregnet basert på registrerte vekter. En batch på 15,0 kg presskake (to ganger homogenisert; jfr. overfor) og 5,32 kg konsentrat ble blandet i Ide-Con maskin før uttak av prøver for analyse og prosessstudier. Blandingen (tørkegods) ble pakket i aluminiumsfolie og lagret på frys.

Tørkegods ble tint over natten i kjøleskap, grovmalt i food processor med roterende kniv, tilsatt antioksidant (EMQ) til 100 ppm på tørrestoffbasis og homogenisert i en eltemaskin før tørking i en fluid bed tørke v/70 °C. Tørkingen ble fordelt på 10 batcher (a' ca. 500 g tørkegods). Melet ble formalt over kjøttkvern med 4,5 mm hullskive og blandet godt før uttak av prøve til analyse og ekstraksjonsforsøk (jfr. under pkt 2.5). Prøve til analyse ble homogenisert ved formaling over sentrifugalmølle (Retsch ZM 1).

## **2.2 Økt fettfraskilling presskake**

3 kg frosset presskake ble delvis tint ved romtemperatur før formaling på kjøttkvern med 4,5 mm hullskive. Det ble satt opp et 2-faktorielt forsøk for å teste effekt av enzym- og varmebehandling (autoklaving) på økt fettfraskilling.

50 gram formalt presskake ble tilsatt vann til 10 % tørrestoff og Alcalase 2.4L (Novo Enzymes) tilsvarende 0,1 % på tørrestoffbasis. Blandingen ble varmet opp til 55 °C og holdt ved denne temperaturen under omrøring i 60 minutter før oppvarming til 95 °C og henstand i 10 minutter for å stoppe enzymaktiviteten. Blandingen ble deretter sentrifugert i 10 minutter ved 6000 rpm (Sorvall RC5C). Vannfasen ble dekantert av og overført til en flaske for måling av fett og totalt tørrestoff. Vekt av sediment og vannfase ble målt. En kontrollprøve ble behandlet likt, men uten tilsetning av enzym.

Nye 50 gram presskake ble enzym-behandlet under tilsvarende betingelser, men med etterfølgende varmebehandling i 10 minutter ved 121 °C i autoklav. En kontrollprøve ble behandlet likt, men uten tilsetning av enzym.

### **2.3 Økt fettfraskilling limvannkonsentrat**

Det ble satt opp et 2-faktorielt forsøk for å teste effekt av enzym- og varmebehandling (autoklaving) på økt fettfraskilling fra limvannkonsentrat.

200 gram konsentrat ble tilsatt 93 g vann for å senke tørrstoffinnholdet til 20 %. Det fortynnede konsentratet ble tilsatt Alcalase 2.4L (Novo Enzymes) tilsvarende 0,1 % på total vekt-basis og holdt ved denne temperaturen under omrøring i 60 minutter før videre oppvarming til 95 °C og henstand i 10 minutter for å stoppe enzymaktiviteten. Blandingen ble deretter sentrifugert i 10 minutter ved 6000 rpm (Sorvall RC5C). Prøven ble frosset ned ved ±20 °C og oljefasen skrapet av fra overflaten med en skje. Avskrapet olje og vann ble overført til et prøveglass for kvantifisering av mengde fraseparert fett. En kontrollprøve konsentrat ble behandlet på samme måte, men uten tilsetning av enzym.

Nye 200 gram konsentrat ble enzymbehandlet under tilsvarende betingelser, men med etterfølgende varmebehandling i 10 minutter ved 121 °C i autoklav. En kontrollprøve ble behandlet likt, men uten tilsetning av enzym.

### **2.4 Ekstraksjon av fiskemel med organisk løsemiddel**

Fluid bed tørket, formalt fiskemel fra standard prosess (jfr. under pkt 2.1) ble ekstrahert med hexan (Merck, for liquid chromatography) og isopropanol (Arcus, teknisk kvalitet) etter følgende prosedyre:

250 g fiskemel og 1250 g løsemiddel ble blandet i et 2 liter begerglass og varmet opp til 58 °C i vannbad under omrøring. Etter henstand i 30 minutter under omrøring ble løsemiddelet fjernet ved filtrering (Schleicher & Schuell type 589<sup>1</sup> Black ribbon ashless). Behandlingen ble gjentatt en gang til og filterkaken til slutt vasket med 400 ml løsemiddel (forvarmet til 58 °C) direkte i filternutchen. Filterkaken ble fordelt på aluminiumsfolie og lufttørket ved romtemperatur i avtrekkskap i 2 døgn. Ekstrahert mel ble homogenisert over sentrifugalmølle (Retsch ZM 1).

### **2.5 Ekstraksjon av presskake med soyaolje**

1 kg frosset presskake fra pilotopparbeidelse av sild ble delvis tint ved romtemperatur og formalt på kjøttkvern (hullskive 4,5 mm) og homogenisert i kjøkkenmaskin. 500 gram presskake ble tilsatt 1500 gram soyaolje (Idun, næringsmiddelkvalitet), varmet opp til 88 °C under omrøring og holdt ved denne temperaturen i 1 time. Prøven ble sentrifugert i 9 minutter ved 5000 rpm (Sorvall RC5C) og overskudd olje dekantert av. Sedimentet ble tilsatt 1000 gram vann og varmet opp til 87 °C under omrøring og henstand i 5 minutter før sentrifugering i 9 minutter ved 5000 rpm (Sorvall RC5C). Toppsjiktet med olje ble dekantert av og blandet sammen med oljefasen fra ekstraksjonen. Vannfasen ble dekantert av og sedimentet tilsatt 300 ml vann og varmet opp til 80 °C under omrøring og henstand i 5 minutter før sentrifugering i

9 minutter ved 5000 rpm (Sorvall RC5C). Et tynt toppsjikt av olje ble fjernet før sedimentet ble suspendert i vannfasen og overført til trau belagt med aluminiumsfolie. Vannfase fra første vasking ble tilsatt før innfrysing og frysetørrking. Frysetørket prøve ble kondisjonert ved romtemperatur i 2 døgn før homogenisering over sentrifugalmølle (Retsch ZM 1).

## 2.6 Analysemetoder

Fett i råstoff, mellomprodukter og mel ble analysert ved bruk av Bl&D-ekstraksjon (Bligh and Dyer, 1959), etylacetat-ekstraksjon (AOCS Official Method Ba 3-38), soxhlet-ekstraksjon (NS 9402) og EU-metode (EU-direktiv 98/64/EF). Totalt tørrstoff ble analysert basert på tørking i varmeovn v/105 °C (ISO 6496). Fett i vannprøver fra forsøk økt fettfraskilling presskake og limvann ble analysert ved bruk av tetraklor-ekstraksjon (NS 4752). Fettsyresammensetning i olje og Bl&D-ekstrakt ble analysert basert på GC-FID (AOCS Official Method Ce 1b-89).

Alle prøver tatt ut for analyse på miljøgifter ble lagret på glassemballasje eller pakket inn i aluminiumsfolie. Analyser på PCDD/F og DLPCB ble gjennomført basert på høyresolusjon gasskromatografi (HRGC/HRMS) metode med isotop internstandard. Oppgitte nivå TEQ er basert på WHO-TEF og upper bound LOD. Metoden er en tilpasning til US-EPA (United States Environmental Protection Agency) metoder nr 1613 (1994) og 1668 (1999). Prøven ble homogenisert og fettinnholdet ble bestemt. En mengde tilsvarende ca. 3 g fett ble veid inn, og en blanding av <sup>13</sup>C merkete kongenere blandet i som intern standarder før prøven ble frysetørket. Porøsitetsmiddel (hydromatrix) ble tilsatt før ekstraksjon med hexan under hevet trykk og temperatur i en ASE 300 (accelerated solvent extractor). I opprensingen på en Power-Prep (FMS-USA) ble først fett fjernet ved nedbryting på svovelsur silica. Deretter skjedde det en suksessiv kromatografisk opprensing ved inn og utkopling av tre kolonner: "Multi layered silica", basisk alumina og aktivt kull. Mobilfasen ble skiftes suksessivt: Heksan, 2 % DCM i heksan, 50 % DCM i heksan, etylacetat og til slutt "backflush" med toluen. PCDD/PCDF og non-orto PCB ble eluert i toluenfraksjonen. Mono-orto PCB ble eluert i en DCM/heksan fraksjon. Etter inndamping av aktuell fraksjon til 10 µl ble to <sup>13</sup>C merkete kongenere tilsatt som "recovery standards" før analyse på HRGC/HRMS. Metoden kvantifiserer til sammen 17 kongenere av PCDD/PCDF, fire kongenere av non-orto PCB -77, 81, 126 og 169 og åtte kongenere av mono-orto PCB -105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 og 189.

## 2.7 Statistiske metoder

Sammenligning av fettnivå i prosessprøver ble gjennomført basert på Student's T-test med 6 gjentak for hver ekstraksjonsmetode. Dataene ble behandlet i Statistica v. 5.5A (StatSoft, Inc., USA).

# 3 RESULTATER OG DISKUSJON

## 3.1 Fett- og tørrstoffbalanse pilotskala opparbeidelse av sild

For å oppnå et høyt nivå av dioxin og PCB som utgangspunkt for renseforsøkene, ble det valgt å kjøpe inn et parti med Østersjøsild fanget i Skagerrak. Det ble også fokusert på å få tak

i et parti med lavt fettnivå for å forsterke denne effekten. Østersjøsild er av mindre størrelse enn Nordsjø- og NVG-sild og det ble registrert en snittvekt på kun 115 g for det innkjøpte partiet. Råstoffet hadde et meget lavt fettnivå (tabell 1) og representerer det nedre sjikt av den normale årstidsvariasjon. Oppnådde fett og tørrstoffnivå i mellomprodukter fra prosessen viser normale verdier sammenlignet med tidligere erfaringstall fra prosessering av fersk sild i pilot- og fabrikk-skala. Tilsvarende gir dette også en normal sammensetning på det ferdige fiskemelet (tabell 1).

Innhold av miljøgifter oppgies ofte på fettbasis og det er her gjennomført en utvidet analyse av fettnivå i råstoff og mellomprodukter for å undersøke hvilken betydning ekstraksjonsmetoden har for beregningen. De 4 ekstraksjonsmetodene viser betydelige og signifikante forskjeller i fettnivå (tabell 1). Bl&D-ekstraksjon gir det høyeste nivået. EU-metoden er en dobbel soxhlet-ekstraksjon med syrehydrolyse etter første trinn og det kan derfor forventes at dette gir et høyere fettnivå sammenlignet med soxhlet-ekstraksjon. Forskjellen er her funnet signifikant med unntak av for presskake/jesmaslam (tabell 1). Etylacetat er den enkleste av de testede ekstraksjonsteknikkene og anvendes ofte innen analyse på fett i fiskeprøver. Normalt kan det forventes at denne ekstraksjonsmetoden gir et lavere nivå enn soxhlet-metoden, men dette har ikke vært tilfelle i dette studiet med unntak av for konsentratprøven (tabell 1). Det er ikke funnet noen forklaring på denne observasjonen.

**Tabell 1** Totalt tørrstoff (tts) og fett i prosessprøver fra pilotskala opparbeidelse av sild. Fett i råstoff, presskake/jesmaslam, konsentrat og mel er gjennomsnitt av 6 paralleller med standardavviket gitt i parentes. Ulike bokstaver indikerer signifikante forskjeller mellom nivåene (t-test,  $p < 0,05$ ).

Massestrøm	Tts (%)	Fett			
		Bl&D (%)	Soxhlet (%)	EU-metode (%)	Etylacetat (%)
Råstoff	25,2	6,58 (0,06) <sup>a</sup>	5,58 (0,03) <sup>b</sup>	5,70 (0,05) <sup>c</sup>	6,14 (0,03) <sup>d</sup>
Presskake/jesmaslam	45,9	6,39 (0,21) <sup>a</sup>	4,51 (0,19) <sup>b</sup>	4,68 (0,17) <sup>b,c</sup>	4,82 (0,14) <sup>c</sup>
Konsentrat	29,3	4,62 (0,04) <sup>a</sup>	3,28 (0,37) <sup>b</sup>	4,29 (0,03) <sup>c</sup>	2,65 (0,41) <sup>d</sup>
Mel	91,0	13,18 (0,15) <sup>a</sup>	9,87 (0,08) <sup>b</sup>	11,22 (0,09) <sup>c</sup>	10,10 (0,05) <sup>d</sup>
Restkonsentrat	3,5	---	---	---	0,8
Skyteslam	19,7	---	---	---	16,2
Separert olje <sup>1)</sup>	100	100	100	100	100
Slamfase separert olje	---	---	---	---	2,8

1) Estimert tørrstoff og fett (ikke analysert).

Fordeling av masse, totalt tørrstoff og fett i prosessen viser et normalt bilde for opparbeidelse av fersk sild (tabell 2). Andel registrert fettfritt tørrstoff i presskake/jesmaslam og konsentrat er henholdsvis 81 % og 18 %. Det er umulig å unngå et vist tap av fett og tørrstoff ved pilotskala prosessering av fiskeråstoff til mel og olje. Dette skyldes tap i maskiner, pumper og buffertanker og mindre søl på grunn av manuell håndtering av råstoff og mellomprodukter. Det ble i dette forsøket lagt vekt på å minimalisere dette mest mulig og de registrerte nivå (bilag 1) må karakteriseres som lave sammenlignet med tidligere erfaringer. For olje er det registrert en betydelig høyere tapsandel basert på etylacetat-ekstraksjon sammenlignet med de andre metodene. Årsaken til dette er ikke klargjort, men kan være forårsaket av et analysert høyt fettnivå i råstoff basert på denne ekstraksjonsteknikken.

**Tabell 2** Masse, totalt tørrstoff, fett- og miljøgift-balanse pilotskala opparbeidelse av sild.  
Oljeutbyttet er korrigert for beregnet tap i prosessen (jfr. bilag 1)

Råstoff (Rå)	Sammensetning		Vekt	
Masse			100	Kg
Totalt tørrstoff	25,18	%	25,2	Kg
Soxhlet-fett	5,58	%	5,6	Kg
Bl&D-fett	6,58	%	6,6	Kg
EU-fett	5,70	%	5,7	Kg
Etylacetat-fett	6,14	%	6,1	Kg
PCDD	0,49	TEQ pg/g	49	ng TEQ
PCDF	0,90	TEQ pg/g	90	ng TEQ
Non-orto PCB	0,83	TEQ pg/g	83	ng TEQ
Mono-orto PCB	0,28	TEQ pg/g	28	ng TEQ
Sum dioxin/PCB			250	Ng TEQ

Olje					Andel		Sum andel registrert	
	Sammensetning		Vekt		Totalt		Pk/Js + Kt + Olje	
Masse			3,4	kg	(%)		(%)	
Totalt tørrstoff	100	%	3,4	kg	14		98	
Soxhlet-fett	100	%	3,4	kg	62		100	
Bl&D-fett	100	%	3,4	kg	52		98	
EU-fett	100	%	3,4	kg	60		102	
Etylacetat-fett	100	%	3,4	kg	56		92	
PCDD	6,94	pg/g TEQ	24	ng TEQ	49		70	
PCDF	15,80	pg/g TEQ	54	ng TEQ	60		87	
Non-orto PCB	13,48	pg/g TEQ	46	ng TEQ	56		85	
mono-orto PCB	4,56	pg/g TEQ	16	ng TEQ	56		85	
Sum dioxin/PCB			140	ng TEQ	56		83	

Presskake / Jesmaslam (Pk/Js)					Andel	
	Sammensetning		Vekt		Totalt	Mel
Masse			37,9	Kg	(%)	(%)
Totalt tørrstoff	45,91	%	17,4	Kg	69	82
Soxhlet-fett	4,51	%	1,7	Kg	31	80
Bl&D-fett	6,39	%	2,4	Kg	37	80
EU-fett	4,68	%	1,8	Kg	31	76
Etylacetat-fett	4,82	%	1,8	Kg	30	84
PCDD	0,24	pg/g TEQ	9	ng TEQ	19	87
PCDF	0,55	pg/g TEQ	21	ng TEQ	23	87
Non-orto PCB	0,56	pg/g TEQ	21	ng TEQ	26	89
Mono-orto PCB	0,20	pg/g TEQ	7	ng TEQ	26	89
Sum dioxin/PCB			59	Ng TEQ	23	88

Konsentrat (Kt)					Andel	
	Sammensetning		Vekt		Totalt	Mel
Masse			13,4	kg	(%)	(%)
Totalt tørrstoff	29,28	%	3,9	kg	16	18
Soxhlet-fett	3,28	%	0,4	kg	8	20
Bl&D-fett	4,62	%	0,6	kg	9	20
EU-fett	4,29	%	0,6	kg	10	24
Etylacetat-fett	2,65	%	0,4	kg	6	16
PCDD	0,10	pg/g TEQ	1	ng TEQ	3	13
PCDF	0,23	pg/g TEQ	3	ng TEQ	3	13
Non-orto PCB	0,19	pg/g TEQ	3	ng TEQ	3	11
mono-orto PCB	0,07	pg/g TEQ	1	ng TEQ	3	11
Sum dioxin/PCB			8	ng TEQ	3	12

Mel					Sum andel registrert		
	Sammensetning		Vekt		totalt	Mel + Olje	Mel rel. til Pk/Js+Kt
Masse			24,0	Kg	(%)	(%)	(%)
Totalt tørrstoff	91,02	%	21,8	Kg	87	100	103
Soxhlet-fett	9,87	%	2,4	Kg	42	104	110
Bl&D-fett	13,18	%	3,2	Kg	48	100	104
EU-fett	11,22	%	2,7	Kg	47	108	115
Etylacetat-fett	10,1	%	2,4	Kg	39	96	111
PCDD	0,83	pg/g TEQ	20	Ng TEQ	41	89	191
PCDF	1,77	pg/g TEQ	42	Ng TEQ	47	107	178
non-orto PCB	1,34	pg/g TEQ	32	Ng TEQ	39	95	134
mono-orto PCB	0,45	pg/g TEQ	11	Ng TEQ	38	94	130
Sum dioxin/PCB			105	Ng TEQ	42	98	158



### 3.2 Dioxin- og PCB-balanse pilotskala opparbeidelse av sild

Nivå dioxiner (PCDD) og furaner (PCDF) i fremstilt fiskemel og olje (tabell 3) viser verdier klart over gjeldende EU-regelverk for fôrråvarer på henholdsvis 1,25 og 6,0 pg PCDD/F WHO-TEQ/g våtvekt. Det anvendte silderåstoff var av konsumkvalitet og er et godt eksempel på fisk som kommer godt under maksimum nivå for direkte konsum anvendelse (4 pg PCDD/F WHO-TEQ/g våtvekt), men resulterer i produkter som er ulovlig å omsette etter prosessering til fiskemel og olje.

**Tabell 3** Dioxin og PCB nivå i råstoff, mellomprodukter og mel angitt på våtvekt- og fettbasis (WHO TEF, upper bound LOD). Nivå på fettbasis er beregnet basert på fettanalyser gitt i tabell 1.

	Råstoff	Presskake+ Jesmaslam	Konsentrat	Mel	Olje
<b>PCDD (TEQ pg/g våtvekt)</b>	0,49	0,24	0,10	0,83	6,94
<b>PCDF (TEQ pg/g våtvekt)</b>	0,90	0,55	0,23	1,77	15,80
<b>Non-orto PCB (TEQ pg/g våtvekt)</b>	0,83	0,56	0,19	1,34	13,48
<b>mono-orto PCB (TEQ pg/g våtvekt)</b>	0,28	0,20	0,07	0,45	4,56
<b>Forholdstall dioxiner/PCB</b>	<b>1,25</b>	<b>1,04</b>	<b>1,28</b>	<b>1,45</b>	<b>1,26</b>
<b>PCDD (TEQ pg/g fett)</b>					
<b>BI&amp;D-fett</b>	7,5	3,8	2,2	6,3	6,9
<b>Soxhlet-fett</b>	8,8	5,3	3,0	8,4	6,9
<b>EU-fett</b>	8,6	5,1	2,3	7,4	6,9
<b>Etylacetat-fett</b>	8,0	5,0	3,8	8,3	6,9
<b>Gjennomsnitt</b>	<b>8,2</b>	<b>4,8</b>	<b>2,8</b>	<b>7,6</b>	<b>6,9</b>
<b>PCDF (TEQ pg/g fett)</b>					
<b>BI&amp;D-fett</b>	13,7	8,6	5,0	13,4	15,8
<b>Soxhlet-fett</b>	16,1	12,2	7,0	17,9	15,8
<b>EU-fett</b>	15,8	11,7	5,4	15,7	15,8
<b>Etylacetat-fett</b>	14,7	11,4	8,7	17,5	15,8
<b>Gjennomsnitt</b>	<b>15,1</b>	<b>11,0</b>	<b>6,5</b>	<b>16,1</b>	<b>15,8</b>
<b>Non-orto PCB (TEQ pg/g fett)</b>					
<b>BI&amp;D-fett</b>	12,6	8,8	4,2	10,2	13,5
<b>Soxhlet-fett</b>	14,9	12,5	5,9	13,6	13,5
<b>EU-fett</b>	14,6	12,1	4,5	11,9	13,5
<b>Etylacetat-fett</b>	13,5	11,7	7,3	13,3	13,5
<b>Gjennomsnitt</b>	<b>13,9</b>	<b>11,3</b>	<b>5,5</b>	<b>12,2</b>	<b>13,5</b>
<b>Mono-orto PCB (TEQ pg/g fett)</b>					
<b>BI&amp;D-fett</b>	4,3	3,1	1,4	3,4	4,6
<b>Soxhlet-fett</b>	5,0	4,3	2,0	4,6	4,6
<b>EU-fett</b>	4,9	4,2	1,5	4,0	4,6
<b>Etylacetat-fett</b>	4,6	4,1	2,5	4,4	4,6
<b>Gjennomsnitt</b>	<b>4,7</b>	<b>3,9</b>	<b>1,8</b>	<b>4,1</b>	<b>4,6</b>

Et forholdstall mellom dioxiner (sum TEQ PCDD og PCDF) og DLPCB i råstoffet på 1,25 (tabell 3) er typisk for Østersjøområdet. Tilsvarende tall rapportert for Islandsk sild og NVG-sild er henholdsvis 0,5 og 0,7 (Mundell et al., 2003). Et noe lavere forholdstall i presskake/jesmaslam og et høyere i mel skyldes trolig analytisk variasjon. Dioxiner og PCB er fettløselige forbindelser og teoretisk betraktet kan det forventes at de fordeler seg jevnt i den tilgjengelige fettfasen i råstoff- og prosessprøver. Analyseresultatene viser imidlertid store forskjeller mellom prøvene (tabell 3). Nivåene er rimelig like for råstoff, mel og olje og klart lavest i presskake/jesmaslam og konsentrat. Signifikante forskjeller i fettnivå basert på de anvendte ekstraksjonsmetoder (tabell 1), gir betydelige utslag i dioxin- og PCB-nivå på fettbasis innenfor hver prøve. Dette understreker viktigheten av å oppgi ekstraksjonsmetode når innhold av miljøgifter angies på fettbasis i prøven.

Det er tidligere rapportert (Zabik and Zabik, 1996) at varmebehandling av fisk ved tilberedning av forskjellige matretter fører til en reduksjon i dioxinnivået. Disse observasjonene er tilbakevist av andre (Huwe, 2002) og forklart med at reduksjonen skyldes tap av fett under tilberedelsen. Dersom en slik effekt var reell, kunne det forventes en reduksjon av det totale dioxin-nivået gjennom fiskemelprosessen på grunn av den varmebelastning råstoff og mellomprodukter utsettes for. For å etterprøve denne hypotesen er det laget en regnearkmodell der oljeutbyttet i prosessen kan korrigeres slik at fett og tørrstoffbalansen stemmer (tabell 2). Basert på fettbalanse beregnet på basis av Bl&D-, soxhlet- og EU-fett i prosessen, kan det estimeres et gjennomsnittlig tap på 0,54 kg olje/100 kg råstoff (bilag 1). Anvendes denne korreksjonen oppnåes det en rimelig god overensstemmelse i fett- og tørrstoffbalansen. Regnearkmodellen muliggjør beregning av endringer i prosessen fra råstoff til mellomprodukter og videre til sluttproduktene mel og olje. Modellen gjenfinner kun 70-85% av miljøgiftene fra råstoffet i sum mellomproduktene presskake/jesmaslam, konsentrat og olje. Sum mel og olje viser høyere verdier i området 89-107 % og mer i overensstemmelse med den totale fettbalansen som varierer mellom 96-108 % (tabell 2). For presskake/jesmaslam og konsentrat er andel miljøgifter betydelig lavere enn andel fett. Spesielt gjelder dette for konsentratet der det er registrert 2-3 ganger så høy andel fett som dioxin og PCB i prosessen. Fiskemelet er en blanding av presskake/jesmaslam og konsentrat og støkiometrisk skal det forventes at nivå miljøgifter i mel er lik summen av innholdet fra mellomproduktene. Massebalansen viser imidlertid et betydelig høyere nivå i melet relativt til sum mellomproduktene. Sum TEQ fra dioxin og PCB i mel og olje viser en gjenfinning på 98 % relativt til råstoff. De foreliggende resultater gir derfor ikke noe grunnlag for å hevde at varmebehandling i fiskemelprosessen resulterer i noen reduksjon i nivået.

Den registrerte reduksjon i dioxin og PCB fra råstoff til mellomprodukter kan indikere at de analyserte verdier i mellomproduktene presskake og konsentrat er for lave. NIFES har imidlertid ikke funnet noen avvik i prosedyre eller kvalitetssikringsrutiner (Marc Berntssen, pers. med.) for prøvene og det har i forprosjektet ikke vært midler til å gjenta disse.

### 3.3 Økt fettfraskilling i prosessen

Den mest kostnadseffektive metode for reduksjon av miljøgifter i fiskemel vil være prosess-tiltak rettet mot reduksjon av fettnivået i melet. Høstmark (1990) har tidligere vist at skånsom koking av fiskeråstoff letter fraseparering av fett i presse og separator og resulterer i en betydelig reduksjon av fettnivået i melet. Det er i pilotskala forsøk på fersk sild vist at det er mulig å oppnå et fett/totalt tørrstoff nivå ned mot 6 % (etylacetat-fett) og en reduksjon i fettnivå på 37% basert på slik kokerteknologi. I de her gjennomførte forsøk ble det oppnådd et

nivå på 11 %, hvilket er i samsvar med det som tidligere er rapportert av Høstmark (1986) for tilsvarende råstoff og prosessbetingelser. Skånsom kokerteknologi er ikke tatt i bruk industrielt, men deler av denne effekten er hentet ut ved å øke mengde returvæske (presse- eller dekantervæske) i retur til råstoffpumpe og/eller skrukoker. I praksis vil fettfraskilling i prosessen også være sterkt avhengig av type og kvalitet på råstoffet.

Det er i dette studiet undersøkt i hvilken grad det er mulig å redusere fettnivået i presskake/jesmaslam og konsentrat basert på enzym- og varmebehandling. For presskake ble det oppnådd svært lave effekter (tabell 4). Den høyeste verdien ble funnet i kontrollprøve uten enzym og ekstra varmebehandling. Dette kan forklares ved dannelse av en tynn emulsjonsfase på toppen av vannfasen etter behandlingen. Emulsjonen ble tatt med ved kvantifisering av total mengde fett utskilt i vannfasen. For de øvrige behandlingene ble det ikke observert en slik emulsjonsfase. De oppnådde effekter må betraktes som marginale relativt til ønske om å redusere fettnivået i melet. Det er derfor ikke gjennomført noe gjentak av forsøksdesignet for å muliggjøre statistisk analyse av effekter.

**Tabell 4** Reduksjon i Bl&D-fett presskake/jesmaslam etter enzym- og varmebehandling relativt til utgangsnivå.

		Enzym-behandling (Alcalase)	
		÷	+
Varme-behandling	80 °C	2,9 %	0,4 %
	121 °C	0,7 %	0,7 %

Behandling av konsentrat fortynnet til 20 % totalt tørrstoff viser betydelig høyere effekter (tabell 5), men også her har de eksperimentelle betingelsene ikke gitt noen markert forskjell mellom prøvene. Det har derfor ikke vært grunnlag for å repetere forsøksdesignet for å muliggjøre statistiske analyser av effekter. Positive effekter kan imidlertid ikke utelukkes på annet type råstoff og i industriell skala (Moll et al., 1996). Det er tidligere dokumentert at høy temperaturbelastning under inndamping av konsentratet resulterer i høyt svovelinnhold i oljen (Nygård og Urdahl, 1975) og en reduksjon i proteinfordøyelighet (Oterhals, 1995). Slike prosessbetingelser må derfor anvendes med forsiktighet for ikke å ødelegge kvaliteten på sluttproduktene mel og olje.

Andel fett i fiskemelet som stammer fra konsentratet i prosessen vil normalt ligge i område 15-30% basert på etylacetat-ekstraksjon (Høstmark, 1990). Fersk sild gir normalt lave verdier i samsvar med det som her er observert. Selv om det er mulig å betydelig redusere fettnivået i konsentratet, vil den resulterende reduksjon av miljøgifter i fiskemelet i dette tilfellet kun bli 65 % av dioxin- og PCB-bidraget eller 7-8 %.



På svært magert råstoff som for eksempel kolmule sent i sesongen, er det ikke nødvendig å separere konsentratet for å bringe fettnivået i melet under ønskede grenseverdier. Enkelte fabrikker kutter i slike situasjoner ut konsentratseparator for å redusere driftsutgiftene. Magert fiskeråstoff vil kunne inneholde høye nivå av miljøgifter på fettbasis og maksimal utnyttelse av separatortrinnene i prosessen vil være viktig.

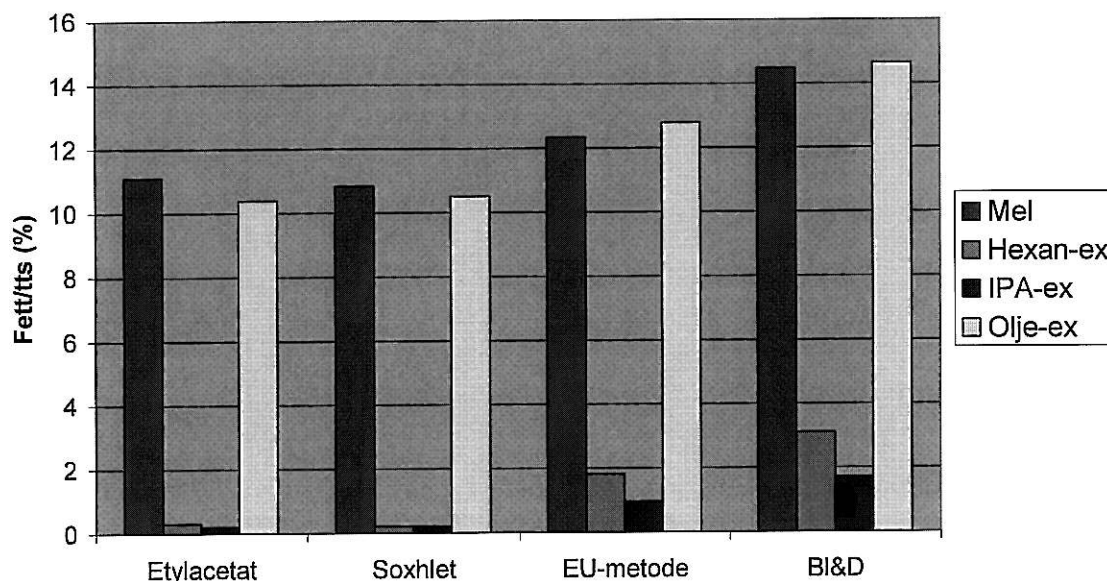
**Tabell 5** Reduksjon i Bl&D-fett konsentrat etter enzym- og varmebehandling relativt til utgangsnivået.

		Enzymbehandling (Alcalase)	
		÷	+
Varme- behandling	80 °C	64 %	61 %
	121 °C	65 %	65 %

### 3.4 Ekstraksjon av presskake/jesmaslam og fiskemel

Det finnes flere leverandører av industrielle anlegg for ekstraksjon av vegetabiliske oljer fra frø, bønner etc. og denne teknologien kan lett overføres til fiskemel for reduksjon av fett og miljøgifter. Heksan er det mest anvendte ekstraksjonsmiddel. Isopropanol er et mer polart alternativt, men er hittil ikke tatt i bruk industrielt i større anlegg (Lusas et al., 1994). Ekstraksjon av fiskemel med heksan og isopropanol resulterer i et mel med meget lavt fettnivå (fig. 1). En klar ulempe ved slik ekstraksjon er at prosessen også fjerner flerumettede fettsyrer og fettløselige vitaminer og dermed reduserer ernæringsverdien til fiskemelet. Produktet får i tillegg en sandet struktur og det er usikkert om disse endringene i fysikalske og kjemiske egenskaper påvirker egnetheten innen fremstilling av ekstrudert fiskefôr.

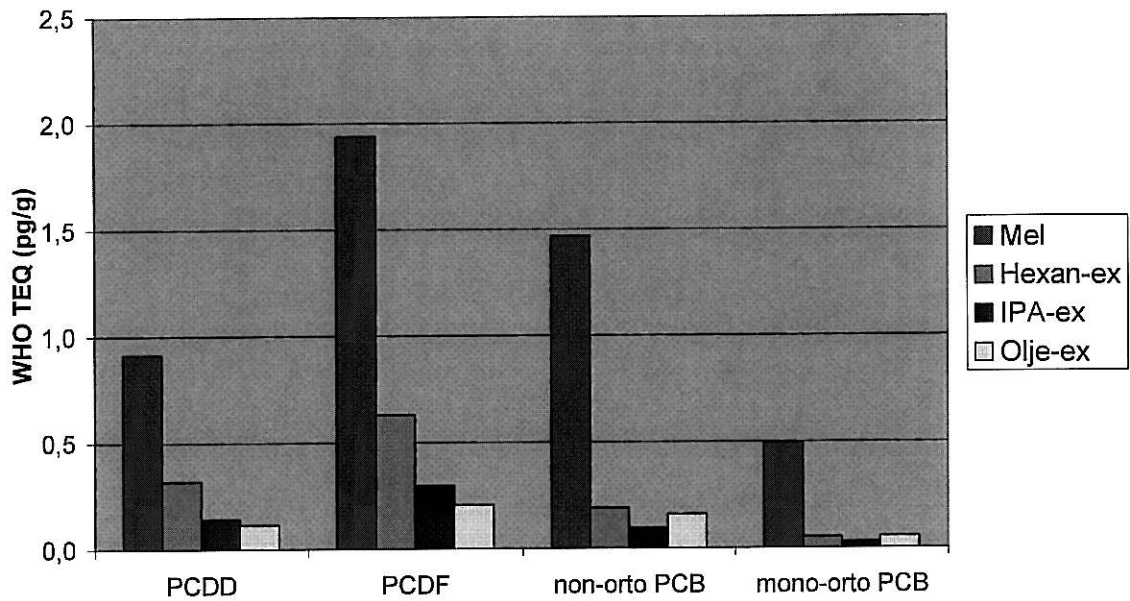
En ny og alternativ prosessløsning basert på ekstraksjon av presskake og grakse med fiskeolje eller vegetabilisk olje er her testet ut i laboratorieskala. Soyaolje ble valgt av eksperimentelle årsaker for å sikre et lavt utgangsnivå av dioxin og PCB og for å muliggjøre studier av i hvilken grad det skjer en utveksling av triglyserider under ekstraksjonsprosessen. Gjennom vasking av presskaken med vann etter kontakt med soyaoljen, har det lyktes å bringe fettnivået i det eksperimentelle melet ned på samme nivå som fra en normal prosess (fig. 1). Sammensetningen i det resulterende fiskemel er beregnet basert på analyser i ekstrahert presskake/jesmaslam, ubehandlet konsentrat og massebalansen i prosessen (tabell 2). Flyteegenskapene til fiskemel påvirkes sterkt av fettnivået og verdier over 12-13 % (etylacetat-ekstraksjon) gir erfaringsmessig store flytproblemer i transport, mølle og siloanlegg. Et forhøyet nivå vil derfor kunne begrense den industrielle anvendelsen av produktet.



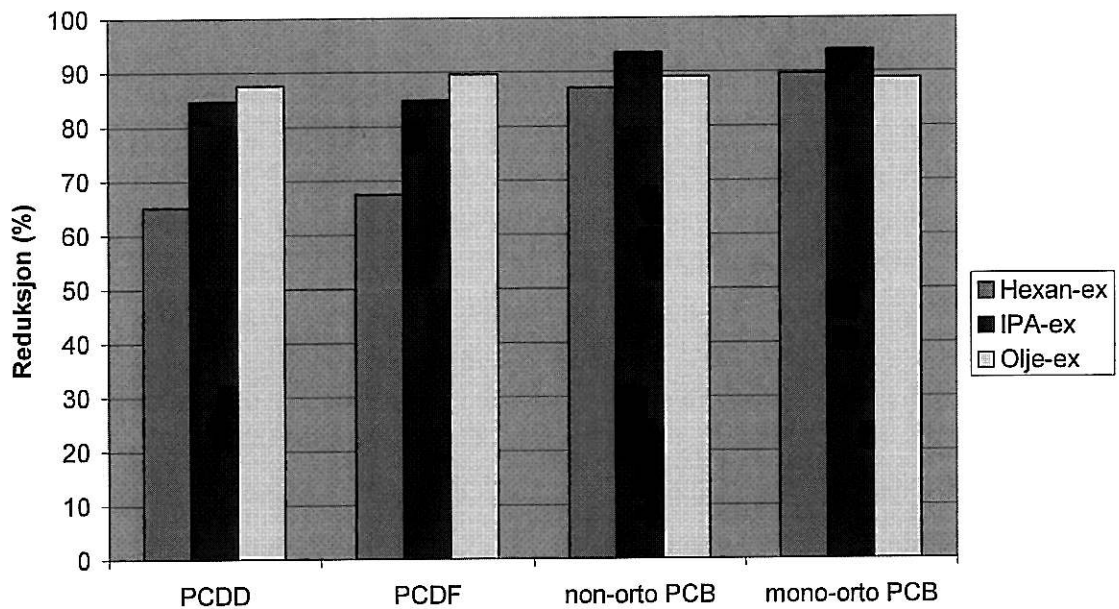
**Fig. 1** Fett på totalt tørrstoff nivå (fett/tts) i fiskemel (mel) før og etter ekstraksjon med hexan (hexan-ex) og isopropanol (IPA-ex). Fettnivå i mel basert på olje-ekstrahert presskake/jesmaslam (olje-ex) er beregnet basert på massebalansen i prosessen.

Alle ekstraksjonsmetodene har resultert i en betydelig reduksjon av dioxin og PCB i fiskemelet (fig. 2 og 3). Den laveste effekten er oppnådd med bruk av heksan. Isopropanol er et mer polart løsemiddel og har gitt en klart høyere effekt på reduksjon av dioxiner og furaner (fig. 3). Også for PCB er isopropanol mer effektiv, men forskjellene er her betydelig mindre. Soyaolje-ekstraksjon av presskake/jesmaslam har gitt den beste effekten på reduksjon av dioxin og furan. For PCB er effekten på nivå med de andre metodene.

Restnivå av fett i fiskemelet er avhengig av hvilken ekstraksjonsmetode som anvendes (fig. 1). På 60/70-tallet fantes det i Norge 4 anlegg for ekstraksjon av fiskemel med heksan. Det foreligger lite tallmateriale på restfettnivå i ekstrahert mel (Norsamin), men i følge Opstvedt et al. (1977) er det funnet 5,6 % Bl&D-fett og 0,6 % Soxhlet-fett i et kommersielt parti. Ekstraksjonen i dette studiet har gitt lavere restfett nivå og antas å representere det nedre område for hva som er teknisk mulig i industriell skala basert på heksan og isopropanol. Dersom det ikke er mulig å gjennomføre en like effektiv fettekstraksjon i et industrielt anlegg, vil dette også kunne forventes å innvirke på restnivået av miljøgifter. De oppnådde effekter vil trolig være det maksimale som kan oppnåes basert på slik renseteknikk.

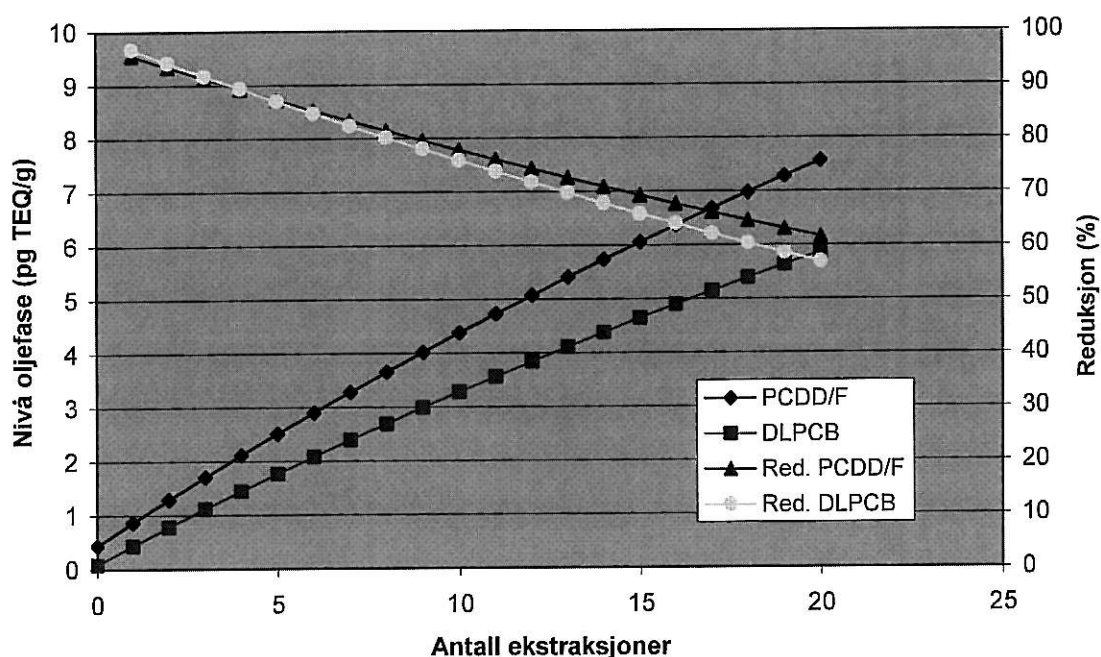


**Fig. 2** Nivå miljøgifter på totalt tørrstoffbasis i fiskemel (mel) før og etter ekstraksjon med hexan (hexan-ex) og isopropanol (IPA-ex). Nivå i mel basert på olje-ekstrahert presskake/jesmaslam (olje-ex) er beregnet basert på massebalanse i prosessen.



**Fig. 3** Reduksjon av TEQ-nivå fra miljøgifter i fiskemel før og etter ekstraksjon med hexan (hexan-ex) og isopropanol (IPA-ex). Endring basert på soyaoljeeekstrahert presskake/jesmaslam (olje-ex) er beregnet basert på massebalanse i prosessen.

En kritisk økonomisk faktor ved industriell anvendelse av teknikken er hvor mange ganger det er mulig å resirkulere oljen som anvendes til ekstraksjon før denne må renses for miljøgifter. For å evaluere dette momentet er det laget en massebalanse over ekstraksjonstrinnet (bilag 2) som viser nivå miljøgifter i soyaoljen etter at den er brukt en gang under de her anvendte betingelser. Nivå miljøgifter i soyaoljen er ikke analysert, men produsenten DeNoFa har oppgitt et typisk nivå på 0,44 pg/g for PDDD/F, 0,05 pg/g non-ortho PCB og 0,03 pg/g mono-orto PCB. De analyserte verdier i presskaken kan være for lave (jfr. under pkt. 3.2) og det er i modellen valgt å korrigere opp nivåene på fettbasis til tilsvarende verdier funnet i råstoffet.



**Fig. 4** Simulering nivåutvikling av miljøgifter i soyaolje og reduksjon i fiskemelet som funksjon av antall ganger oljen er anvendt til ekstraksjon av presskake/jesmaslam. Modellen er basert på likevekt mellom fettfasen i presskaken og oljefasen etter hver ekstraksjon. Nivå presskake på fettbasis er korrigert opp til tilsvarende nivå funnet i råstoff.

Inkluderes bakgrunnsnivået i soyaoljen og de korrigerte verdier i presskaken, øker nivå i oljen til 0,87 pg/g PCDD/F og 0,44 pg/g DLPCB etter første ekstraksjonstrinn (fig. 4). Dette er nivå tilsvarende det som er funnet på fettbasis i ekstrahert presskake/jesmaslam (bilag 2) og indikerer at det tilnærmet er oppnådd en likevekt mellom fettfasen i presskaken og oljefasen.

Basert på dagens regelverk vil et fiskemel med 10% fett kunne inneholde 12,5 pg PCDD/F TEQ/g beregnet på fettbasis. Simulering nivåutvikling av miljøgifter i soyaoljen (fig. 4) viser verdier langt under dette selv etter 20 ganger bruk. Forutsettes det at det er teknisk mulig i industriell skala å oppnå likevekt mellom fettfasen i presskaken og oljefasen, vil nivå i mel fra prosessen grovt kunne estimeres til 1/10 av nivå i den anvendte oljefasen. Gjennomsnittlig

nivå for prosessen totalt vil ligge litt i overkant av det nivå som oppnåes i presskake ekstrahert med olje etter halvparten av det maksimale antall ekstraksjoner man velger å bruke.

De foreliggende resultater gir grunnlag for å indikere at det er mulig å anvende oljen minst 10-20 ganger før den må renses. Dette tilsvarer behandling av 3,3-6,7 kg presskake per kg olje eller 2-4 kg mel per kg olje til rensing. Antas det at renseprosessen koster i området 30-40 øre/kg olje, tilsvarer dette en økt produksjonskostnad på 8-20 øre per kg mel. En begrensende faktor vil også være i hvilken grad oljekvaliteten forringes ved gjentatt bruk i ekstraksjonsprosessen og om den økte varmebelastningen reduserer proteinfordøyelighet i presskake/grakse (Opstvedt et al., 2003). Slike effekter kan kun utredes gjennom videre eksperimentelt arbeid.

Ekstraksjon med soyaolje har medført en betydelig endring i fettsyremønsteret i presskake/jesmaslam (bilag 3). Ved å bruke fettsyrer karakteristisk for soyaolje (linolsyre) og fiskemel (EPA og DHA), er det mulig å beregne hvor stor utskifting av triglyserider som har funnet sted i tørrestoff-fasen (tabell 6). De observerte nivå viser en betydelig mobilitet av triglyserider i presskake/jesmaslamet. I en videreføring av forskningsaktiviteten vil det være interessant å undersøke kinetikk og likevekt for denne utskiftingen. En del av fettene i tørrestoff-fasen er membranbundet og det antas at dette har liten mobilitet. Det er her ikke undersøkt tap av fosfolipider, kolesterol og fettløslige vitaminer til oljefasen.

**Tabell 6** Fettsyresammensetning (w/w %) i soyaolje og Bl&D-ekstrakt presskake/jesmaslam før/etter ekstraksjon. Andel fett utskiftet i presskake/jesmaslam er beregnet basert på endring i fettsyreprofil.

		Soyaolje (%)	Presskake		Andel utskifting fettfase (%)
			Før ekstraksjon (%)	Etter ekstraksjon (%)	
<b>Fettsyre</b>					
<b>Linolsyre</b>	<b>18:2 n-6</b>	55,8	1,0	33,7	60
<b>EPA</b>	<b>20:5 n-3</b>	0,0	5,6	1,6	71
<b>DHA</b>	<b>22:6 n-3</b>	0,0	11,5	5,0	57

Endring i fettsyresammensetning kan unngås ved bruk av fiskeolje som ekstraksjonsmiddel. Et forenklet flytskjema for en industriell prosess er gitt i fig. 5. Presskake og grakse formales og kontaktes med overskudd fiskeolje under kontrollerte tid- og temperatur-betingelser. Fiskeoljen separeres deretter fra over en to-fase dekanter. Graksen vaskes med vann i et nytt blandetrinn og vann/olje-fasen separeres fra over dekanter. Olje/vann-fasen kjøres over en plate-separator for utskilling av olje som brukes på nytt i prosessen. Tilsvarende vil vannet kunne sirkuleres for å begrense tilsetning av ferskvann. Etter en tid vil oljen få et for høyt dioxin- og PCB-nivå og må kjøres til rensing. Renseprosessen vil være den samme som for vanlig fiskeolje fremstilt ved fabrikken. Renset presskake/grakse vil kunne blandes med konsentrat og tørkes basert på eksisterende prosessanlegg. Investeringsnivå og driftskostnader for et slikt prosessalternativ forventes å bli betydelig lavere sammenlignet med et konvensjonelt ekstraksjonsanlegg basert på organisk løsemiddel.

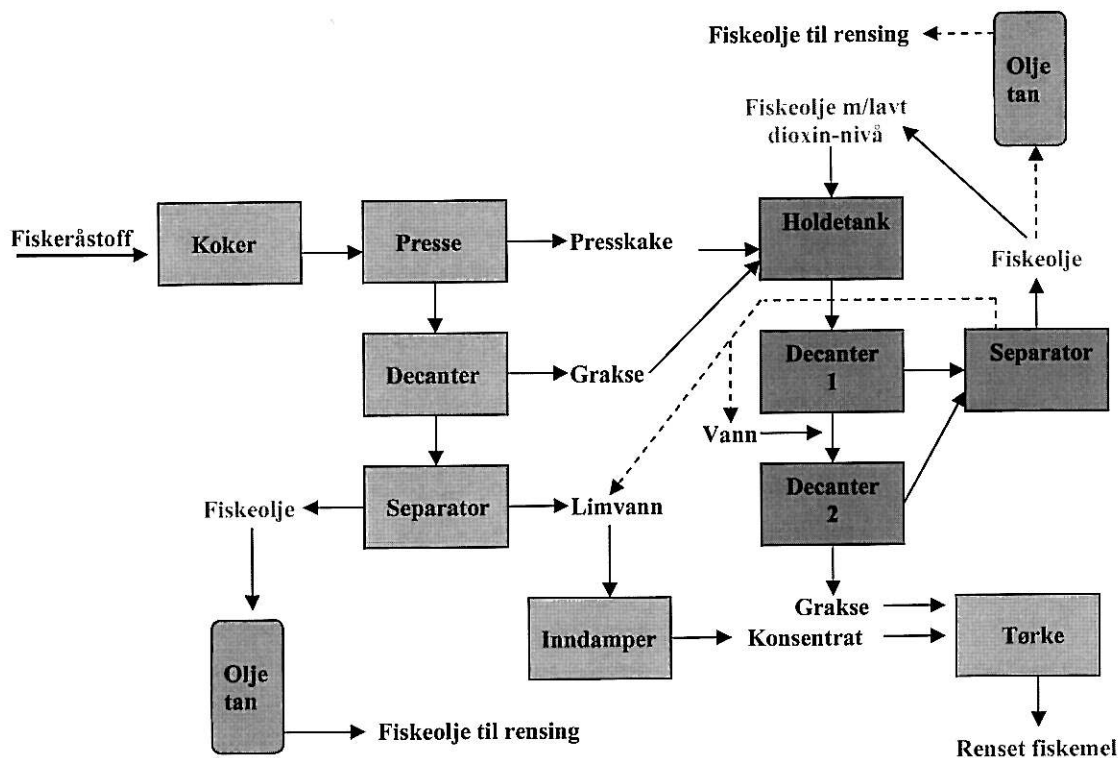


Fig. 5 Forenklet fremstilling av nytt prosessalternativ for reduksjon av dioxin- og PCB-nivå i fiskemel basert på ekstraksjon av presskake/grakse med fiskeolje.

#### 4 KONKLUSJONER

Masse- og dioxin/PCB-balanse ved opparbeidelse av fersk sild indikerer at miljøgiftene tilnærmet følger fettfordelingen i prosessen. Andel dioxin og PCB i fiskemel fra mellomproduktene presskake/jesmaslam og konsentrat var henholdsvis 85 og 15 %. Potensialet for reduksjon av miljøgifter i fiskemelet vil derfor være klart størst ved gjennomføring av tiltak rettet mot presskake/grakse-fasen i en industriell prosess.

De mest kostnadseffektive tiltak vil være reduksjon av fettnivået i fiskemelet basert på optimalisering av eksisterende enhetsoperasjoner. Det er gjennom tidligere pilotstudier ved SSF dokumentert at en mer skånsom transport og kokeprosess vil forbedre fettfraskillingen i prosessen. Effekten er avhengig av type og kvalitet på råstoffet og delvis utnyttet i fiskemelindustrien gjennom returkjøring av presse- eller dekanter-væske til råstoffpumpe og/eller skrukoker.

Separering har redusert fettnivået i konsentratet med 64 %. Den resulterende effekten på miljøgifter i melet er kun 7-8 % grunnet et lavt fettbidrag fra denne massestrømmen. Protease og/eller høy temperatur (121 °C) behandling av konsentrat og presskake/jesmaslam har ikke gitt noe kvantitativt bidrag til økt fettfraskilling



Ekstraksjon av presskake/grakse med bruk av soyaolje kan effektivt redusere innholdet av dioxin og PCB. En reduksjon på 89 % for både dioxin og PCB er dokumentert i laboratorieforsøk. Dette er høyere eller på nivå med henholdsvis heksan- og isopropanolekstraksjon av fiskemel. Prosessen kan lett implementeres i en eksisterende fiskemelfabrikk og muliggjør fremstilling av et rensset fiskemel med det samme fettnivå som fra en vanlig prosesslinje.

Ekstraksjon med soyaolje medfører en betydelig endring av fettsyresammensetningen i fiske-melet. Dette kan unngås ved å anvende fiskeolje som ekstraksjonsmiddel. Fiskeolje fra ekstraksjonsprosessen kan renses basert på samme teknologi som velges for vanlig fiskeolje fremstilt ved fabrikk. Dette muliggjør etablering av kostnadseffektive totalløsninger ved den enkelte fiskemelfabrikk der rensing av fiskemel og olje integreres i en ny prosess.

## 5 REFERANSER

AOCS Official Method Ba 3-38. Oil. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, 5<sup>th</sup> edition, American Oil Chemists' Society, Champaign, 1998.

AOCS Official Method Ce 1b-89. Fatty acid composition by GLC. Marine oils. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS, 5<sup>th</sup> edition, American Oil Chemists' Society, Champaign, 1998.

Bligh EG and Dyer WJ, 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37(8):911-917.

EPA method 1613. Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Engineering and Analysis Division, Washington, D.C., U.S.A., 1994.

EU-kommissionens direktiv 98/64/EF af 3. september 1998 om fastsettelse av fællesskabsanalysemetoder til bestemmelse af aminosyrer, råfedt og olaquinox i foderstoffer og om ændring av direktiv 71/393/EØF.

Høstmark Ø, 1986. Nye tanker om fettfraskilling. *Meldinger fra SSF* nr. 1:8-12.

Høstmark Ø, 1990. Forbedret fettfraskilling ved hjelp av redusert mekanisk belastning på fiskemassen. *SSF-rapport H-88*, Sildolje- og sildemelindustriens Forskningsinstitutt, Bergen.

Huwe JK, 2002. Dioxins in food: A moderen agricultural perspective. *J. Agric. Food Chem.* 50:1739-1750.

ISO 6496. Animal feeding stuffs – Determination of moisture and volatile matter content. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1999.

Lusas EW, Watkins LR, Koseoglu SS, Rhee KC, Hernandez E, Riaz MN, Johnson Jr. WH, Doty SC, 1994. New isopropanol system shows promise. *INFORM*, 5(11):1245-1253.

Moll S, Brunvold T, Corbella J, 1996. *Fischmehlgewinnung*. DE 195 03 092.

Mundell, D, Magnussen, MP, Magnusson JR, Vang, G, 2003. Dioxin and PCBs in four commercially important pelagic fish stocks in the North East Atlantic. SR-Mjöl, Island ([www.srmjol.is](http://www.srmjol.is)).

NS 9402. Atlantic salmon. Measurement of colour and fat. Norges Standardiseringsforbund, Oslo, Norge, 1994.

NS 4752. Water analysis. Determination of oil and grease, gravimetric method. Norges Standardiseringsforbund, Oslo, Norge, 1980.

Nygård E og Urdahl N, 1975. Svovel i fiskeoljer. Meldinger fra SSF, nr. 2:11-12.

Opstvedt J and Hansen P, 1977. Fish protein in the nutrition of the young calf II. Low fat, hexane-extracted herring meal (Norsamin) in milk replacers for replacement calves. *Acta Agric. Scand.*, 27:221-228.

Opstvedt J, Nygård E, Samuelson TA, Venturini G, Luzzana U, Mundheim H, 2003. Effect on protein digestibility of different processing conditions in the production of fish meal and fish feed. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83(8): 775-782.

Oterhals Å, 1995. Varmebelastningens betydning for biologisk fordøyelighet: Vannløselig og partikulær proteinfraksjon. SSF-rapport B-543, Sildolje- og sildemelindustriens Forskningsinstitutt, Bergen.

United States Environmental Protection Agency (1994). Method 1613: "Tetra- through Octa Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS", EPA no 821-B-94-005, October 1994,

United States Environmental Protection Agency (1999). Method 1668 rev. A: "Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS.": EPA no. 821-R-00-002 December 1999.

Zabik ME and Zabik MJ, 1996. Influence of processing on environmental contaminants in foods. *Food Technology*, 50(5):225-229.



## Masse-, tørrstoff- og fett-balanse pilotskala opparbeidelse av sild

## Masse, totalt tørrstoff og fett-balanse

	Masse	Tts	Fett			
			BI&D	Soxhlet	EU-metode	Etylacetat
Massestrøm	(kg)	(kg)	(kg)	(kg)	(kg)	(kg)
Råstoff	100	25,18	6,58	5,58	5,70	6,14
Presskake+Jesmaslam	37,86	17,38	2,42	1,71	1,77	1,82
Konsentrat	12,77	3,74	0,59	0,42	0,55	0,34
Restkonsentrat	5,28	0,18	0,04	0,04	0,04	0,04
Separert skyteslam <sup>1)</sup>	1,97	0,39	0,32	0,32	0,32	0,32
Separert olje	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56	2,56
Slamfase separert olje	0,44	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Mel <sup>2)</sup>	24,00					
Sum mellomprodukter		24,26	5,94	5,06	5,25	5,09
Diff. råstoff – mellomprod.		0,92	0,64	0,52	0,45	1,05
Relativt tap i prosessen		3,6 %	9,7 %	9,4 %	7,9 %	17,0 %

1) Vannfase etter ny separering av skyteslam

2) Estimert basert på gjennomsnitt fettfritt-tørrstoff balanser

## Fettfritt tørrstoff balanse

	Fettfritt tørrstoff basert på ekstraksjonsmetode				Gjennomsnitt	Andel
	BI&D	Soxhlet	EU-metode	Etylacetat		
Massestrøm	(kg)	(kg)	(kg)	(kg)	(kg)	(%)
Råstoff	18,60	19,60	19,48	19,04	19,18	100
Presskake+Jesmaslam	14,96	15,67	15,61	15,56	15,45	80,6
Konsentrat	3,15	3,32	3,19	3,40	3,27	18,1 <sup>1)</sup>
Restkonsentrat	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	
Separert skyteslam <sup>2)</sup>	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	
Separert olje	---	---	---	---	---	
Slamfase separert olje	---	---	---	---	---	
Sum mellomprodukter	18,32	19,21	19,01	19,17	18,93	
Diff. råstoff – mellomprod.	0,28	0,39	0,47	-0,13	0,25	
Relativt tap i prosessen	1,5 %	2,0 %	2,4 %	-0,7 %	1,3 %	

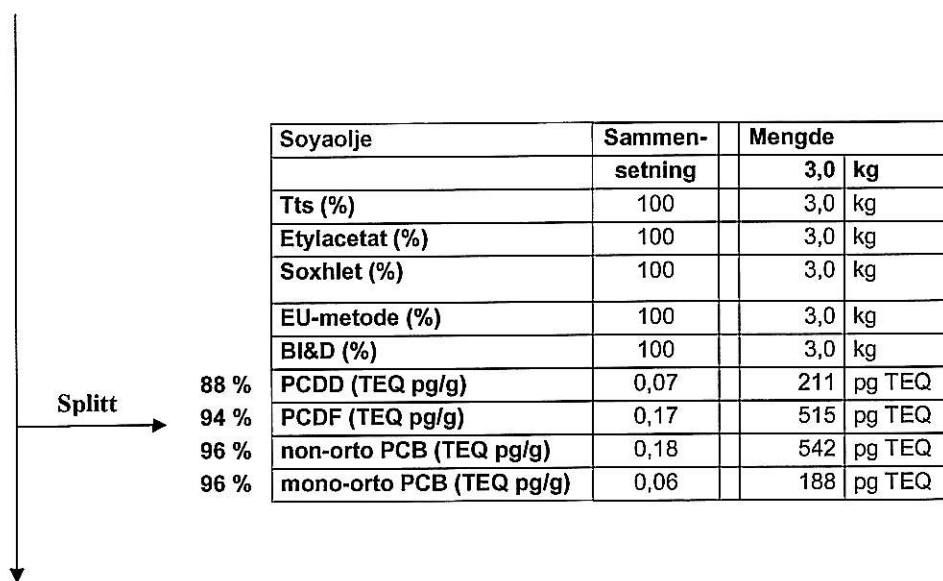
1) Sum konsentrat + skyteslam + slamfase separert oljel)

2) Vannfase etter ny separering av skyteslam

### Massebalanse ekstraksjon av presskake/jesmaslam (Pk/Js) med soyaolje.

Fordeling av PCDD/F og DLPCB er angitt i prosent etter splitt. Sammensetning soyaolje etter ekstraksjonstrinn er beregnet på basis av en olje helt ren for miljøgifter. Nivå miljøgifter på fettbasis er basert på BI&D-fett.

Pk/Js	Sammen- setning	Fett- Basis	Mengde	
			1,000	Kg
Tts (%)	45,9		0,459	Kg
Etylacetat (%)	4,8		0,048	Kg
Soxhlet (%)	4,5		0,045	Kg
EU-metode (%)	4,7		0,047	Kg
BI&D (%)	6,4		0,064	Kg
PCDD (TEQ pg/g)	0,24	3,77	241	pg TEQ
PCDF (TEQ pg/g)	0,55	8,59	549	pg TEQ
Non-orto PCB (TEQ pg/g)	0,56	8,83	564	pg TEQ
Mono-orto PCB (TEQ pg/g)	0,20	3,07	196	pg TEQ



Ekstrahert Pk/Js	Vekt- basis	Fett- basis	Mengde	
			0,488	Kg
Tts (%)	94,6		0,462	Kg
Etylacetat (%)	10,1		0,049	Kg
Soxhlet (%)	9,8		0,048	Kg
EU-metode (%)	11,7		0,057	Kg
BI&D (%)	13,6		0,066	Kg
PCDD (TEQ pg/g)	0,06	0,44	29	pg TEQ
PCDF (TEQ pg/g)	0,07	0,51	34	pg TEQ
Non-orto PCB (TEQ pg/g)	0,05	0,33	22	pg TEQ
Mono-orto PCB (TEQ pg/g)	0,02	0,12	8	pg TEQ

Fettsyresammensetning i soyaolje og Bl&D-ekstrakt fra presskake/jesmaslam før og etter ekstraksjon med soyaolje

Fettsyremønster: g/100g ekstrahert fett			
Prøve #	02-02751-01	Presskake/jesmaslam	
		Før ekstraksjon	Etter ekstraksjon
Merking	Soyaolje	Pk	CG-mel
8:0			
10:0			
12:0			
14:0	0,1	4,6	0,6
16:0	10,6	13,6	10,4
18:0	2,9	1,7	2,3
20:0	0,5	0,2	0,3
22:0	0,4	0,1	0,3
24:0	0,1		0,1
16:1n-7	0,1	3,7	0,5
18:1(n-9)+(n-7)+(n-5)	23,4	10,4	16,3
20:1(n-9)+(n-7)	0,0	5,6	0,7
22:1(n-11)+(n-9)+(n-7)	0,0	9,6	0,0
24:1(n-9)	0,0	0,6	0,1
16:2n-4	0,0	0,7	0,0
16:3n-4	0,0	0,2	0,0
16:4n-1	0,0	0,2	0,0
18:2n-6	55,8	1,0	33,7
18:3n-6	0,0	0,0	0,0
20:2n-6	0,0	0,2	0,1
20:3n-6	0,0	0,0	0,0
20:4n-6	0,0	0,5	0,9
22:4n-6	0,0	0,0	0,0
18:3n-3	5,9	0,5	3,7
18:4n-3	0,1	0,8	0,0
20:3n-3	0,0	0,1	0,1
20:4n-3	0,0	0,3	0,0
20:5n-3	0,0	5,6	1,6
21:5n-3	0,0	0,2	0,0
22:5n-3	0,0	0,5	0,1
22:6n-3	0,0	11,5	5,0
Sum mettede	14,5	20,0	14,0
Sum monoener	23,4	29,9	17,7
Sum PUFA(n-6)	55,8	1,7	34,7
Sum PUFA(n-3)	6,0	19,3	10,5
Sum PUFA-tot.	61,8	22,1	45,2
Total sum	99,7	72,1	76,9