
RAPPORT NR. MA 19-08 | Møreforskning: Margareth Kjerstad, Trygg Barnung,
Jennifer Mildenberger. Sintef Ocean: Ana Carvajal, Jannicke Fugledal Remme

KARTLEGGING AV OKSIDASJONSSTATUS I RÅOLJE PRODUSERT FRA MAKRELLAVSKJÆR

- Et FoU-prosjekt tilknyttet Pelagisk løft



| | |
|--------------------------|--|
| TITTEL | Kartlegging av oksidasjonsstatus i råolje produsert fra makrellavskjær |
| FORFATTERE | Møreforskning: Margareth Kjerstad, Trygg Barnung, Jennifer Mildenberger. Sintef Ocean: Ana Carvajal, Jannicke Fugledal Remme |
| PROSJEKTLEDER | Margareth Kjerstad |
| RAPPORT NR. | MA 19-08 |
| SIDER | 35 |
| PROSJEKTNUMMER | 54888 |
| PROSJEKTITTEL | Kartlegging av oksidasjonsstatus i råolje produsert fra fersk og frossent makrellavskjær |
| OPPDRAGSGIVER | FHF |
| ANSVARLIG UTGIVER | Møreforskning Ålesund AS |
| ISSN | 0804-5380 |
| DISTRIBUSJON | Åpen |
| NØKKEWORD | Makrellolje, harskning, oksidasjon, termisk separasjon, hydrolyse, restråstoff, utnyttelse, humant konsum |

SAMMENDRAG

Økt bearbeiding og filetering av makrell kan øke verdiskaping i pelagisk industri. Filetering gir tilgang til restråstoff av god kvalitet som kan gi nye anvendelsesområder. Foredling til mer høyverdige produkter, som oljer til humant konsum er en mulighet. Målsetningen med prosjektet har vært å øke kunnskapsgrunnlaget for produksjon, kvalitet og holdbarhet for råolje produsert av makrellavskjær. Oljen ble produsert ved termisk separasjon og enzymatisk hydrolyse. Analysen av fettsyresammensetning viste tilnærmet like mengder av omega-3 fettsyrene EPA (70 mg/g), DPA (12 mg/g) og DHA (100 mg/g) med de to utprøvde separasjonsmetodene, som også tilsvarer innholdet i restråstoffet i januar. Det totale innholdet av omega-3 fettsyrer i makrelloljen lå på rundt 240 mg/g fett ved produksjon i januar og rundt 340 mg/g ved produksjon i oktober. Tilsetning av antioksidanter i restråstoffet under produksjon av råolje gav liten effekt på oksidasjon i oljene under lagring. Holdbarheten til alle oljeseriene ble studert gjennom lagringsforsøk på inntil 21 måneder og oksidasjonsforløpet ble kartlagt med kvalitetsparameterne frie fettsyrer, anisidintall, peroksidtall og beregning av total oksidasjon (TOTOX-verdi). Alle oljeseriene hadde god kvalitet og stabilitet gjennom hele lagringsperioden. Resultatene viser at avskjær fra makrell har et godt potensial for industriell utnyttelse til produksjon av makrellolje for humant konsum.

© FORFATTAR/MØREFORSKING

Føresegnene i åndsverklova gjeld for materialet i denne publikasjonen. Materialet er publisert for at du skal kunne lese det på skjermen eller framstille eksemplar til privat bruk. Utan særskild avtale med forfattar/Møreforskning er all anna eksemplarframstilling og tilgjengeleggjering berre tillate så langt det har heimel i lov eller avtale med Kopinor, interesseorgan for rettshavarar til åndsverk.

SUMMARY

Increased processing and filleting of mackerel can increase the value creation in the pelagic sector. Filleting gives access to high-quality raw material and new ranges of use. One possibility is the refinement to more valuable products, such as oils for human consumption. The aim of this project was to gain more knowledge on production, quality and shelf life of raw oil produced from mackerel trimmings. The oils were produced by thermic extraction or enzymatic hydrolysis. Both extraction methods led to similar amounts of the omega 3 polyunsaturated fatty acids (n-3 PUFA) EPA (70mg/g), DPA (12mg/g) and DHA (100mg/g), which also corresponds to the levels in the raw material from January. The total content of n-3 PUFAs in mackerel oil was about 240 mg/g fat for the production in January and about 340 mg/g for the production in October. The addition of antioxidants in the raw material during the oil production had little effect on oxidation parameters during storage. The shelf life of all oil series was tested by storage for up to 21 months and oxidation was analysed by the quality parameters free fatty acids, anisidine value, peroxide value and TOTOX. All oil series showed good quality as compared with the GOED limit values for oxidation and had good stability during the whole storage period. The results show that mackerel trimmings have a good potential in industrial use for production of mackerel oil for human consumption.

FORORD

Det eksisterer ikke høyverdige konsumprodukter av makrellavskjær i markedet i dag og det er derfor behov for å øke kunnskapsgrunnlaget for dette råstoffet. Prosjektet er en del av den pelagiske næring sin satsing «Pelagisk løft – økt bearbeiding av makrell». Ved å eksportere norskprodusert makrellfilet til Asia, vil man få mulighet til å øke bearbeidingsgraden og utnytte restråstoffet fra makrell i Norge. Nye produkter og markeder må derfor utvikles for å kunne utnytte verdipotensialet.

Prosjektet gir viktig informasjon om hvordan restråstoffet fra makrell kan utnyttes for å gi en råolje med høy kvalitet som kan brukes til olje for humant konsum. Det åpner for muligheter til å optimalisere både produksjonsprosessen og lagringsmetoden for råolje. Resultatene fra prosjektet kan implementeres i bedrifter som ønsker å utvikle humane produkter fra makrellolje.

Takker for godt samarbeid med Pelagia Selje, FHF, Sintef Ocean og mine kollegaer på Møreforskning.

Prosjektleder
Margareth Kjerstad
Ålesund 15.09.2019

INNHold

| | |
|---|----|
| Innhold | 6 |
| 1. Innledning..... | 7 |
| 2. Material og metode..... | 9 |
| 2.1 Råstoffkvalitet..... | 9 |
| 2.2 Råoljeproduksjon..... | 10 |
| 2.3 Oljekvalitet og oksidasjonsforløp | 12 |
| 3. Resultat og diskusjon..... | 15 |
| 3.1 Råstoffkvalitet..... | 15 |
| 3.2 Råoljeproduksjon..... | 19 |
| 3.3 Oljekvalitet..... | 22 |
| 3.4 Oljestabilitet i lagringsforsøk | 24 |
| 4. Konklusjon | 32 |
| 5. Referanser | 33 |
| 6. Vedlegg..... | 35 |

1. INNLEDNING

Det er et mål å øke verdien og bearbeidingsgraden for norsk sjømat. Økt bearbeiding av makrell kan bidra til økt verdiskaping i Norge. Større satsning på filetering av makrell kan bidra til å nå denne målsetningen. I 2018 landet norske fiskere 187.000 tonn makrell til en førstehåndsverdi på over 2,4 milliarder kroner. Makrellen blir rundfrost og omsatt i eksportmarkedet. Kun 4-5 prosent blir videreforedlet til filet i Norge. Gjennom FHF sin satsing «Pelagisk løft - økt bearbeiding av makrell» er den overordnede målsetningen å filetere minimum 25 prosent av makrellen innen 2025. En slik målsetting krever utvikling av ny teknologi og prosesskunnskap for å redusere kostnadene pr kilo produsert vare til et konkurransedyktig nivå. Utfordringen er å oppnå dette samtidig som kvaliteten skal være minst like god, eller aller helst bedre enn konkurrerende produkter. Utfordringene er store og finnes langs hele verdikjeden fra lossing av fangsten og helt til konsument i Japan og Korea.

Økt norsk filetering av makrell vil gi tilgang til restavskjær med god kvalitet og produktegenskaper. En satsning på å øke bearbeidingsgrad av restråstoffet til mer høyverdige humane konsumprodukter vil øke den økonomiske effekten av Pelagisk løft. Økt bearbeiding av filet og økt utnyttelse av restråstoff er verdistrømmer som er gjensidig avhengige av hverandre. Det innebærer at effekten blir større jo høyere andel av de norske makrellandingene som blir filetert og jo bedre restråstoffet blir utnyttet. Dette er i tråd med målene til Pelagisk løft og Nærings- og Fiskeridepartementets «Masterplan for marin forskning». Det eksisterer ikke høyverdige konsumprodukter av makrellavskjær i markedet i dag. Det er derfor behov for å øke kunnskapsgrunnlaget for dette råstoffet. Nye produkter og markeder må derfor utvikles for å kunne utnytte verdipotensialet til dette interessante råstoffet.

I dag blir restråstoffet fra pelagisk fisk benyttet til mel- og oljeproduksjon. 70 % av restråstoffet fra pelagisk fisk kommer fra sild. Ved å filetere en større andel av landet makrell vil pelagisk industri generere store mengder restråstoff som kan benyttes til nye anvendelsesområder. I 2019 er den norske makrellkvoten 152 000 tonn. Fra prosessen med filetering av makrell, vil om lag 45 % av råstoffvolumet være restråstoff som spor, hode, ryggbein og slog. Om en hadde nådd målsetningen i Pelgisk løft om at 25% av makrellen skulle fileteres, gir dette et teoretisk råstoffvolum på 17 100 tonn makrellavskjær. I dag blir ca 3-4 % av norsk makrell filetert og anvendt til hermetikkproduksjon, restavskjæret fra denne produksjonen blir benyttet i fôrproduksjon (ANON 2016).

Tilgang til restråstoff fra makrell gir muligheten til å bearbeide og foredle restråstoffet til mer høyverdige produkter, som oljer til humant konsum. I FoU prosjektet PROFIT (RFF) med SINTEF og Vikomar, ble det i pilotskala produsert olje av svært høy kvalitet fra buklist (Remme og Toldnes, 2016). I en undersøkelse fra NIFES, konkluderes det med at makrell er en bedre kilde for omega-3 fettsyrene EPA og DHA enn sild. Den viser også at atlantisk makrell har en mer gunstig fettsyreprofil enn japansk makrell. Atlantisk makrell hadde i snitt 4,9 gram EPA og DHA pr 100 gram fisk, mens det bare var 2,8 gram i den japanske fileten. Fettinnholdet i fileten gir en indikasjon på at det kan være en del EPA og DHA i restråstoffet (Dahl, Duinker et al. 2014). Det gir

et godt grunnlag for å utnytte restråstoffet til produksjon av olje for humant konsum, som er et av satsingsområdene i Pelagisk løft.

Ved filetering av makrell vil restråstoffet bli utsatt for harsking/oksidasjon av lipidene. Lipidoksidasjon er en fri radikal mekanisme som stimuleres av lys, oksygen, høy temperatur og metallioner og fører til nedbrytelse av oljen. Spesielt råstoff som inneholder mye umettede fettsyrer, som EPA og DHA, er utsatt og kan gi en uønsket bismak av fisk (Breivik 2007). Kjemisk karakterisering av restråstoffet er viktig for å vurdere utgangsmateriale til produksjonen av høyverdige produkter. Ved å utrede harskingsprosessen i restråstoffet, gir prosjektet informasjon om hvordan restråstoffet bør bearbeides for å gi en olje med høy kvalitet som kan brukes til humant konsum. Kvalitetssegenskaper i ferskt restråstoff som oksidasjonsforløp, TVN (totalt flyktig nitrogen) og biogene aminer ble kartlagt.

Olje fra restråstoff fra makrell kan produseres på flere måter. I prosjektet ble tre framgangsmåter testet for å finne den beste balansen mellom oljeutbytte og oljekvalitet. Tradisjonell oljeseparasjon (termisk separasjon ved 90 °C) er kjent teknologi og prosessen er lett å industrialisere. Separasjon ved lav temperatur (termisk separasjon ved 50 °C) var antatt å gi en bedre kvalitet på oljen med lavere oksidasjonsstatus. Enzymatisk hydrolyse er i utgangspunktet tenkt som en prosess for å utnytte marint restråstoff med fokus på proteiner. Prosessen tar vare på både olje og proteiner, men det må gjøres ekstra tiltak, som f.eks å flushe hydrolysetanken med nitrogen, for å ivareta oljens kvalitet under en hydrolyseprosess. Ved hydrolyse dannes det en proteinfraksjon med kommersiell interesse. Fiskeproteinhydrolysater (FPH) er proteiner som er kjemisk eller enzymatisk nedbrutt til peptider av varierende størrelse. FPH er kjent for å ha høy næringsverdi (høy andel av de essensielle aminosyrer), ha gode funksjonelle egenskaper som høy løselighet, god emulgeringsevne, vann- og fettbindingsevne (Sathivel, Bechtel et al. 2003), samt antioksidative og andre helse relaterte egenskaper. Markedet krever proteiner som har konkurransedyktig pris, dokumenterte helseeffekter, samt god smak og tilstrekkelig holdbarhet, derfor kan det være fordelaktig å produsere olje fra makrellavskjer ved en metode som ivaretar proteinfraksjonen.

Målet om å kunne benytte restråstoffet fra makrell til humant konsum, stiller spesielle krav til kunnskap om holdbarheten av makrelloljen. Derfor har prosjektet fokus på å øke kunnskapsgrunnlaget for produksjon, kvalitet og holdbarhet for råolje produsert av ferskt makrellavskjær. Oljen ble karakterisert med fokus på fettsyresammensetning og innhold av polare lipider som gir informasjon om egenskapene til makrelloljen. Holdbarheten av oljen ble testet gjennom lagringsforsøk og oksidasjonsforløpet i oljen ble kartlagt med standard kvalitetsparametere som frie fettsyrer, anisidintall, peroksidtall og TOTOX-verdi. Resultatene vil danne et grunnlag for å vurdere potensialet for makrellolje til humant konsum.

2. MATERIAL OG METODE

2.1 RÅSTOFFKVALITET

UTTAK OG HÅNDTERING AV RESTRÅSTOFF

To produksjonsforsøk for makrellolje ble gjennomført. I første forsøk ble makrell levert til Pelagia den 23.01.2017 og filetert 24.-25.01.17. Restråstoff fra filetskjæring ble sensorisk vurdert og brukt til oljeproduksjon. I andre forsøk i oktober 2017, ble makrell levert til Pelagia 04.-06.10.2017, filetert og restråstoffet ble sensorisk vurdert før oljeproduksjon. Prøver av restråstoffet fra begge landingene ble fryst inn til senere kjemisk analyse. Olje ble separert fra restråstoffet og lagret på -80°C for analyse av lipidklasser.

KJEMISKE ANALYSER AV RESTRÅSTOFFET

Totalt flyktig nitrogen (TVB-N)

TVB-N dannes primært ved mikrobiell nedbrytning av trimetylaminoksyd (TMAO) i råstoffet. TVB-N ble bestemt med Conway-metoden (Conway, E. J. and A. Byrne, 1933). 15,0 g oppmalt restråstoff ble innveid i et begerglass og tilsatt 30 ml 7,5% TCA. Prøven homogeniseres med UltraTurax og filtreres. 1,0 ml av filtratet tilsettes i det ytre kammeret i en Conway-skål, i det indre kammeret tilsettes 1,0 ml 4% borsyreforlag med bromfenolblå som indikator. Mettet kalsiumkarbonatløsning tilsettes i ytre kammer for å frigjøre flyktige aminer og ammoniakk fra prøvefiltratet. Ammoniakk og flyktige aminer reagerer med borsyren og danner $H_2BO_4^-$. Løsningen med $H_2BO_4^-$ titreres med 0,0050M HCl til indikatoromslag fra blå til svak gulgrønn.

TVB-N beregnes som:

$TVB-N \text{ (mg/100g)} = (C \cdot 14 \cdot V1 \cdot Ve \cdot 1000 \cdot 100) / (V \cdot W \cdot 1000)$ hvor:

C=konsentrasjon HCL

14 =atomvekt Nitrogen

V1= titrert volum

Ve=volum av ekstrakt=30 ml TCA + vanninnhold i oppveid prøve

W=innveid mengde i g

Fettsyresammensetning gir en oversikt over hvilke fettsyrer som finnes i fettene. Analysen utføres ved hjelp av gaskromatografi (se 2.3, Oljesammensetning).

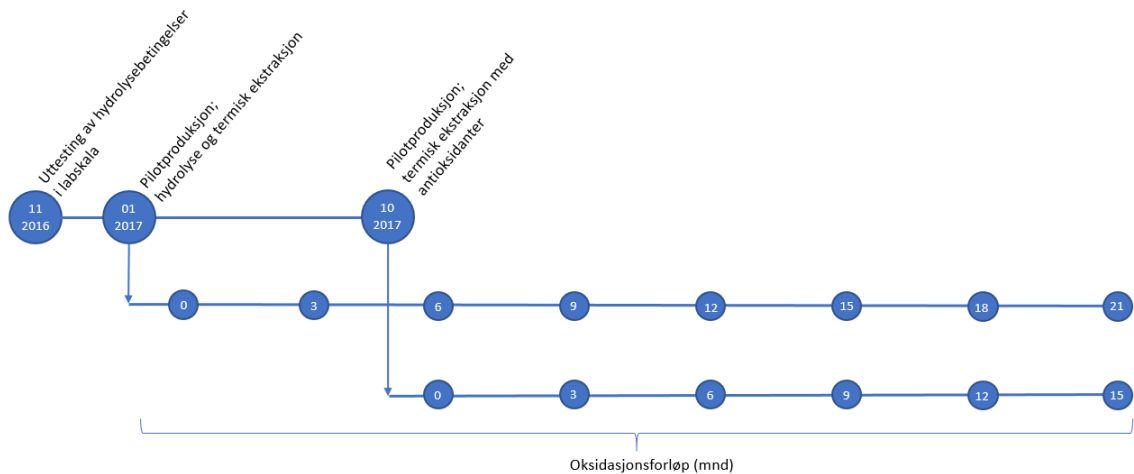
SENSORISK KVALITETSVURDERING AV RESTRÅSTOFFET

Det ble tatt 45 restråstoffprøver fordelt på tre uttak før oljeproduksjonen i januar 2017 og kvaliteten til hoder, rygger og innvoller ble vurdert etter et tilpasset skjema (Vedlegg 1). Det samme skjemaet ble brukt ved vurdering av 45 restråstoffprøver fordelt på tre uttak for oljeproduksjonen i oktober 2017.

2.2 RÅOLJEPRODUKSJON

OVERSIKT OVER FORSØKET

Figur 1 viser en oversikt over aktiviteten som ble gjennomført i prosjektet. En startet med uttesting av hydrolysebetingelsene i lab skala i november 2016. Deretter ble termisk og enzymatisk hydrolyse gjennomført i produksjonsforsøk i januar 2017. Oljene i lagringsforsøket har vært lagret i totalt 21 måneder. I august 2017 ble et nytt forsøksoppsett utarbeidet, og tilsetning av antioksidanter ble testet i lab skala. I oktober 2017 ble det kjørt en ny termisk oljeproduksjon med tilsetning av antioksidanter. I november 2017 ble disse oljene polert. Deretter ble oksidasjonsforløpet i oljene analysert hver 3. måned i opptil 15 måneder.



Figur 1. Oversikt over tidslinje og aktivitetene i prosjektet.

HYDROLYSEBETINGELSER

Kvernet råstoff ble blandet med vann og hydrolysereaktoren ble satt i vannbad på 50°C. Blandingen ble rørt slik at hele massen bevegde seg. Når råstoffet har oppnådd hydrolysetemperaturen, ble det tatt ut en prøve (0 min), før enzym ble tilsatt. Enzymene som ble undersøkt var Alcalase (A), Perotamex (Per), Papain (Pa), Bromelain (Br), Corelase PP (C) og Flavourzyme (F) og endogene enzymer (E). Etter tilsetning av enzym fortsatte hydrolysereaksjonen i 60 minutter, med uttak av prøver etter 30 minutter. Prøvene ble inaktivert ved en rask temperaturøkning til 90°C, temperaturen var over 90°C i 10 minutter. Prøvene ble deretter

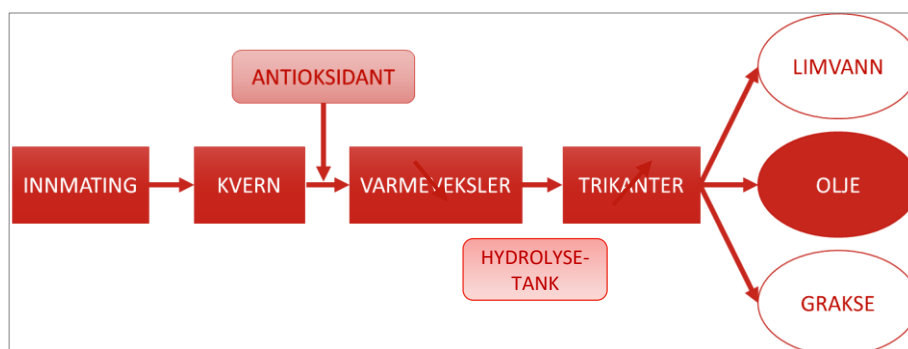
sentrifugert ved 3000 rpm i 10 minutter. Olje, hydrolysat og sediment ble separert, veid og analysert. Det ble kjørt to paralleller av hvert forsøk. En oversikt over forsøkene er vist i tabell 1.

Tabell 1: Tabellen viser en oversikt over de forsøk (n=2) som ble kjørt for å finne best mulig hydrolysebetingelser for restråstoff fra makrell.

| Enzym | Råstoff (g) | Vann (g) | Enzym (%/råstoff) | Hydrolyse temperatur [°C] |
|---------------------|-------------|----------|-------------------|---------------------------|
| Alcalase | 1015 | 1000 | 0,1 | 50 |
| Perotamex | 1005 | 1003 | 0,1 | 50 |
| Perotamex | 1005 | 1005 | 0,1 | 50 |
| Papain | 1013 | 1001 | 0,1 | 50 |
| Bromelain | 1002 | 1002 | 0,1 | 50 |
| Papain og Bromelain | 1012 | 1001 | 0,1 | 50 |
| Corrolase | 1006 | 1001 | 0,1 | 50 |
| Flavozyme | 1012 | 1008 | 0,1 | 50 |

PILOTFORSØK

Produksjon av råolje og hydrolysat ble gjennomført i SINTEF sin mobile Sealab som ble plassert i tilknytning til produksjonslinjen til Pelagia på Selje i januar 2017. Prosesslinjen som ble benyttet i den mobile Sealaben er vist i Figur 2. Råstoffet ble først grovkvernet (Monster kvern, Stette) og kvernet (Mado 2 kullkvern, Koch). I overgangen fra kvern til varmeveksler (Volator II, Waukesha) ble det tilsatt antioksidant. I varmeveksleren ble råstoffet varmet opp til ønsket temperatur. Deretter ble en trikanter (X23, Flottweg) benyttet til å separere råstoffet til tre nye fraksjoner, olje, limvann og grakse. I hydrolyseforsøket var det koblet til en hydrolysetank (egenprodusert, SINTEF Ocean) mellom varmeveksler og trikanter.



Figur 2. Oversikt over Sintefs Mobile Sealab prosesslinje for makrellolje.

Januar 2017

Den termiske separasjonen ble gjennomført ved 90°C. Kaldpressing skjedde ved en temperatur lavere enn 50°C. Enzymatisk hydrolyse ble gjennomført ved blanding av kvernet restråstoff 1:1 med vann og tilsetning av 0,1 % Alcalase ved 50°C og reaksjonstid på 1 time. Oljestabiliteten av termisk separasjon og hydrolyse ble vurdert ved OSI (Oil stability index) og sammenlignet med tidligere separasjoner i lab skala.

Oktober 2017

I det andre produksjonsforsøket for oljer ble termisk separasjon brukt og følgende antioksidanter ble testet i pilotforsøk: Sitronsyre (chelator – binder metaller), BHT (lipidradikal scavenger – reagerer med oksidasjonsproduktene), Propylgallat (chelator og lipidradikal scavenger) og Rosmarin (lipidradikal scavenger). Forsøksoppsettet er vist i tabell 2.

Tabell 2. Oversikt over prosessbetingelser og type antioksidanter som ble testet ut i makrelloljene i pilotskala.

| | Antioksidant | Konsentrasjon (ppm) | Forsøksbetingelse | Temperatur [°C] |
|---|------------------|---------------------|-------------------|-----------------|
| 1 | Ingen (kontroll) | - | Termisk | 90 |
| 2 | Sitronsyre | 1000 | Termisk | 90 |
| 3 | BHT + PG | 100 + 50 | Termisk | 90 |
| 4 | BHT + PG | 75 + 25 | Termisk | 90 |
| 5 | Rosmarin | 1000 | Termisk | 90 |

Polering av makrelloljene ble gjennomført ved bruk av raffineringsanlegget (BIOPRO) til SINTEF Ocean i Trondheim. Oljene ble oppvarmet til 90°C under mild røring, fulgt av tilsetning av små mengder vann (ca. 2%). Olje og vannfasen ble separert og oljen tørket under vakuum. Deretter ble oljen overført til fat og flushet med nitrogen. Dermed ble forurensinger i oljen fjernet, og en oppnår bedre stabilitet. OSI (Oil stability index) er en akselerert oksidasjonstest som gir en indikasjon på oljestabiliteten og kan for eksempel benyttes til å sammenligne stabiliteten på oljer som har vært utsatt for ulike prosesseringsmetode eller tilsetning av antioksidanter/prooksidanter. Oljene blir flushet med nitrogen ved 70°C og en kartla tiden det tar før oljene begynner å oksidere. Konsentrasjonen av BHT og propylgallat ble bestemt for alle oljeseriene med og uten antioksidanter for å se hvor mye av tilsatt mengde antioksidant har endt opp i oljen.

2.3 OLJEKVALITET OG OKSIDASJONSFORLØP

GJENNOMFØRING AV LAGRINGSFORSØKENE

Oljene fra første og andre produksjon gikk inn i holdbarhetsstudier som vist i tabell 3.

Tabell 3. Oversikt over de ulike seriene som inngår i lagringsforsøket for makrellolje.

| Serie | Prosess | Antioksidant | Produksjon | Lagring ved 4°C | Lagring ved 20°C |
|-------|-----------|--------------|------------|---------------------|------------------|
| 1 | Termisk | Ingen | Januar 17 | 0,1,3,6,12,21 mnd | |
| 2 | Hydrolyse | Ingen | Januar 17 | 0,1,3,6,12,21 mnd | |
| 3 | Termisk | Ingen | Oktober 17 | 0,1,3,6,9,12,15 mnd | 3 og 9 mnd |
| 4 | Termisk | Sitronsyre | Oktober 17 | 0,1,3,6,9,12,15 mnd | 3 og 9 mnd |
| 5 | Termisk | BHT/PG 150 | Oktober 17 | 0,1,3,6,9,12,15 mnd | 3 og 9 mnd |
| 6 | Termisk | BHT/PG 100 | Oktober 17 | 0,1,3,6,9,12,15 mnd | 3 og 9 mnd |
| 7 | Termisk | Rosmarin | Oktober 17 | 0,1,3,6,9,12,15 mnd | 3 og 9 mnd |

Alle oljer ble lagret på 4°C. Serie 1 og 2 fra termisk separasjon og hydrolyse ved første produksjonsrunden i januar 2017, ble analysert 0, 1, 3, 6, 12 og 21 måneder etter produksjonen. Serie 3-7 med antioksidanttilsetninger fra andre produksjonsrunden i oktober 2017 ble analysert før polering (0 måned) og 1, 3, 6, 9, 12 og 15 måneder etter polering. Serie 3-7 ble i tillegg analysert etter 3 måneder lagring ved 4°C og ytterlige 3 og 9 måneder lagring ved 20°C. Analysene inkluderte frie fettsyrer, peroksidtall, anisidintall og TOTOX-verdi. Oljene som ble lagret ved 20°C ble bare analysert for frie fettsyrer og peroksidtall. Analysen av anisidin og dermed TOTOX verdien ble stoppet i 2019 pga. at arbeidet med anisidin-reagenset ble vurdert som helseskadelig med de sikkerhetstiltak som er mulig å gjennomføre på laboratoriet. Av oljen med tilsatt sitronsyre var det ikke nok prøver igjen til siste uttaket på 15 måneder.

OLJESAMMENSETNING

Fettsyresammensetning gir en oversikt over hvilke fettsyrer som finnes i oljen. Spesielt mengde av EPA og DHA kan være interessant, siden disse fettsyrer inngår i oljekonsentrater og har påviste helseeffekter. Analysen ble utført ved hjelp av gasskromatografi hvor man bestemte relative verdier (areal %) av marine oljer og olje-estere, og absolutte verdier (mg/g fett) av EPA og DHA ved å bruke en bundet polyetylen-glykol stasjonær fase i en fleksibel silica kolonne. C23:0 brukes som intern standard (AOCS, 2009).

Lipidklasser i den polare fraksjonen ble analysert hos Innolipid. Den polare fraksjonen i makrelloljene som inneholder fosfolipidene ble ekstrahert ved blanding av 1g prøve med 5g 95% metanol (20min) og sentrifugering (4000rpm, 10min). Metanolfasen, som inneholder fosfolipidene, ble fortynnet med HPLC løsningsmiddel (1:9, v/v) til HPLC-ELSD analysen. Deteksjonen av fosfolipider ble verifisert ved å tilsette krillolje til en konsentrasjon av 0,8 % - 3,2 % (w/w) fosfolipider i prøven.

KJEMISKE ANALYSER AV OKSIDASJONSFORLØPET

Frie fettsyrer

Frie fettsyrer dannes ved avspalting fra triglyseridene i oljen, som gjerne skyldes en kombinasjon av lys, fuktighet, endogene enzymer og mikroorganismer som inneholder enzymer. Frie fettsyrer er mer utsatt for angrep av radikaler enn en forestret fettsyre og auto-oksidasjonen av frie fettsyrer framskynder harskning av oljen (Miyashita & Takagi, 1986; Mistry & Min, 1987). Ved å analysere innholdet av frie fettsyrer kan en få et mål på hvor langt spaltingen er kommet. Analysen utføres ved at oljen løses i varm etylalkohol (60°C). De frie fettsyrene titreres med kaliumhydroksid til omslagspunktet for fenolftalein. Prosent frie fettsyrer i oljen uttrykkes som oljesyre, molekylvekt 282 g/mol (AOCS, 2009).

Peroksidtall (PV) er en harskningsparameter for primære oksidasjonsprodukt i fett og olje. Prosessen er en fri radikal mekanisme som stimuleres av lys, oksygen, høy temperatur og metallioner. Peroksidallet er et mål for konsentrasjonen av stoffer i fett som oksiderer i surt miljø med kaliumjodid til jod. Jod danner et blåfarget kompleks med stivelse. Tilbaketitrering med tiosulfat til avfarging gir mengden elementært jod til beregning av peroksidallet (AOCS, 1997a).

Anisidintall (AnT) er en harskningsparameter for sekundære oksidasjonsprodukt i fett og olje (AOCS, 2003). Anisidintallet bestemmes ved at α,β -umettede aldehyder løst i eddiksyre reagerer med p-anisidin og danner et farget kompleks som kan måles spektrofotometrisk. Anisidintallet er definert som absorbans av p-anisidin/ α,β -umettede aldehyder-komplekset målt ved 350 nm.

TOTOX-verdien gir et bilde av den totale oksidasjonsverdien ved å kombinere sekundære oksidasjonstall (AnT) med primære oksidasjonstall (PV) (Ruyter et al., 2010). TOTOX-verdien kombinerer variabler med ulik benevning og PV ganges med to fordi man antar at en PV-ekvivalent gir opphav til to AnT-ekvivalenter (Shahidi & Wanasundara, 1997).

3. RESULTAT OG DISKUSJON

3.1 RÅSTOFFKVALITET

Restråstoffets sammensetning har betydning for oljeproduksjonen. Ulike kuttemønstre for makrellfilet vil gi ulikt restråstoff. En filetmaskin (Toyo 764) skar filetene. Når filetene blir kuttet med «Europa-kutt» blir buk og svarthinne skjært vekk (Figur 3, øverst). Dette kuttemønsteret gir større andel kjøtt i avskjæret. I et «Japan-kutt» sitter bukbeina og svarthinnen igjen på fileten (Figur 3, nederst).



Figur 3. Oversikt over skjæremønstre og restråstoff fra produksjonsforsøkene i januar og oktober.

Gjennomsnittstemperaturen i restråstoffet lagret i kar etter filetering ble målt til $-1,7^{\circ}\text{C}$ og $-1,8^{\circ}\text{C}$ i oktober. Temperaturen i hodene i restråstoffet var $-2,6^{\circ}\text{C}$ og $-2,9^{\circ}\text{C}$. Totalt varierte temperaturen i avskjæret mellom $-0,9^{\circ}\text{C}$ og $-2,5^{\circ}\text{C}$ i de to produksjonsforsøkene (Figur 4). Kvaliteten til rund makrell ivaretas i fangstleddet ved rask nedkjøling av fangsten med RSW-kjøling og konstant kjølekjede gjennom hele produksjons-prosessen. Lav temperatur på makrellen fra fangst til ferdig produkt er avgjørende for kvaliteten for filet og restråstoff produkter.



Figur 4. Temperaturmåling i restråstoffet.

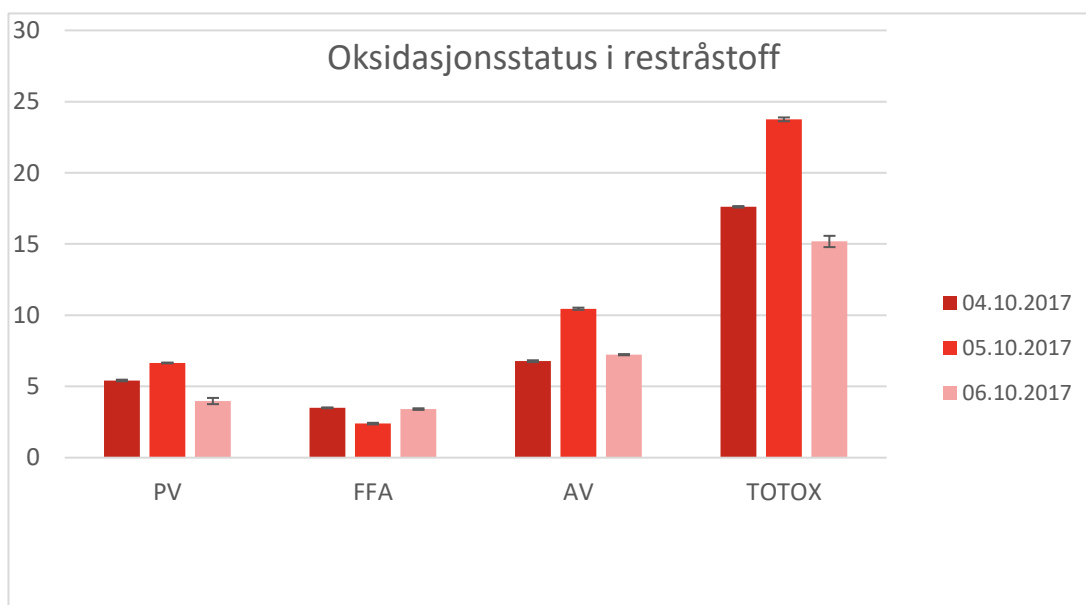
KJEMISK KARAKTERISERING AV RESTRÅSTOFFET

Restråstoffet ble analysert for TVB-N (total flyktig basisk nitrogen) og biogene aminer ved oppstart av fettekstraksjonsprosessen. Disse kvalitetsparametere brukes ofte som et mål på hvor kraftig den mikrobielle nedbrytning av makrellen har vært fra fangst til ferdig produkt. Total flyktig nitrogen i restråstoffet fra januar 2017 og oktober 2017 ble målt til rundt 15 mg nitrogen pr 100 g råstoff, noe som ligger under EU grenseverdiene for fiskeriprodukt (EF nr. 1022/2008) og dette indikerer at restråstoffet har en god kvalitet (Tabell 4).

Tabell 4. Total flyktig nitrogen målt i restråstoff fra produksjonen i januar 2017 (1 uttak) og oktober 2017 (3 uttak).

| Dato | Total flyktig nitrogen (TVB-N) mg N/100 g |
|----------------------|---|
| Restråstoff 24.01.17 | 14.7 ± 0.07 |
| Restråstoff 04.10.17 | 14.4 ± 1.20 |
| Restråstoff 05.10.17 | 11.8 ± 0.71 |
| Restråstoff 06.10.17 | 16 ± 0.49 |

Videre ble det analysert peroksidtall, frie fettsyrer, anisidintall og TOTOX verdi i restråstoffet fra produksjonen i oktober 2017 for å gi innsikt i oksidasjonsstatus i utgangsmateriale (Figur 5).



Figur 5. Oksidasjonsstatus i restråstoffet analysert i 3 uttak fra oktober 2017. Peroksidtall (PV, meq O₂/kg), frie fettsyrer (FFA, %), anisidintall (AnT) og TOTOX verdi.

Innholdet av frie fettsyrer er målt opp til 3,5%, noe som er relativt høyt. Dette kan skyldes at avskjæret blir utsatt for oksygen, samt at avskjæret trolig inneholder veldig aktive enzymer som kan framskynde oksidasjonen og dannelsen av frie fettsyrer og peroksider. Stabilisering av restråstoff og rask bearbeidelse er viktig for å holde oksidasjonen så lav som mulig. Frie fettsyrer vil også fjernes under oljeekstraksjon og når oljen blir polert eller raffinert. Peroksidallet i restråstoffet på rundt 5 milliekvivalent peroksid (meq O₂) pr kg olje er tilsvarende verdiene som rapporteres for fersk japankuttet makrellfilet (Larssen m.fl.2018).

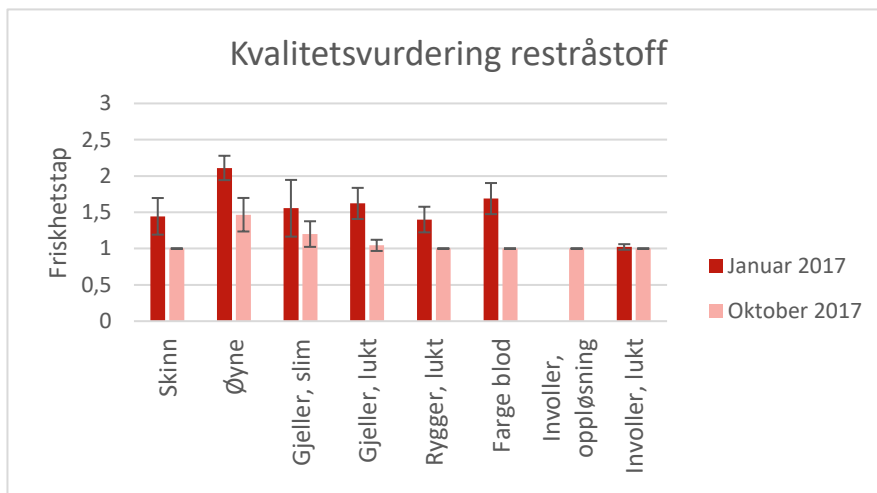
Fettsyreprofil i restråstoffet fra forsøket i oktober 2017 viser 94 mg EPA og 133 mg DHA per gram fett (Tabell 6 og vedlegg V2). EPA og DHA innholdet er på samme nivå som i torskeleverolje (tran) (Matvaretabellen 2018). De mest vanlige søramerikanske oljene har nesten doblet så mye EPA sammenliknet med EPA innholdet i restråstoffet av makrell (Larssen m.fl 2019) I fettsyreprofilen i restråstoffet fra november er det rundt 30% mindre omega-3 fettsyrer per gram fett (Tabell 6 og Vedlegg V2 og V3).

Tabell 6. Innhold av omega-3 flerumettete fettsyrer (PUFA) i restråstoffet (mg pr gram fett).

| Fettsyre | Restråstoff Januar (mg/g) | Restråstoff Oktober (mg/g) |
|-------------------|---------------------------|----------------------------|
| ∑(n-3) PUFA | 220.42 ± 3.93 | 342.04 ± 10.63 |
| C20:5 (n-3) (EPA) | 60.63 ± 1.53 | 96.89 ± 3.28 |
| C22:5 (n-3) (DPA) | 10.93 ± 0.20 | 16.10 ± 0.46 |
| C22:6 (n-3) (DHA) | 97.22 ± 1.64 | 139.08 ± 4.13 |

SENSORISK KVALITETSVURDERING AV RESTRÅSTOFFET

Den sensoriske kvalitetsvurderingen viser at restråstoffet har god kvalitet. Restråstoffet fra oktober ble vurdert til å ha en bedre kvalitet (lavest score) enn januar råstoffet. Restråstoffet ble vurdert ut ifra ulike kvalitetsparameter. Kriteriene ble vurdert på en skala fra 1 til 3, hvor 1 tilsvarer best mulig friskhet. Fiskeskinnet på hodet ble karakterisert som «full friskhet, blank, klart, skinnende fargespill» og «tydelig matthet, blasshet og tap av friskhet». Øyene ble i hovedsak vurdert som «svakt konkave». Gjellene ble beskrevet til å ha «gjennomsiktig, vannklar» og «melkehvit/ brunlig» farge. Lukt ble karakterisert som «sjøfrisk, tanglignende» og «tydelig oljelignende, antydning til svak H₂S, harsk olje». Det samme gjelder for lukten fra ryggene. Blod i ryggene var nærmest «mørk rød, brunlig». Lukten fra invollene ble gjennomgående beskrevet som «frisk» (Figur 6).

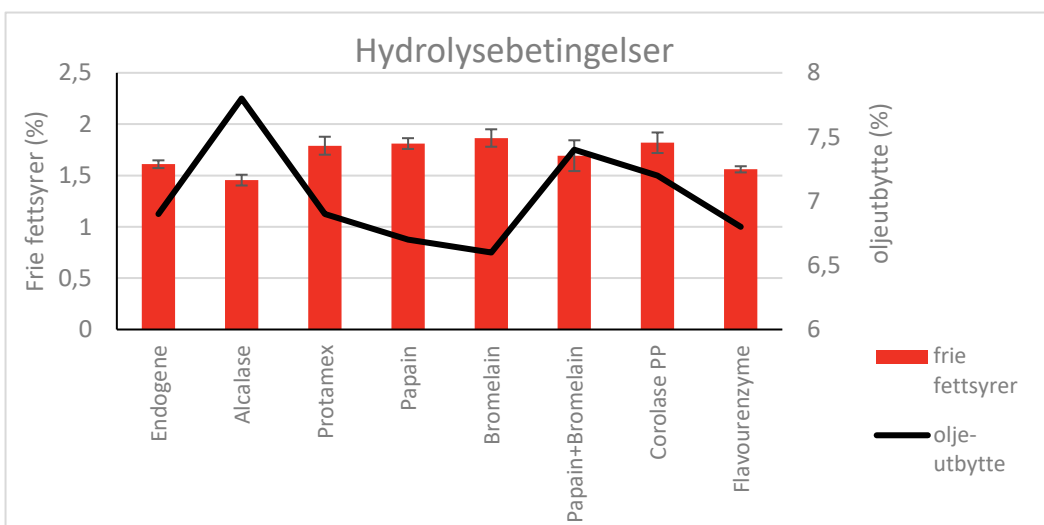


Figur 6. Sensorisk kvalitetsvurdering av restråstoffet. Kvaliteten ble vurdert på en skala fra 1 (frisk) til 3 (store friskhetstap) i 45 prøver fordelt på 3 uttak i januar 2017 og oktober 2017.

3.2 RÅOLJEPRODUKSJON

HYDROLYSEBETINGELSER

Før pilotforsøkene startet ble hydrolysen av restråstoffet testet ut i labskala for å finne de betingelsene som gir høyt oljeutbytte, samtidig som kvaliteten ikke forringes under prosessen. Analyse av oljeutbytte og frie fettsyrer i oljen ble utført. Hydrolysen med tilsetning av forskjellige enzymer førte til produksjon av mindre enn 2 % frie fettsyrer i alle reaksjonene og dermed en god oljekvalitet. Bruk av Alcalase resulterte i høyest oljeutbytte og lavest andel av FFA i oljen (Figur 7). Alcalase ble dermed benyttet i pilotforsøk.



Figur 7. Oljeutbytte og andel frie fettsyrer (%) i oljehydrolysat av forskjellige enzymer.

PILOTFORSØKENE

Oljeproduksjon ble gjennomført i SINTEF Mobile Sealab. Denne var knyttet til anlegget til Pelagia Selje. Restråstoff ble samlet i batcher på 600 til 800 kg, som ble matet inn i Mobile Sealab via en båndtransportør (Figur 8).

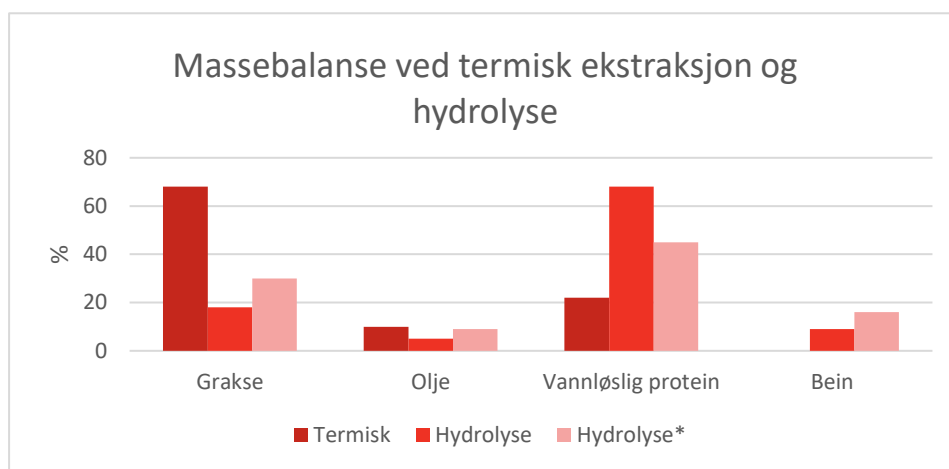


Figur 8. Manuell oppsamling av restråstoff inne ved produksjonslinjen, mating av restråstoff inn i kontaineren og hektisk aktivitet i Mobile Sealab.

Selje, januar 2017

I januar 2017 ble det gjennomført en produksjonstest for termisk separasjon av olje, et hydrolyseforsøk i pilotskala og et forsøk på kaldpressing av olje fra makrellrestråstoff.

Termisk separasjon er en kjent teknologi, som kjøres med kjente parametere. Det ble ikke gjennomført en tilpassing til restråstoff fra makrell. Råstoffene ble kvernet og varmet opp til 90 °C, før separasjon i en trikanter. Det dannes da olje, limvann og grakse. I løpet av ca 5 timer ble rundt 1000 kg råstoff produsert. Det ble produsert en lys gul olje fra restråstoffet fra makrell (Figur 10). Massebalansen fra forsøket er vist i Figur 9. Oljeproduksjonen var høyest i starten av forsøket.



Figur 9. Massebalanse (%) ved termisk separasjon og hydrolyse, samt hydrolyse* korrigeret for tilsatt vann (trekker fra vannmengden som er tilsatt fra vannløselig proteinfraksjonen).

Etterhvert ble det noen utfordringer knyttet til at råstoffet var kaldere enn vanlig, og det la seg is i overgangene mellom kvern, pumpe og varme-veksler.

I hydrolyseforsøket ble 470 kg restråstoff tilsatt 470 kg vann og varmet opp til 50 °C, før 0,1 % Alcalase ble tilsatt. Enzymet virket i 60 minutter, med røring i tanken, før temperaturen ble økt til 90°C. Det ble ikke tilsatt nitrogen under prosessen, noe som kunne redusert oksidasjon. Det ble produsert en brunaktig olje under denne prosessen (Figur 10). Massebalansen fra forsøket er vist i Figur 9. Det er verdt å merke seg at det i dette forsøket ble tilsatt like mye vann som råstoff. Det er godt mulig at vannmengden kan reduseres. Mengden av tilsatt vann påvirker også massebalansen. Det ble også gjennomført et forsøk med kaldpressing av olje. Buklist fra makrell ga godt utbytte av olje ved kaldpressing i lab skala.



Figur 10. Ved termisk ekstraksjon ble det produsert en lys gul olje, mens det ved hydrolyse hadde oljen en mørkere brunlig farge.

I pilotskala var derimot resultatet dårligere, og det var vanskelig å skille oljen fra limvann og grakse. Både limvannsfraksjonen, som var tykkere enn vanlig, og graksefraksjonen, som var tynnere enn vanlig, innehold mer olje. Det ble dermed ikke produsert egen olje ved uttesting av kaldseparasjon.

Både termisk separasjon og hydrolyse er teknologier som egner seg for oljeproduksjon, men det må gjøres noen tiltak ved hydrolyse. Tilførsel av nitrogen under hydrolyseprosessen er et klart første trinn. Basert på resultatene fra disse forsøkene ble termisk separasjon valgt som produksjonsmetode for oljene som inngikk i lagringsforsøkene.

Selje, oktober 2017

I oktober var det termisk separasjon som sto på planen. Denne gangen skulle ulike antioksidanter blandes inn (Figur 11). Produksjonsforsøkene ble kjørt på kjente betingelser, uten noen optimalisering i forhold til makrell som råstoff. Produksjon av nytt marint restråstoff på parameterne som er optimalisert for annet marint råstoff er ikke optimalt, og erfaringsmessig bør alle prosesser optimaliseres i forhold til råstoffet som skal produseres. I dette tilfellet ble parametere fra tradisjonell olje- og melproduksjon av torsk og sild benyttet. Dette ga utfordringer i forhold til karamellisering av makrellfettet i varmeveksleren. I tillegg var råstoffet mye kaldere inn i prosessen, noe som også ga noen kapasitetsmessige utfordringer i varmeveksler.



Figur 11. Mating av Mobile Sealab, med tilsetning av antioksidanter etter kverning, før varmeveksler.

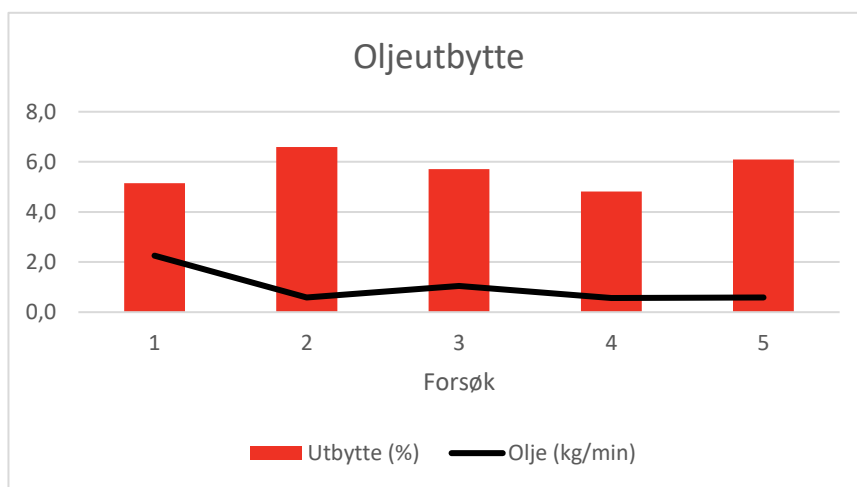
Det ble gjennomført 5 produksjonsforsøk, og en oversikt over forsøkene og massebalansen er vist i Tabell 7.

Tabell 7. Oversikt over produksjonsforsøk og massebalanse fra hvert forsøk.

| Forsøk | Antioksidant | Mengde (g) | Råstoff (kg) | Tid (min) | Limvann (kg) | Grakse (kg) | Olje (kg) | Tap (kg) |
|--------|--------------|------------|--------------|-----------|--------------|-------------|-----------|----------|
| 1 | Ingen | | 1534 | 35 | 281 | 831 | 79 | 343 |
| 2 | Sitronsyre | 1000 | 941 | 105 | 170 | 613 | 62 | 96 |
| 3 | BHT/PG 150 | 169 (2:1) | 1557 | 85 | 279 | 1034 | 89 | 115 |
| 4 | BHT/PG 100 | 150 (2:1) | 1702 | 145 | 276 | 1087 | 82 | 257 |
| 5 | Rosmarin | 1013 | 1115 | 116 | 219 | 613 | 68 | 215 |

Restråstoff fra makrell ga et oljeutbytte mellom 4,8 % til 6,6 % i oktoberproduksjonen, noe som var godt under de 10 % utbytte som ble oppnådd i januarproduksjonen. Ulikt kutt på råstoffet, men mindre rygg (se Figur 3) i oktober i forhold til januar, forklarer den store forskjellen.

Utbytte av olje for de ulike produksjonsforsøkene er vist i Figur 12. Variasjoner i utbytte er knyttet til driftstekniske utfordringer. Det var utfordrende å produsere makrellolje fra frossent råstoff, og særlig innsats krevdes på regulering av varmeveksler og innstilling av trikanter. I perioder varierte varmevekslingen mellom for dårlig kapasitet og koking etter nedjustering av pumpehastighet eller stopp. Både for lav temperatur og koking medførte for dårlig separasjon og oljetap i kortere perioder. Oljeutbyttet kan økes ved å tilpasse produksjon og utstyr til makrellrestråstoff og riktig separasjonstemperatur.



Figur 12. Oljeutbyttet for de ulike produksjonsforsøkene som oppført i Tabell 7.

3.3 OLJEKVALITET

Det ble produsert ulike kvaliteter av makrellolje, vist i Figur 13.



Figur 13. Makrelloljen kom i flere ulike kvaliteter. Fra klar og lys gul, til grumsete og mer brunaktig.

OKSIDASJONSSTABILITET VED OSI

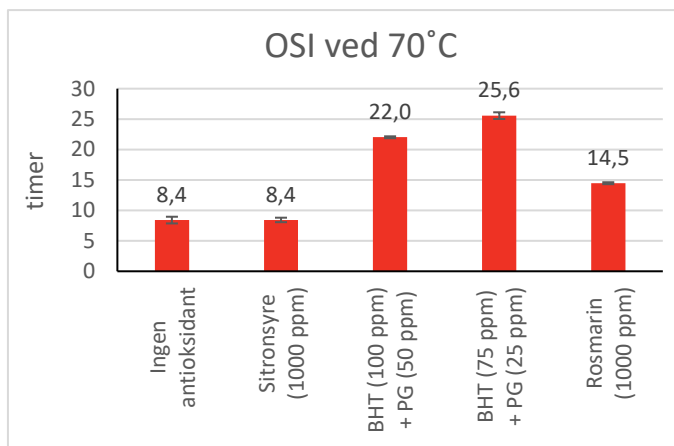
Oksidasjonsstabiliteten i de fersk produserte oljene ble målt som OSI (Oil stability index) ved 70°C og samlignet med oljer som tidligere ble produsert på laboratoriet. Oksidasjonsstabiliteten i oljene

produsert på pilotskala i januar 2017 og på labskala var på samme akseptable nivået. Makrellolje produsert ved hydrolyse hadde litt lavere oljestabilitet enn termisk ekstrahert olje (Tabell 8).

Tabell 8. OSI til makrellolje produsert ved termisk separasjon (T) og hydrolyse (H) på pilotskala og sammenlignet med olje produsert i labskala.

| | Lagringstid | Produksjonsmetode | OSI –tid (timer) |
|-----------------|------------------|----------------------------------|------------------|
| Makrellolje (T) | | Termisk behandling, 90 °C, pilot | 6,0 ± 0,5 |
| Makrellolje (H) | | Hydrolyse, 50 °C, pilot | 4,5 ± 0,3 |
| Makrellolje * | Fersk, < 1 time, | Termisk behandling, 90 °C, lab | 7,4 ± 0,4 |
| Makrellolje* | 24 timer, 4 °C | Termisk behandling, 90 °C, lab | 5,4 ± 0,5 |
| Makrellolje* | 24 timer, 10 °C | Termisk behandling, 90 °C, lab | 4,7 ± 0,3 |

*Fra tidligere forsøk gjennomført ved SINTEF



Figur 14. OSI ved 70°C i oljer produsert ved termisk ekstraksjon med tilsetning av antioksidanter.

I produksjonen fra oktober 2017 ble det tilsatt antioksidanter til rest-råstoffet før prosessering for å analysere en mulig effekt på oljestabiliteten. Tilsetning av antioksidantene BHT og PG førte til den største økningen i stabilitet på oljene. Ingen tydelig forskjell i stabiliteten ble detektert ved tilsetning av en høyere konsentrasjon av BHT og PG. Tilsetning av rosmarin gav også en økt stabilitet på oljen, men effekten ble mindre enn effekten av BHT og PG tilsetningen. Tilsetning av sitronsyre hadde ingen effekt på OSI (Figur 14).

INNHOOLD AV ANTIOKSIDANTER I OLJEN

Etter produksjonen av oljen med tilsetning av antioksidanter i produksjonsforløpet ble det faktiske innholdet av PG og BHT målt i oljen (Tabell 9). PG er en vannløselig antioksidant som går over i proteinfasen (limvannet), dermed ble PG ikke detektert i oljen. Det er fortsatt mulig at tilstedeværelse av antioksidanter i limvannet beskytter oljen før separasjonen. BHT er fettløselig og vil fordele seg i oljen og gjenværende olje i graksen. Rundt 50 ppm BHT ble detektert i oljen, uavhengig av tilsatt konsentrasjon (100 og 150 ppm). Deteksjonen av sitronsyre eller rosmarinekstrakt i oljen var ikke planlagt i rammen av prosjektet.

Tabell 9. Innhold av antioksidantene PG og BHT i oljen etter produksjonen.

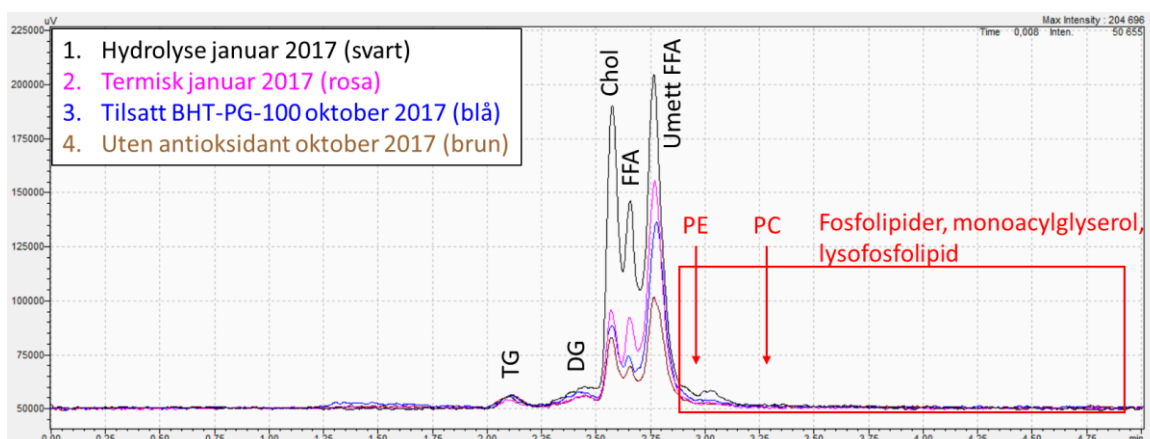
| Antioksidant | Konsentrasjon (ppm) | |
|-----------------------|---------------------|------|
| | PG | BHT |
| Ingen | 0,0 | 0,0 |
| Sitronsyre (1000 ppm) | 0,0 | 0,0 |
| BHT + PG – 150 ppm | 0,0 | 50,1 |
| BHT + PG – 100 ppm | 0,0 | 48,2 |
| Rosmarin (1000 ppm) | 0,0 | 0 |

3.4 OLJESTABILITET I LAGRINGSFORSØK

POLARE LIPIDER I OLJENE

Fettsyrer i oljen er inndelt i ulike lipidklasser. Triglyserider er den mest vanlige lipidklassen, hvor tre fettsyrer er bundet til et glyserolmolekyl. I fosfolipider er en av fettsyrene erstattet av en fosfatgruppe, som gjør fosfolipider mer polare og bedre løselig i vann. Marine fosfolipider forekommer mest i fiskerogn og krill, mens fisk inneholder vanligvis rundt 1-1,5% fosfolipider (Gibon 2006). Omega-3 fettsyrer som foreligger som fosfolipider er antatt å fordeles annerledes i kroppen enn Omega-3 fettsyrer i triglyserider, noe som muligens utgjør en ekstra helseeffekt (Burri 2012, Amate 2018).

Olje fra fisk inneholder i hovedsak triglyserider som utgjør den nøytrale fraksjonen i oljen, mens diglyserider, kolesterol, frie fettsyrer, fosfolipider, monoacylglyserol og lysofosfolipid har økende polaritet. Fosfolipider, monoacylglyserol og lysofosfolipid foreligger i den polare fraksjonen i oljen.



Figur 15. Fosfolipider i den polare fraksjonen detektert i HPLC kromatogram.

Den polare fraksjonen av makrelloljen inneholdt mindre enn 1% fosfolipider, som var lite for å kunne bestemme fettsyreprofilen i fosfolipidene (Figur 15) siden mange av fettsyrene lå under deteksjonsnivået. Mesteparten av oljen består dermed som forventet av triglyserider. Fosfolipidene havner hovedsakelig i graksen etter separering. Det er en mulighet å ekstrahere fosfolipider fra graksen.

FETTSYREPROFIL I OLJEN

Oksidasjonen og hydrolyse av fett starter når makrellen dør etter fangst. Dette kan føre til endringer i fettsyreprofilen på grunn av nedbrytningsprosesser. De flerumettete omega-3 fettsyrene EPA, DPA og DHA inngår i oljekonsentrater og har påviste helseeffekter, men er også mest utsatt for nedbryting. Fettsyreprofilen (sammensetning av ulike fettsyrer i mg pr gram fett) ble analysert i restråstoffet og etter produksjonen av råoljen gjennom termisk separasjon og hydrolyse. Begge ekstraksjonsmetodene som ble brukt i produksjonen i januar gir tilnærmet like mengder av omega-3 fettsyrene EPA (70mg), DPA (12mg) og DHA (100mg), dette samsvarer med innholdet i restråstoffet (Tabell 10). Dermed blir ingen av de viktigste omega-3 fettsyrene tapt under produksjon. Oljen fra den andre produksjonsserien i oktober inneholdt rundt 30% mer omega-3 fettsyrer pr gram fett samlignet med oljen produsert i januar. Dette er knyttet til sesongvariasjonen i fettinnholdet i makrell med mer lagringsfett i oktober. Videre kan det se ut som tilsetning av rosmarin og sitronsyre førte til reduksjon av noen av omega-3 fettsyrene (Tabell 11).

Tabell 10. Utvalgte fettsyrer (mg/g fett) i råoljen produsert gjennom termisk separasjon eller hydrolyse (se vedlegg V2 for hele analysen). PUFA: flerumettete fettsyrer.

| Fettsyre | Termisk separert (mg/g) | Hydrolyse (mg/g) |
|-----------------|-------------------------|------------------|
| Σ(n-3) PUFA | 242.39 ± 0.90 | 241.71 ± 0.59 |
| Σ(n-6) PUFA | 26.74 ± 0.47 | 27.12 ± 0.25 |
| C20:5 (n-3) EPA | 68.21 ± 0.23 | 68.61 ± 0.26 |
| C22:5 (n-3) DPA | 12.38 ± 0.07 | 12.33 ± 0.06 |
| C22:6 (n-3) DHA | 102.08 ± 0.49 | 101.30 ± 0.22 |

Tabell 11. Utvalgte fettsyrer (mg/g fett) i de polerte oljene med antioksidant tilskudd (se vedlegg V3 for hele analysen). PUFA: flerumettete fettsyrer

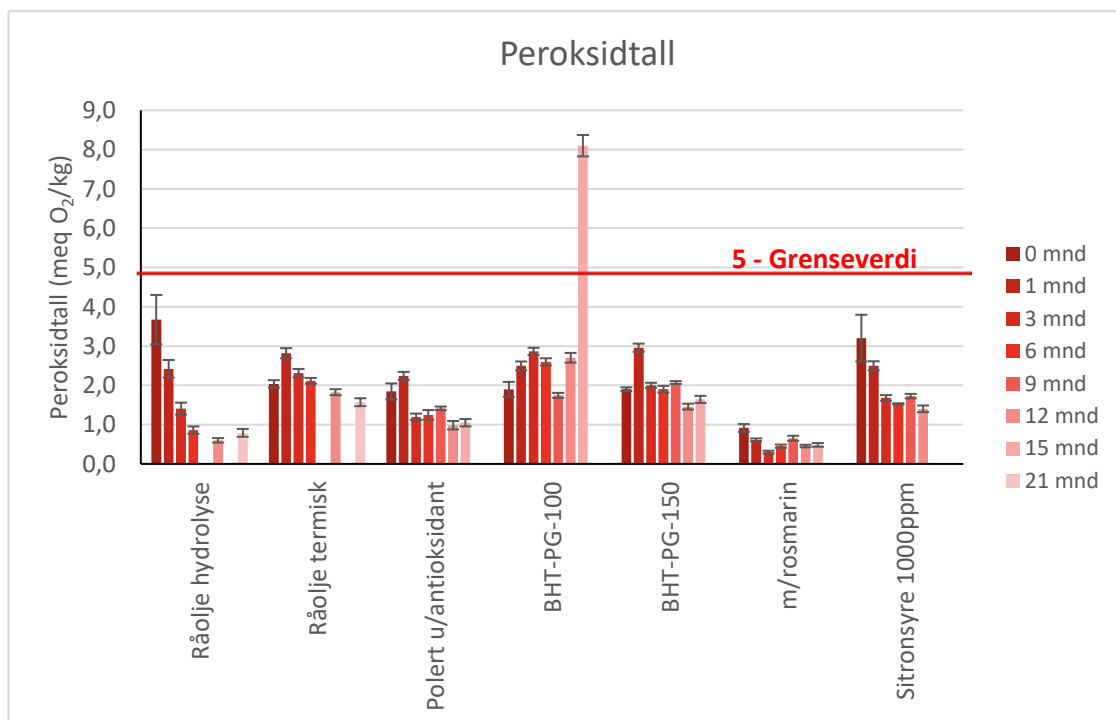
| Fettsyre | Polert/u antioksidant | BHT 100 | BHT 150 | Rosmarin | Sitronsyre |
|-----------------|-----------------------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| Σ(n-3) PUFA | 342.04 ± 10.63 | 338.17 ± 15.27 | 347.20 ± 2.08 | 292.29 ± 1.87 | 311.28 ± 18.45 |
| Σ(n-6) PUFA | 23.66 ± 2.74 | 23.12 ± 1.72 | 19.33 ± 0.08 | 21.00 ± 4.31 | 19.50 ± 3.35 |
| C20:5 (n-3) EPA | 96.89 ± 3.28 | 95.38 ± 4.23 | 100.92 ± 0.61 | 82.69 ± 1.50 | 87.47 ± 4.60 |
| C22:5 (n-3) DPA | 16.10 ± 0.46 | 15.88 ± 0.72 | 15.85 ± 0.03 | 13.85 ± 0.10 | 14.96 ± 1.09 |
| C22:6 (n-3) DHA | 139.08 ± 4.13 | 137.27 ± 6.30 | 141.75 ± 0.67 | 119.09 ± 1.05 | 135.29 ± 8.30 |

OKSIDASJONSFORLØP VED 4°C

Oksidasjonsforløp til oljene som ble lagret ved 4°C ble analysert for innhold av frie fettsyrer, peroksidtall, anisidintall og TOTOX verdi. I resultatene har en valgt å presentere GOED (The global organization for EPA & DHA Omega-3) sine grenseverdier for raffinerte oljer opp imot kvaliteten på råoljene av makrell. En raffinert olje har bedre kvalitet og stabilitet enn en råolje, sammenligningen vil likevel gi en indikator på kvalitetsegenskapene for råolje for makrell.

Peroksidtall

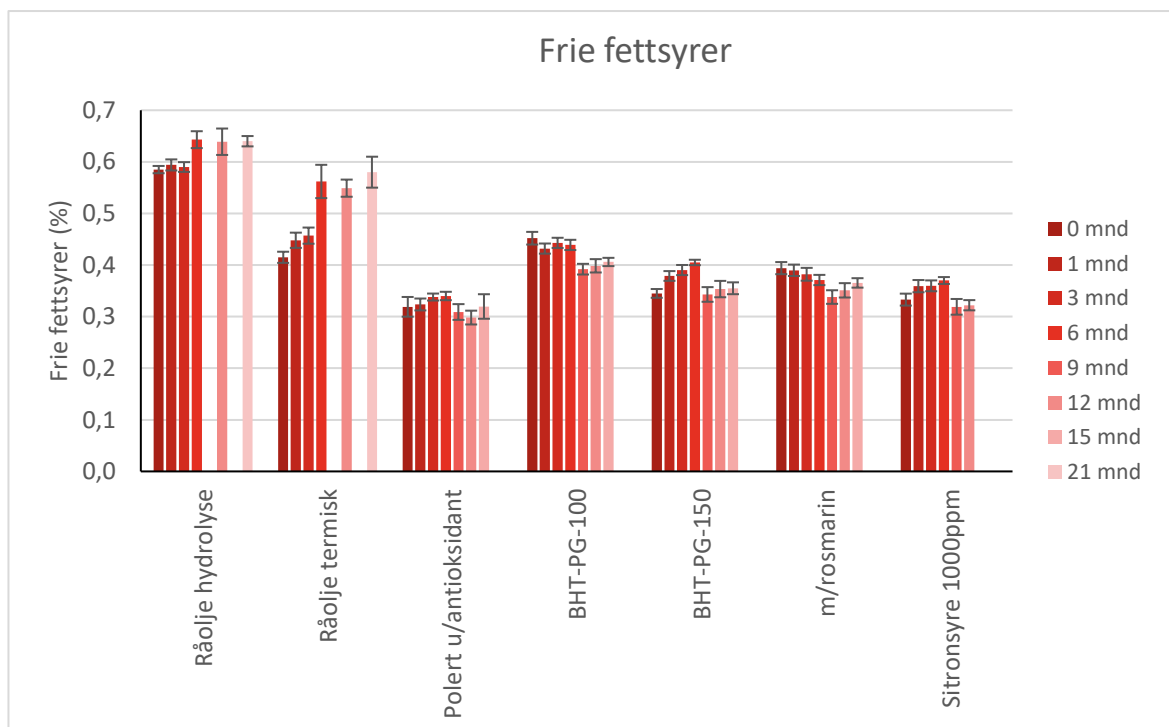
Peroksidtallet i råoljen lå under 4 og dermed under GOED grenseverdien på 5 for begge produksjonsmetoder gjennom hele lagringsforsøket unntatt siste uttak på BHT-PG-100 oljen (Figur 16). Videre ble en svak reduksjon/nedgang i peroksidtallet detektert, spesielt for oljen produsert ved hydrolyse som hadde høyere verdier i starten, men bare halvparten av peroksider (meqO₂/kg olje) samlignet med termisk ekstrahert olje etter 21 måneder lagring. Nedgang av peroksidtall (som reflekterer den primære oksidasjonen) kan også skyldes den videre oksidasjonen fra primære oksidasjonsprodukt til f.eks. sekundære oksidasjonsprodukt (Olsen 2005). Peroxidtallet i de polerte oljeseriene viste ingen konsistente forandringer over tid. Rosmarin var den eneste av antioksidant tilsetningene som førte til lavere peroksidtaller på rundt 0,5 meq O₂/kg olje samlignet med oljen uten tilsetninger som lå på rundt 1,5 meq O₂/kg olje. Tilsetning av de andre antioksidantene førte heller til en liten økning i peroksidtallet. Peroxidtallet er på samme nivå som kommersielt tilgjengelige omega-3 konsentrat som produseres i Norge i dag (Larsen m.fl. 2019).



Figur 16. Peroxidtall analysert i oljer lagret ved 4°C.

Frie fettsyrer

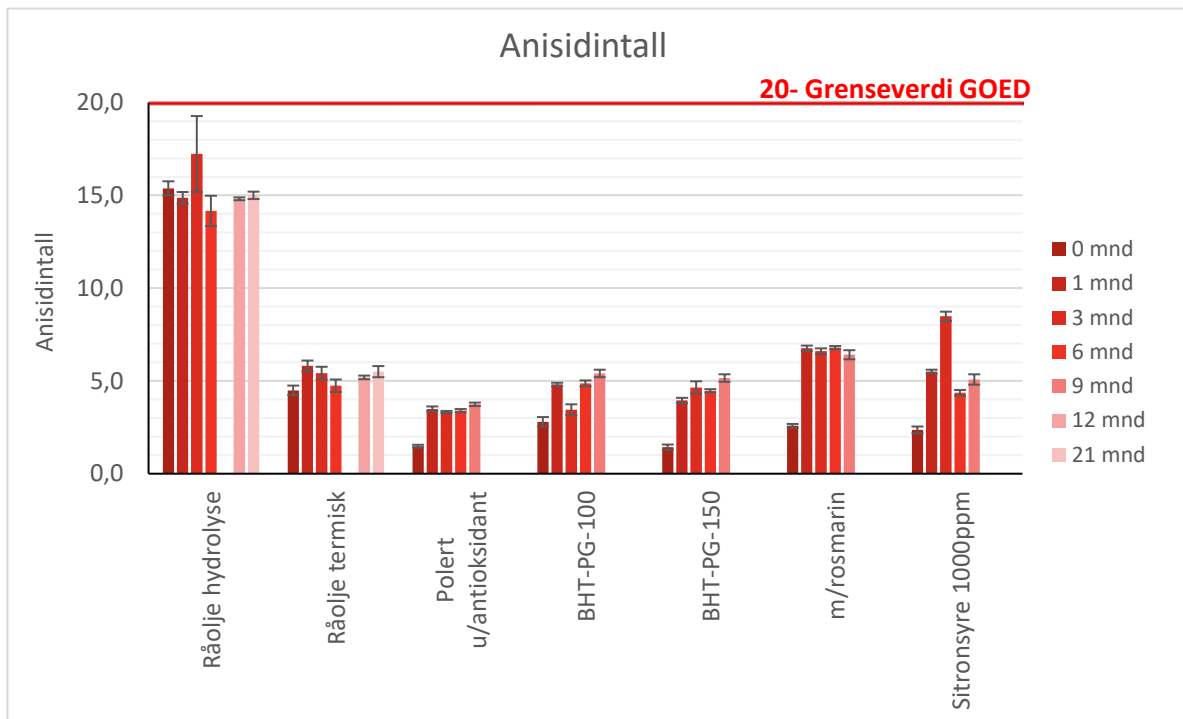
Det ble detektert mindre enn 0,7% frie fettsyrer i råoljene over hele lagringsperioden. Termisk ekstrahert råolje hadde en mindre andel frie fettsyrer (0,4%) enn oljen produsert ved hydrolyse (0,6%). Det ble målt en liten økning i frie fettsyrer i termisk ekstrahert olje etter 6 måneder. Etter den maksimale lagringstiden på 21 måneder lå oljene fra begge metoder på rundt 0,6% frie fettsyrer, som viser god kvalitet med hensyn til denne parameteren (Figur 17). Andelen av frie fettsyrer i de polerte oljeseriene med antioksidant tilsetninger viste ingen vesentlig forskjell i forhold til polert olje uten antioksidant. I lagringsperioden på 18 måneder lå den maksimale mengden frie fettsyrer mellom 0,3% og 0,45%. I olje fra buklist fra makrell (Remme & Toldnes, 2016) var frie fettsyrer mål til 0,2 %.



Figur 17. Andel frie fettsyrer analysert i makrellolje lagret ved 4°C.

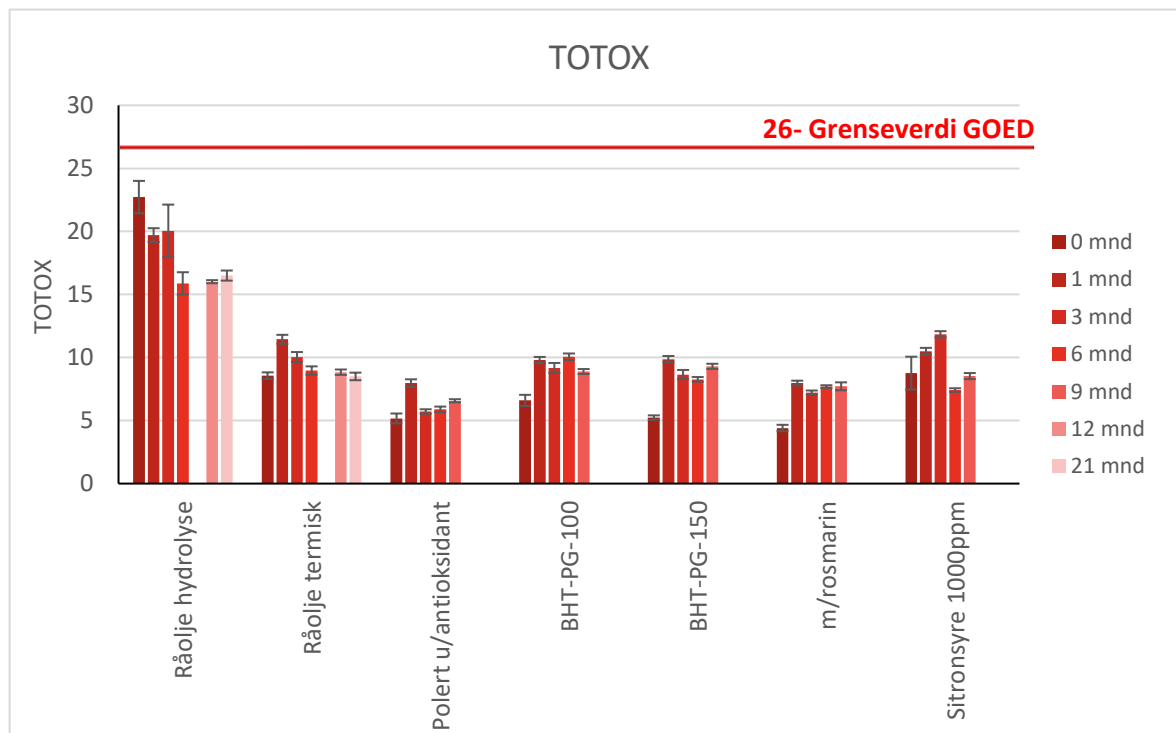
Anisidintall

Anisidintallet viste tre ganger høyere verdier for råolje produsert ved hydrolyse (verdi rund 15) enn termisk separert råolje (verdi rund 5). Verdiene i oljene fra begge produksjonsmetoder holdt seg på samme nivå og under GOED grenseverdien (20) gjennom hele lagringsperioden (Figur 18). I produksjonen fra oktober 2017 viste anisidintallet en økning etter poleringen (fra 1 måned) for alle oljeseriene. Likevel hadde alle prøvene anisidintall under 10 som er halvparten av GOED sin grenseverdi. Tilsetning av antioksidanter førte heller til høyere anisidintall og tilsetning av rosmarin førte til de høyeste verdiene på rundt 6,5 for alle tidspunkt, fulgt av sitronsyre med en verdi på 8 etter 3 måneder lagring. Oljene med tilsetning av BHT+PG viste bare en liten tendens til økt anisidintall gjennom lagringsperioden. Generelt er anisidintallet i de polerte oljene sammenlignbart med gjennomsnittsverdien i de raffinerte oljene som ble undersøkt av Larssen m.fl. (2019) og gjenspeiler en god oljekvalitet når det gjelder sekundær oksidasjon.



Figur 18. Anisidintall analysert i oljer lagret ved 4°C

TOTOX verdien

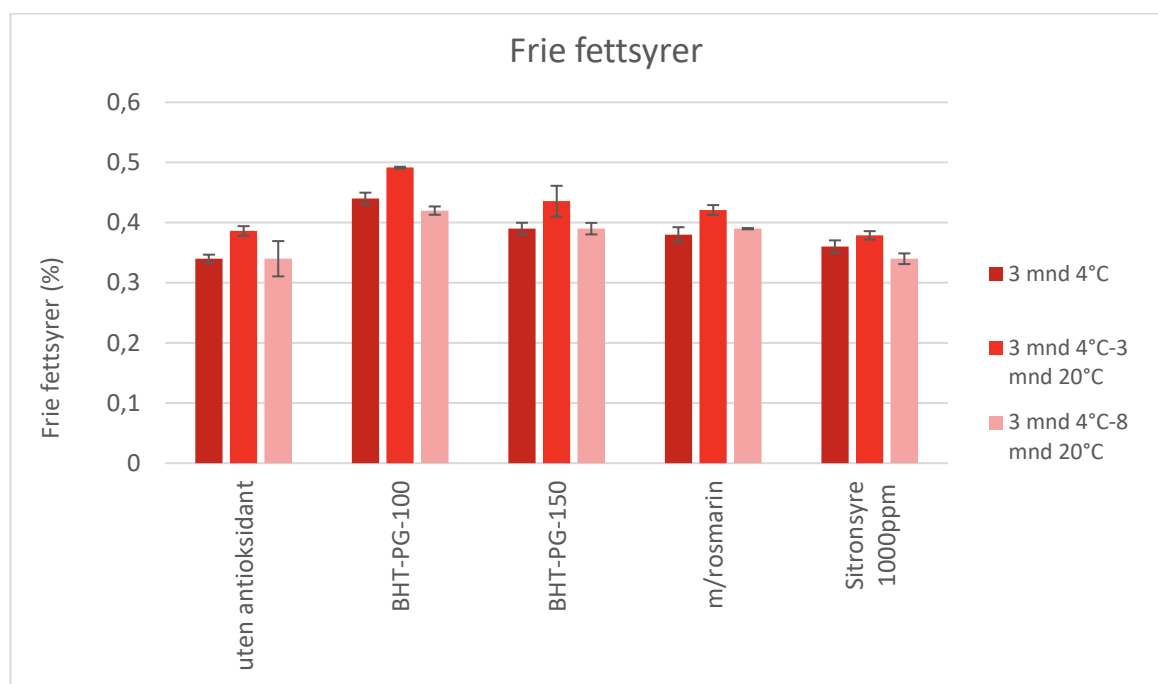


Figur 19. TOTOX verdi analysert i oljer lagret ved 4°C.

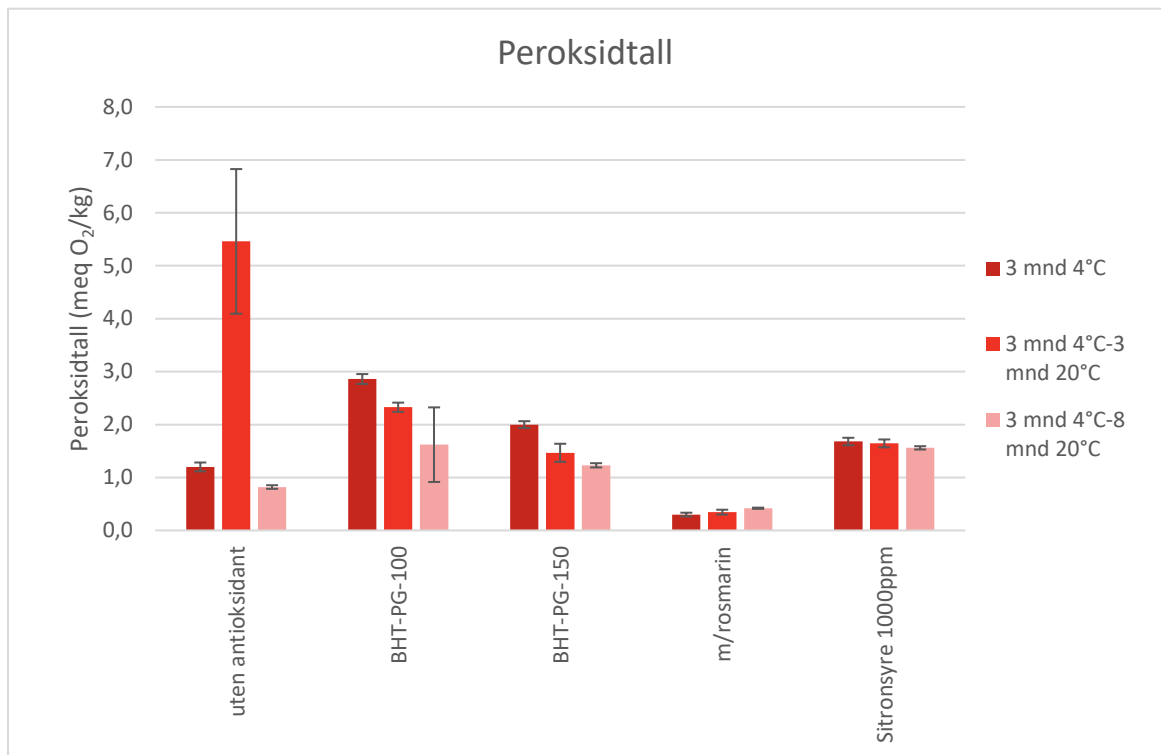
TOTOX-verdien, som er beregnet ut ifra anisidintall og peroksidtall, ligger på rundt 10 for termisk separert råolje og mellom 20 og 15 for hydrolytisk produsert råolje, som er tydelig under GOED grenseverdien på 26 (Figur 19) (GOED 2014). Også i de polerte oljeseriene forble TOTOX verdien med maksimalt 12 under GOED grenseverdien på 26. TOTOX verdien gjenspeiler økningen i anisidintallet etter polering.

OKSIDASJONSFORLØP VED 20°C

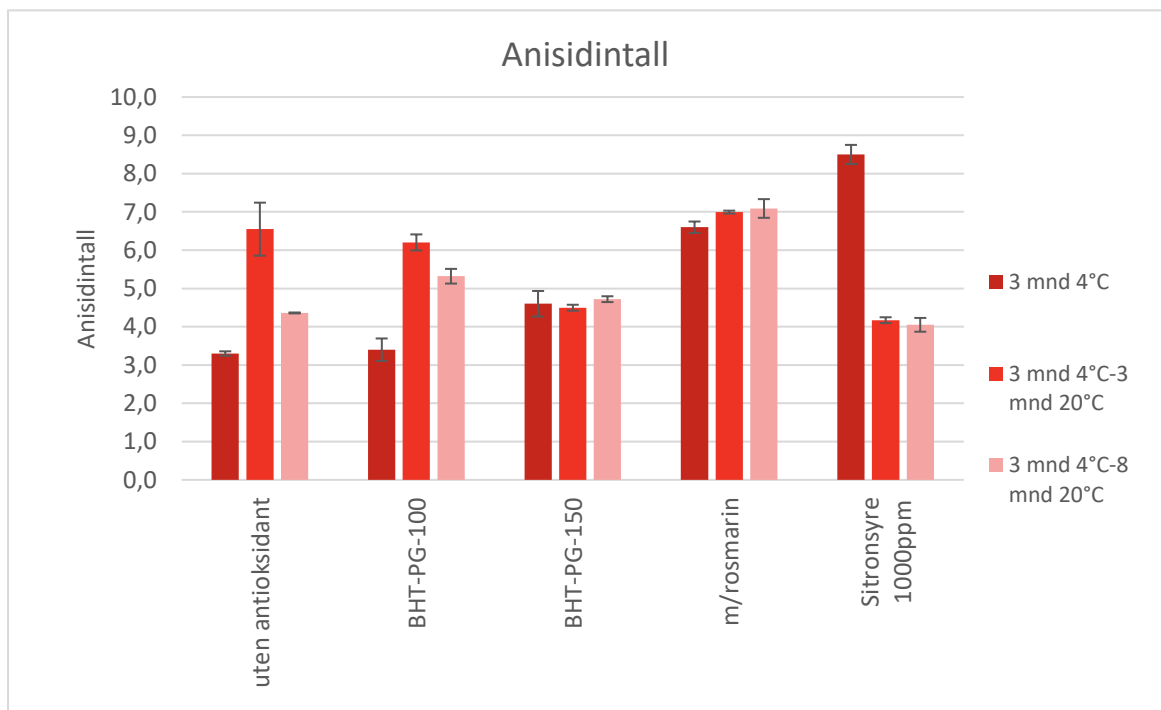
Siden lagringen av oljene ved 4°C viste veldig lite forandring i oljekvaliteten ble lagring i romtemperatur testet ut. For å framskynde lagringseffektene ble prøver av oljeseriene med tilsatte antioksidanter lagret i 3 måneder på 4°C og opptil 8 måneder ved 20°C. Lagring av oljene på 20°C førte generelt ikke til økning i frie fettsyrer, peroksidtall, anisidintall eller TOTOX-verdi og indikerer veldig god stabilitet i oljene med verdier under GOED grenseverdiene (Figur 20-23). Det kan tyde på at antioksidantene påvirker peroksidtallet (og dermed også i TOTOX-verdien) (Figur 21 og 23) som kunne detekteres etter 3 måneder lagring på 20°C.



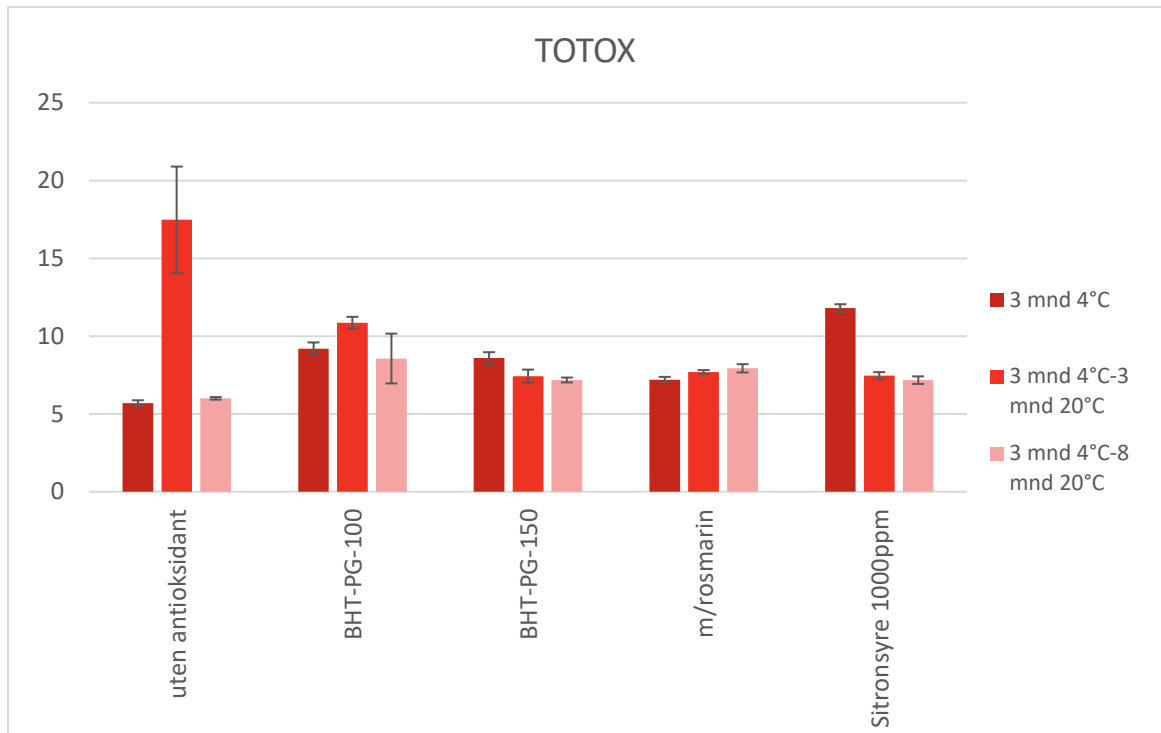
Figur 20. Andel frie fettsyrer analysert i oljer med tilsetning av antioksidanter lagret ved 20°C.



Figur 21. Peroksidantall analysert i oljer med tilsetning av antioksidanter lagret ved 20°C.



Figur 22. Anisidintall analysert i oljer med tilsetning av antioksidanter lagret ved 20°C.



Figur 23. TOTOX verdien i oljer med tilsetning av antioksidanter lagret ved 20°C.

4. KONKLUSJON

Den overordnede målsetningen med prosjektet var å kartlegge muligheter for å produsere olje til human anvendelse fra restavskjær fra makrell. Oljeproduksjon er gjennomført med ulike betingelser. Råstoffkvaliteten er kartlagt, oljen er karakterisert og holdbarheten til oljen er analysert gjennom lagringsforsøk inntil 21 måneder.

Produksjon og råstoff:

- Termisk separasjon førte til de beste resultatene for oljeutbytte og oljekvalitet.
- Det var ikke mulig å få ut olje ved kaldseparasjon. Oppvarming er nødvendig for å utvinne olje fra samlet restråstoff fra makrell.
- Restråstoff som fortsatt holder minusgrader krever mer energi når det skal varmes opp i prosessering.
- Restavskjær fra filetproduksjonen i januar og oktober hadde god kvalitet.
- Restråstoff fra januar og oktober var ulikt sammensatt. Dette kan forklare den store forskjellen i oljeutbytte mellom de to produksjonsperiodene.
- EPA innholdet i restråstoffet er noe lavere enn det en finner i torskeleverolje, mens DHA innholdet er på samme nivå som i torskeleverolje.
- Makrellolje produsert fra fersk avskjær i oktober hadde rundt 30% mer omega-3 fettsyrer pr gram fett samlignet med olje produsert fra avskjær fra makrell som var landet i januar.

Holdbarheten til makrelloljene

- Makrellolje fra hydrolyse og termisk produksjon har god oksidasjonsstatus, langt under GOED sine grenseverdier etter 21 måneder lagring på 4°C og 8 måneder lagring på 20°C.
- Olje produsert fra avskjær fra fersk makrell landet i januar og oktober har ingen forskjell i kvalitet eller holdbarhet.
- Tilsetning av antioksidanter i restråstoffet under produksjon av råolje gav liten effekt på oksidasjonsstatus under lagring i forhold til råolje som kun var tilsatt nitrogengass under tapping på fat. Et unntak er tilsetning av rosmarin som gir lavere utvikling av primære oksidasjonsprodukter i råoljen.

Om en lykkes med målsetningene i Pelagisk løft om at 25% av landet makrell skal fileteres i Norge, blir det tilgang til mye filetavskjær som kan anvendes på nye områder. I det videre arbeidet er det viktig å utvikle høyverdige konsumprodukter fra dette råstoffet. En kan konkludere med at makrellolje har et godt potensial for anvendelse til humane produkter. Restråstoff av makrell er en god kortreist kilde for produksjon av råolje av god kvalitet for videre prosessering til omega3-oljer til humant konsum. Kommersialisering er allerede i gang, og i september 2019 innvier Pelagia sin nye olje- og melfabrikk i Måløy. Pelagia skal produsere råolje av makrellavskjær og raffinere oljen til nye anvendelsesområder. Videre forskning og utvikling er nødvendig for å øke kompetansegrunnlaget og for lykkes med å lansere makrellolje i humant konsum markedet. NIFES er i gang med et FHF finansiert prosjekt som kartlegger positive og negative helseeffekter ved inntak av raffinert makrellolje.

5. REFERANSER

- Amate et al. (2018) Feeding Infant Piglets Formula with Long-Chain Polyunsaturated Fatty Acids as Triacylglycerols or Phospholipids Influences the Distribution of These Fatty Acids in Plasma Lipoprotein Fractions.
- ANON (2016). Handlingsplan pelagisk løft - økt verdiskaping av makrell: 25.
- AOCS. (1997a). Official Method CD 8-53. Surplus 2003. Peroxide Value. Official methods and recommended practices of the AOCS: American Oil Chemist Society (Champaign, IL, USA).
- AOCS. (1997b). Official Method Ca 5a-40. Free fatty acid, reapproved 1997. Official methods and recommended practices of the AOCS: American Oil Chemist Society (Champaign, IL, USA).
- AOCS. (2003). Official method Cd 18-90. P-anisidine Value. Reapproved 1997. Official methods and recommended practices of the AOCS: American Oil Chemist Society (Champaign, IL, USA).
- AOCS. (2009). Official Method Ce 1b-89. Fatty Acid Composition of Marine Oils by GLC. Reapproved 2009. Official methods and recommended practices of the AOCS: American Oil Chemist Society (Champaign, IL, USA).
- Brevik, H. (2007). Long-chain omega-3 specialty oils, The Oily Press.
- Burri et al. (2012) Marine Omega-3 phospholipids: Metabolism and biological activities. *Int. J. Mol. Sci.* 13, 15401–15419.
- Dahl, L., et al. (2014). *Næringsstoff i makrell og sild*: 36.
- Conway, E. J. and A. Byrne (1933). "An absorption apparatus for the micro-determination of certain volatile substances: The micro-determination of ammonia." *Biochem J.* 27(2): 419-429.
- FDA: Fish and Fishery Peroducts Hazards and Controls Guidance Fourth Edition – APERIL 2011
- Gibon (2006). *Modifying Lipids Use Food. Modifying Lipids for Use in Food* (Woodhead, 2006). doi:10.1533/9781845691684.2.201
- GOED (2014, Version effective May 1, 2012). "GOED voluntary monograph " 4. from <http://www.goedomega3.com/images/stories/files/goedmonograph.pdf>.
- KOMMISJONSFORORDNING (EF) nr. 2073/2005 av 15. november 2005 om mikrobiologiske kriterier for næringsmidler
- Larssen, W. E., T. Barnung, M. R. Kjøde, T. S. Fylling, A. Hellebø, I. Bjørkevoll og M. Kjerstad (2018). PELAGISK LØFT - OKSIDASJON I FRYSELAGRET JAPANKUTTET MAKRELLFILET. Møreforsking, Møreforsking Ålesund. **MA 18-06**. 34 sider.
- Larssen, W. E., M. Carlehög, T. Barnung, J.-E. Haugen, K. Fjørtoft, W. Uksenøy, E. Monteleone, C. Jacobsen og M. Herslet (2019). Classification of fish oil through studies of their sensory and chemical properties. Møreforsking, Møreforsking. **MA 19-02**. 62 sider.
- Matvaretabellen 2018. Mattilsynet. www.matvaretabellen.no

Mistry, B. S. & Min, D. B. Effects of Fatty Acids on the Oxidative Stability of Soybean Oil. *J. Food Sci.* **52**, 831–832 (1987)

Miyashita, K. & Takagi, T. Study on the oxidative rate and peroxidant activity of free fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **63**, 1380–1384 (1986).

NHI: biogene aminer: <https://nhi.no/sykdommer/allergi/matvareallergi-og-intoleranse-kostrad/biogene-aminer/>

Olsen, E. (2005). Analysis of early lipid oxidation in foods with n-3 fatty acids. Dept. of Chemistry, Biotechnology and Food Science, Norwegian University of life Sciences. Doctor Scientarium Thesis 2005:26: 73.

Remme, J. F. og Toldnes, B (2016): Prøveproduksjon av olje frå buklist av makrell i mobil produksjonsenhet. SINTEF Fiskeri og havbruk F27538. 16 sider.

Ruyter, B., Grimmer, S., Thorkilsen, T., Todorcevic, M., Lalic, M. & Vogt, G. (2010) «Lite oksiderte omega 3 oljer og potensielle helsefordeler» (31/2010).

Sagratini, G. et al. (2012). Simultaneous determination of eight underivatized biogenic amines in fish by solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chem*, 132(1), 537-543.

Sentrallaboratoriets Metode nr. 7: Totalt flyktig-, trimetylamin-, ammoniakk- og trimetylaminoksyd- nitrogen i fiskeekstrakt.

Shahidi, F. & Wanasundara, U. (1997). "Measurement of lipid oxidation and evaluation of antioxidant activity". *Natural antioxidants: chemistry, health effects and applications* 24: 379-396.

6. VEDLEGG

1. Skjema til sensorisk vurdering av restråstoffet

Tabell V1: Skjema til sensorisk vurdering av restråstoffet med poengskala

| | | | |
|-----------|--|---------------|--|
| HODE | | Skinn | 1-Full friskhet, blank, klart, skinnende fargespill |
| | | | 2- Tydelig matthet, blasshet og tap av friskhet |
| | | | 2- Matt, blass og ingen friskhet |
| | | Øyne | 1- Konvekse |
| | | | 2-Svakt konkave |
| | | | 3-Konkave, innsunkne |
| | | Gjeller, slim | 1- Gjennomsiktig, vannklar |
| | | | 2- Melkevit/ brunlig |
| | | | 3-Brunlig |
| | | Gjeller, lukt | 1- Sjøfrisk, tanglignende |
| | | | 2- Tydelig oljelignende, antydning til svak H ₂ S, harsk olje |
| | | | 3- Tydelig H ₂ S, harsk olje, aminer, sur. |
| Rygger | | Lukt | 1-Frisk |
| | | | 2 -Svak avvikende, svakt harsk, antydning til svak H ₂ S |
| | | | 3- Tydelig harsk, tydelig H ₂ S |
| | | Farge blod | 1-Lyst rødt |
| | | | 2-mørk rød, brunlig |
| | | | 3-brunlig |
| Innvoller | | Oppløsning | 1-Hel tarm |
| | | | 2-Begynnende oppløsning |
| | | | 3-Tarm i oppløsning |
| | | Lukt | 1-Frisk |
| | | | 2 -Svak avvikende, svakt harsk, antydning til svak H ₂ S |
| | | | 3- Tydelig harsk, tydelig H ₂ S |

2. Fullstendige tabeller fettsyreprofil

Tabell V2: Fettsyreprofil (mg/g fett) i restråstoff, termisk separert og hydrolyse-isolert råolje fra januar 2017. SFA: mettede fettsyrer, MUFA: mono-umettete fettsyrer, PUFA: flerumettete fettsyrer.

| Fettsyre | Restråstoff januar mg/g | Termisk separasjon mg/g | Hydrolyse mg/g |
|----------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------|
| C8:0 | 0.02 ± 0.04 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 |
| C10:0 | 0.01 ± 0.01 | 0.03 ± 0.01 | 0.03 ± 0.00 |
| C12:0 | 0.43 ± 0.01 | 0.52 ± 0.01 | 0.55 ± 0.02 |
| C13:0 | 0.32 ± 0.01 | 0.37 ± 0.01 | 0.39 ± 0.01 |
| C14:0 | 57.37 ± 1.03 | 67.41 ± 0.45 | 69.74 ± 0.59 |
| C14:1 (n-5) | 0.49 ± 0.02 | 0.55 ± 0.02 | 0.60 ± 0.02 |
| C16:0 | 117.08 ± 2.05 | 134.59 ± 0.88 | 142.62 ± 0.82 |
| C16:1 (n-7) | 30.35 ± 1.32 | 35.69 ± 0.19 | 37.58 ± 0.30 |
| C17:0 | 3.26 ± 0.49 | 2.88 ± 0.05 | 3.13 ± 0.04 |
| C18:0 | 19.01 ± 0.18 | 21.27 ± 0.09 | 22.47 ± 0.06 |
| C18:1 (n-9) + (n-11) | 95.28 ± 3.58 | 121.41 ± 0.68 | 125.78 ± 0.50 |
| C18:1 (n-7) | 16.99 ± 0.12 | 20.36 ± 0.24 | 21.49 ± 0.22 |
| C18:2 (n-6) | 13.52 ± 0.20 | 15.44 ± 0.06 | 15.73 ± 0.08 |
| C20:0 | 2.55 ± 0.04 | 2.87 ± 0.02 | 3.00 ± 0.03 |
| C18:3 (n-3) | 10.47 ± 0.12 | 12.42 ± 0.07 | 12.55 ± 0.09 |
| C20:1 (n-9) + (n-11) | 86.38 ± 3.01 | 96.79 ± 0.30 | 99.10 ± 0.20 |
| 18:4 (n-3) | 32.22 ± 0.47 | 36.90 ± 0.13 | 36.53 ± 0.35 |
| C21:0 | 0.81 ± 0.05 | 0.98 ± 0.01 | 1.02 ± 0.02 |
| C20:2 (n-6) | 2.80 ± 0.06 | 3.22 ± 0.02 | 3.26 ± 0.02 |
| C20:3 (n-3) | 0.51 ± 0.02 | 0.50 ± 0.02 | 0.55 ± 0.01 |
| C22:0 | 1.32 ± 0.02 | 1.53 ± 0.02 | 1.56 ± 0.02 |
| C22:1 (n-9) | 4.48 ± 0.15 | 4.73 ± 0.06 | 4.91 ± 0.05 |
| C22:1 (n-11) | 128.22 ± 4.65 | 138.35 ± 0.57 | 138.80 ± 1.35 |
| C20:4 (n-6) (ARA) | 7.02 ± 0.11 | 8.08 ± 0.46 | 8.13 ± 0.26 |
| C20:4 (n-3) | 8.40 ± 0.13 | 9.86 ± 0.05 | 9.80 ± 0.22 |
| C20:5 (n-3) (EPA) | 60.63 ± 1.53 | 68.21 ± 0.23 | 68.61 ± 0.26 |
| C24:0 | 0.18 ± 0.02 | 0.14 ± 0.01 | 0.14 ± 0.01 |
| C24:1 | 12.68 ± 0.22 | 13.21 ± 0.14 | 13.00 ± 0.19 |
| C21:5 (n-3) | 0.04 ± 0.01 | 0.03 ± 0.02 | 0.05 ± 0.01 |
| C22:5 (n-3) (DPA) | 10.93 ± 0.20 | 12.38 ± 0.07 | 12.33 ± 0.06 |
| C22:6 (n-3) (DHA) | 97.22 ± 1.64 | 102.08 ± 0.49 | 101.30 ± 0.22 |
| ∑SFA | 202.37 ± 2.72 | 232.61 ± 1.48 | 244.65 ± 1.50 |
| ∑MUFA | 374.87 ± 5.69 | 431.09 ± 1.06 | 441.28 ± 1.24 |
| ∑PUFA | 243.76 ± 4.26 | 269.13 ± 1.32 | 268.83 ± 0.62 |
| ∑(n-3) PUFA | 220.42 ± 3.93 | 242.39 ± 0.90 | 241.71 ± 0.59 |
| ∑(n-6)PUFA | 23.34 ± 0.33 | 26.74 ± 0.47 | 27.12 ± 0.25 |

Tabell V3: Fettsyreprofil (mg/g fett) i restråstoff fra oktober 2017, og de polerte oljene med antioksidant tilsetninger produsert i oktober 2017. SFA: mettede fettsyrer, MUFA: mono-umettete fettsyrer, PUFA: flerumettete fettsyrer.

| Fettsyre | Restråstoff Oktober | Polert/u antioksidant | BHT 100 | BHT 150 | Rosmarin | Sitronsyre |
|-------------------|------------------------|--------------------------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| C14:0 | 90.52 ± 1.09 | 90.60 ± 3.33 | 89.98 ± 4.17 | 92.57 ± 0.64 | 78.98 ± 3.13 | 79.61 ± 3.24 |
| C14:1(n-7) | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.78 ± 1.45 | 3.30 ± 0.05 | 2.28 ± 1.13 | 1.19 ± 1.48 |
| C16:0 | 162.02 ± 2.02 | 164.05 ± 5.98 | 162.07 ± 7.24 | 164.50 ± 1.11 | 143.09 ± 4.85 | 159.01 ± 6.22 |
| C16:1(n-7) | 49.20 ± 0.61 | 51.75 ± 2.15 | 50.85 ± 1.41 | 51.07 ± 0.35 | 44.41 ± 0.07 | 45.27 ± 1.84 |
| C17:0 | 2.84 ± 1.89 | 3.94 ± 0.14 | 3.85 ± 0.14 | 0.00 ± 0.00 | 1.77 ± 2.04 | 2.58 ± 1.91 |
| C18:0 | 24.10 ± 0.32 | 24.45 ± 0.84 | 24.04 ± 1.11 | 23.84 ± 0.18 | 21.37 ± 0.67 | 25.03 ± 1.32 |
| C18:1(n-9) | 125.50 ± 1.61 | 129.66 ± 4.56 | 127.81 ± 5.77 | 129.35 ± 0.85 | 111.72 ± 2.41 | 122.76 ± 6.76 |
| C18:1(n-7) | 23.39 ± 0.34 | 24.08 ± 0.82 | 23.72 ± 1.05 | 23.84 ± 0.13 | 20.75 ± 0.47 | 23.14 ± 1.19 |
| C18:1(n-5) | 2.00 ± 2.31 | 4.13 ± 0.18 | 4.06 ± 0.18 | 0.00 ± 0.00 | 1.83 ± 2.11 | 0.95 ± 1.73 |
| C18:2(n-6) | 19.20 ± 0.20 | 19.33 ± 0.65 | 19.13 ± 0.88 | 19.33 ± 0.08 | 16.88 ± 0.53 | 17.29 ± 0.77 |
| C18:3(n-3) | 16.46 ± 0.19 | 16.51 ± 0.58 | 16.36 ± 0.75 | 16.94 ± 0.18 | 14.37 ± 0.46 | 14.33 ± 0.75 |
| C18:4(n-3) | 56.31 ± 0.58 | 55.97 ± 2.04 | 55.41 ± 2.52 | 59.23 ± 0.26 | 48.84 ± 1.67 | 47.13 ± 2.29 |
| C20:0 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 |
| C20:1(n-9)(n-11) | 120.42 ± 1.63 | 121.78 ± 3.90 | 120.12 ± 5.26 | 116.45 ± 0.61 | 106.96 ± 2.65 | 108.74 ± 4.30 |
| C20:1(n-7) | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 |
| C20:2(n-6) | 0.00 ± 0.00 | 0.72 ± 1.34 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 1.34 ± 1.54 | 0.00 ± 0.00 |
| C21:0 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 |
| C20:4(n-6) | 2.27 ± 2.62 | 3.62 ± 2.25 | 3.99 ± 1.63 | 0.00 ± 0.00 | 2.24 ± 2.59 | 2.21 ± 2.73 |
| 22:3(n-6) | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.54 ± 1.07 | 0.00 ± 0.00 |
| C20:4(n-3) | 12.27 ± 0.19 | 12.52 ± 0.41 | 12.45 ± 0.58 | 12.51 ± 0.34 | 10.93 ± 0.07 | 11.29 ± 0.83 |
| C20:5(n-3)EPA | 93.84 ± 0.90 | 96.89 ± 3.28 | 95.38 ± 4.23 | 100.92 ± 0.61 | 82.69 ± 1.50 | 87.47 ± 4.60 |
| C22:1(n-13)(n-11) | 177.07 ± 3.56 | 180.58 ± 5.00 | 177.47 ± 8.33 | 168.75 ± 1.17 | 161.10 ± 2.56 | 164.25 ± 7.67 |
| C22:1(n-9) | 10.30 ± 0.28 | 10.70 ± 0.45 | 10.69 ± 0.58 | 10.00 ± 0.36 | 9.28 ± 0.45 | 10.02 ± 0.49 |
| C21:5(n-3) | 4.00 ± 2.67 | 4.98 ± 2.02 | 5.42 ± 0.25 | 0.00 ± 0.00 | 2.52 ± 2.91 | 0.82 ± 1.92 |
| C22:5(n-3) DPA | 15.19 ± 0.37 | 16.10 ± 0.46 | 15.88 ± 0.72 | 15.85 ± 0.03 | 13.85 ± 0.10 | 14.96 ± 1.09 |
| C24:0 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 |
| C22:6(n-3) DHA | 133.18 ± 1.83 | 139.08 ± 4.13 | 137.27 ± 6.30 | 141.75 ± 0.67 | 119.09 ± 1.05 | 135.29 ± 8.30 |
| C24:1(n-9) | 9.05 ± 0.39 | 10.29 ± 0.35 | 10.08 ± 0.53 | 9.35 ± 0.02 | 9.01 ± 0.54 | 10.74 ± 0.57 |
| ΣSFA | 279.48 ± 2.93 | 283.04 ± 10.25 | 279.94 ± 12.64 | 280.91 ± 1.92 | 245.21 ± 6.63 | 266.23 ± 11.40 |
| ΣMUFA | 516.92 ± 9.56 | 532.96 ± 16.63 | 525.58 ± 22.30 | 512.11 ± 2.78 | 467.34 ± 6.55 | 487.06 ± 19.92 |
| ΣPUFA | 352.73 ± 5.36 | 365.71 ± 10.62 | 361.29 ± 16.01 | 366.54 ± 2.16 | 313.29 ± 2.61 | 330.78 ± 21.37 |
| Σ(n-3) PUFA | 331.26 ± 4.27 | 342.04 ± 10.63 | 338.17 ± 15.27 | 347.20 ± 2.08 | 292.29 ± 1.87 | 311.28 ± 18.45 |
| Σ(n-6)PUFA | 21.47 ± 2.55 | 23.66 ± 2.74 | 23.12 ± 1.72 | 19.33 ± 0.08 | 21.00 ± 4.31 | 19.50 ± 3.35 |



MØREFORSKING

MØREFORSKING AS
Postboks 5075
6021 Ålesund
TEL +47 70 11 16 00
www.moreforsk.no
NO 916 095 627