

FISKERIDIREKTORATETS KJEMISK-TEKNISKE  
FORSKNINGSINSTITUTT

Metode for fremstilling av lukt- og smakfritt fiskemel

---

ved Lars Aure og Einar Sola

R.nr. 105/67  
A. h. 30

BERGEN

## Metode for fremstilling av lukt- og smakfritt fiskemel

ved Lars Aure og Einar Sola

I visse områder av Asia, Afrika og Syd- og Mellom-Amerika er der større befolkningsgrupper som er hjemsoekt av mangelsykdommer forårsaket av mangel på dyrisk protein i ernæringen. Der regnes med at ca. 2/3 av jordens befolkning lever på en mangelfull proteinkost.

Forsøk på å avhjelpe denne proteinmangel på internasjonalt plan har særlig konsentrert seg om fremstilling av et akseptabelt og fremfor alt billig og lagringsdyktig, spiselig fiskemel samt tilpassing av et slikt mel i den angjeldende befolknings spisevaner.

I de her beskrevne fettekstraksjonsforsøk anvendtes alminnelige industrimel, samt laboratorie-fremstilte mel av billige fiskeslag.

Mager fisk som torsk, sei, hyse, etc. er de fiskeslag som lettest lar seg overføre til et spiselig fiskemel som også er lyst av farge, men i Norge er slike fiskeslag for dyre til å kunne gi et tilstrekkelig billig, spiselig fiskemel. Selv filetavfall o.l. fra mager fisk vil vanskelig kunne brukes fordi alt slikt avfall og mere til kan gå til pelsdyrfôr til priser som vanskelig ville kunne gi et tilstrekkelig billig fiskemel for foran nevnte formål.

Her til lands må fremstillingen av et tilstrekkelig billig, spiselig fiskemel baseres på billige fiskeslag som sild, makrell, tobis, etc., såkalt "industrifisk". Helst bør også kunne brukes hel fisk, da sløyning eller magedraging av så småfallen fisk vil fordyre meget, selv om slik behandling etter hvert mekaniseres i ganske utstrakt grad.

Tilgangen på industriråstoff vil være sesongbetont med forekomst til forskjellige tider og på forskjellige steder langs kysten. En forutsetning for et spiselig fiskemel må i alle fall være at råstoffet er ferskt og ukonservert, og en produksjon som baserer seg på rå fisk som utgangsmateriale vil da bli like sesongpreget som råstoffforekomstene på stedet. Produksjon av spiselig fiskemel må en regne med i alle fall vil bli anleggsmessig kostbar, og for å få et billigst mulig produkt bør derfor driftstiden bli lengst mulig. For å få lavest mulig produksjonskostnader bør også produksjonskapasiteten være størst mulig.

Alt dette taler for at det mest rasjonelle vil være en sentralisert produksjon med helårsdrift basert på et transportabelt og lagringsdyktig mellomprodukt som produseres under sesongene på forskjellige steder langs kysten. Det råstoff det her er tale om inneholder mye fett som i alle fall må fjernes. Mesteparten av det kan fjernes enkelt ved konvensjonell koking og pressing, og tørket presskake eller vanlig fiskemel, "industrimel", vil da være et nærliggende lagringsdyktig mellomprodukt, ikke minst fordi vår eksisterende fiskemelindustri eller en utvalgt del av den, vil kunne ta seg av produksjonen av det.

I det følgende skal kort omtales undersøkelser og forsøk som er gjort for å finne frem til en ekstraksjonsmetode som gir et brukbart spiselig fiskemel på industrimel-basis.

### Spiselig fiskemel på industrimel-basis

Den ubehagelige lukt og smak som utvikler seg i vanlige industrimel under lagring knytter seg til fett- og lipoidfasen. Denne kan fjernes ved ekstraksjon, men fettene bør da være minst mulig oksydert.

Oksydert fett i industrimel er meget vanskelig å ekstrahere kvantitativt med vanlige ekstraksjonsmidler som f.eks. ekstraksjonsbensin, og selv minimale mengder restfett (< 1 %) vil sette merkbar dårlig smak på det ekstraherte melet. Etter omfattende forsøk fant en imidlertid frem til en ekstraksjonsvæske bestående av 50 vol % kloroform og 50 vol % etanol som viste seg meget effektiv selv for gamle og harske industrimel. På grunn av sin giftighet må kloroform ansees for lite heldig i forbindelse med næringsmidler, men en håpet å kunne finne frem til metoder som fjerner den kvantitativt fra det ekstraherte melet, og som ikke kompliserer eller fordyrer fremstillingsprosessen for mye.

Tilsetning av antioksydanter til industrimel umiddelbart etter tørkingen - f.eks. butylert hydroksytoluol (BHT), butylert hydroksyanisol (BHA), eller santouin - hindrer en vidtgående oksydasjon av melfettet. Dette medfører både at melet blir lysere av farge og at fettene lettere løses i ekstraksjonsmidlet. Antioksydant-beskyttet mel kan dessuten lagres i lenger tid før det ekstraheres uten at fettene forandres nevneverdig.

Melet som skal ekstraheres bør ikke være finmalt da dette i høy grad reduserer elueringshastigheten. Grovknust eller fnoklet mel er best. Ben bør i størst mulig grad fjernes, fordi et berikt mel etter ekstraksjon og finmaling virker "sandig" og får en egen smak. Matmel av fisk må dessuten ifølge amerikanske bestemmelser ikke inneholde mer fluor enn maksimum 100 p.p.m. (0,01 %).

Det ekstraherte melfettet er mørkt og seigtflytende, spesielt fra vanlige industrimel uten antioksydant, og kan inneholde betydelig mengder kolesterol. Av særlig interesse i den forbindelse er fett fra øyenpål- og tobismel, hvor det uforsåpbare består av temmelig rent kolesterol i en mengde av henholdsvis 16,7 og 11,8 g/100 g melfett (se Tabell 1).

Tabell 1. Total-lipid, uforsåpbart og kolesterol i endel fiskemel

Mel av	Rent totalfett fett g/100g	Ekstrah. vannløst. stoffer g/100g	Total fettsyrer i mel g/100g	Uforsåpbart		Kolesterol		
				i totalfett g/100g	i mel g/100g	i det uforsåpbare g/100g	i totalfett g/100g	i mel g/100g
Pigghåavfall	12,5	5,0	7,6	17,0	2,1	42,5	7,2	0,9
Tobis	9,1	3,6	4,7	11,8	1,08	100	11,8	1,08
Åugepål	8,1	0,7	4,2	17,3	1,4	97	16,7	1,35
"Skittfisk" (Nordsjøen)	9,7	2,3	5,8	12,9	1,25	80,5	10,4	1,0

Laboratorieforsøk

a) Nødvendig ekstraksjonstid ved ekstraksjon av sildemel med forskjellige oppløsningsmidler

Sildemelets totale lipoidinnhold omfatter, foruten glyserider, fosfatider og uforsåpelige bestanddeler, også tungt løselige polymeriassjonsprodukter samt fett bundet som lipoproteiner.

Det har lenge vært kjent at ekstraherbart fett fra f.eks. sildemel, med etyleter går sterkt tilbake ved lengre tids lagring. Dette skyldes en tiltakende, oksydativt betinget polymerisasjon og lipoprotein-dannelse, stoffer som er meget tungt løselig eller uløselige i upolare oppløsningsmidler, som f.eks. hexan og etyleter.

Sildemel fra samme produksjon med og uten antioksydant (butylert hydroksytoluol (BHT)), ble ekstrahert med forskjellige fettoppløsningsmidler i rystemaskin (under like forhold) ved værelsestemperatur i tidsintervaller fra 0,5 til 24 timer. Forsøksresultatene er oppsatt i tabell 2 og grafisk gjengitt i figur 1.

Av figur 1 vil en se at for mel uten antioksydant fås maksimal ekstraksjon etter 6 timers rystetid med de rene oppløsningsmidler, mens mel tilsatt antioksydant ekstraheres fullstendig på 4 timer. En vil videre merke seg den store forskjell mellom f.eks. etanol/kloroform og hexan eller petroleter som oppløsningsmidler. Med etanol/kloroform-, ren kloroform- og benzen-ekstraksjon gir mel uten BHT det høyeste ekstrakt-utbytte, mens ekstraktmengden med hexan og petroleter er størst for mel tilsatt BHT. Disse forhold er trolig årsaksforbundet med polymeriassjon, samt økende spesifikk vekt av fett med oksydationsgraden.

Nedgangen i ekstrahert "fett"-mengde for mel uten BHT ved rystetider over 6 timer, med unntakelse av ekstraksjon med etanol/kloroform (se figur 1), må skyldes utfelning av tungt løselige fettstoffer (oksyderte fosfatider?) under ekstraksjonen. For mel tilsatt BHT er der derimot liten eller ingen nedgang i ekstraksjonsutbyttet ved forlenget ekstraksjonstid.

Tabell 2. Ekstraksjon av sildemel med og uten BHT med forskjellige fettoppløsningsmidler ved rysting i varierte tidsintervall

Rystetid Timer	% Ekstrakt							
	Petroleter		Hexan		Benzol		Kloroform	
	u/BHT	m/BHT	u/BHT	m/BHT	u/BHT	m/BHT	u/BHT	m/BHT
½	6,8	8,27	6,96	8,19	9,2	8,7	11,43	10,23
1	6,95	8,3	7,17	8,32	9,0	9,28	11,84	11,25
2	7,44	8,72	7,8	8,58	10,06	9,47	12,24	11,3
3	7,25	8,55	7,25	8,45	9,37	9,2	12,1	11,75
4	8,06	9,06	7,93	8,80	10,23	9,55	12,38	11,55
6	7,75	9,0	7,71	8,67	10,55	9,58	12,8	11,45
12	7,16	8,7	7,2	8,75	9,55	9,6	12,0	11,75
24	7,2	8,68	7,25	8,60	9,88	9,70	12,0	11,60
Maks. verdier iflg. kurver (ca. 6 timer)	7,9	9,0	7,9	8,85	10,4	9,6	12,7	11,65

Soxhlet (etyleter) med BHT = 8,9 % fett, uten BHT = 9,5 % fett

b) Ekstraksjon av sildemel med og uten BHT med forskjellige oppløsningsmidler ved værelses- og koketemperatur

For mel uten BHT fikk en maksimal ekstraktmengde etter 6 timers ekstraksjon (se punkt a). Denne rystetid ble anvendt for sildemel, med og uten BHT, fra samme produksjon med en rekke fett-oppløsningsmidler ved værelsestemperatur og koketemperatur. Resultatene er oppsatt i tabell 3 og grafisk gjængitt i figur 2.

En vil se at hexan (og petroleter) ekstraherer mer fett fra BHT-beskyttet mel enn fra mel uten BHT. For de andre rene oppløsningsmidler er forholdet omvendt ved 20°C. Kokende løsningsmidler utløser generelt mere fett fra melet enn ekstraksjon ved 20°C og særlig blir løseligheten større for BHT-mel. (Raskere utfelning av løste fettstoffer fra mel uten BHT ved høyere temperatur?). Kloroformens løsningssevne forandres imidlertid ikke med temperaturen (20°C til 60°C).

Ved en tilsetning av etanol (25 vol %) til de forskjellige oppløsningsmidler økes løsningssevnen for melfett vesentlig, mest for hexan og perkloretylen hvor økningen er ca. 50 % med mel uten BHT (se tabell 3).

For mel med BHT ekstraheres praktisk talt like meget "fett" med blandingen etanol/hæxan som med ren kloroform. Når alkoholblanding anvendes er ekstrakt-utbyttet størst for mel uten BHT.

Den største ekstraktmengde fås med etanol/kloroform, henholdsvis 13,1 og 13,8 % for mel med og uten BHT.

Av de forsøkte, rene oppløsningsmidler har kloroform langt den beste løsningssevne for sildemelfett (ca. 12 g/100g mel).

Tabell 3. Ekstraksjon av sildemel (med og uten BHT) med forskjellige fettoppløsningsmidler ved 20°C og ved koketemperatur

	Hexan		Petroleter		Benzol		Diklor-etylen		Triklor-etylen		Perklor-etylen		Kloroform		Tetraklor-kullstoff	
	u/BHT	m/BHT	u/BHT	m/BHT	u/BHT	m/BHT	u/BHT	m/BHT	u/BHT	m/BHT	u/BHT	m/BHT	u/BHT	m/BHT	u/BHT	m/BHT
20°C	7,9	8,85	7,9	9,0	10,4	9,6	9,5	9,5	9,95	9,0	8,5	8,35	12,7	11,65	9,1	8,9
Kokende oppløsn. midl.	8,45	9,4	-	-	-	-	9,35	10,45	9,85	10,65	9,2	10,1	12,4	11,6	-	-
25 % abs. etanol i ekstraksj. midl. 20°C	11,9	11,5	-	-	12,3	11,6	12,6	11,9	12,6	11,75	12,4	12,25	13,8	13,1	-	-
25 % abs. etanol i kokende oppl. midl.													13,95	13,4		

c) Ekstraksjon av sildemel (hmel uten BHT) med forskjellige mengder 100 %-ig og 96 %-ig etanol i kloroformen

De forskjellige etanol/kloroform-blandingers løsningssevne for sildemelfett (hmel, uten tilsatt antioksydant) ble undersøkt ved 6 timers rysting ved værelsestemperatur. Resultatene, gjengitt i tabell 4 og figur 3, viser at maksimal ekstraktmengde oppnås med ca. 30 vol % absolutt etanol, og med ca. 50 vol % 96 %-ig etanol i blandingen. Ekstraktmengden utgjør da henholdsvis 14,0 og 14,5 g/100g mel. Denne forskjell i ekstraktmengde må skyldes lettere løselighet av avbyggede proteinstoffer i det mer vannholdige løsningsmiddel (96 % etanol).

Renses fettekstraktene med maksimalt ekstraktutbytte ved utvasking med saltsurt vann fås 1,7 og 2,3 g/100g mel vannløselige substanser i ekstraktene med henholdsvis 100 %-ig og 96 %-ig etanol. Rene lipoider i melet skulle da utgjøre 12,2-12,3 g/100g mel. Kloroform alene gir 12,0 g/100g mel ekstraktutbytte.

Tabell 4. Fettekstraksjon av sildemel med etanol/kloroform-blandinger

Vol % etanol i kloroform	100 % etanol	96 % etanol
	Ekstrakt-mengde	
	g/100g mel	g/100g mel
0	12,0	12,0
15	13,3	13,1
25	13,8	13,7
35	14,0	14,15
50	13,6	14,5
60	12,8	14,35
75	11,45	13,8
100	8,4	8,1

d) Ekstraksjon av marine mel med 50/50 vol % etanol (96 %)/kloroform i glasskolonne (i laboratoriet)

Når fiskemel fylles i en glasskolonne og man tilsetter etanol/kloroform-blandingen på toppen av kolonnen tar det lang tid før oppløsningsmidlet når bunnen. Dette skyldes skiktdannelser av fint melstøv avleiret under ifyllingen og er særlig utpreget for finmalt mel. For å unngå denne vanskelighet ble melet på forhånd tilblandet ca. 100 ml oppløsningsmiddel pr. 100 g mel før det fyltes på kolonnen. Ved denne fremgangsmåte oppnås for det første at det fine melstøv fordeles jevnt i massen og for det andre at melfettet etter passende henstand løses før elueringen. Elueringen får da karakteren av en utvasking av det på forhånd løste fett og kan dermed foregå meget raskere. Ekstraksjon med elueringshastigheter på 3,5 ml/cm<sup>2</sup>/min. var det ingen vanskeligheter med.

Når ekstrakt-stoffet i eluatet er sunket til ca. 0,75 g/100 ml er alt fett ekstrahert - det oppløste stoff består da hovedsakelig bare av vannløselige ekstrakt-stoffer.



Den totale mengde oppløsningsmiddel som medgår til fullstendig ekstraksjon av melfettet i en kolonne er avhengig av forholdet mellom høyde og diameter. I forsøkene fant en at med et høyde/diameter-forhold lik 5,5 trengtes 3,2 l. oppløsningsmiddel pr. kg mel, mot 2,1 l. når nevnte forhold var lik 51,5. Da en kolonne med høyde/diameter-forhold lik 5,5 tør være mest i overensstemmelse med forholdene i praksis, må en regne med et løsningsmiddelforbruk på ca. 3,1 l. pr. kg mel. Den del av elueringsvæsken som inneholder under ca. 2 % ekstraktstoff kan imidlertid anvendes til fukting av melet før elueringen, (ca. 100 ml til 100 g mel). Den nødvendige ekstraksjonsmiddel-mengde reduseres da til ca. 2,2 l./kg mel.

Det ekstraherte, avsugete mel pakket seg ganske fast i glasskolonnen og måtte skaves ut. Det er viktig å være oppmerksom på dette ved eventuell ekstraksjon i større målestokk.

I laboratoriet er der ekstrahert en rekke forskjellige marine mel, dels fra industrien og dels skånsomt fremstilte mel i laboratoriet. Laboratoriemelene, som ble ekstrahert omgående, var meget lyse med nøytral smak. Industrimelene får en litt mørkere fargetone, men lukt og smak var som regel overraskende god, unntatt for eldre, fyrgasstørkede sildemel hvor lukt og smak var mindre tilfredsstillende.

Utseende, lukt og smak av de ekstraherte meltyper er oppsatt i tabell 5.

#### e) Avdriving av oppløsningsmidlet fra melet

Ekstraksjonsvæsken som er igjen i det ekstraherte mel etter avsugingen er identisk med det anvendte oppløsningsmiddel. Den alt overveiende del av denne væsken kan utdrives av melet ved oppvarming i vakuum. Forsøk har imidlertid vist at ca. 0,5 % kloroform holdes tilbake i melet ved denne behandling. En etterfølgende "stripping" med vanddamp i vakuum reduserte kloroforminnholdet i melet til ca. 0,05-0,1 % (500-1000 p.p.m.), Men denne mengde kloroform er ikke lav nok for mel til matbruk.

Forsøk med tilsetning av vann godt innblandet i det "stripete" melet med etterfølgende oppvarming og inndamping i vakuum reduserte melets kloroforminnhold meget effektivt. Det viste seg at en vanntilsetning på minst 80-100 kg pr. 100 kg "strippet" mel var nødvendig for en effektiv fjerning av kloroform. Melet med det jevnt fordelte vann bør da stå en tid (ca. 4-6 timer) før vakuum-avdampingen, da det ser ut som det tar en viss tid før vannet utløser kloroformen fra melet. Når vakuomet oppheves må en påse at kloroformholdig luft ikke oppsuges i melet. Med denne fremgangsmåte kan kloroforminnholdet i melet reduseres til under 0,003 % (30 p.p.m.).

Tabell 5. Marine mel ekstrahert med 96 % etanol/kloroform (1:1)

Meltype:	Lukt og smak:	Farge:
<u>Industrimel:</u>		
Blåhvitting, uten BHT (Rotadisk-tørke)	Utmerket	Lyst
Blåhvitting, med BHT (Rotadisk-tørke)	Utmerket	Lyst
Tobismel (Rotadisk-tørke)	Meget god	Gråbrunt med skjær i grønt
Nordsjømel (av skrapfisk) (Fyrgass-tørke)	God	Grålig
Sildemel I 1960 (Med BHT) (Fyrgass-tørke)	Antydning til fiskelukt og -smak	Mørkere brungult
Sildemel 1958 (Fyrgass-tørke)	Litt fiskesmak og -lukt, litt saltsmak	Lys brungult
Sildemel II 1960 (Fyrgass-tørke)	Mer utpreget fiske- lukt og -smak, litt saltsmak	Lys brungult
Ferskt silde- avfallsmel	Ikke helt perfekt lukt og smak (meget ben)	Grågult
<u>Laboratoriemel:</u>		
Nordsjøsillemel (av frossen sild)	Ikke helt perfekt lukt og smak	Grålig
Makrellmel	Ganske god	Brunlig-grå
Mel av hel sild	Utmerket	Lys grålig
Mel av sildefilet	Utmerket	Meget lyst
Loddemel (av frossen lodde)	Utmerket	Litt mørkere grålig
Levermel (pale)	Utmerket	Grågult

Analysemetoder utarbeidet til bruk ved etanol/kloroform-ekstraksjon av fiskemel

For prosesskontroll ved ekstraksjon av fiskemel med etanol/kloroform er en avhengig av hurtige og enkle analysemetoder for brukte ekstraksjonsmidler og destillater. En må på en tilfredsstillende måte kunne bestemme vann, alkohol og kloroform i blanding samt minimale mengder kloroform i ferdig mel.

A. Vannbestemmelse:

Den tørre "Speedy" Moisture Tester settes ved romtemperatur i ca.  $45^{\circ}$  vinkel og væsken hvis vanninnhold skal måles, tilføres med pipette i det dypeste område mellom vegg og bunn. Apparatet bør nå ikke dreies, dette for å hindre at væsken trekker ut over et større område i testeren. Den væskemengde som tilsettes testeren er avhengig av dens vanninnhold etter følgende skjema:

	Min.	Maks.
Ved 75 % vann i væsken uttas:	0,3	0,5 ml
50 %	0,5	1,0 "
25 %	1,0	2,0 "
10 %	2,0	4,0 "
5 %	5,0	10,0 "

I toppskålen avveies nå 3 g finpulverisert  $\text{CaH}_2$ . Testeren må legges forsiktig ned når toppskålen med  $\text{CaH}_2$  settes på og skrues fast for å hindre  $\text{CaH}_2$  å drysse ned i testeren før toppskålen er helt tilskrudd. Når dette er utført reises testeren halvt opp og  $\text{CaH}_2$  bankes ned.  $\text{CaH}_2$  reagerer øyeblikkelig med det vann det kommer i berøring med. Litt væske kan imidlertid være trukket ut til siden i testeren, en må derfor ryste  $\text{CaH}_2$  rundt i testeren for å sikre seg at all væske kommer i kontakt med  $\text{CaH}_2$ .

Reaksjonen mellom vann og  $\text{CaH}_2$  utvikler varme, testeren settes derfor foran en vifte i ca. 5 min. før trykket i testeren leses av.

Fra en trykk/vannmengde-kurve avleses antall g vann i den tilsatte væske.

B. Kloroformbestemmelse i væsker:

2 g KOH oppløses i passende kolbe med litt vann og avkjøles. Derpå tilsettes 10,0 ml væske. Forsåpning i 2 timer på kokende vannbad med effektiv tilbakeløpskjøler. Syring med  $\text{HNO}_3$  til avfarging av fenolftalein og tilsetter overskudd av Na-bikarbonat. Overføres i 100 ml målekolbe og fylles til merket med destillert vann, ryster godt om. 20 ml uttas for titrering av KCl med n/10  $\text{AgNO}_3$  med  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  som indikator.

En må regne med litt tap (for små mengder ca. 10 % tap) av kloroform under analysen - analyseresultatet må derfor multipliseres med faktoren 1,1.

C. Analyse av væsker fra kloroformutskiller:

1. Kloroformfase:

En bestemmer her væskens spesifikke vekt i Westfalsk vekt og dens vannprosent (i tester). Med disse to bestemmelser kan den spesifikke vekt av den resterende blanding av kloroform/abs. etanol finnes etter formelen:

$$\text{Spes.vekt kloroform/abs. etanol} = \frac{100 \cdot \text{sp.v. av oppl.} + \% \text{ vann} + 2,5}{100 + \% \text{ vann}}$$

Av den funne spesifikke vekt av kloroform/abs. etanol-blandingen avleses dens kloroforminnhold grafisk i vol % (av eksperim.-kurve).

$$\begin{aligned} (100 + \% \text{ vann}) \cdot \text{vol \% kloroform i abs. etanol/kloroform-blandingen} \\ = \text{vol \% kloroform i væsken} \end{aligned}$$

2. Vann/etanol-fase:

I denne væskefase er der så lite kloroform at alkoholprosenten i væsken kan bestemmes med spesifikk vekt. Det lille kloroforminnholdet kan kompenseres ved 1 % tillegg i det funne alkoholinnhold.

Skal kloroforminnholdet kontrolleres nøyaktig må der forsåpes (se analysemetode under III B).

D. Analyse av koker-væske:

1. 100 ml koker-væske avdestilleres fullstendig med god kjøler. "Fett" bestemmes ved veiing.
2. Destillatet måles i 100 ml målesylinder og spesifikk vekt av destillatet bestemmes.
3. En alikvot av destillatet - ca. 10 ml - forsåpes og kloroform bestemmes kjemisk (se analysemetode III B).
4. Av den funne vol % kloroform i destillatet beregnes den spesifikke vekt av den resterende etanol/vann-blanding. Vannbestemmelse i kokervæsken kan også utføres som kontroll.

E. Analyse av etanol-destillat:

1. Bestemmelse av vann (tester).
2. Bestemmelse av spesifikk vekt (Westfalsk vekt).
3. Bestemmelse av kloroform (kjemisk, metode III B).

F. Bestemmelse av små mengder kloroform i ekstrahert mel:

100 g ekstrahert mel innveies i 2 l. rundkolbe med glassslip og tilsettes 0,5-1,0 l. destillert vann og noen dråper oktylalkohol for å dempe skumming. Derpå tilsettes ca. 10 ml kons.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fortynnet med ca. 50 ml destillert vann. Kloroformen avdes-

tilleres i glasslip-apparatur med glassull mellom destillasjonskolbe og kjøler plassert på en slik måte at den hindrer overføring av salter (tåkeform) fra destillasjonskolbe til kjøler.

Fra kjøleren føres destillatet i tett glassrør (slip) ned i en alkoholisk KOH-oppløsning i 150 ml forsåpningskolbe - 5 g KOH + ca. 20 ml etanol.

Ved avdestilleringen av kloroformen i "isomantle" avpasses varmetilførselen slik at overskumming unngås. Når ca. 100 ml er oppsamlet avbrytes destillasjonen.

Destillatet forsåpes nå på kokende vannbad med god tilbake-løpskjøler og med litt alkohol i gjærlås på toppen av kjøleren. Der forsåpes i 2 timer - etter 1 time tømmes gjærlåsets innhold gjennom kjøleren til forsåpningskolben. Dennes innhold overføres med destillert vann til ca. 300 ml begerglass, syrer med  $\text{HNO}_3$  og tilsetter overskudd av  $\text{NaHCO}_3$ . Derpå felles med  $\text{AgNO}_3$ -oppløsning. Etter henstand filtreres bunnfallet gjennom veiet glassfilterdigel, vaskes med fortynnet salpetersyre og til slutt med aceton for å fjerne eventuell oktylalkohol fra bunnfallet. Vekt av  $\text{AgCl} \times 0,277$  = vekt av kloroform.

I tabell 6 er oppsatt analyseresultater med denne metode når kjente mengder kloroform er tilsatt melet:

Tabell 6.

Melvekt	Tilsatt kloroform	Gjenfunnet kloroform	
<u>g</u>	<u>g</u>	<u>g</u>	<u>%</u>
100	0,015	0,0133	89
100	0,030	0,027	90
100	0,060	0,054	90
100	0,090	0,080	89

Metoden gir god overensstemmelse og ca. 90 % av den tilsatte kloroformmengde. For å få korrekte resultater må derfor resultatene fra kloroformanalysen multipliseres med en faktor = 1,1.

#### Konklusjoner ut fra laboratorie-undersøkelser (1959-1963)

1. Ferskest mulig råstoff og skånsom melfremstilling, samt omgående tilsetning av antioksydant (f.eks. BHT) til melet når det forlater tørken, vil lette ekstraksjonen og bidra meget til å gi det ekstraherte mel lysere farge og bedre lukt og smak.
2. Ekstrahert fett fra augepål- og tobismel er av særlig interesse idet dets uforsåpbare bestanddeler består av temmelig rent kolesterol i en mengde av henholdsvis 16,7 og 11,8 g kolesterol pr. 100 g melfett.
3. For mel uten antioksydant fås maksimal ekstraksjon av melet etter 6 timers rysting med de rene oppløsningsmidler, mot bare 4 timer med blandingen etanol/kloroform. Ekstrakt-mengden med de rene oppløsningsmidlene synker når rystetiden overskrider 6 timer - dette er ikke tilfelle ved etanol/kloroform-ekstraksjo-

- nen. Antioksydant-beskyttet mel ekstrahertes på maks. 4 timer uten nedgang i ekstraktmengde ved fortsatt rysting.
4. I kokende oppløsningsmidler stiger melfettets løselighet endel, mest for fettene i antioksydant-beskyttet mel.
  5. Upåklare løsningsmidler som hexan og petroleter, samt klorerte oppløsningsmidler, unntatt kloroform, løser dårlig oksydert, marint melfett.
  6. Oppløsningsmidlenes løsningssevne for oksydert, marint melfett økes vesentlig (opptil 50 %) ved tilblending av etanol. Noe av denne økning i ekstraktmengde skyldes opptak av vannløselig melstoff i alkoholen. Hexan med 25 vol % absolutt etanol løser praktisk talt like meget "fett" som ren kloroform.
  7. Det beste løsningsmiddel viste seg å være kloroform tilblandet etanol. Her er løsningssevnen sterkt avhengig av alkoholprosenten. Det største ekstraktutbytte fås med 30-35 vol % absolutt etanol (14,0 %) og med 50 vol % 96 % etanol (14,5 %). Mengde vannløselige stoffer i ekstraktene utgjorde henholdsvis 1,7 og 2,3 g/100g mel.
  8. Melet som skal ekstraheres må ikke være finmalt (melstøv, langsom eluering), men bør heller ikke inneholde for meget av større bensplinter.
  9. Melet bør tilblandes passende mengde (ca. 100 ml pr. 100 g mel) oppløsningsmiddel før elueringen - melstøvet fordeler seg da jevnt i massen og fett løses før elueringen.
  10. Ved å bruke om igjen det fettfattigste eluat (< 2,0 fett/100 ml) til innblanding i melet kan ekstraksjonsmiddel-forbruket reduseres til ca. 2,2 l. pr. kg mel ved eluering i glasskolonne (høyde/diameter = ca. 5).
  11. Det ekstraherte, avsugete mel pakker seg ganske godt i kolonnen og må fjernes fra denne ved mekaniske midler.
  12. Tilblandes det avdestillerte og stimstrippete mel ca. 80-100 % vann (ca. 45 % vann i melmassen), som etter litt henstand avdestilleres påny i vakuum, reduseres kloroforminnholdet i melet til under 0,003 % eller under 30 p.p.m.
  13. Bestemt med Soxhlet-metoden (etyleter) er det ekstraherte mel praktisk talt fettfritt og dermed meget smaks-holdbart.
  14. Hurtige analysemetoder for prosesskontroll ved ekstraksjon av mel med etanol/kloroform er utarbeidet.

### Forsøk i halvteknisk skala

Ved laboratorieforsøk er det konstatert at av mange ekstraksjonsmidler og kombinasjoner av slike, er en blanding av like volumdeler kloroform og etanol tydelig mest effektiv for fremstilling av et smak- og luktfritt mel av sildemel og liknende industrimel.

For å få grunnlag for en bedre vurdering av hvordan en ekstraksjon med kloroform-etanol-blanding eventuelt best kan gjennomføres i industriell målestokk, fant en det riktig å bygge et forsøksanlegg i halvteknisk skala. Imidlertid hadde en bare beskjedne pengemidler til rådighet for et slikt prosjekt, og det kunne vanskelig vært gjennomført uten velvillig bistand fra Brødr. Hetland, Bryne, som fattet interesse for prosjektet og leverte det viktigste utstyret gratis.

Et forsøksanlegg som dette må nødvendigvis omfatte alle de funksjoner som et industrianlegg vil omfatte, og som i hovedtrekkene er:

- I: Ekstraksjon
- II: Gjenvinning av ekstraksjonsmiddel fra mel
- III: Gjenvinning av ekstraksjonsmiddel fra miscella

#### I. Ekstraksjon

##### a) Metode:

Den i laboratoriet nyttete ekstraksjonsmetode gikk ut på utvasking av de ekstraherbare stoffer fra melet ved eluering. For å få konstatert hvor brukbar en slik metode vil kunne bli i teknisk målestokk må samme metode nyttes i forsøksanlegget.

Erfaringene fra laboratorieforsøkene er at best resultat oppnås ved å la melet stå blandet med ekstraksjonsmiddel i lenger tid, gjerne 10-12 timer, før elueringen begynner. Blanding av melet med rikelig ekstraksjonsmiddel fører til elueringsvanskeligheter på grunn av "fines" som ved henstand avsetter seg sist oppå det grovere melet og hindrer gjennomtrengingen av overstående væskefase ved elueringen. Blanding med tilstrekkelig ekstraksjonsmiddel til bare å fortrenge luften i melet letter elueringen, og forkorter ekstraksjonstiden. Ved elueringen må forhindres at "fines" virvles opp i elueringsvæsken når den tilsettes oppå melet.

Ut fra disse erfaringer og det faktum at selv grovmalte industrimel inneholder mye "fines", kom en til at den beste fremgangsmåte ved ekstraksjonen måtte bli følgende:

Melet blandes med tilstrekkelig ekstraksjonsmiddel til å gi fullstendig fukting, men uten at der ved henstand avsettes egen væskefase over melet. Denne blanding står så i 10-12 timer, f.eks. natten over. Derpå fortrenghes fettoppløsningen (miscellaen) fra melet ved eluering med rent ekstraksjonsmiddel. Best mulig ekstraksjon med minst mulig forbruk av rent ekstraksjonsmiddel gir følgende fremgangsmåte ved elueringen:

En mengde av det første fettrike eluatet (miscella) tilsvarende den væskemengde som var iblandet melet, med tillegg for ekstraherte stoffer, oppsamles på egen tank for senere gjenvinning av ekstraksjonsmidlet. Elueringen fortsettes og det fettfattige eluatet oppsamles på en annen tank. Dette fettfattige eluat 2 brukes så til fukting av en ny melfylling i ekstraktøren, og elueringen avbrytes derfor når en har nok eluat til dette.

#### b) Ekstraktør:

Ekstraktøren ble utformet omtrent som vist i vedlagte tegning E 2/2. Diameteren er på tegningen angitt til 50 cm og høyden på selve beholderen til 160 cm. Begge disse dimensjoner kan diskuteres. Høyden bestemmes selvsagt av hvor tykt mellag en maksimalt vil prøve med. Størst mulig tykkelse på mellaget gir i praksis lavest mulig anleggskostninger, men en lagtykkelse over 150 cm fant en vanskelig kunne prøves av hensyn til betjeningen av ekstraktøren ved den aktuelle høyde i forsøkslokalet.

Diameteren på ekstraktøren bør være størst mulig for å få best mulig klarlagt om der kan opptre drenerings- og utvaskingsdifferanser over et større tverrsnitt. Ekstraktørvolumet måtte imidlertid begrenses av hensyn til lokalitetene, ekstraksjonsmidelmengden og den tørke en allerede hadde til disposisjon og som tar ca. 200 l. mel. En kom til at passende diameter antakelig ville være 50 cm. Volumet blir da  $196 \text{ l/m} = \text{ca. } 100 \text{ kg mel pr. m høyde}$ .

For forsøk med oppvarming og avdriving av oppløsningsmidlet etter ferdig ekstraksjon, er der på tegningen vist en rørsats i bunnen for indirekte oppvarming med damp. Rørene er lagt tettest mulig, men med tilstrekkelig avstand til at avsilt væske kan passere. Oppå rørene legges en silduk over hele tverrsnittet (rystesilduk eller liknende).

Da det kan ha interesse å forsøke med direkte dampinnblåsing, er der på skissen vist en perforert rørsløyfe for damp like under rørsatsen.

Forsøk med oppvarming fra sylinderveggene ved hjelp av dampmantel eller liknende fant en hensiktsløst, da tankdiameteren i industriell målestokk vil bli så stor at oppvarming fra mantelen ikke har noen hensikt.

Øverst på mantelen er der et innløp for ekstraksjonsmiddel og et utløp for dampen ved eventuell avdriving av oppløsningsmiddel.

Da en bør kunne følge temperaturforløpet oppover i massen under avdrivingsforsøkene, er der avsatt endel stusser for termometre. Der bør også være mulighet for å se inn i beholderen og betrakte stoffet på forskjellige steder og kontrollere påfyllingen av oppløsningsmiddel. Tanken er derfor utstyrt med inspeksjonsglass i passende høyder.



Nede ved bunnen er der et stoffuttak som er 25 cm i diameter, og dette er laget slik at det i lukket tilstand hindrer at der dannes en lomme med mel som ikke kommer med i utvaskingen.

Ekstraktøren er laget for å kunne tåle vakuum og lokket kan lukkes vakuumsikkert. Det samme gjelder stoffuttaket.

Hvis det skulle vise seg vanskelig å få tilstrekkelig avdriving i ekstraktøren, hvilket ikke var usannsynlig, kan stoffet overføres til en tørke med røreverk som en hadde fra før ved instituttet.

Innløpet for oppløsningsmiddel fikk en passende stuss inn i tanken, slik at der kan tilknyttes en seildukslange av passende lengde til å hindre plasking ved lav fylling i tanken.

## II: Gjenvinning av ekstraksjonsmiddel fra mel

### a) Metode:

Ved den fukting av melet som går forut for elueringen må en regne med at alt, eller i hvert fall det vesentligste av vannet i melet opptas av alkoholen i fuktingsvæsken. En må derfor regne med at det alt vesentligste av melvannet er i det første eluatet, sluttmiscellaen. Etter endt eluering kan en derfor regne med at væskefasen i det ekstraherte melet består av praktisk talt rent ekstraksjonsmiddel, altså blanding av like vol. deler kloroform og etanol (96 vol %).

Selv etter god avdrenering vil det ekstraherte melet inneholde ca. 50 vol % av denne blanding som må fjernes fra melet ved fordamping. På grunn av den 96 %-ige etanolen vil væsken som skal fordampes inneholde mindre mengder vann, foruten kloroform og etanol. Dette medfører at en ved fordampingen vil få forskjellige azeotropiske forhold.

Ekstraksjonsmiddelkomponentene har følgende fysiske egenskaper:

Tabell 7.

	Kloroform	Etanol	
		100 %	96 vol %
Spes. vekt ( $\text{g/cm}^3$ $+15^\circ$ )	1,50	0,794	0,813
Kokepunkt ( $^\circ\text{C}$ )	61,2	78,3	78,1
Spes. varme ( $\text{kcal/kg}^\circ\text{C}$ )	0,226	0,58	0,60
Fordamp.varme ( $\text{kcal/kg}$ )	59	204	218

Azeotroper:	Binær	Ternær
Kloroform	93,3 vekt % = 88,1 vol %	92,5 vekt % = 88,0 vol %
Etanol	6,7 vekt % = 11,9 vol %	4,0 vekt % = 7,0 vol %
Vann	-	3,5 vekt % = 5,0 vol %
Kokepunkt	59,4 °C	55,5 °C
\$pes.vekt (15 °C)	1,415 g/cm <sup>3</sup>	1,455 g/cm <sup>3</sup>
Spes.varme	0,249 kcal/kg °C	0,267 kcal/kg °C
Ford.varme	68,8 kcal/kg	71,6 kcal/kg

Ved fordampingen vil det være vesentlig den lavest kokende ternære azeotropen som drives av først. Væsken i melet inneholder 50 vol % kloroform, 48 vol % etanol og 2 vol % vann. Azeotropisk fordampning av vanninnholdet i f.eks. 100 l. væske vil da teoretisk kreve 35,2 l. kloroform og 2,8 l. etanol. Resten av kloroformen, 14,8 l. vil derpå ta med seg teoretisk 2 l. etanol ved binær azeotropisk fordampning. Igjen i melet vil da være teoretisk 100 %-ig etanol i en mengde av teoretisk 43,2 l. av 100 l. utgangsvæske. Hvorvidt dette vil stemme i praksis avhenger imidlertid i høyeste grad av om og i hvilken grad azeotropene rektifiseres.

For avdrivingen av ekstraksjonsmidlet fra melet har rektifisering liten interesse idet der ikke er vann som må fjernes. Det er bare den rene ekstraksjonsmiddelblanding som skal drives over, og til det kan brukes enkel destillasjon over kondensator direkte tilknyttet tørken.

Etanol vil i alle fall være det der er mest igjen av i melet mot slutten av tørkingen. Om der er etanolrester igjen i melet har imidlertid mindre å si, både fordi etanolen er billigere enn melet vil bli, og fordi små etanolrester ikke vil være skadelige. Kloroformen er imidlertid meget dyr og bør derfor gjenvinnes best mulig. Kloroformrester i melet er dessuten lite ønskelig av helsemessige grunner, og det er meget små rester som kan tillates.

Kloroformen adsorberes sterkt til proteinet i melet og for å få kloroformrestene tilstrekkelig lave i melet må en regne med at det i alle fall blir nødvendig å anvende vakuum og stripping med damp.

Kloroformen er meget flyktig, spesielt ved lavere trykk, og da den også er dyr, vil bruk av vakuum kunne medføre store tap og kostnader hvis der ikke tas spesielle forholdsregler. Luft vil alltid innføres i systemet og ved avsuging av denne vil de kloroformmengder som følger den kunne bli ganske store, spesielt ved lavere trykk, hvilket tydelig fremgår av følgende:

Tabell 8.

Kondensatortrykk mm Hg	Kloroforminnhold i kg/kg ren luft				
	+20 °C	+10 °C	0 °C	-10 °C	-20 °C
760	0,0645	0,0372	0,0211	0,0116	0,0064
600	0,0880	0,0484	0,0274	0,0149	0,0082
400	0,1613	0,0806	0,0436	0,0231	0,0125
300	0,2765	0,1210	0,0618	0,0318	0,0169
200	0,9680	0,2420	0,1062	0,0510	0,0264

Det fremgår med all tydelighet av tabell 8 at ved bruk av vakuu og vanlig vannkjølt kondensator (kond.temp. +10 - + 20°C) mellom tørke og vakuumpumpe vil kloroformtapene i avluften fra vakuumpumpen kunne bli ganske store. Ved +20°C er kloroformens damptrykk 100 mm. Ved dette trykk vil den koke.

En kondensator etter vakuumpumpen vil kunne redusere tapene betydelig selv med vanlig vannkjøling. Ved et industrianlegg hvor selv relativt små reduksjoner av kloroformtapene vil kunne bety store kostnadsreduksjoner vil en etterkjøling av avluften til temperaturer under 0°C fort kunne lønne seg.

#### b) Tørkeanlegg:

Tegning E 2/4 viser konstruksjonen av den tørken som kunne benyttes hvis avdriving i ekstraktøren ikke gikk. Tørken var for såvidt bygget for andre formål, men syntes å passe godt også for dette. Som det fremgår av tegning E 2/4 er tørken av vanlig sylindrisk konstruksjon med dampkappe for oppvarming og med kraftig røreverk med skovler som stryker tett inn til sylinderveggen. Den har vakuuttette pakninger for akselgjennomføring, og fylle- og tømmeåpning med vakuuttett lokk. Tørken er montert svakt hellende mot utløpet for lettere tømning, og ved siden av utløpet er der satt inn en spesiell anordning for uttak av melprøver under drift. Utførelsen av denne er vist i snitt C-C. Dette prøveuttaket har vist seg ganske vellykket.

Tørkeanlegget ble montert sammen med ekstraktøren slik som vist skjematisk i tegning E 2/1 med kondensatoranlegg som kan nyttes både for tørke og ekstraktør hvis avdriving i denne blir aktuell. Det er lagt vekt på å legge avlufting av kondensator, kjøler og tanker slik at alt fungerer som det skal også under vakuu.

### III. Gjenvinning av ekstraksjonsmiddel fra miscella

#### a) Metode:

Ved alle ekstraksjonsmetoder som arbeider etter et bestemt mønster vil der, forutsatt samme råstoffegenskaper, etter hvert innstille seg en likevekt slik at sluttmiscellaen vil inneholde samme mengde ekstraherte stoffer som de melet er redusert med. Dette gjelder også den her benyttete ekstraksjonsmetoden.

Av hensyn til lønnsomheten må mest mulig av ekstraksjonsmiddelinnholdet i miscellaen gjenvinnes, og dette kan bare skje ved destillasjon. I den forbindelse har vanninnholdet i melet stor interesse.

Som nevnt tidligere vil miscellaen (eluat 1) inneholde praktisk talt alt det opprinnelige vann i melet. Det øvrige ekstrakt fra melet består av fett, fettsyrer, fosfatider, endel lipo-proteiner, avbyggede proteiner, aminer, etc. Flyktige komponenter som aminer, o.l. vil kunne rives med under destillasjonen og komme med i destillatet og etter hvert anrikes i dette ved gjentatt anvendelse til ekstraksjon, hvilket kan føre til uønsket smak på det eks-

traherte melet. Aminer, o.l. er der imidlertid visse muligheter for å gjøre mindre flyktige ved f.eks. avbinding med syre. Disse problemene fant en derfor kunne vente inntil en så om og i hvilken grad de gjorde deg gjeldende.

Av større betydning er vanninnholdet i miscellaen. Som tidligere omtalt danner vann med kloroform og etanol en ternær azeotrop som vil avdrives først ved destillasjonen. Dette vil føre til at destillatet vil anrikes med vann ved gjentatt bruk til ekstraksjon og fort bli ubrukelig til dette formålet. Melvannet må derfor fjernes, og i dette tilfelle viser det seg at dette kan skje forholdsvis enkelt.

I ren form inneholder den ternære azeotropen 88,0 vol % kloroform, 7,0 vol % etanol og 5,0 vol % vann. Etanolen er oppløselig både i kloroform og vann, mens vann er svært lite oppløselig i kloroform (ca. 0,5 %). Dette fører til at en i azeotropdestillatet vil få utskilt en etanolholdig vannfase som vil kunne skilles fra den etanolholdige kloroformfasen ved dekantering. Denne vannfasen utgjør beskjedne mengder, og om det vil lønne seg å gjenvinne etanolen fra den vil bli et vurderingsspørsmål. I tilfelle kan den samles opp og destilleres innimellom i samme destillasjonsanlegg som miscellaen. Ved miscellamengde 100 l/100 kg mel vil etanolinnholdet i vannfasen utgjøre ca. 1,3 kg/100 kg mel = ca. 1,60 kr/100 kg mel.

Under kokingen av miscellaen vil der samtidig med fordampingen av ternær azeotrop også foregå en viss fordamping spesielt av binær azeotrop og kloroform som har kokepunkter i nærheten av den ternære azeotrop.

For å få fjernet alt azeotropvannet som utskilt etanolholdig vannfase må en regne med at den ternære azeotropen må destilleres over noenlunde ren og kvantitativ. Dette kan skje ved rektifisering, og i destillasjonsanlegget bør derfor inngå en rektifiseringskolonne av passende størrelse.

Om alt melvannet som er tilført miscellaen vil kunne drives over som ternær azeotrop, avhenger av om der er nok av de andre komponentene i miscellaen. Etanol er der mer enn nok av, men om der er nok kloroform avhenger av miscellamengden i forhold til melmengden.

I tabell 9 er beregnet hvilke kloroformmengder som vil kreves for azeotropisk avdestillering av alt melvannet ved forskjellig miscellamengde i forhold til melmengde og ved 8 og 10 % vann i melet. Tilsvarende kurver er inntegnet i plansje 1. Ut fra skjæringspunktene mellom disse og kurvene for kloroforminnhold i miscellaen finner en at for å få azeotropisk avdestillert alt melvannet, må miscellamengden være

minst 2,9 kg/kg mel ved 8 % vann i melet  
minst 4,8 kg/kg mel ved 10 % vann i melet

Dette er absolutt minimumsmengder. I praksis må en regne med større tall, alt etter hvor effektiv rektifiseringen er.

Tabell 9

Kg slutt miscella pr. kg utgangs- mel	kg/100 kg miscella								Ved ternær azeotropisk dest. av vann i miscella til 96 vol %-ig restalkohol i miscella			
	6 % vann i mel				10 % vann i mel				Overdest. vann kg/100 kg misc.		Nødv. kloroform kg/100 kg misc.	
	Vann fra mel	Etanol (96 vol %)	Kloro -form	Ekstr. stoffer	Vann fra mel	Etanol (96 vol %)	Kloro -form	Ekstr. stoffer	6 % vann i mel	10 % vann i mel	6 % vann i mel	10 % vann i mel
0,5	12,0	26,1	47,9	14,0	20,0	23,2	42,8	14,0	12,77	21,30	351	599
1,0	6,0	30,6	56,4	7,0	10,0	29,2	53,8	7,0	6,38	10,63	179	299
1,5	4,0	32,1	59,2	4,7	6,7	31,2	57,4	4,7	4,26	7,13	119,6	200
2,0	3,0	32,9	60,6	3,5	5,0	32,2	59,3	3,5	3,19	5,32	89,7	149,5
<u>2,5</u>	2,4	33,4	61,4	2,8	4,0	32,8	60,4	2,8	2,55	4,25	<u>71,7</u>	119,5
3,0	2,0	33,7	62,0	2,3	3,3	33,2	61,2	2,3	2,13	3,51	59,9	98,7
3,5	1,7	33,9	62,4	2,0	2,8	33,5	61,7	2,0	1,81	2,98	50,9	83,8
<u>4,0</u>	1,5	34,1	62,7	1,7	2,5	33,7	62,1	1,7	1,59	2,66	44,6	<u>74,8</u>
5,0	1,2	34,4	63,0	1,4	2,0	34,0	62,6	1,4	1,28	2,13	36,0	59,9
6,0	1,0	34,5	63,3	1,2	1,7	34,2	62,9	1,2	1,06	1,81	29,8	50,9
8,0	0,7	34,6	63,8	0,9	1,2	34,4	63,5	0,9	0,74	1,28	20,8	36,0
10,0	0,6	34,7	64,0	0,7	1,0	34,6	63,7	0,7	0,64	1,06	18,0	29,8

Hvis miscellamengdene er mindre enn disse minimumsmengdene vil all kloroformen drives over som ternær azeotrop, og i restmiscellaen vil der da være igjen en mer eller mindre fortynnet etanol, alt etter hvor mye av melvannet som er igjen. Dette fører til at ved avdestilleringen av etanolen, må også denne rektifiseres hvilket selvsagt kan gjøres i samme rektifiseringskolonne som anvendt ved den ternære azeotrophen, men kolonnen må antakelig da gjøres mer effektiv enn det som er nødvendig for den ternære azeotrophen.

En annen utvei er å tilsette nok kloroform under destillasjonen til å avdrive alt melvannet som ternær azeotrop. Siden kloroformens fordampingsvarme er så lav, kan dette godt bli et brukbart alternativ.

For fjerning av melvannet ved gjenvinningen av ekstraksjonsmidlet fra miscellaen er der altså følgende alternativer:

- A. Bruke så mye ekstraksjonsmiddel ved ekstraksjonen at miscellamengden blir stor nok til azeotropisk avdriving av alt melvannet.
- B. Rektifisere både den ternære azeotrop og den gjenværende fortynnete alkohol over samme rektifiseringskolonne.
- C. Tilsette nok kloroform til miscellaen til azeotropisk avdriving av alt melvannet.

Alternativ A vil være det som gir best utvasking av melet og dermed best melkvalitet. Hvilket alternativ som vil være varmemøkonomisk best avhenger av hvor effektiv rektifiseringskolonnen er og hvor stort tilbakeløp som må brukes for å oppnå tilstrekkelig konsentrert azeotrop og etanol. Tabell 10 viser hvordan omtrentlig varmeforbruk ved de forskjellige alternativer varierer med reflux (forhold tilbakeløp/destillat) og vanninnhold i melet. Ved alternativ A og C vil det ikke være nødvendig å bruke tilbakeløp ved avdriving av etanolen. Ut fra tabell 10 synes det nokså klart at alternativ B vil være varmemøkonomisk best selv om der nyttes stor reflux.

Tabell 10. Varmeforbruk til destillasjon av ekstraksjonsmidlet fra miscellaen ved forskjellige alternativ

	Reflux tern. azeotr.	Alternativ A		Alternativ B		Alternativ C	
		Reflux etanol	Varme til destill. kcal/100 kg mel	Reflux etanol	Varme til destill. kcal/100 kg mel	Reflux etanol	Varme til destill. kcal/100 kg mel
8 % vann i mel	0	0	41.000	0	20.200	0	27.500
	1	0	55.100	1	36.700	0	41.300
	2	0	69.300	2	53.200	0	55.200
	3	0	83.500	3	69.700	0	69.100
	4	0	97.700	4	86.200	0	83.000
	5	0	111.900	5	102.700	0	96.900
10 % vann i mel	0	0	67.300	0	20.000	0	36.800
	1	0	90.600	1	36.000	0	60.000
	2	0	113.900	2	52.000	0	83.200
	3	0	137.200	3	68.000	0	106.400
	4	0	160.500	4	84.000	0	129.600
	5	0	183.800	5	100.000	0	152.800

b) Destillasjonsanlegg:

Konstruksjonen av selve destillasjonskolonnen fremgår av tegning E 2/3. En må regne med at kloroformholdig varm væske og damp vil være aggressiv og korroderende. Det sikreste ville derfor være å lage destillasjonsanlegget av syrefast materiale, men da dette ville bli svært dyrt, og det også hadde en viss interesse å få vite noe mer om korrosjonsforholdene, ble destillasjonsanlegget laget av vanlig stål. Kolonnen er av såkalt fylt type med Raschig-ringer som fylling. Høyden på kolonnen ble først satt til 1,9 m, men ble senere forlenget til 2,4 m. Den ble laget med inspeksjonsglass i forskjellige høyder og med mulighet for påslipp av miscella i forskjellig høyde ved forsøk med kontinuerlig destillasjon. Kokebeholderen har dampkappe for indirekte oppvarming med damp. Der er også innlagt perforert rør for innblåsing av direkte damp om dette skulle vise seg ønskelig.

Tegning E 2/3 viser også konstruksjonen av utskilleren for vannfasen fra den ternære azeotropen. Denne utskilleren er beregnet for kontinuerlig utskilling og fjerning av vannfasen.

Konstruksjonen av kondensatorer og varmevekslere er vist i tegning E 2/2 og E 2/3.

Destillasjonsanleggets sammensetning og funksjon fremgår av tegning E 2/1. Tegning E 2/1 antas å være så klar og instruktiv både med hensyn til destillasjonsanleggets oppbygning og driftsmuligheter at nærmere forklaringer skulle være unødvendig. Som en ser er det lagt an på å få et mest mulig elastisk anlegg med mange variasjons- og kontrollmuligheter.

Erfaringer fra driften av forsøksanlegget

Ekstraksjon:

Der ble gjort forsøk med både vanlig finmalt og vanlig umalt industrimel.

Som ventet viste det seg meget viktig for ekstraksjonseffekt og elueringshastighet at melet ble jevnt fuktet med passende mengde ekstraksjonsmiddel og fikk stå med dette natten over. Betydningen av jevn blanding var så stor at der ble anskaffet eget blandeapparat til dette. Ca. 100 l. ekstraksjonsmiddel til 100 kg mel viste seg passende i de fleste tilfeller.

For å hindre fint mel fra å følge med avdrenert eluat, ble der oppå nettingplaten i bunnen av ekstraktøren lagt en passende tykk filterduk. Likeså ble der lagt en filterduk på toppen av melfyllingen i ekstraktøren, både for å hindre oppslemming av mel i væsken, og for å fordele væsken jevnt over tverrsnittet når den tilsettes på toppen av fyllingen under elueringen. Disse forholdsregler viste seg å svare fullt ut til sin hensikt.

Miscellaskikt som måtte ha avsatt seg på toppen av ekstraktørfyllingen (over filterduken) i henstandsperioden ble før elueringen begynte nedtappet til filterduken for å unngå bunnblanding



av meget fettrik miscella i elueringsvæsken når denne tilsettes.

Ved elueringen måtte en passe på at der alltid var et væskeskikt over melet for å unngå luftlommer i melskiktet. Slike luftlommer forstyrret elueringen og væskeavtappingen.

Elueringshastigheten ble regulert med ekstraktørens bunnventil og avdrenert eluat kunne måles på eluattankene.

Den første del av eluatet som er meget fettrikt, ble oppsamlet på egen tank for senere gjenvinning av ekstraksjonsmidlet. Ved 100 kg melfylling i ekstraktøren var mesteparten av fettoppløsningen i melet fortrent når eluatet utgjorde 115-120 l. og kvantumet av første eluat ble derfor holdt på dette nivå. Med rent ekstraksjonsmiddel som elueringsvæske var da inndampingsresten i eluatet sunket til under 2 g/100 ml.

Påfølgende eluat ble oppsamlet på en annen tank inntil der var nok til fukting av en ny melfylling i ekstraktøren, altså 100 l. til 100 kg mel. Melet i ekstraktøren var da temmelig fettfritt. Gjenværende ekstraksjonsmiddel i melet i ekstraktøren inneholdt da ca. 0,7 % tørrstoff med et fettinnhold som ga et mel med 0,15-0,20 % fett.

Etter god avdrenering inneholdt da melet ca. 50 vol % ekstraksjonsmiddel = ca. 100 l/100 kg mel. Tar en hensyn til fett og vann i første eluat, blir da totalt ekstraksjonsmiddelforbruk ca. 200 l/100 kg mel.

Det avdrenerte melet pakket seg meget fast sammen i ekstraktøren og måtte hakkes og stakes ut. Dette forhold vanskeliggjør og kompliserer sterkt industriell benyttelse av denne ekstraksjonsmetoden, og gjør det ønskelig å finne frem til en i industriell skala enklere og mer rasjonell metode.

Ved vanlig finmalt industrimel gikk elueringen meget langsomt. Der ble forsøkt med vakuum på avløpssiden for om mulig å øke elueringshastigheten. Dette hjalp ikke særlig da melet i ekstraktøren bare pakket seg fastere. Elueringshastigheten og dermed også ekstraksjonseffekten viste seg å kunne variere endel over ekstraktørtverrsnittet. Alle de finmalte mel som ble prøvet var helmel av sild, altså mel inneholdende alt sildetørrstoffet, også det vannløselige. Dette ga det ekstraherte melet en egen smak som vel nærmest må karakteriseres som "limvannsmak". Det er ikke usannsynlig at innholdet av vannløselig også kan ha bidradd til at melet pakket tettere og bremset elueringen.

Vanskeligheten ved ekstraksjon av vanlige finmalte industrimel var i det hele tatt så store at de må karakteriseres som ubrukbare for en slik ekstraksjonsmetode. Dette er også et forhold som kan tale for å finne frem til en annen og mere brukbar ekstraksjonsmetode.

Ved vanlig umalt industrimel gikk elueringen bedre, men innholdet av ben spilte her en større rolle for kvaliteten på det ekstraherte melet. Benpartikler (bensmaken) lar seg vanskelig ekstrahere så godt som kjøttfiber, spesielt ikke større benpartikler, og

for å få et best mulig resultat bør derfor mesteparten av i hvert fall større benpartikler fjernes fra utgangsmålet f.eks. ved vind-sikting.

Etter erfaringene ved forsøksanlegget er en kommet til at der for et industrianlegg bør velges en annen ekstraksjonsmetode og da helst en kontinuerlig. En er også kommet til at av kjente ekstraktørkonstruksjoner vil antakelig De Smet-ekstraktøren være den som egner seg best. De Smet er blitt kontaktet om dette, og firmaet har sagt seg villig til å garantere ekstraktørens brukbarhet for formålet. En ser derfor ingen grunn for utvikling av en egen ekstraktørtype til dette formålet.

#### Gjenvinning av ekstraksjonsmidlet fra melet:

Der ble gjort forsøk med avdriving av ekstraksjonsmidlet fra melet ved oppvarming i ekstraktøren, men som ventet gikk dette alt for langsomt.

Det tidligere beskrevne tørkeanlegget ble derfor brukt til dette formålet. Overføringen av melet fra ekstraktøren til tørken måtte gjøres åpent på grunn av foran nevnte vanskeligheter med å få melet ut av ekstraktøren. Dette medførte både ubehageligheter og fordampingstap, særlig av kloroform.

Under avdrivingen fant en ikke å kunne bruke høyere dampkappetemperatur på tørken enn ca. 120°C for ikke å få brentsmak på melet. Den alt overveiende del av ekstraksjonsmidlet i melet ble avdrevet ved vanlig atm. trykk. Etterfølgende kortvarig bruk av vakuum og stripping med damp reduserte kloroformrestene i melet til ca. 0,1 %. De siste kloroformrester adsorberes imidlertid så sterkt til proteinet i melet at de ikke lar seg fjerne med vann-dampstripping alene. Ved innblanding av passende mengde vann i melet og henstand i noen tid, kunne imidlertid kloroformrestene i melet reduseres betydelig ved avdriving sammen med vannet ved oppvarming og bruk av vakuum. En fant at 80-100 kg vann til 100 kg mel var nødvendig for å få tilstrekkelig effektiv fjerning av kloroformen. Under påslipp av luft etter den siste tørkingen må en passe nøye på ikke å få kloroformdamper tilbake til tørken.

Med denne fremgangsmåten fikk en redusert kloroforminnholdet i melet til mellom 0,0001 og 0,003 %, eller 1-30 parts per million.

Sluttbehandlingen av melet med fukting og avdriving igjen kompliserer og fordyrer prosessen endel. Et helmel med 50 % vann er vanskelig å tørke i den tørketypen som her er benyttet. Et presskakemel (uten limvann) går atskillig bedre, og presskakemel vil vel bli det mest aktuelle, ikke minst fordi en da vil kunne få et smaksmessig mere nøytralt mel.

Varmeøkonomisk betyr denne etterbehandlingen av melet ekstra fyrøljekostnader på 0,03-0,04 kr/kg ekstrahert mel, hvilket er relativt lite i forhold til den selvkostpris melet i alle fall vil få. Mest betyr det imidlertid at etterbehandlingen vil enten øke anleggskostnadene eller redusere produksjonskapasiteten.

For øvrig fungerte alt som det skulle med hensyn til kondensering og avledning av dampene fra tørken, både ved vanlig trykk og under vakuum. Som det fremgår av tegning E 2/1 er tørken utstyrt med sykklon på avgassrøret for om mulig å forhindre at mye melstøv følger dampen over i kondensatoren og videre. Syklonen var imidlertid ikke så effektiv som ønskelig. Melstøv kom der i alle fall over i kondensatet, slik at dette ble grått og grumset og måtte destilleres om igjen. En slik sykklon må en imidlertid regne med aldri vil bli helt effektiv. Omdestillering av kondensatet må en derfor alltid regne med. Dette vil også øke fyrroljekostnadene, slik at en til avdriving, omdestillering og tørking av vann må regne med fyrroljekostnader på ialt 6 til 8 kr/100 kg mel.

#### Gjenvinning av ekstraksjonsmidlet fra miscellaen

Destillasjonsanlegget fungerte stort sett som det skulle, og en fikk kontinuerlig utskilt alkoholholdig vannfase under den første ternær-azeotrope fase av destillasjonen. Analysen for denne vannfasen lå nokså konstant på:

Vann	ca. 69,5	vol %
Etanol	30	" "
Kloroform	0,5	" "

For å få fjernet mest mulig vann ved dekantering fra destillatet, er det viktig å kunne slå over fra ternær azeotropdestillasjon til etanoldestillasjon på riktig tidspunkt. Dette problemet løste seg imidlertid nokså enkelt, idet destillatet fra kondensatoren vil være blakket så lenge vannfasen ikke er helt oppløst i det. Ved hjelp av inspeksjonsglass i destillatledningen umiddelbart etter kjøleren, kunne lettvis observeres når destillatet gikk over fra blakket til klart og destillatet koples over fra vannutskiller til etanoltank og destillasjonen fortsette. Omslaget fra blakt til klart kom når temperaturen i damputløpet fra kolonnen var nådd 68-70°C.

Med den korte, 1,9 m lange kolonnen, oppnådde en ikke så god fraksjonering som ønskelig mellom ternær azeotrop og etterfølgende destillat. Den ble derfor forlenget til 2,4 m, hvilket var den største høyde lokalene tillot. Resultatet ble da noe bedre, men den kunne nok med fordel vært atskillig lenger. Med den 2,4 m lange kolonnen varierte sammensetningen av vannutskillerende destillat omtrent som følger:

	<u>ca. 15 min.</u>			<u>ca. 15 min.</u>		
	<u>etter destillasjonsstart</u>			<u>før omslag</u>		
Kloroform:	ca. 90	vol %		ca. 51	vol %	
Etanol:	9	" "		41,5	" "	
Vann:	1,5	" "		7,5	" "	

Etter fraskillingen av vannfasen synes sammensetningen av kloroformfasen å ligge på gjennomsnittlig:

Kloroform:	ca. 83	vol %
Etanol:	15,5	" "
Vann:	1,5	" "

Innholdet av etanol og vann tilsvarer en etanolstyrke på ca. 91 vol %.

I den etterfølgende etanolfraksjonen varierte også sammensetningen meget med mye kloroform og mindre etanol i begynnelsen til ingen kloroform og bare etanol og vann mot slutten. Typisk var imidlertid at etanol-vanninnholdet hele tiden tilsvarte en etanolstyrke på 92-93 vol %.

I de beste tilfeller var en oppe i en vanhutskillings-effekt på 7 l. utskilt vannfase pr. 100 l. kloroformfase.

Kloroformfasen utgjorde ca. 46 vol % av samlet destillat mengde. Samlet utskilt vannfase ved en miscelladestillasjon vil da ligge nær opp til det som kan oppnås teoretisk ved ren ternær azeotrop destillasjon.

Det synes derfor klart at selv ved en mindre god fraksjonering som den som oppnåddes med den 2,4 m lange kolonnen, vil en kunne oppnå kvantumsmessig fullstendig tilfredsstillende vannutskilling fra kloroformfasen.

Om kolonnen vil kunne gi tilstrekkelig oppkonsentrering av den gjenværende etanol i miscellaen er et annet spørsmål. At en som foran nevnt oppnådde en etanolstyrke på 92-93 vol % i etanolfraksjonen behøver ikke skyldes kolonnen, men kan bero på at mengden av restvann i miscellaen etter at den azeotropiske del er gått over, gir akkurat en fortynning av restetanolen til nevnte styrke. Prøver som ble tatt av kokervæsken under destilleringen av etanolfraksjonen bekrefter dette. Skal der kunne oppnås en etanolstyrke på 92-93 vol % eller mere må en nok regne med en mere effektiv kolonne.

Fjerning av alt melvannet fra miscellaen som utskilt vannfase ved azeotropisk destillasjon ble også forsøkt, og gikk bra, men som ventet krevdes der ganske store ekstra kloroformtilsatter til miscellaen.

Destillasjonsanlegget med 2,4 m lang kolonne var altså fullt tilfredsstillende for fjerning av melvannet som utskilt vannfase ved azeotropisk destillasjon, men hvis alt melvannet skal fjernes på denne måten vil der som ventet kreves ganske store kloroformmengder. Hvis restetanolen i miscellaen skal oppkonsentreres ved destillasjon vil dette kreve en mere effektiv kolonne.

Ekstraktet fra melet som ble igjen i kokebeholderen etter destilleringen var svært brunt av farge og meget seigtflytende, særlig i kald tilstand. Noen verdi kan ikke dette ekstraktet fra vanlige industrimel ventes å få. Ved industrimel fremstilt av helt ferskt råstoff og tilsatt antioksydanter umiddelbart etter tørkingen, vil ekstraktet bli lysere og av en helt annen kvalitet, og må da antas å kunne få en viss verdi.

For varmetekniske beregninger er gjort følgende observasjoner ved destillasjon av vanlig miscella

	Azeotrpisk fraksjon					Etanol-fraksjon					
	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	
<u>Påløpsvæske:</u>											
Temperatur før varmem.	(°C)	15	11	15	-	10	18	17	15		17
Temperatur etter "	"	34	54	45	-	54	70	60	59		60
Kapasitet etter "	(l/h)	104	38	36	-	38	34	45	-		36
<u>Tilbakeløp:</u>											
Temperatur	(°C)	38	40	35	31	37		50	56	58	51
Kapasitet	(l/h)	38	32	23	24	34	0	17	24	25	36
<u>Destillat:</u>											
Temperatur før kondens.	(°C)	56	57	55	55	56	79	78	76	78	76,5
Temperatur etter "	"	38	46	44	45	45	51	60	58	66	58
Temperatur etter kjøler	"	18	13	17	13	13	24	20	19	19	18
Kapasitet etter "	(l/h)	36	24	33	41	48	46	33	31	36	25
<u>Kjølevann:</u>											
Temperatur før kond. og kjøler	(°C)	12	7	13	5	7	13	13	8	8	14
Temperatur etter kond.	"	23	16	21	18	16	26	24	21	24	25
Temperatur etter kjøler	"	13	8	14	7	8	15	14,5	10	10	15
Kapasitet før kond.	(l/h)	790	840	640	660	840	730	730	710	710	730
Kapasitet før kjøler	"	1200	1360	900	950	1360	850	850	1650	1650	850
<u>Omtrentlig sammensetning av destillat:</u>											
Kloroform	(vol %)	82,5	80,-	88,-	88,-	83,-	5,-	10,-	16,-	0,-	14,-
Etanol	" "	16,-	18,-	11,-	11,-	16,-	86,-	83,-	77,-	93,-	80,-
Vann	" "	1,5	2,-	1,-	1,-	1,0	9,0	7,-	7,-	7,-	6,-

Produksjonskostnader:

På grunnlag av erfaringene fra forsøksanlegget kan produksjonskostnadene beregnes noenlunde for en industriell produksjon av ekstrahert fiskemel basert på vanlige industrimel.

Ekstraksjonsmiddelblandingen kan en regne med vil koste ca. 2,50 kr/l. Ekstraksjonsmiddeltapene kan en regne med vil være minst 1 l/100 kg mel. Antakelig bør en regne med tap på 2-3 l/100 kg mel. Brenselforbruket er vanskelig å anslå for et industrieanlegg, men ut fra erfaringene fra forsøksanlegget må en antakelig regne med et fyrøljeforbruk på ialt 40-60 kg/100 kg mel, tilsvarende 8 - 12 kr/100 kg mel.

Anleggs- og arbeidskostnadene vil avhenge av produksjonskapasitet og hvor mekanisert anlegget er. Både av korrosjonsmessige og hygieniske grunner bør anlegget utføres i rustfritt eller syrefast materiale. Som før nevnt er en kommet til at De Smet-ekstraktøren vil være den som egner seg best for et industrieanlegg, og en brukbar kapasitet for et industrieanlegg mener en f.eks. 25 tonn mel/døgn vil være. Et komplett De Smet-anlegg av denne størrelse og i rustfri utførelse vil koste ca. 3,0 mill. kroner fullt montert. I tillegg kommer så bygningskostnader. Regner en med avskrivning over 10 år og 6 % p.a. forrenting vil forrenting og avskrivning utgjøre ca. 480.000 kr/år.

Betjeningen av et slikt anlegg med det endelige produkt pakket i f.eks. 50 kg's sekker vil antakelig utgjøre gjennomsnittlig 3 mann/skift, tilsvarende arbeidskostnader 60-80 kr/time = 6-8 kr/100 kg mel.

Basert på industrimel vil et slikt ekstraksjonsanlegg kunne være i drift 200-250 døgn/år.

Dette vil da gi følgende

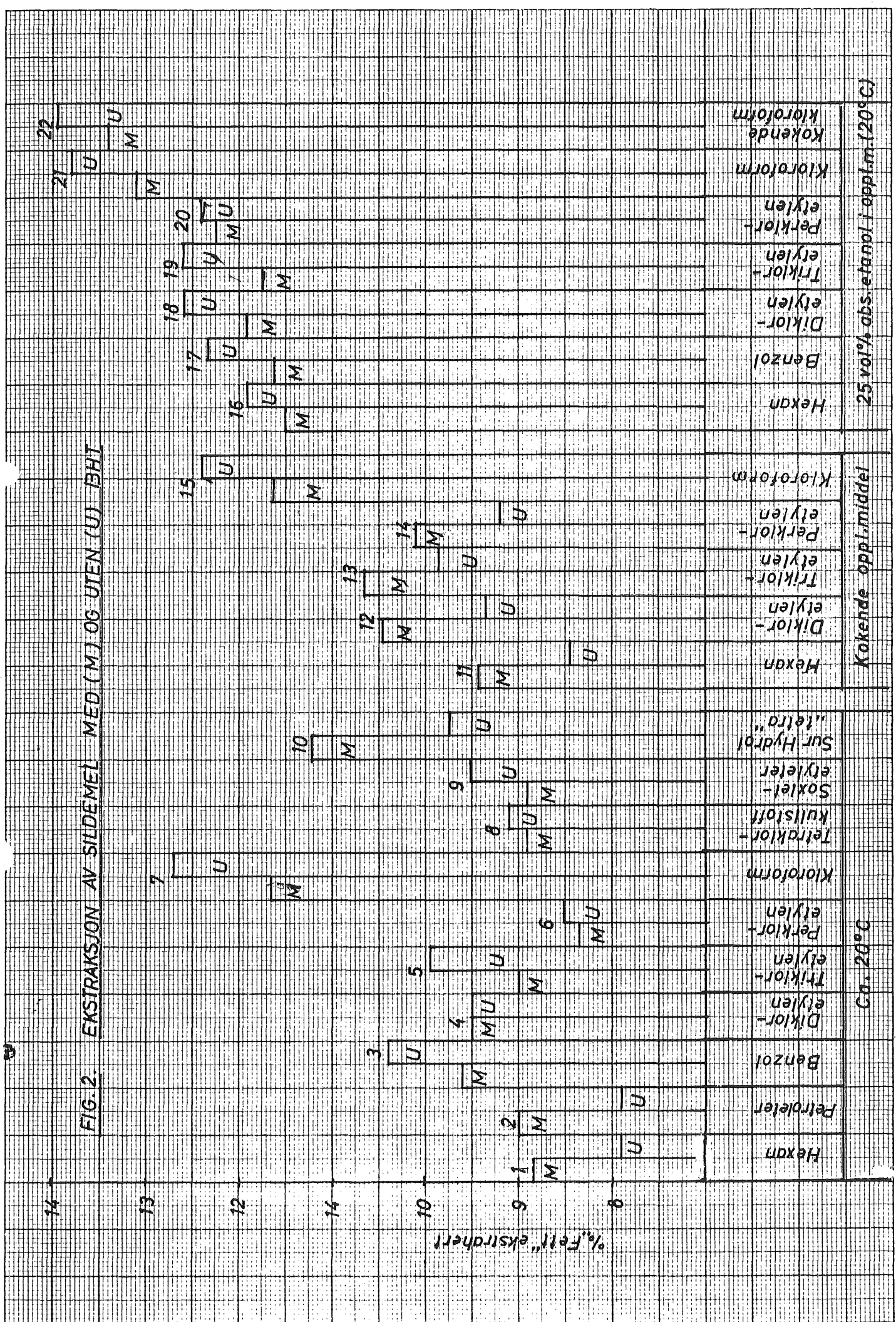
Omtrentlige produksjonskostnader:

Tap av ekstraksjonsmidler	5,00 - 8,00	kr/100 kg mel
Brensel	8,00 - 12,00	" "
Sekker	3,00 - 3,00	" "
Elektrisk kraft	1,00 - 1,00	" "
Arbeid	6,00 - 8,00	" "
Diverse	4,00 - 5,00	" "
	<hr/>	
	27,00 - 37,00	kr/100 kg mel
Forrenting og avskrivning	10,00 - 12,00	" "
	<hr/>	
	37,00 - 49,00	kr/100 kg mel

Bergen, 15.12.1967



FIG. 2. EKSTRAKSJON AV SILDEMEI MED (M.) OG UIEN (U) BHI



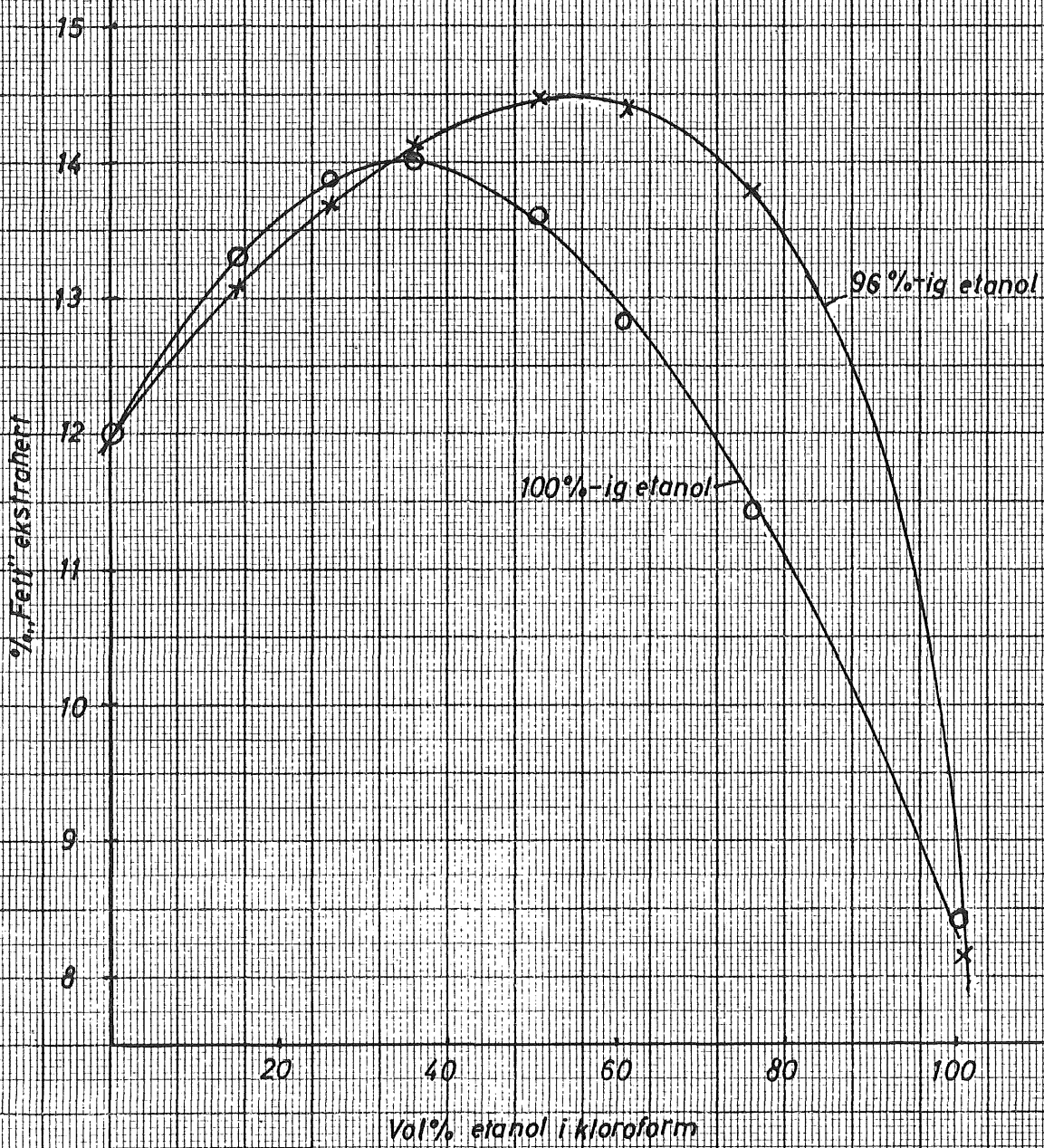
25 vol% abs. etanol i oppl. m. (20°C)

Ca. 20°C



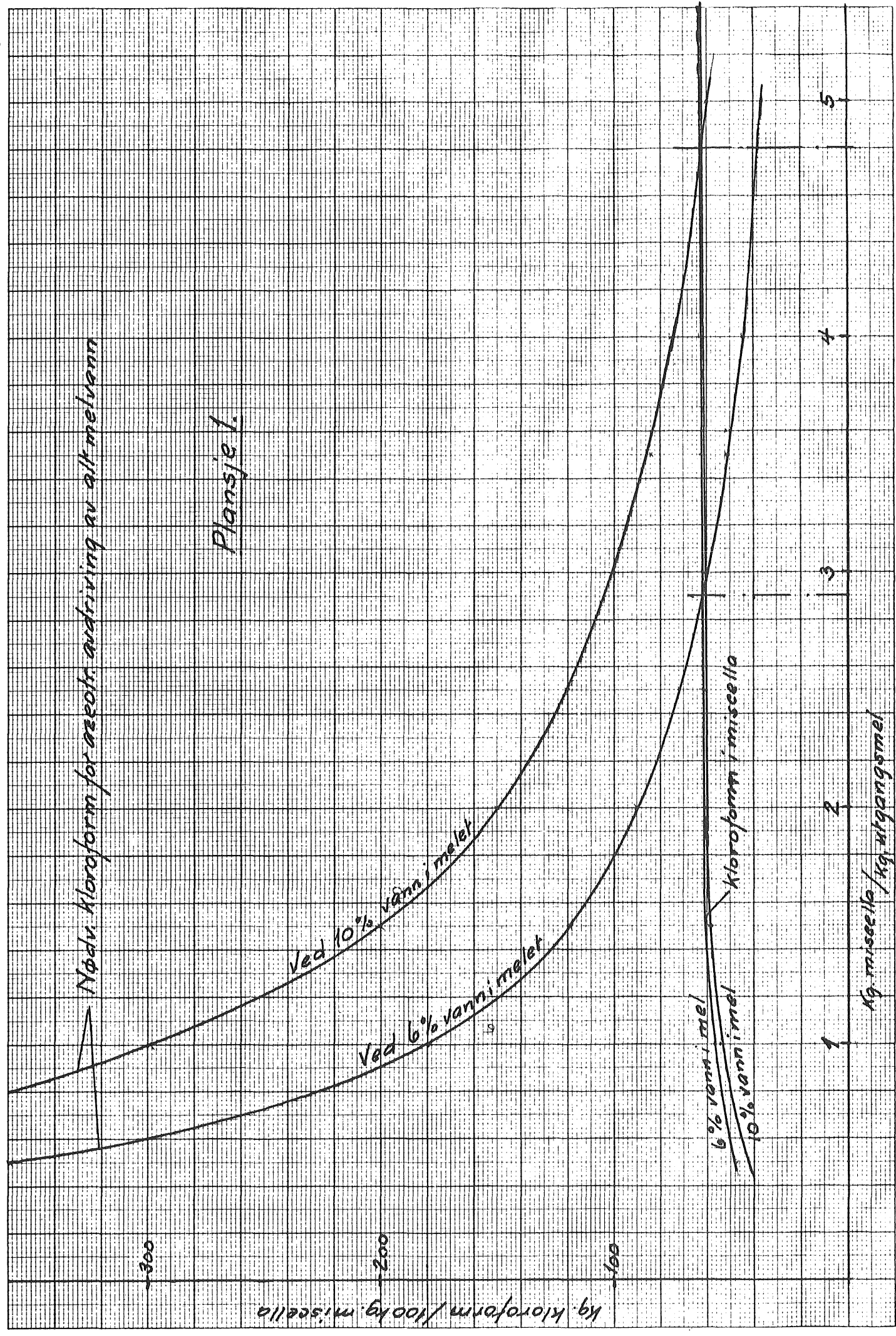
FIG. 3

HELMEL UTEN BHT



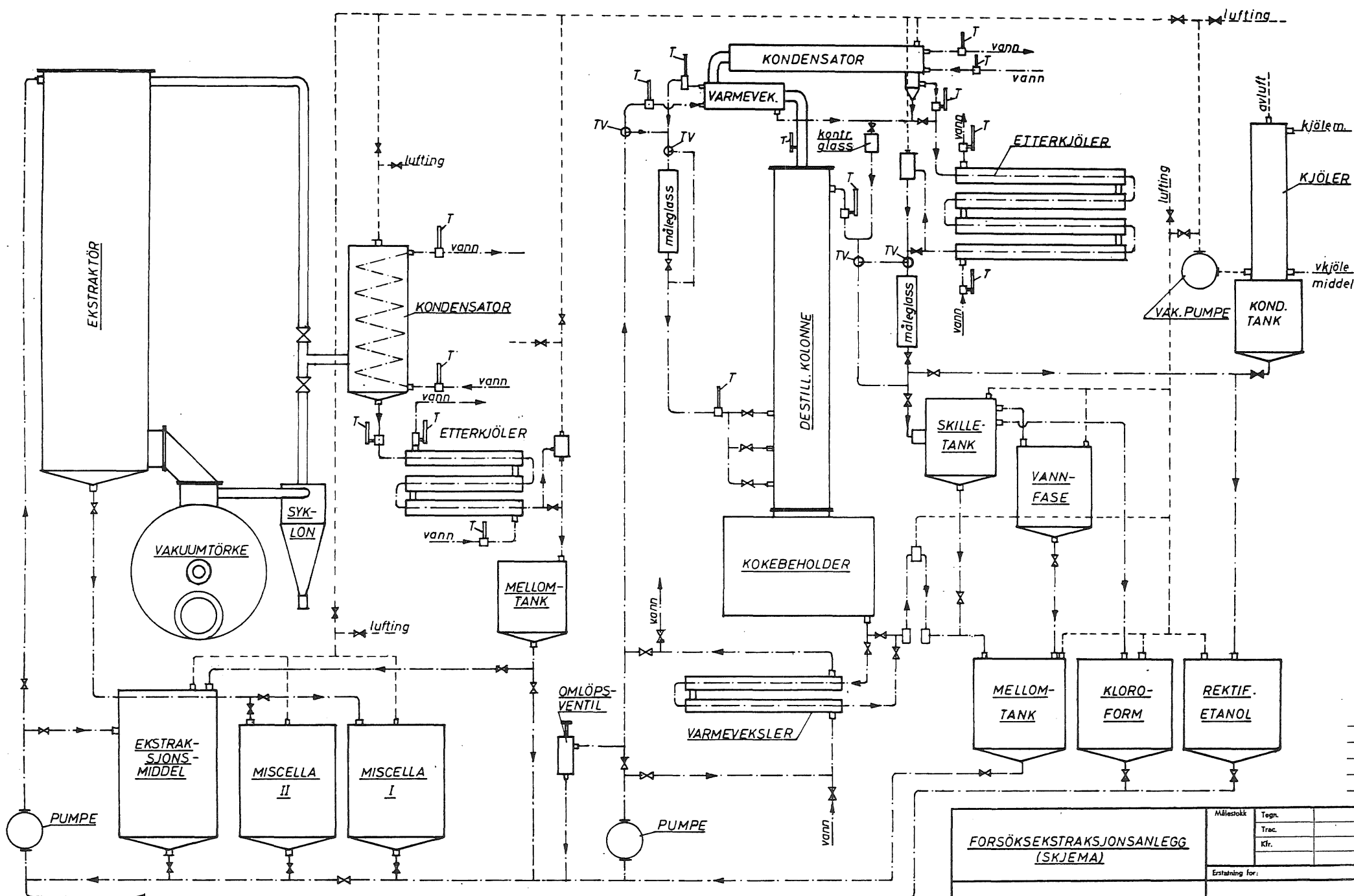
Nødv. kloroform for azeotk. uddriving av allt melvann

Plansje 1.



kg. kloroform / 100 kg. misceella

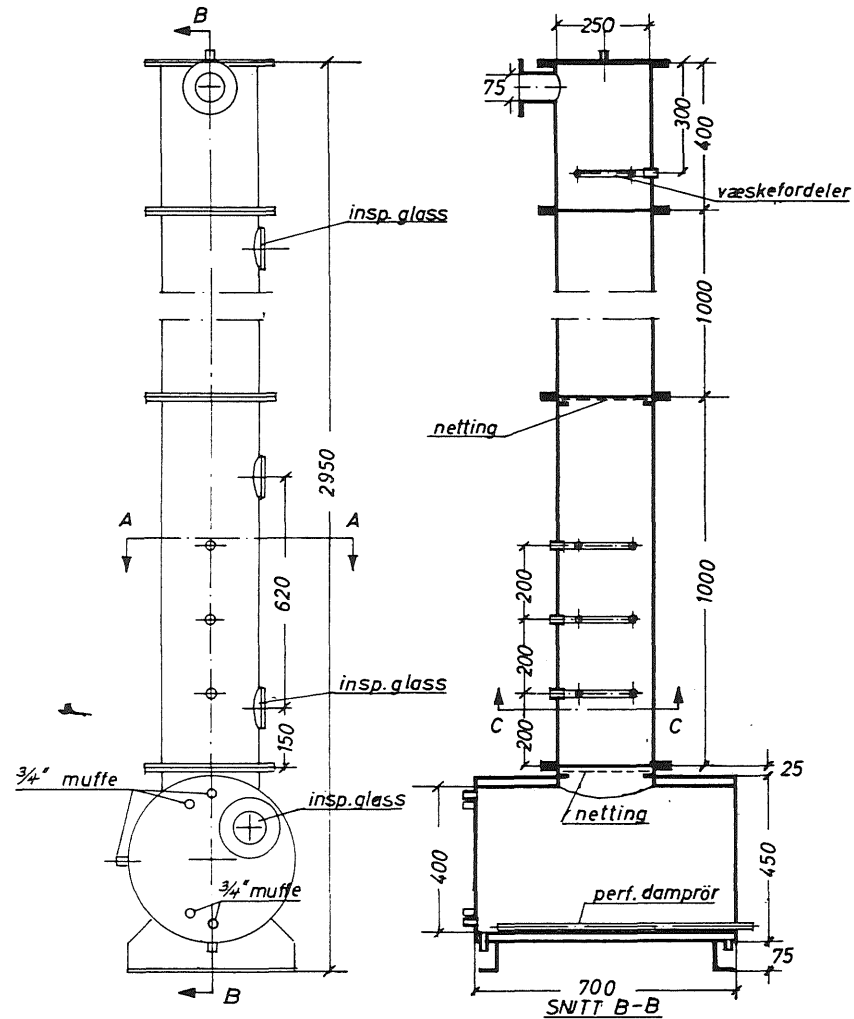
kg. misceella / kg. utgangsmel



T = Termometer  
TV = Trevegsventil

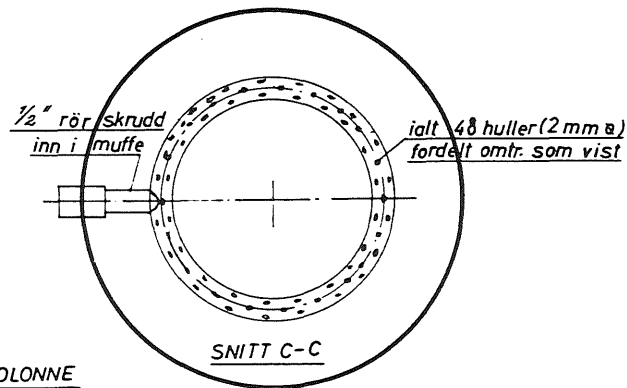
<b>FORSÖKSEKSTRAKSJONSANLEGG (SKJEMA)</b>	Målestokk	Tegn.	
		Trac.	
		Kfr.	
Erstating for:		E 21	
Erstetlet av:			



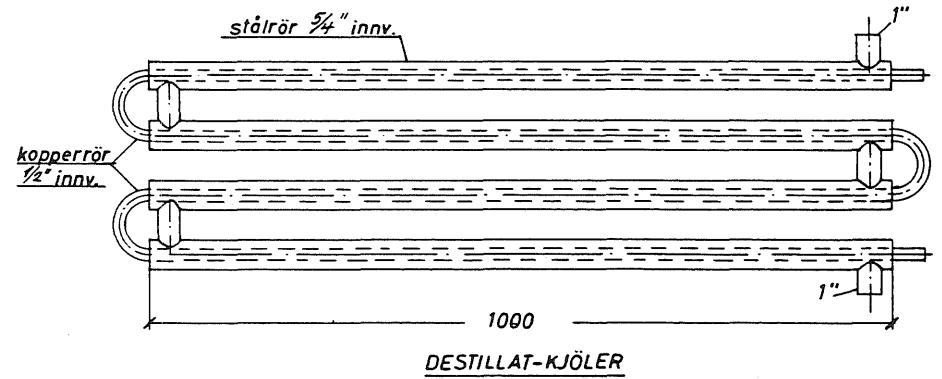


SNITT A-A

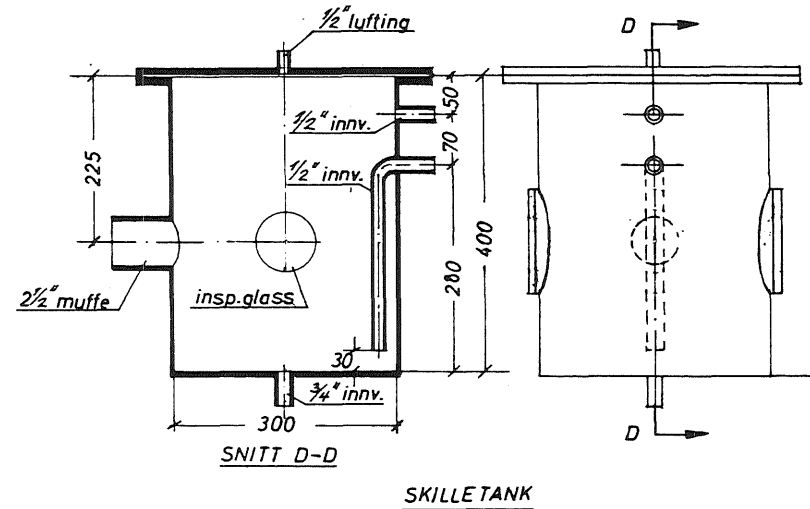
DEST. KOLONNE



SNITT C-C



DESTILLAT-KJÖLER

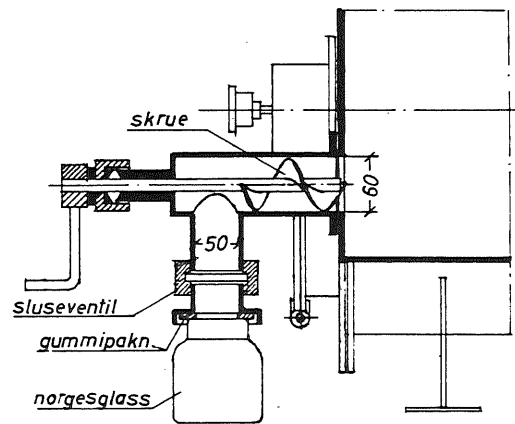
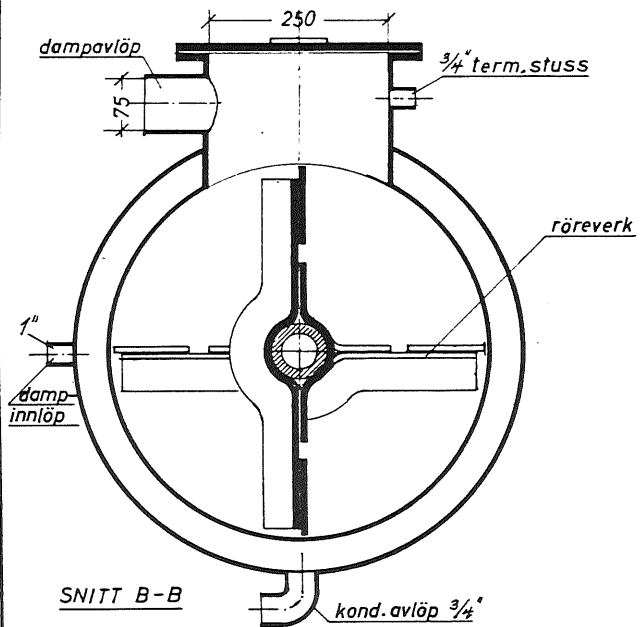
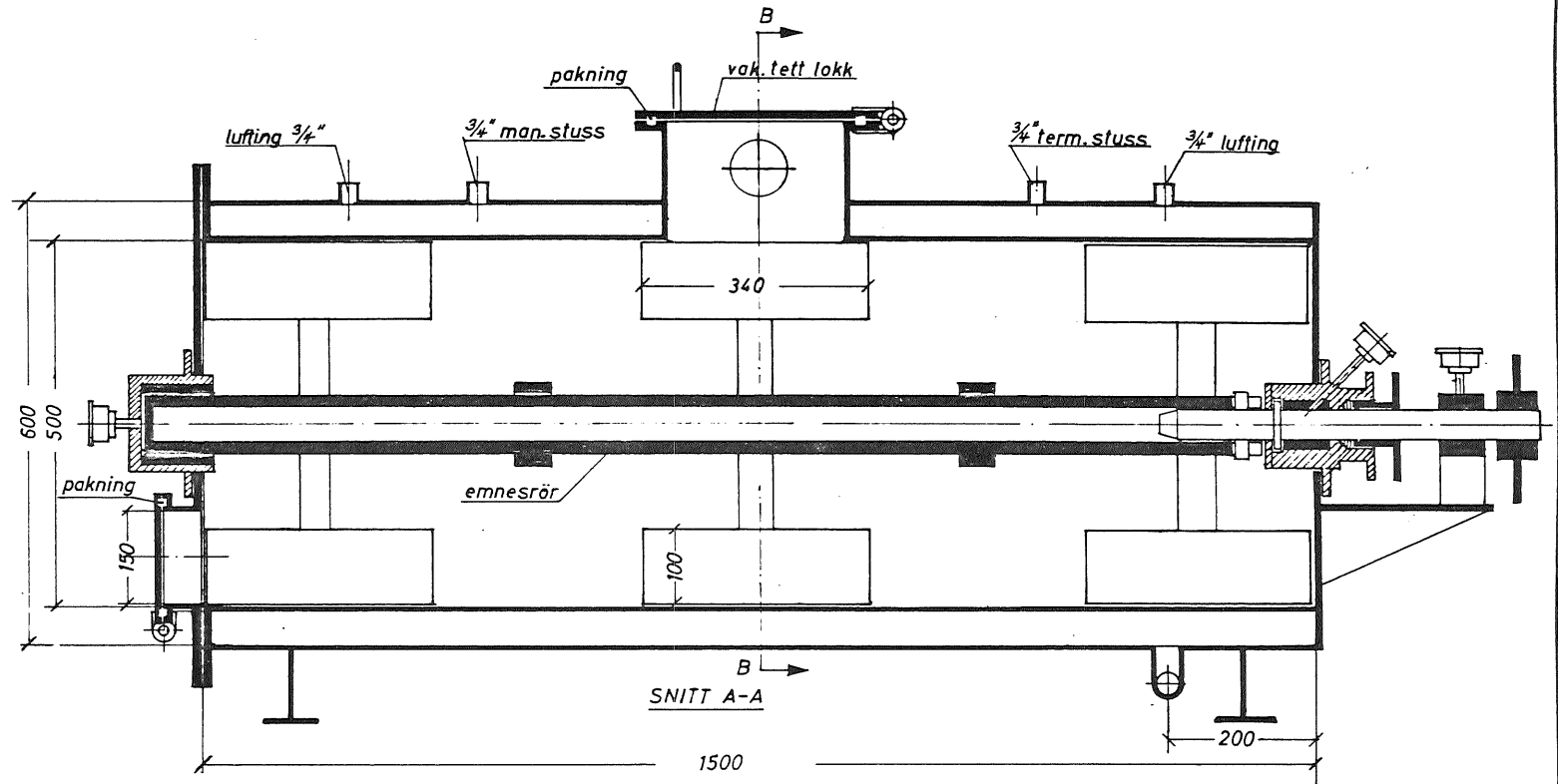
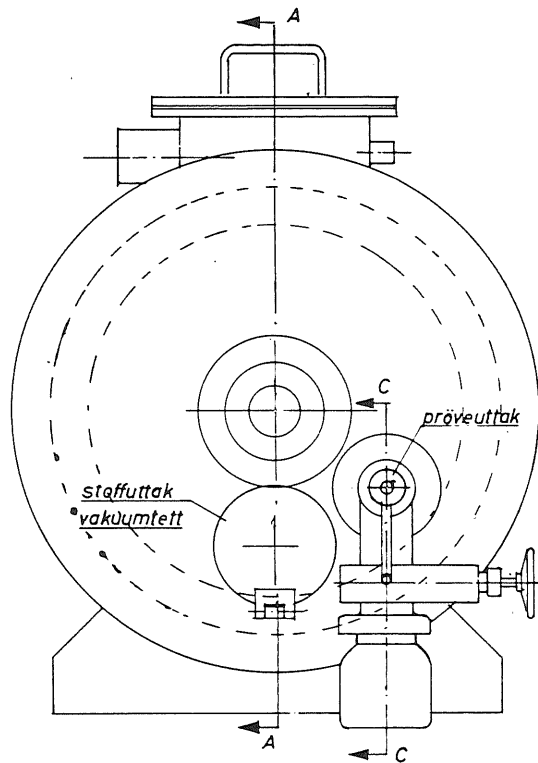


SNITT D-D

SKILLE TANK

DELER TIL FORSÖKSEKSTRAKSJONSANLEGG

Dato	Konstr. Tegner	Tracet	Målestokk		
Kontroll	Stand.kontroll	Godkjent			
Hemvisning			Berregning		
Erstattet for:				Erstattet av:	
				E 2/3	



SNITT C-C

SNITT B-B

VAKUUMTÖRKE				
Deto	Konstr. Tegner	Tracé	Målestokk	
Kontroll	Stand.kontroll	Godkjent		
			Erstatning for:	Erstattet av:
			E 2/4	
Henvisning:		Beregning:		

