

Uttestinging av naturlige antioksidanter i hvitfiskmel



Illustrasjon: Nofima

Nofima er et ledende matforskningsinstitutt som driver med forskning og utvikling for akvakulturnæringen, fiskerinæringen og matindustrien. Vi leverer internasjonal anerkjent forskning og løsninger som gir næringslivet konkurransefortrinn langs hele verdikjeden.

«Bærekraftig mat til alle» er vår visjon.

Kontaktinformasjon

Telefon: 77 62 90 00

post@nofima.no

www.nofima.no

NO 989 278 835 MVA



Hovedkontor Tromsø

Muninbakken 9–13

Postboks 6122

NO-9291 Tromsø



Stavanger

Måltidets hus

Richard Johnsensgate 4

Postboks 8034

NO-4068 Stavanger



Sunnalsøra

Sjølsengvegen 22

NO-6600 Sunndalsøra



Ås

Osloveien 1

Postboks 210

NO-1433 ÅS



Bergen

Kjerreidviken 16

Postboks 1425 Oasen

NO-5844 Bergen

Rapport

<i>Rapportnummer:</i> 26/2023	<i>ISBN:</i> 978-82-8296-760-0	<i>ISSN:</i> 1890-579X
<i>Dato:</i> 20. november 2023	<i>Antall sider + sider vedlegg:</i> 14	<i>Prosjektnummer:</i> 13045
<i>Tittel:</i> Uttesting av naturlige antioksidanter i hvitfiskmel		
<i>Title:</i> Testing of natural antioxidant in whitefish meal		
<i>Forfatter(e):</i> Åge Oterhals og John-Erik Haugen		
<i>Avdeling:</i> Ernæring og førteknologi / Mat og helse		
<i>Oppdragsgiver:</i> FHF		
<i>Eksternt prosjektnummer/Oppdragsgivers ref.:</i> 901619 / Lorena Gallart Jornet		
<i>Stikkord:</i> Hvitfiskmel, restråstoff, oksidasjon, antioksidanter, flyktige oksidasjonsprodukter		
<i>Sammendrag/anbefalinger:</i> Det er utført et akselerert lagringsforsøk på hvitfiskmel med tilsetning av tre ulike kommersielle antioksidanter, limvann og hydrolysert limvann for å undersøke effekten på stabilisering av harskning/oksidasjon i hvitfiskmel. Analyse av flyktige komponenter etter 6 uker ved lagring ved 40 °C viste et stort antall komponenter dominert av aminer, alkoholer, aldehyder, ketoner, hydrokarboner og furaner. Sekundære lipid oksidasjons-produkter forekom i høyest konsentrasjoner, der 1-penten-3-ol utgjorde 13 % av de flyktige komponentene i mel uten antioksidant (som forventet den mest oksiderte prøven). Fiskemel tilsatt limvann og hydrolysert limvann viste 10 % lavere nivå oksidasjonsprodukter sammenlignet med mel uten antioksidant. Dette tyder på at limvann og hydrolysert limvann har marginal antioksidant effekt. Best antioksidant effekt ble funnet for hvitfiskmel tilsatt 500 ppm av antioksidanten Guardian Toco 70 (60 % lavere nivå oksidasjonsprodukter sammenlignet med mel uten antioksidant). Resultatene viser også at 1-penten-3-ol, et typisk oksidasjonsprodukt fra omega-3 fettsyrer, vil være godt egnet til bruk som markør for lipidoksidasjon i fiskemel.		
<i>English summary/recommendation:</i> Oxidation stability of whitefish meal with the addition of three different commercial antioxidants, stickwater and hydrolyzed stickwater has been studied based on analysis of volatile components after 6 weeks of storage at 40 °C. A large number of volatiles dominated by amines, alcohols, aldehydes, ketones, hydrocarbons and furans were observed. Secondary lipid oxidation products occurred in the highest concentrations, where 1-penten-3-ol made up 13 % of the volatiles in fishmeal without antioxidant (the most oxidized sample). Fishmeal with added stickwater and hydrolyzed stickwater showed a 10 % lower level of oxidation products compared to sample without antioxidant, suggesting a marginal antioxidant effect. The best antioxidant effect was found for whitefish meal added 500 ppm of the antioxidant Guardian Toco 70 (60 % lower level of oxidation products compared to sample without antioxidant). The results also show that 1-penten-3-ol, a typical oxidation product from omega-3 fatty acids, will be well suited for use as a marker for lipid oxidation in fishmeal.		

Innhold

1	Bakgrunn	1
2	Eksperimentelt	2
2.1	Presskake, grakse og limvann	2
2.2	Antioksidanter	2
2.3	Dosering av antioksidanter	3
2.4	Tørking og formaling av melprøver	3
2.5	Lagringsbetingelser og prøveuttak	3
2.6	Flyktige komponenter	4
3	Resultater og diskusjon	6
3.1	Tørkeforløp og variasjon i vanninnhold	6
3.2	Flyktige forbindelser og effekt av antioksidant	7
3.3	Valg av flyktige forbindelser for å følge oksidasjonsforløp	10
3.4	Flyktige komponenter som har betydning for lukt og smak	10
4	Konklusjon	13
5	Referanser	14

1 Bakgrunn

Full utnyttelse av restråstoff på land og hav er et viktig tiltak for å øke verdiskapingen i hvitfisknæringen. Basert på statistikk for 2021 er det fortsatt 140 000 tonn med restråstoff fra hvitfiskindustrien som ikke utnyttes (Myhre et al., 2022). En stor andel av dette stammer fra den havgående flåten, der 77 000 tonn (69 %) av totalt 111 000 tonn ikke utnyttes. Til sammenligning er det fra kystflåten 68 000 tonn (33 %) av totalt 205 000 tonn som ikke utnyttes. For restråstoff levert på landanlegg finnes det i dag etablerte verdikjeder basert på anvendelse av hoder, rogn, melke, lever, kjaker, skinn etc., eller innen fremstilling av ensilasje, fiskemel, hydrolysat og olje. I den havgående flåten er produksjon av fiskemel og olje en av mulighetene for full utnyttelse av restråstoffet. Flere båter har installert denne type prosessanlegg om bord, men det har vist seg vanskelig å oppnå en stabil produksjon av mel med ønsket proteininnhold. I tillegg er det utfordringer knyttet til både mikrobiell og sensorisk kvalitet på produktet.

Hvitfiskmel inneholder typisk 6-9 % fett og erfaringsmessig har det vist seg vanskelig å hindre oksidasjon og forringelse av sensorisk kvalitet i denne type produkter. Ethoxyquin ble forbudt å bruke i fôr f.o.m. 2020, og det er de senere år blitt gjennomført en rekke studier for å finne frem til en god erstatning basert på naturlige og næringsmiddelgodkjente antioksidanter. Innen denne kategori antioksidanter finnes det få alternativer og de fleste er basert på naturlige tokoferoler og/eller rosmarinekstrakt. Sitronsyre tilsettes i noen produkter for å kompleksbinde jern og kobber som kan virke som prooksidanter. Vanlig praksis er å tilsette antioksidant etter tørke, men det kan også være aktuelt å teste effekt av tilsetning både før og etter tørkeetappen. Limvannfasen utgjør rundt 20 % av tørrstoffet. En lang rekke studier har dokumentert antioksidativ effekt av hydrolysert fiskeprotein basert på forskjellige *in vitro* testprinsipper (Chalamaiah et al., 2012). Felles for disse er at resultatene diskuteres opp mot bioaktivitet og effekt på helse. Tilsetning av limvannfasen vil også øke utbyttet og påvirke den kjemiske sammensetningen (økt nivå av vannløselige protein/peptider) til fiskemelet. Det har derfor vært ønskelig å teste ut om tilsetning av limvann og hydrolysert limvann kan ha positiv effekt på oksidasjonsstabiliteten sammenlignet med et presskakemel.

Rapporten er en del-leveranse i prosjektet «Økt verdiskaping og standardisering av hvitfiskmel fremstilt basert på restråstoff om bord i norske fabrikktrålere» (FHF prosjekt 901619), og omhandler arbeidspakke 2.1 Oksidasjonsstabilitet.

2 Eksperimentelt

2.1 Presskake, grakse og limvann

Presskake, grakse og limvann ble tatt ut av melmann under opparbeidelse av restråstoff fra prosessering av hvitfisk til skinnfri filet om bord i fabrikktråleren Granit. Restråstoffet som går inn i melfabrikken består av hode, rygg, skinn, innvoller og kutt. Presskake ble tatt ut direkte fra utløp presse, dekantergrakse fra utløp dekantercentrifuge og limvann etter separering av dekantervæske. Prøvene ble frosset ned ved -30 °C før oversendelse til Nofima i Bergen.

Etter mottak ble presskake og grakse tint og blandet godt i forholdet 80:20, vakuumpakket i 600 g porsjoner, og frosset inn på nytt ved -20 °C. Limvannkonsentrat ble fremstilt ved å dampe inn limvann (9 % Brix) under vakuum til et tørrstoff-nivå på 33,6 % Brix. Hydrolysert limvannkonsentrat ble fremstilt ved å tilsette limvann (9 % Brix) 0,5 % Alcalase 2.4 L FG (Novozymes, Danmark) på ts-basis, oppvarming til 60 °C i en time under kontinuerlig omrøring, inaktivering av enzym ved oppvarming til 95 °C i 5 minutter, og inndamping under vakuum til et tørrstoff-nivå på 54,5 % Brix.

2.2 Antioksidanter

Det er benyttet tre kommersielle naturlige antioksidanter i de akselererte lagringsforsøkene (Figur 1): Kalsec Duralox MANC-213 NS og Duralox NM-45 HT, og Danisco Guardian Toco 70 IP. Konsentrasjon av aktive komponenter er ikke oppgitt av kalsec og det er derfor kun angitt type komponent i Tabell 1. TOCO 70 inneholder 70 % naturlige tokoferoler.



Figur 1 Kommersielle naturlige antioksidanter benyttet i det akselererte lagringsforsøket

2.3 Dosering av antioksidanter

Antioksidantene ble fortynnet i ca. 25 ml etanol og sprayet inn i 600 g våt presskake/grakse under kontinuerlig blanding i en kjøkkenmaskin. Det er anvendt tre nivåer av de respektive kommersielle antioksidantene som spenner fra laveste til godt over høyeste anbefalt nivå. Duralox MANC-213 er anbefalt for tilsetning til råstoffet i konsentrasjoner på 200-400 ppm. Dette tilsvarer ca. 1000-2000 ppm på melbasis. Tilsettes denne antioksidanten som anbefalt til råstoffet, vil noe ende opp i separert olje avhengig av fettnivået. Nivåer i nedre sjikt er derfor valgt for denne antioksidanten. For Danisco Guardian Toco 70 er det anvendt betydelig høyere nivå enn anbefalt dersom det omregnes på fettbasis. Mengde tilsatt limvann og hydrolysert limvann tilsvarer omtrent 50 og 100 % av det som erfaringsmessig kan forventes basert på massebalansen for opparbeidelse av restråstoff etter filetering av hvitfisk. Konsentratene ble tilsatt direkte i våt presskake/grakse under kontinuerlig blanding.

Tabell 1 Antioksidanter og nivå (på ts-basis) tilsatt våt presskake/grakse før tørking

Produkt- navn	Type antioksidant					Dosering (ts-basis)	Anbefalt dosering fra leverandør
	Naturlige tokoferoler	Rosmarin ekstrakt	Askorbin- syre	Sitron- syre	Peptider		
Kalsec	x	x	x	x		400 ppm	200-400 ppm til råstoffet
Duralox	x	x	x	x		800 ppm	
MANC-213	x	x	x	x		1200 ppm	
Kalsec	x	x				160 ppm	100-200 ppm i fiskemel
Duralox	x	x				320 ppm	
NM-45 HT	x	x				480 ppm	
Danisco	x					100 ppm	100-500 ppm i fiskeolje
Guardian	X					250 ppm	
Toco 70	X					500 ppm	
Granit					x	10 %	
Limvann					x	20 %	
Hydrolysert					x	10 %	
Limvann					x	20 %	

2.4 Tørking og formaling av melprøver

Etter tilsetning av antioksidant eller limvann/hydrolysert limvann, ble presskake/graksen tørket i en Retsch fluid bed varmluftstørke ved 50 ± 2 °C. Presskake/grakse uten tilsetning av antioksidant (referanse) ble tørket under de samme betingelsene. De eksperimentelle melprøvene ble oppbevart ved -80 °C inntil formaling på Retsch-mølle med 2 mm soll. 25 g formalt mel ble overført til 4 x 200 ml glass m/skrulokk. Glassene ble flushet med nitrogen og oppbevart ved -80 °C inntil start av lagringsforsøket.

2.5 Lagringsbetingelser og prøveuttak

Prøveglassene ble lagret lukket i mørke v/40 °C i opptil 6 uker (Figur 2). Ved oppstart ble alle prøvene ristet og glasset åpnet for å etablere et løst pakket pulversjikt og normal luftatmosfære før glassene ble lukket for å forhindre uttørring av prøvene. Ett prøveglass fra hver kombinasjon ble tatt ut etter 2, 4 og

6 uker og flushet med nitrogengass før overføring til $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ fryst inntil analyse av flyktige komponenter i prøven (HS-GC-MS). Nullprøve uten tilsatt antioksidant ble oppbevart på fryst.



Figur 2 Akselerert lagringsforsøk av melprøver i varmeskap ved $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.6 Flyktige komponenter

Metode for kvantifisering av flyktige komponenter basert på headspace GC-MS teknikk er tidligere beskrevet i Nofima-rapportene 40/2018 (Haugen, 2018) og 37/2019 (Haugen m.fl., 2019).

For gassoppsamling ble det benyttet dynamisk headspace: 10 gram prøve ble innveid i en 250 ml Erlenmeyer kolbe, med et Drechsel T-stykke med nitrogen gass strøm (100 ml/min) koblet til et rør med Tenax GR kulladsorbent. Etylheptanat, $0,4\mu\text{g}$, ble tilsatt som kvantifiseringsstandard. Flyktige komponenter ble samlet opp på adsorbent i 20 min ved $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (totalt 2 liter nitrogen ekstrahert).

Analyse av flyktige komponenter ble utført ved termisk desorpsjon kombinert med gasskromatografi massespektrometri: Absorbentør med gassprøve ble overført til en automatisk prøveveksler forbundet med en gasskromatograf der de kull-adsorberte forbindelser ble desorbert ved $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 5 minutter i en Markes Unity / Ultra automatisk termisk desorpsjonsenhet (Markes International Ltd, Llantisant, England) og overført til en Agilent 6890 gasskromatograf (GC, Agilent, Palo Alto, CA, USA) med en Agilent 5973 Masseselektiv detektor (et kvadrupol basert massefilter) i elektron ionisasjon (EI) modus ved 70 eV ionisasjonsenergi og måling av positive ionefragmenter. Flyktige komponenter ble separert på en polar DB-WAXetr gasskromatografi kolonne fra J & W Scientific/Agilent ($0,25\text{ mm i.d.}$, $0,5\text{ }\mu\text{m}$ film, 30 m). Helium ($99,9999\%$) ble brukt som bærer-gass.

Integrasjonen av toppareal og identifisering av forbindelser (Metode 1 og 2) ble utført med HP Chemstation programvare (G1701CA versjon C.00.00, Agilent Technologies). Identifikasjon av forbindelsene ble bekreftet ved sammenligning av de målte massespektraene av GC-toppene med de rene standarder i henhold til NIST014 massespektralbiblioteket (versjon 2, 2005, US handelsminister/Agilent).

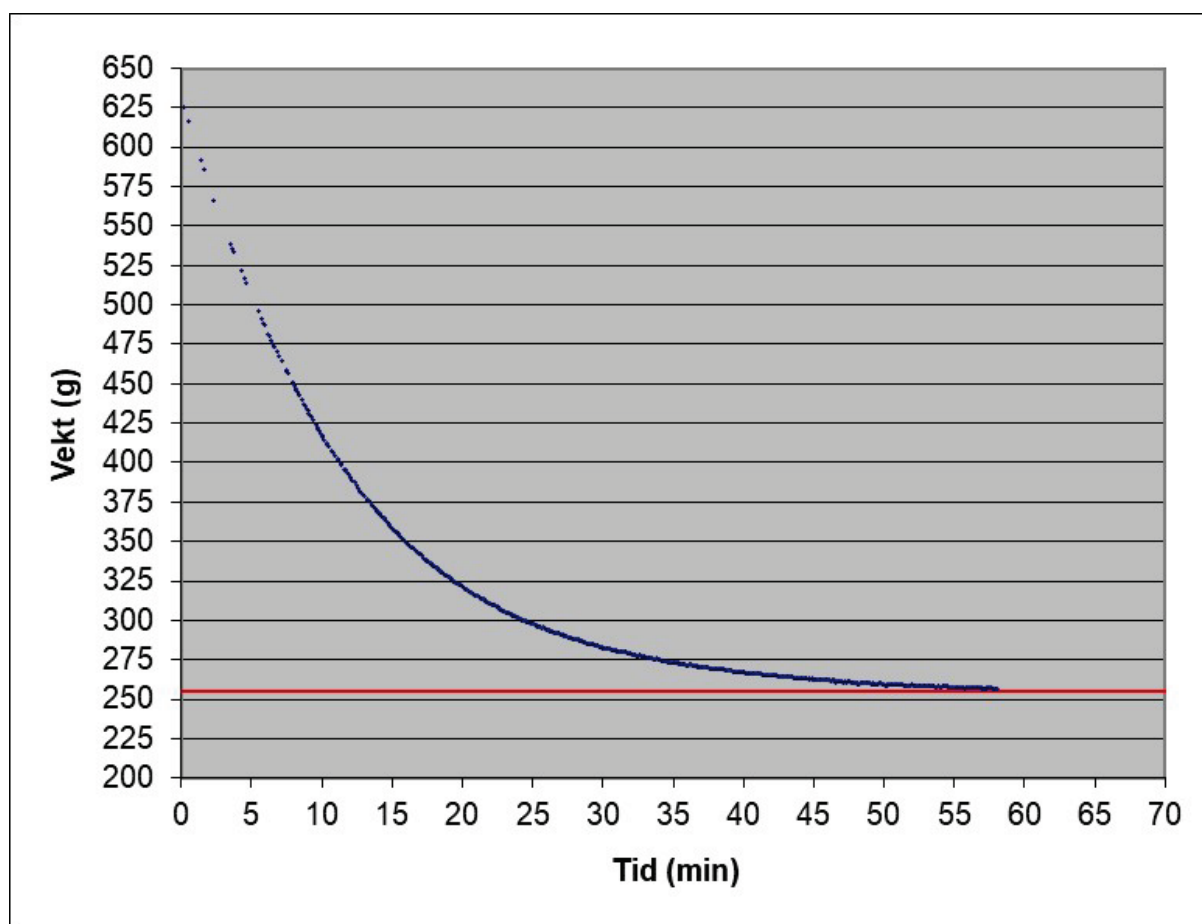
Integrasjonen av toppareal og foreløpig identifisering av forbindelser ble utført med HP Chemstation programvare (G1701CA versjon C.00.00, Agilent Technologies). Identifikasjon av forbindelsene ble bekreftet ved sammenligning av de målte massespektraene av GC-toppene med de rene standarder i henhold til NIST014 massespektralbiblioteket (versjon 2, 2010, US/Agilent).

Konsentrasjonen av de enkelte flyktige forbindelsene ble beregnet til ng pr. gram prøve basert på intern standard tilsatt før gassprøvetaking. Analysen ble utført i duplikat for alle prøver. Systemtelsen ble sjekket med blind- og kontrollprøver før, under og etter GC analyse av prøveserien. For hvert prøveglass ble det tatt ut to separate melprøver for analyse. Den analytiske presisjonen basert på parallellene var mindre enn 15 %.

3 Resultater og diskusjon

3.1 Tørkeforløp og variasjon i vanninnhold

Samtlige prøver ble tørket i fluid bed tørke ved 50 ± 2 °C. Disse betingelsene gir en utflating av tørkeforløpet ved 5-6 % restfukt i melet. Et typisk tørkeforløp (Figur 3) viser et tilnærmet lineært forløp i starten (fjerning av fritt vann) etterfulgt av en gradvis reduksjon og utflating etter hvert som vanninnholdet reduseres. Tørking av prøvene tok typisk i området 55-65 minutter. Vanninnhold i melet kan ha innvirkning på oksidasjonshastigheten. Måling av vann/tørrstoff i melprøvene viser liten variasjon med laveste og høyeste vanninnhold på hhv. 5,3 og 6,6 % (Tabell 2). Dette bekrefter meget god reproduserbarhet på tørkeprosessen og at variasjon i vanninnhold ikke er en faktor som har påvirket resultatene. De valgte tørkebetingelser ligger kun 10 °C over de anvendte akselererte lagringsbetingelsene (40 °C). Tørkeoperasjonen kan derfor antas å ha hatt neglisjerbar innvirkning på oksidasjonsforløpet i de respektive melprøver.



Figur 3 Typisk tørkeforløp for presskake/grakse ved 50 ± 2 °C. Rød strek angir 6 % restvann i melet.

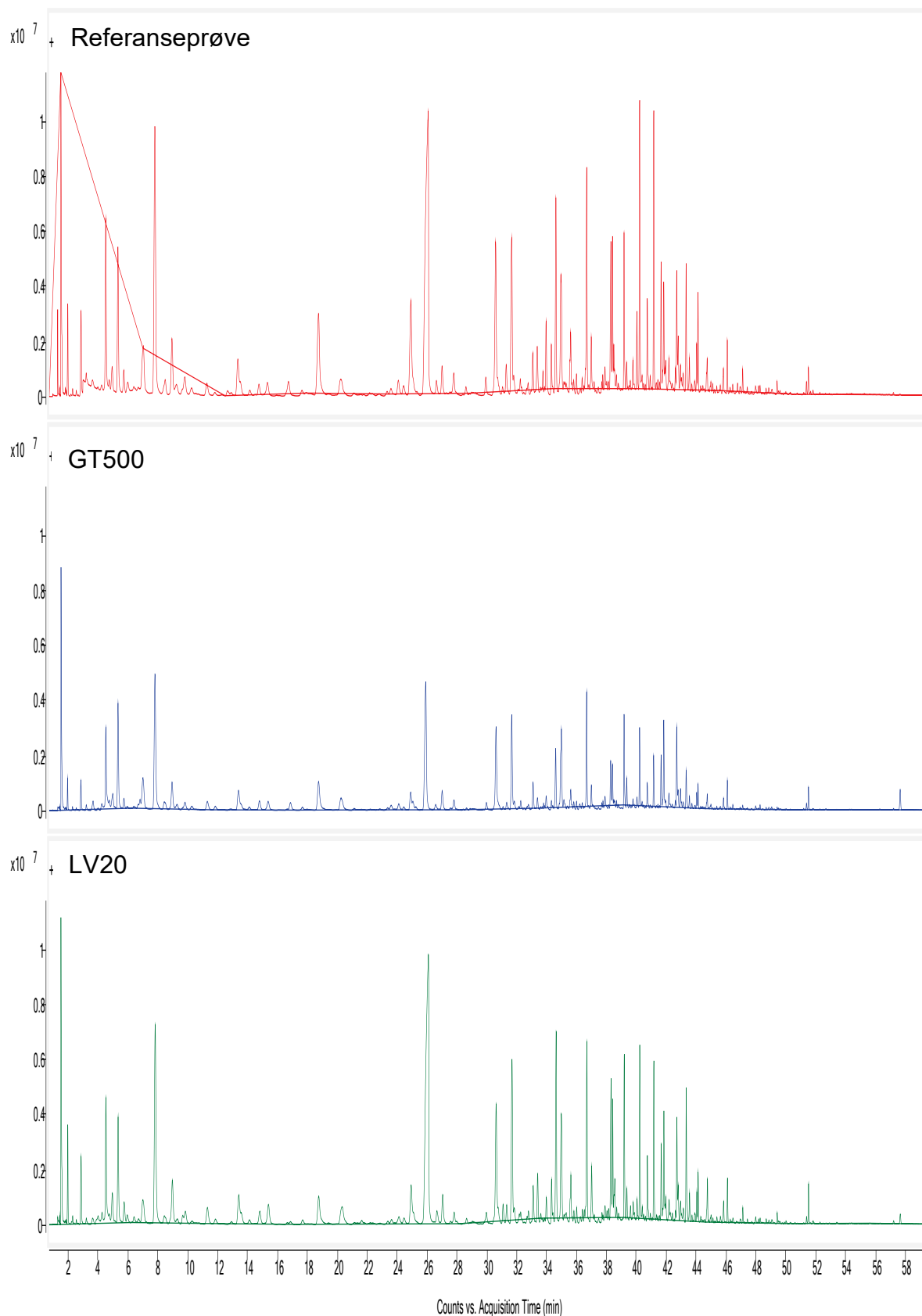
Tabell 2 Antioksidant, nivå (på ts-basis), vann/tørrestoff i melprøver etter tørking, og anvendt prøvenavn

Antioksidant	Nivå antioksidant	Vann (%)	Tørrestoff (%)	Prøvenavn
Referanse uten antioksidant		6,3	93,7	K
Kalsec	400 ppm	6,0	94,0	DM400
Duralox	800 ppm	5,9	94,1	DM800
MANC-213	1200 ppm	6,0	94,0	DM1200
Kalsec	160 ppm	5,3	94,7	DNM160
Duralox	320 ppm	6,0	94,0	DNM320
NM-45, HT	480 ppm	5,8	94,2	DNM480
Danisco	100 ppm	6,6	93,4	GT100
Guardian	250 ppm	5,5	94,5	GT250
Toco 70	500 ppm	5,5	94,5	GT500
Granit	10 %	6,1	93,9	LV10
Limvann	20 %	5,9	94,1	LV20
Hydrolysert	10 %	5,4	94,6	HLV10
Limvann	20 %	5,5	94,5	HLV20

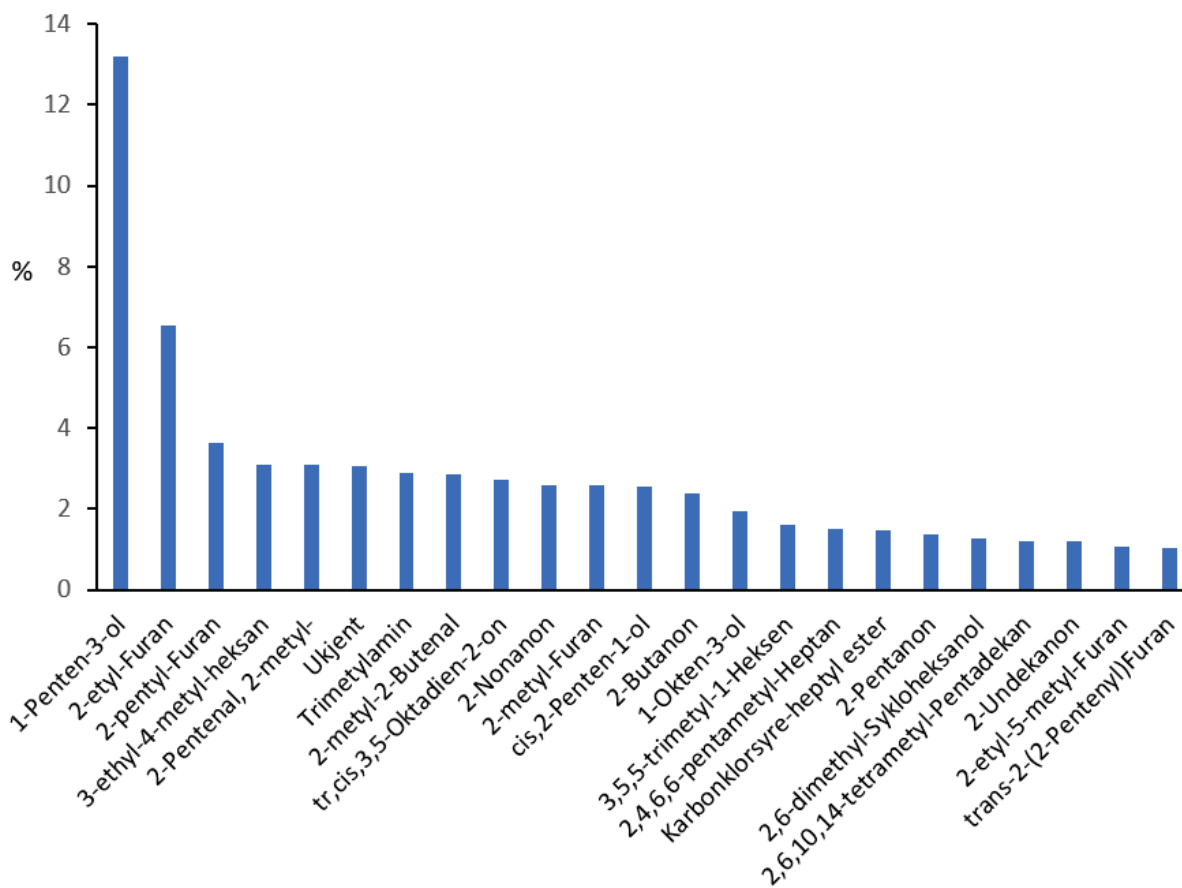
3.2 Flyktige forbindelser og effekt av antioksidant

Eksempel på gasskromatogram av melprøver uten og med tilsatt antioksidant på høyeste nivå etter 6 uker lagring ved 40 °C er gjengitt i Figur 4. Opp mot 350 ulike forbindelser ble funnet. Variasjon i analyseresultatene for de to replikate analysene var gode og innenfor 15 %. De dominerende forbindelsene som utgjorde ca. 70 % av totalmengden flyktige komponenter er gjengitt i Figur 5 for kontrollprøven. Prøvene var dominert av alkoholer, furaner, hydrokarboner, ketoner, aldehyder, estere og aminer. Referanseprøven (uten antioksidant) viser generelt mye høyere nivå av flyktige lipid oksidasjonsprodukter enn de andre prøvene tilsatt antioksidant (Figur 6). De flyktige komponentene er dominert av lipid oksidasjonsprodukter som 1-vinyl alkoholer, alkylfuraner, ketoner og hydrokarboner. Det ble også funnet en del protein oksidasjonsprodukter som 2- og 3-metyl-butanal, dimetyldisulfid og benzaldehyd, men i lavere konsentrasjoner.

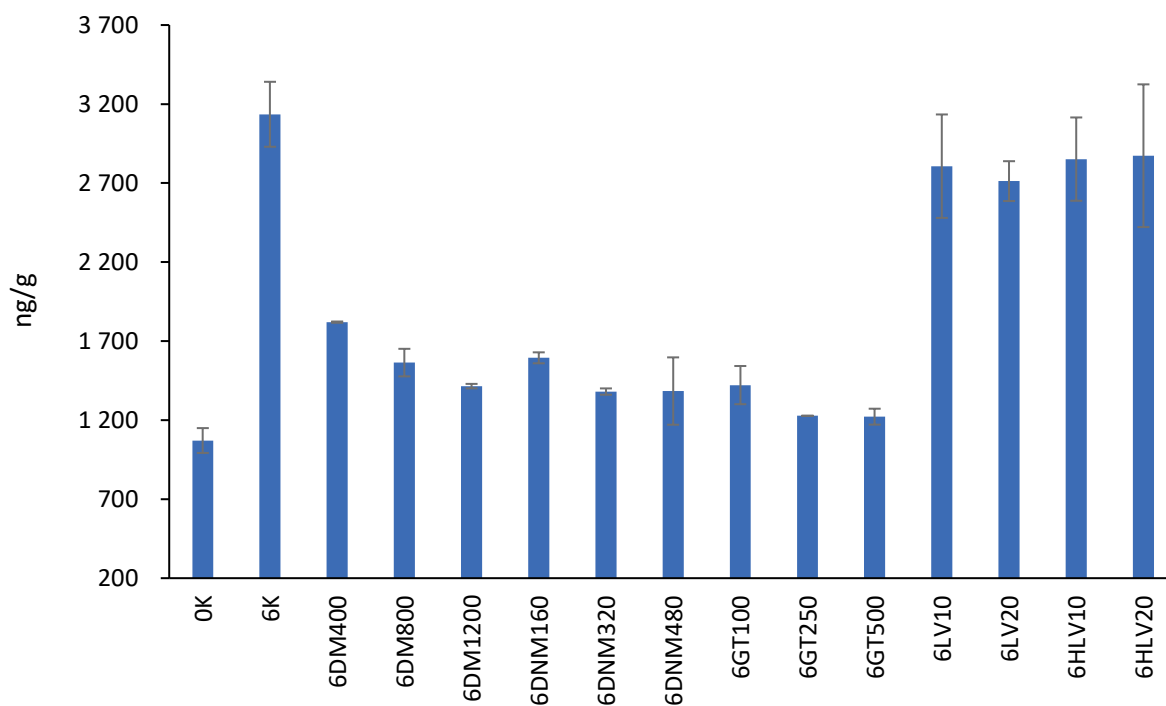
Summen av flyktige sekundære lipid oksidasjonsprodukter er gjengitt i Figur 6. Referanseprøven uten antioksidant (K) viser som forventet høyest nivå av oksidasjonsprodukter. Fiskemel tilsatt limvann og hydrolysert limvann viste liten forskjell fra kontrollprøven etter 6 uker (ca. 10 % lavere nivå). Dette tyder på at tilsetning av limvann eller hydrolysert limvann har liten antioksidant effekt. Lavest nivå av oksidasjonsprodukter etter 6 uker har prøven tilsatt Guardian Toco 70 med 250 ppm, som er ca. 60 % lavere enn kontrollprøven etter 6 uker. En dobling av doseringen til 500 ppm ser ikke ut til å ha noen ytterligere stabiliserende effekt, og det samme ser ut til å være tilfelle for tilsetning av Duralox NM-45 HT.



Figur 4 Gasskromatogram av melprøve uten antioksidant (Referanseprøve), med 500 ppm Guardian Toco 70 (GT500), og 20 % limvann (LV20). 1: Trimetylammin, 2: 2-metyl-furan, 3: 2-butanon, 4: 2-etyl-furan, 5: 2-metyl-2-butenal, 6: 2-metyl-2-pentenal, 7: 1-penten-3-ol, 8: 2-pentyl-furan, 9: 3-etyl-4-metyl-heksan, 10: 2-cis, 2-penten-1-ol, 11: 2-nonanon, 12: 1-okten-3-ol, 13: ukjent aromat, 14: tr,cis,3,5-Oktadien-2-on.



Figur 5 Hovedkomponenter i % i kontrollprøve uten antioksidant etter 6 uker

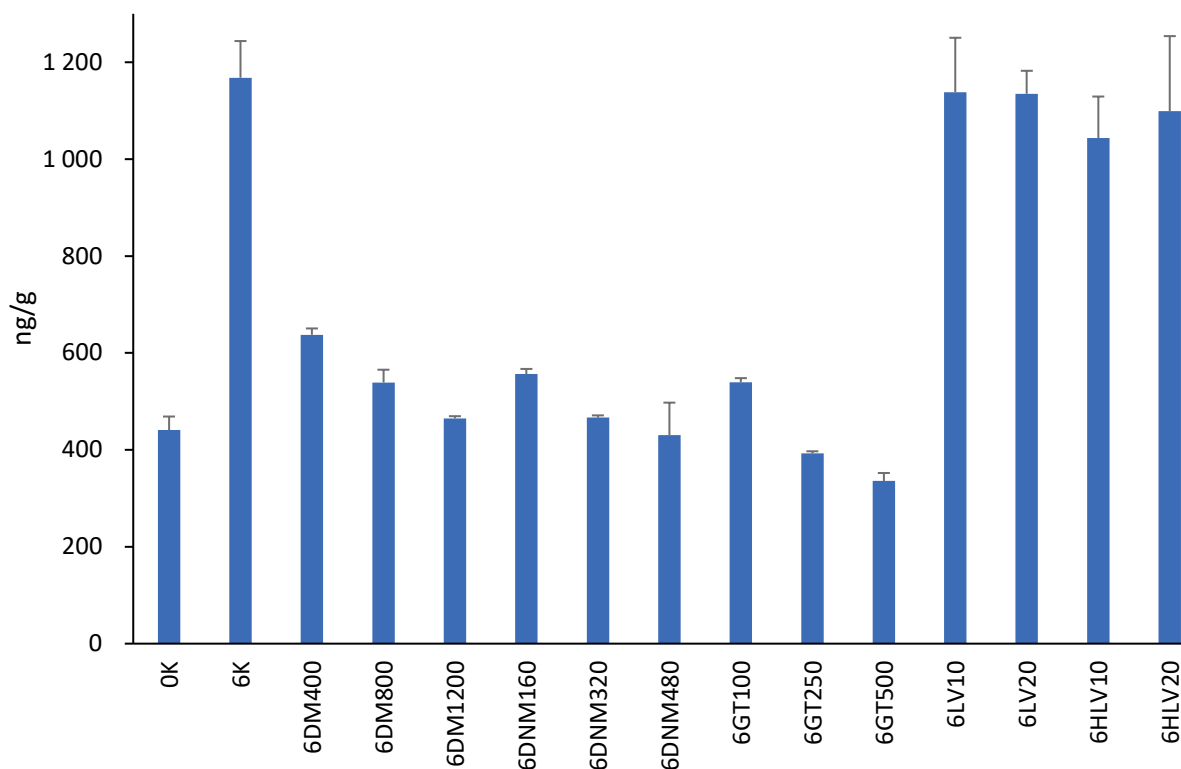


Figur 6 Sum flyktige sekundære lipid oksidasjonsprodukter i ikke lagret referanseprøve (OK) og etter 6 uker ved 40 °C for melprøver uten og med tilsatt antioksidant eller limvann/hydrolysert limvann.

3.3 Valg av flyktige forbindelser for å følge oksidasjonsforløp

Profilen av sekundære lipid oksidasjonsprodukter i et produkt vil være bestemt av fettsyresammensetning. Hvitfiskmel med et typisk fettnivå på 7-10 % vil ha en høy andel av flerumettede omega-3 fettsyrer. En typisk markør for oksidasjon av omega-3 fettsyrer er 1-penten-3-ol som er gjengitt i Figur 7. Her ser vi en enda tydeligere effekt av antioksidant enn ved betraktning av summen av oksidasjonsprodukter (Figur 6). Særlig er den systematiske doseeffekten av antioksidant mere fremtredende enn i summen av oksidasjonsproduktene: Både DM og DNM viser en signifikant lineær effekt med mengden tilsatt antioksidant ($r=0,97$, $p<0,001$) og GT viser en ikke-lineær effekt ($r=-0,99$, $p<0,001$).

Igjen viser antioksidanten GT den beste stabiliseringseffekten, og her ser vi dessuten en dobling til 500 ppm av GT også har en effekt, og dette ser vi også for DNM. 1-penten-3-ol vil derfor være godt egnet som markør for måling av lipidoksidasjon i hvitfiskmel.



Figur 7 Mengde 1-penten-3-ol i ikke lagret referanseprøve (OK) og prøver tilsatt antioksidant eller limvann/hydrolysert limvann etter 6 uker lagring ved 40 °C.

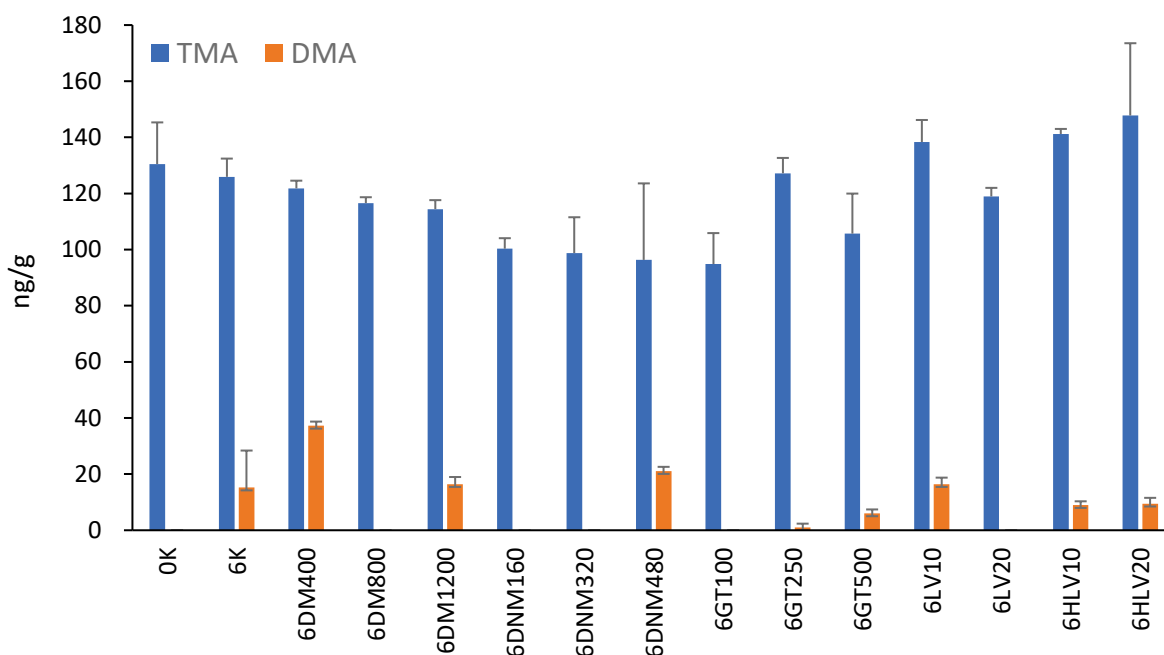
3.4 Flyktige komponenter som har betydning for lukt og smak

Av de ca 350 flyktige komponentene påvist i fiskemelprøvene, utgjør en stor andel luktaktive forbindelser som vil ha betydning for lukt og smak av fiskemelet. Deres bidrag til lukt og smak vil være bestemt av luktterskelen til komponenten og konsentrasjonen i melet. Ut fra disse to kriteriene er de viktigste aromastoffene omtalt som vil ha mest betydning for lukt og smak til fiskemelet.

3.4.1 Aminer

Av komponenter som særlig bidrar til fiskelukt/smak i marint råstoff er flyktige aminer som trimetylamin (TMA), dimetylamin (DMA) og metylamin. De er karakterisert ved en stikkende ammoniakk-lignende

lukt. Av disse ble det funnet betydelige mengder av trimetylamin som utgjorde rundt 3 % av de flyktige komponentene. Trimetylamin dannes enzymatisk fra trimetylaminoksid (TMAO) i saltvannsfisk. Nivåene av trimetylamin og dimetylamin er gjengitt i Figur 8.



Figur 8 Mengde TMA og DMA i ikke lagret referanseprøve (0K) g 6 uker lagrede prøver

Høyest nivå ble funnet i prøvene tilsatt limvann og hydrolysert limvann og lavest nivå ble funnet i prøvene tilsatt 100 ppm Guardian Toco 70 og Duralox NM-45, HT. Det kan se ut som tilsetning av økende dose Duralox MANC-213 og limvann kan gi en liten nedgang i mengden TMA under lagring. Men mengden TMA vil fortsatt være såpass høy at den vil bidra til lukt og smak i fiskemelet.

3.4.2 Aldehyder

Aldehyder utgjør opp til 11 % av totalmengden flyktige komponenter. Aldehyder har generelt lave luktterskler og vil bidra til lukt og smak av fiskemelet, spesielt lipid oksidasjonsproduktene, som det også forekom mest av. Aldehydene i fiskemelprøvene var dominert av 2-metyl-2-pentenal (gress, grønn), 2-metyl-butenal, 2-etyl-2-pentenal (gress, grønn), 2-etyl-2-heksenal (skarp, irriterende, mugg), tr,2-dodekenal (sitrus, mandarin), og utgjør opptil 8 % av totalmengden flyktige komponenter. Disse aldehydene har svært lave luktterskler, og vil derfor bidra til lukt og smak i fiskemel ved de målte nivåene.

3.4.3 Ketoner

Ketoner utgjør opp til 14 % av totalmengden flyktige komponenter, dominert av 2-nonanon, 2-butanon, 2-pentanone, tr,cis,3,5-oktadien-2-on, 2-undekanon og 2-heptanon, til sammen opp til 12 % av totalt flyktige komponenter. 2-nonanon har en grønn, floral karakter, 2-butanon skarp søtlig karakter, 2-pentanone søtlig, neglelakkfjerner, 3,5-oktadien-2-on, grønn/gress, sopp, maling, 2-undekanon citrus, fruktig og 2-heptanon har en banan-lignende fruktig karakter. Av disse aldehydene har 2-heptanon og 2-nonanon lave luktterskler, og vil derfor bidra til lukt og smak i fiskemelet ved de påviste nivåene.

Ifølge litteraturen kan noen ketoner som ofte også finnes i harske fiskeoljer bidra til lukt av dårlig fisk. Av disse finner vi følgende forbindelser i fiskemelprøvene, som er lipid oksidasjonsprodukter: 2-nonanon, tr,cis,3,5-oktadien-2-on og tr,tr-3,5-oktadien-2-on (opptil 3,5 % av totalt flyktige komponenter).

3.4.4 Alkoholer

Alkoholene utgjorde opp mot 20 % av flyktige komponenter i fiskemelprøvene. Blant de påviste alkoholene er det spesielt vinylalkoholene (1-penten-3-ol, 2-penten-1-ol, 1-okten-3-ol), som har svært lave luktterskler og sammen med relativt høye konsentrasjoner vil bidra mest til lukt og smak i fiskemelprøvene (7-18 % av totalt flyktige komponenter). De er typiske sekundære lipid oksidasjonsprodukter dannet fra fettsyre-peroksidering. 1-penten-3-ol har en stikkende pepperrot lignende lukt, 2-penten-1-ol har en eterisk, fruktig, kirsebær lignende karakter, mens 1-okten-3-ol lukter sopp.

3.4.5 Furaner

Furaner utgjorde opp mot 15 % av flyktige komponenter i fiskemelprøvene, dominert av 2-metylfuran (sjokolade), 2-etylfuran (eterisk, kakao), 2-pentylfuran (grønn, jord, bønne), 2-etyl-5-metylfuran (brent), og tr,2-((2-pentenyl)furan (fruktig); summert opp til 12 % av totalmengden flyktige komponenter. Disse alkylfuraner kan dannes termisk fra umettede aldehyd lipid oksidasjonsprodukter og evt. karbohydrater. Alkylfuraner har relativt lave luktterskler, og vil derfor bidra til lukt og smak i fiskemelet.

3.4.6 Sulfider

Av sulfider, forekom dimetyldisulfid i alle prøver (ca 0,3-0,5 %) etter 6 uker, men dimetyltrisulfid ble kun funnet i «0»-prøven (ca 0,4 %). Sulfider har generelt lave luktterskler (svovelaktig, stikkende karakter), og disse vil derfor kunne bidra til lukt og smak i fiskemelet ved de påviste nivåene.

4 Konklusjon

Det er utført et lagringsforsøk på hvitfiskmel med tre ulike kommersielle antioksidanter, limvann og hydrolysert limvann for å undersøke effekten på stabilisering av harskning/oksidasjon i hvitfiskmel. Analyse av flyktige komponenter etter 6 uker lagring ved 40 °C med og uten tilsatt antioksidant viste et stort antall forbindelser dominert av aminer, alkoholer, aldehyder, ketoner, hydrokarboner og furaner. Sekundære lipid oksidasjons-produkter forekom i høyest konsentrasjoner, der 1-penten-3-ol utgjorde 13 % av de flyktige komponentene i fiskemel uten antioksidant (som forventet den mest oksiderte prøven). Fiskemel tilsatt limvann eller hydrolysert limvann viste kun marginalt (10 %) lavere nivå oksidasjonsprodukter sammenlignet med fiskemel uten antioksidant. Dette tyder på at tilsetning av limvann og hydrolysert limvann har liten antioksidant effekt. Best antioksidant effekt ble funnet for fiskemel tilsatt 500 ppm av antioksidanten Guardian Toco 70. Denne prøven hadde 60 % lavere nivå oksidasjonsprodukter sammenlignet med fiskemel uten antioksidant og kun marginalt forskjellig fra nullprøven (referanseprøven lagret på frys). Resultatene viser også at 1-penten-3-ol, et typisk oksidasjonsprodukt fra omega-3 fettsyrer, vil være godt egnet til bruk som markør for lipidoksidasjon i hvitfiskmel.

5 Referanser

- Chalamaiah, M., Dines kumar, B., Hemalatha, R., Jyothirmayi, T., 2012. Fish protein hydrolysates: Proximate composition, amino acid composition, antioxidant activities and applications: A review. *Food Chemistry* 135, 3020-3038.
- Haugen, J.E. 2018. Komponenter i råolje fra makrell restråstoff som bidrar til lukt og smak, Nofima rapport 40/2018.
- Haugen J.E., Thoresen, L., Meisland, A. og Å. Oterhals 2019. Bleking og vinterisering av råolje fra makrell restråstoff, Nofima rapport 37/2019.