



Sammenlikning mellom kald- og varmprosessen ved fremstilling av marine oljer. Miljøaspekter

Fiskeri- og havbruksnæringens forskningsfond
Core Competence AB, april 2006

Innholdsfortegnelse

- 1. Hovedkonklusjoner**
- 2. Innledning**
- 3. Varmprosesser for fremstilling av marine oljer**
- 4. Kaldprosessen**
 - 4.1 Prosessbeskrivelse**
 - 4.2 Erfaringer med kaldprosessen**
 - 4.3 Muligheter**
- 5. Miljøaspekter**
- 6. Sammenlikning av de både prosessene**
- 7. Konkrete anbefalinger**
- 8. Appendiks**
 - 8.1. Referanser**
 - 8.2. Kontaktede organisasjoner/personer**

1. Hovedkonklusjoner



Kaldprosessen kan representere en viktig kommersiell potensial for Norsk marin industri.

Med kaldprosessen kan oljer med høy sensorisk kvalitet fremstilles. Dessuten finns det måskje mulighet til å fremstille oljer der råoljens helsepositiva effekter bibehålls.

Hvil dag

• Nell
altså kald-
prosessing

God sensorisk kvalitet kan oppnås også med tradisjonelt fremstilte oljer. Derfor syns det som om den største potensialet for kaldprosessen ligger i de helsepositive effektene som skulle kunne bevares fra råoljen

Ennå vet vi ikke hvilke substanser eller system som gir upphov till de helsepositive effektene. Forskningen på dette område i Norge er i verldensklasse og arbeider etter flere hypoteser.

Ennå har vi ikke heller klart for oss hvordan arkitekturen for en prosess skulle se ut for at de helsepositiva effektene skulle bevares under det at smuts, vann og andre fremmedstoffer som miljøgifter fjernes.

Det er et viktig langsigktig mål at få mer kunnskap om de helsepositive systemene i marine råoljer. Hvordan gir de sig tilkjenne? Hvilke er de aktive komponentene? Hvordan er deres funksjonsmekanisme?

Inntil vi har mer kunnskap om disse systemene kan det være klokt med et opent sinn og at skape muligheter for fleksibilitet. Skal det for eksempel investeres i ny kapasitet for fremstilling av marine oljer, burte man reden fra start gjøre det mulig at ved et senere tilfelle overgå til å kjøre kaldprosess med hele eller deler av råvarevolumene.



En interessant mulighet der kaldprosessen kan brukes reden i dag er til stede innen torskeoppdrett.



2. Innledning

Det er sedan lenge kjent att oljer som under framstillingsprosessen ikke utsatts før temperaturer øver ca. 40 grader får delvis andra egenskaper än de som behandlets med damp eller på annet sett upphettats under avsevård tid.



De kallprosessade oljene sids ha en høgre oksidativ stabilitet, de kan lagras lengre tid uten att harskna, hvilket kan oversettes i en høyre sensorisk kvalitet. Dessuten verker det som de har utgåkade helsepositiva effekter, fremst for hjerte og kar sygedommer.

Alle i branschen er ikke overtygade om dette. Denne rapporten gir et faktabasert underlag for diskussion om kaldprosessens for- og nackdeler, hvor den skulle kunne brukes og hvilke fortrekk som skulle kunne oppnås.

3. Varmprosesser for fremstilling av marine oljer

Tran fremstills fra torskelever via rivning eller kvaerning og etterfølgende behandling med damp. Under prosessen stiger temperaturen til 60-100 grader. Lever-damp blandningen

separerer spontant i en oljefase, en vannfase og grakse. Råoljen kan sedan raffineres og tilsettes antioksidanter.

Tran fremstills også på så måte at etter rivning varms leveren til 80 -90 grader og kjørs gjennom en separator. Råoljen raffineres og stabiliseres på tradisjonell måte.

Fettinnholdet i torskelever er ca. 60 % og lipidutbyttet ved prosessene er nära nog 100 %.

Selolje produseres fra spekket i landbaserte kokerier som ligner de tradisjonelle trankokeriene. For å få en olje med næringsmiddelkvalitet, må strenge regler følges. Lave temperaturer gjennom hele fangstperioden, samt nedkjøling av spekket under transport er viktig for å få god kvalitet. Standarder for båt- og biltransport mht hygiene og produkttemperatur sikrer at råmaterialene egner seg for produksjon av matkvalitetsolje. Råspekket inspisieres deretter for å sikre at spekket er ferskt, uskadet, ukontaminert og akseptabelt for å produsere olje av matkvalitet.

Bearbeiding av selspekket skjer som følgende:

- Selspekk bearbeides ved en prosess der spekkvevet deles i småstykker og varmes opp til 80 °C – 90 °C, for deretter å separere oljen fra det gjenværende vev og vann ved centrifugering.
- Flere centrifugeringstrinn benyttes. I det første trinnet fjernes det meste av spekkvevet, proteinbiter og noe vann ved forholdsvis lave gravitasjonskrefter.
- I det andre centrifugeringstrinnet benyttes høye gravitasjonskrefter for å fjerne fint oppløste proteinpartikler og gjenværende vann.
- Deretter filtreres den separate seloljen for å fjerne spor av protein og spekkvev.
- ”Råoljen” kjøles så ned og overføres til fat av matkvalitet under nitrogen atmosfære.
- Oljen lagres ved kjøletemperaturer inntil den raffineres.

Utbyttet av rå selolje fra spekk er høyt, 75- 80 %.

Hvalolje kan fremstilles på i stort sett samme måte som selolje. Idag prosesseres intet hvalspekk kommersielt i Norge.

4. Kaldprosessen

4.1 Prosessbeskrivelse

Kald lever rives og går i et lukket system in i f. eks Contherm varmeveksler, der temperaturen høys til några grader over null, og materialet får en mekanisk bearbetning. Deretter separeres oljen i en decantersentrifug eller separator. Lipidutbyttet er også ved kaldprosessen ca.100 %

Råoljen ekstraheres med vann for å fjerne proteiner og peptider.

Sel- og hvalolje har blitt fremstilt med en kaldprosess, men kun for F&U endemål. Spekket lagres kaldt, under null grader, mals grovt og hakkes til en finfraksjon. Denne varmes til 20-30 grader, varvid olje og bindevev separerer. Råoljen vaskes deretter med vann under nitrogen ved 20-30 grader. Fosfolipider og vann avskiljs fra oljen.

Prosessutstyret til en kaldprosess kan monteres i en container, og da får man en flyttbar enhet. Dette kan være en fordel ettersom proseseringen gjerne kan skje med et minimum av råvaretransport. Investeringskostnaden er ca 5-6 MNOK for en kapasitet av 1 ton per time.

4.2 Erfaringer fra kaldprosessen

Denofa, numera Denomega Nutritional Oils, bruker kaldprosessen for å fremstille olje fra torskelever og andre oljehaltige material bl.a. ved sitt anlegg på Leknes, Lofoten. Den sensoriske kvaliteten på oljene er fremragende. Fjerning av fremmedstoffer som miljøgifter utføres ved raffineringen av den kaldpressede oljen. Några erfaringer fra kaldprosessen:

- Går att kjøre prosessen på i stort sett alt marint material som er oljehaltigt.
- Komplisert å skaffe tilstrekkelig fersk torskelever i Lofoten/Vesterålen regionen. Mange små fiskebruk resulterer i høye logistikk kostnader.
- Låg kapasitet. Anlegget har en kapasitet av ca. 1 tonn per time sammenliknet med 4 tonn per time med tradisjonelt kjøresett (varmprosess). Det er fremst den høge viskositeten ved kaldprosessen som gjør at det går tregere i dekanter eller separator.
- Kallprosesert olje er ikke steril. Den har ikke vært oppe i pasteuriseringstemperatur. Nedbrytelse av proteiner og annen bakteriell nedbrytelse må forhindres gjennom dypfrysning, direkte raffinering eller separat pasteurisering.
- Kallprosesert olje fra ikke perfekt råvare viser meget god sensorisk kvalitet og stabilitet.
- I et anlegg for kaldprosesering går det vanliges bra å høye temperaturen og kjøre en tradisjonell varmprosess, til eksempel da fabrikken fått inn dårlig råvare eller når markedet ikke har behov for kaldprosesert kvalitet.

Denomega nutritional oils opprettholder sine patentrettigheter til kaldprosessen og vil fortsatt anvende metoden for produksjon av høykvalitets marine oljer.

4.3 Muligheter

Teoretisk sett skulle man kunne unngå følgende ved en lavtemperaturprosess:

- Termisk aktivering (hydrolyse, autooksidasjon, isomerisasjon, konjugasjon, polymerisasjon av fettsyrerne i triglyseriderne)
- Protein denaturering
- Frigjøring av metaller
- Denaturering av antioksidanter
- Ekstraksjon av smak og lukt til fettfasen.

Dette burde kunne resultere i en smaksnøytral og stabil olje, en "Virgin fish oil".

Praktisk sett skulle kaldprosessen kunne ha tre viktige fortrekk:

- Sensorisk kvalitet hos de fremstilte oljene.
- Proteinfraksjonen fra oljefremstillingen er ikke denaturert og har en interessant potensial innen næringsmiddel og spesialfôr.
- Helsepositive effekter hos råoljene kan troligst bevares i kaldproseserte oljer.

Sensorisk kvalitet betyr i stort sett at oljen beholder sin smaksneutralitet under lang tid. En olje som prosesserts under "eljest like forhold" får via kaldprosessen trolig en større stabilitet mot oksidasjon, blir mindre oksidert, mindre harsken. Generelt sett går alle kjemiske reaksjoner, som oksidasjon, snabber ved høyre temperatur. En kaldprosess kan fungere som en "ekstra forsikring" for oljen.

Å andre siden går det at med god teknologi, tradisjonell varmprosess og tilsatte antioksidanter fremstille en stabil olje av god sensorisk kvalitet.

Proteinfraksjonen fra en kaldprosess har fortarende muligheter til at bli en tilsats til næringsmiddel eller spesialfôr. Grakse fra kaldprosessen torskelever er en fin tilsats til yngelfôr og proteinfasen fra kaldpresset laksolje har potensial at brukes som protein i ulike typer av næringsmidler. Fremstilling av enzymer ur torskelever krever en kaldprosess. Økonomisk interessante bruk av proteinfasen fra kalprosessen er ennå et relativt lite undersøkt område, men med avseverde muligheter.

De helsepositive effekter som diskuterts i samband med kallproseserte marine oljer forsvinner trolig ved varmebehandling. Følgende resonemang er hentet ur publiserte arbeider fra Tromsöforskerne Østerud og Ellevoll.

dsb tran = selolje

Hvalspekk og hvalolje inneholder omtrent halvparten så mye omega-3 oljer som tran og selolje. Tross dette er de bioaktive egenskapene hos kaldpresset hvalolje betydelige. Liksom andre oljer som inneholder omega-3 fettsyrer, har den evne til å senke fettinnholdet i blodet (triglyseridsenkende). Dessuten har hvaloljen sterk positiv effekt på cellulære aktiveringsreaksjoner og senkning av blodlevringsevne, viktige parametere i utviklingen av åreforkalkning og blodproppdannelse, som kan lede til hjerteinfarkt.

Man tror at de positive effektene fra hvalolje ikke utelukkende relaterer seg til innholdet av omega-3 fettsyrer, men også til andre ting. Studier i Tromsø har sammenlignet effektene fra raffinert og uraffinert hvalolje. Uraffinert hvalolje hadde klart størst effekt på forandringer i blodet som betraktes som gunstige til å forhindre hjerte- og karsykdommer (med unntak av senkning av triglyserider), så vel som mekanismer relatert til blodproppdannelse. Man fant også at de gunstige effektene relatert til inflammasjon (cellulære aktiveringsreaksjoner) fra hvalolje ble borte etter raffinering. Forsøket gir støtte til hypotesen om at disse hvalolje-effektene sannsynligvis skyldes en eller flere komponenter som fjernes ved raffinering og er av hittil ukjent karakter.

Dette stemmer også vel overens med den tradisjonelle eskimodietten med et høyt innhold av kjøtt og spekk fra hval og sel og en relativt mindre andel av fisk. Eskimoenes tradisjonelle kosthold avviker også fra det såkalt vestlige kostholdet på en rekke andre områder. Fett utgjør en mye større andel av energien som tas inn via kostholdet, og maten inntas i en lite foredlet form. Rått, saltet spekk og kjøtt fra hval og sel er eksempler på dette.

Det er altså kjent at en full raffineringsprosess fjerner de ukjente stoffer som gir opphav til de helsepositive effekter som beskrivits oven. Disse stoffer er ennå ikke identifisert og vi kjenner ikke til på hvilket trinn i raffineringsprosessen (avsyring, bleking, deodorisering) eller hvor mye varme de tål uten at brytes ned. Måskje en molekylardestillasjon med kontakttid på nagra få minutter ved 200 grader? Her trengs mer utvikling for å klarlegge situasjonen.

En annen hypotese kan være at en mer stabil, kaldprosesert olje er mindre ødelagt, mindre oksidert, innholder mindre toksiske oksidasjonsprodukter, og derfor har større helsepositive effekter. Mye återstår å gjøre innen vi har bilden klar for oss.

Norge har forskning i verdensklasse innen dette området. Tromsøgruppen (Østerud/Ellevoll) er aktive innen området og forventes publisere nye resultater under året. Også Fiskeriforskning i Bergen studerer antioksidanter i raffinerede og uraffinerede marine oljer. Andre grupper i Bergen (Frøyland) studerer marine oljers effekt på autoimmune sykdommer. En interessant mulighet med kaldprosesert olje, som også løser problemene kring miljøgifter beskrives på slutet av kapittel fem.

5. Miljøaspekter

I prinsipp rennes marine oljer fra dioksin og dioksinlignende PCB med hjelp av aktivt kull i samband med blekning. De dioksinlignende PCB, så kalte non orto PCB, er de PCB molekyler som har en molekylær form som påminner om dioksiner, er også de mest giftige. Et eksempel på fjerning av Dioksiner og PCB med aktivt kull gis i bilden neden (materiale fra Fiskeriforskning, Bergen v/Oterhals).

Tabell 5.1. Aktivt kull adsorpsjon: Norit SA4 – 0,5 %, 88 °C, 35 minutter, vakuum.

pg TEQ/g	Dioksin		Dioksin-lignende PCB		Sum
	PCDD	PCDF	Non-ortho PCB	Mono-ortho PCB	
Ubehandlet	2.6	6.1	9.2	2.6	20.5
AK-behandlet	0.0	0.1	1.2	2.0	3.3
Reduksjon	99 %	99 %	87 %	23 %	84 %

Ingen effekt på bromerte flammehemmere (PBDE).

Øvrige PCB, de ikke dioksinliknende, ortosubstituerte og ofte noe mindre giftige, må fernes via destillasjon. Mulige teknologier er deodorisering, molekylærdestillasjon, "Soft Column" (fallfilm deodorisering, Alfa Laval). Bromerte flammehemmere virker fernes kun ved molekylærdestillasjon.

Teknikerne for å fjerne miljøgifter fra marine oljer er altså kjente og industrielt utprøvte. Problemets idag er vem i verdikjeden som skal betale for kalaset.

Når det gjelder fjerning av fremmedstoffer etter en kaldprosess er situasjonen en helt annen. Her gjeller det troligvis at finne metoder der temperaturen ikke overstiger 40 grader. Aktivt kull kan fjerne dioksin og dioksinlignende PCB ved temperaturer under 40 °C. Basert på resultater fremkommet i pågående prosjekt ved Fiskeriforskning i Bergen kan det estimeres hvor mye som kan fernes. De gjennomførte studier har imidlertid ikke fokusert spesielt på denne problemstillingen og en optimalisering av prosessbetingelser i dette temperaturområdet er nødvendig før endelig svar kan gies.

Som nevnts oven er det mulig at med adsorpsjonsprosesser, aktivt kull, fjerne dioksin og dioksinlignende PCB:er. Återstår ikke dioksinlignende PCB (ortosubstituerte og andre, et hundretall substanser), DDT og bromerte flamhemmere. I dag kjenner vi ikke industrielt etablerte metoder for å fjerne disse stoffer ved temperaturer under 40 grader. Vi kjenner heller ikke til i hvilken grad ikke dioksinlignende PCB og DDT kan fjernes med aktivt kull.

En rekke dioksiner og dioksinlignende PCB-forbindelser har blitt gitt toksiske ekvivalensfaktorer (TEF) etter en WHO modell fra 1998. I denne modellen angis toksisiteten til samtlige forbindelser som inngår, relativt til den mest toksiske dioksinforbindelsen.

Faktorene (TEF) blir benyttet til å regne om konsentrasjonene av de enkelte dioksiner og dioksinlignende PCB-forbindelser til toksiske ekvivalenter, TE. TE blir et praktisk mål på den samlede giftigheten av blandingen av dioksiner og dioksinlignende PCB-forbindelser i den aktuelle prøven eller matretten. På bakgrunn av nyere forskning er tolerabelt ukentlig inntak (TWI) for dioksiner og PCB redusert til 14 picogram TE/kg kroppsvekt. Dette betyr at en person på 70 kg i løpet av en uke ikke bør spise mat som samlet overstiger et innhold tilsvarende 980 picogram TE. (1 picogram er et tusendels milligram eller 10^{-9} gram). For bromerte flamhemmere finns ennå ikke noen industristandard eller grenseverdi.

På grunn av at det finnes relativt sett mer PCB enn dioksin er det ofte PCB som bidrar avsevärt til TE verdiene, på tross av at dioksinene ofte er mer toksiske.

Ettersom de helsepositive substansene i råoljen ennå er ukjente, vet vi ikke i dag om de skulle fjernes med en aktiv kull prosess. Ikke heller vet vi om de kan tåle en opphetning til for eksempel 200 grader under noen minutter som ved molekylärdestillasjon. Her trengs mye mer utviklingsarbeide innen bilden klarner. Ideer om fortsatt arbeide finnes bland annet på Fiskeriforskning i Bergen.

En mulighet at fremstille tran fri fra miljøgifter kan opne seg innenfor torskeoppdrett. Fiskolje, som rensets fra fremmedstoffer på tradisjonelt vis blandes i fôr til torsk. Torsken fungerer som et "Biofactory" og når den sløyes og leveren prosesseres med en kaldprosess blir resultatet tran fritt fra miljøgifter, en "virgin cod liver oil".

6. Sammenlikning av de både prosessene

Sammenlikningen avser	Kaldprosess	Tradisjonell Varmprosess	Kommentarer
Råvarelogistikk	Kan være komplisert og dyrt at samle inn fersk, frossen lever.		Bestemmes av markedet. Functional Food krever ferske, frosne råvarer. Dårlige (gamle) råvarer (slog, avskjær) er ikke brukbare pga behov for sterilisering og radikalrensning.

Prosessutstyr	Ikke stort forskjell. En ekstra varmevekslere. Fryselager.		Liten ekstra investering kan gi stor fremtida fleksibilitet.
Investeringskostnader	Noe høyre.		Investere i høyre kapasitet for å senke driftkostnadene.
Driftkostnader	Ca. 4 ganger høyre en varmprosess.		Beror på materialets høyre viskositet ved kaldprosessen. Gjelder endest utstyr med spesifikk nominell kapasitet.
Kapasitet		Ca 4 ganger høyre, se oven.	
Raffinering	Proteiner, peptider og vann fjernes.	Tradisjonelle metoder	
Fjerning av miljøgifter	Dioksin og dioksinlignende PCB:er fjernes med aktivt kull.	Deodorisering, molekylardestillasjon, aktivt kull.	Varmesensitive komponenter i kaldprosesset olje förstörs troliges ved destillasjon?
Marked	Kaldprosessert kan være et salgsargument på nivå med "virgin olive oil".	Tradisjonelt raffinerede oljer går at stabilisere så at smak og stabilitet blir av høy kvalitet.	Fjerning av miljøgifter til eller under de nivåer som finns i Sydamerikanske oljer kan være et salgsargument.

7. Konkrete anbefalninger

- Den kommersielle betydningen av kaldprosessen er avhengig av mulighetene at bevare de helsepositiva effektene fra råoljen. Flere kliniske studier som karakteriserer og beskriver helseeffekter hos råolje sammenlignet med raffinerte oljer er et viktig neste trinn i et område som har potensial å gi Norge et kommersielt fortrinn de kommende åren.
- De helsepositive effektene i råoljen kan være relaterede til substanser med antioksidativ virken. Disse substanser eller system bør undersøkes og karakteriseres.

Hvilke trinn i en tradisjonell raffineringsprosess fjerner substansene? Hvilke andre prosesser kan brukes for å rense oljene uten å fjerne de helsepositive egenskapene?

- Investeringer i et kalprosessanlegg er noe høyre en for et tradisjonelt anlegg. Man trenger en varmeveksler og tilgang på et fryse- eller kjølelager. De kan være klokt at planere for muligheten at komplettere med disse element hvis det skulle vise seg at store kommersielle verdier kan ligge i kallprosessert olje.

8. Appendiks

8.1 Referanser

Arbeidsnotat, Fiskeriforskning, prosjektnummer 2212, Edel Ellevoll, **Alternativ anvendelse av selolle**. 1991-05-13.

Oversikt over hvalspekk og hvalolje. Fiskeri- og havbruksnæringens forskningsfond, desember 2005.

Selprogrammet 2004. Selprosjekt 3. Utviklingsplan for selspekk. Fiskeri- og havbruksnæringens forskningsfond.

Jan Brox, Kirsten Olaussen, Bjarne Østerud, Edel Ellevoll, Eivin Bjørnstad, Tormod Brenn, Guttorm Brattebø og Hanne Iversen: **A Long Term Seal- and Cod-Liver-Oil Supplementation in Hypercholesterolemic Subjects.** Lipids 2001, **36**, 7-13.

Eva Vognild, Edel Ellevoll, Jan Brox, Ragnar L. Olsen, Harald Barstad, Marit Aursand og Bjarne Østerud: **Effects of Marine Oils and Olive Oil on Fatty Acid Composition, Platelet Membrane Fluidity, Platelet Responses and Serum Lipids in Healthy Humans.** Lipids 1998, **33**, 427-436.

Bjarne Østerud, Edel Ellevoll, Harald Barstad, Jan Brox, Hanne Halvorsen, Karin Lia, Jan Ole Olsen, Ragnar L. Olsen, Charlotte Sissener, Øystein Rekdal og Eva Vognild: **Effect of Marine Oils Supplementation on Coagulation and cellular Activation in Whole Blood.** Lipids 1995, **30**, 1111-1118.

Edel Ellevoll, Stig Jansson (Denofa) EPO patent# 2114/1123367

8.2 Kontaktede organisasjoner/personer

Organisasjon	Personer	Adresse, tel. No.
Akvaforsk, Ås	Bjørn Skjævestad	Tel. 64 94 95 11 Bjorn.skjvestad@akvaforsk.no
Fiskeriforskning, Bergen	Åge Oterhals Jan Pettersen	Tel. 55 50 12 00 aage.oterhals@fiskeriforskning.no jan.pettersen@fiskeriforskning.no
Due Miljø AS, Lilleaker, Oslo	Eddy Torp	Tel. 22 73 68 50 Eddy.torp@duemiljoe.no
Denomega Nutritional Oils, Fredrikstad	Leif Riege	Tel 69 39 52 00 Leif.riege@borregaard.com
Norges Fiskerihøgskole, Univ. Tromsø	Edel Ellevoll,	tel. 77 64 60 00 edele@nfh.uit.no
Universitetet i Tromsø	Bjarne Østerud	Tel. 77 64 40 00

