

FISKERIDIREKTORATETS SKRIFTER

Serie Teknologiske undersøkelser

(Reports on Technological Research concerning Norwegian Fish Industry)

Vol. II. No. 8.

Published by the Director of Fisheries

Undersøkelse av sildemel framstilt etter forskjellige tørkemetoder

Av

L. AURE, K. BAKKEN og J. W. JEBSEN

With Summary in English

1952

A.s John Griegs Boktrykkeri. Bergen



INNLEDNING

Her i landet benyttes en rekke forskjellige tørkesystemer til framstilling av sildemel. Den mest anvendte er flammestørken eller fyrgasstørken. Men der er også i drift en del dampstørker, varmluftstørker samt vakuumbstørker.

Vinteren 1948 foretok vi en del undersøkelser for å konstatere hvorvidt forskjellige tørkebetingelser ville gjenspeile seg i den kjemiske analyse av melet. De tørketyper som undersøktes var:

Fyrgasstørke (2 stk.)
Varmluft-tørke (HUSE).
Dampstørke.
Vakuumbstørke.

Råstoffet til alle tørker var av noenlunde samme kvalitet, 5—7 døgn gammel storsild. Den silden som ble benyttet ved varmluftstørken var muligens litt dårligere enn ved de andre tørkene, hvilket også ga seg uttrykk i oljens innhold av fri fettsyre. De tørkene som undersøktes var tilfeldig valgt og må ikke tas som typiske representanter for vedkommende tørkesystem. Spesielt de to fyrgasstørkene var av en litt uheldig konstruksjon, og ble vel heller ikke helt riktig kjørt.

Da det er gjort få forsøk av denne art tidligere, kom arbeidet i vesentlig grad til å bestå i metodiske undersøkelser. En må anta at melfettet er en av de bestanddeler som blir sterkest påkjent under tørkingen. Undersøkelsene ble derfor vesentlig konsentrert om fettfasen med gjennomprøving og tillemping av analysemetodikken.

Analyseresultater fra disse undersøkelser er delvis offentliggjort tidligere. (*Sildoljeindustriens kursus i Bergen, 1948*).

Prøvetaking.

Fra hver tørke ble der i løpet av 3—4 timer tatt gjennomsnittsprøver av presskake samt tilsvarende mel og olje. Presskake- og melprøvene ble oppbevart i tette bokser fylt med kullsyre. Så snart prøve-

boksene ankom til laboratoriet ble de evakuert, fylt med kvelstoff og oppbevart ved $\div 15^{\circ}$ C. Prøver av melet ble samtidig pakket i 50kg's papirsekker og lagret ved vanlig temperatur for undersøkelse etter 3 og 12 måneders lagring.

Ekstraksjon av sildemelfett.

For undersøkelse av sildemelfettets egenskaper må fettene først skilles fra selve melet ved ekstraksjon. Ekstraksjonen må være mest mulig kvantitativ og samtidig så skånsom at fettets egenskaper ikke forandres under isoleringen. Det har vist seg meget vanskelig å finne oppløsningsmidler som tilfredsstiller disse krav fullt ut. Det er vel neppe to oppløsningsmidler som under ellers like forhold gir samme mengde fett ekstrahert fra sildemel. Det er især de forskjellige modifikasjoner av omdannet fett som vanskeligst lar seg ekstrahere, og de resultater en kommer fram til ved undersøkelse av sildemelfettet gjelder derfor bare for det i hvert tilfelle anvendte oppløsningsmiddel og ekstraksjonsmetode. I det harske fettmiljø krever særlig det lett destruerbare vitamin A en ytterst skånsom behandling under ekstraksjonen.

Ved de første ekstraksjonsforsøk foretok vi avvanning av melet med etylalkohol. Deretter ble fettene ekstrahert ved flere gangers utrustning med peroksydfri eter. Denne ekstraksjonsmetode er forholdsvis kvantitativ og meget skånsom, men avdestilleringen av oppløsningsmidlet (alkohol) i vakuum byr på visse vanskeligheter. Vannet som alkoholen trekker ut av melet bevirker sterk skumming og altfor lang avdestilleringstid ved forholdsvis høy temperatur, hvorved risikoen for omdannelse av de mest ustabile stoffer blir for stor.

En valgte derfor å avvanne melet med natriumsulfat og utvinne fettene ved gjentatte ekstraksjoner med peroksydfri etyleter etter følgende framgangsmåte:

Melet utgis med tilstrekkelig mengde natriumsulfat, fylles over i en stor erlenmeyerkolbe og tilsettes så meget eter at denne står godt over melmassen. Luften over oppløsningsmidlet drives ut med kvelstoff, og kolben rystes gjentagne ganger i løpet av 1/2 time. Massen fylles så over i et stort filter hvor trakten er montert på en sugeflaske. Eterekstraktet suges av fra massen og der fylles på ny eter til denne dekker melet. Det hele står en tid og ekstraktet suges så av. Ekstraksjonen gjentas inntil filtratet er fettfritt. Eteren fra de samlede ekstrakter avdestilleres på vannbad og siste rest av oppløsningsmidlet drives ut i vakuum ved en temp. av $30\text{--}40^{\circ}$ C. Det ekstraherte fett oppbevares under kvelstoff ved $\div 20^{\circ}$ C.

METODISKE UNDERSØKELSER

Bestemmelse av vitamin A i sildemelfett.

En direkte spektrofotometrisk bestemmelse av vitamin A i sildemelfett ved dette vitamins typiske absorpsjonsbånd rundt 3280Å, byr på store vanskeligheter, da særlig fettene, men også dets uforsåpbare bestanddeler ved siden av vitamin A inneholder stoffer med betydelig lysabsorpsjon i ovennevnte bølgeområde. Som for andre produkter med lavt vitamin A-innhold er fargereaksjonen med antimontriklorid etter CARR & PRICE mer pålitelig enn spektrografisk bestemmelse. For å få brukbare fargeavlesninger må en imidlertid fra sildemelfettets uforsåpbare del fjerne steariner og andre stoffer som forstyrrer reaksjonen. For bestemmelse av vitamin A har en her anvendt følgende framgangsmåte:

10 g sildemelfett forsåpes i kvelstoffatmosfære med 50 ml 6 %-ig alkoholisk kalilut ved koking på vannbad i ca. 15 min., eller ved henstand under kvelstoff natten over ved romtemperatur. Den forsåpte masse overføres i en skilletrakt med ca. 200 ml utkøkt destillert vann av en temperatur på ca. 35° C. Såpeopløsningen utrustes 3 ganger med henholdsvis 80, 50 og 50 ml peroksydfri eter. De forente eterestrakter vaskes først 3 ganger med 50 ml utkøkt vann tilsatt 5 ml alkoholisk kalilut, derpå 2 ganger med utkøkt destillert vann av ca. 30° C. Alle utrustninger må foregå i kvelstoff-eterdamp-atmosfære. Den utvaskete eteropløsning avdestilleres på vannbad, den siste rest i vakuum, eventuelt etter tilsetning av noen ml absolutt alkohol for å lette avdampingen av mulig tilstedeværende vann og forhindre skumming. Kolben (under vakuum) avkjøles hurtig i kaldt vann og påfylles kvelstoff. Det uforsåpbare løses nå fullstendig i 10—20 ml abs. metanol, eventuelt under forsiktig oppvarming, og derpå tilsettes 1,0 ml destillert vann for hver 10 ml anvendt metanol. Der påfylles kvelstoff og kolben henses noen timer i mørket ved ca. \pm 25° C. Det utfelte, hovedsakelig bestående av steariner, filtreres fra i kulden og ettervaskes et par ganger med avkjølt 91 vol.-% metanol. Den frafiltrerte metanolopløsning avdestilleres i vakuum, den siste rest etter tilsetning av noen ml absolutt alkohol. Etter avkjøling under vakuum og påfylling av kvelstoff løses i 5 ml tørr kloroform. Denne oppløsning anvendes til bestemmelse av blåverdi etter CARR & PRICE'S metode. Fettets vitamin A-innhold i internasjonale enheter pr. g er så beregnet ved å multiplisere den lineært utregnete blåverdi (fra avlesning B.V. = 6,0) med faktoren 32.

Bestemmelse av oksydativ harskhet i sildemelfett.

At fettene blir harske vil i alminnelighet si at der under påvirkning av luftens surstoff er dannet oksydasjonsprodukter som er årsak til den harske lukt og smak.

Det er foreslått mange metoder til bestemmelse av oksydativ harskhet i fett, men da denne skyldes en rekke stoffer er det vanskelig å finne en metode som mer enn tilnærmedesvis kan gi uttrykk for de forskjellige former for harskhet. Især ved meget framskreden omdannelse, som tilfelle er med sildemelfett, synes de vanlige metoder for harskhetsbestemmelse lite egnet.

Vi har gjort forsøk med et par slike metoder for å se om de kan anvendes som mål for hvor meget sildemelfettet er omdannet, og skal i det følgende beskrive disse to metoder.

Bestemmelse av harskhet etter KREIS (Kreis-tallet).

Det er nå vanlig antatt at KREIS-reaksjonen skyldes et bestemt aldehyd, nemlig epihydrinaldehyd. At reaksjonen beror på et spesielt stoff kan være både en fordel og en svakhet. Hvis de andre oksydasjonsprodukter som bidrar til harskheten dannes i samme forhold som epihydrinaldehyd ville det utvilsomt være en fordel med en slik spesifikk reaksjon. Og i praksis har det vist seg at metoden er utmerket som et mål for begynnende harskhet i visse oljer, f. e. medisintan. Om metoden skulle kunne brukes ved mer framskreden harskhet, måtte epihydrinaldehyd være et endelig oksydasjonsprodukt av fett. Epihydrinaldehyd omsettes imidlertid videre ved lagring slik at metoden svikter ved meget harske fett. Den vanlige KREIS-metode som anvendes for medisintan kunne ikke benyttes til sildemelfett på grunn av fettets store viskositet og tendens til emulsjonsdannelse. En måtte derfor anvende en modifisert metode som beskrevet i det følgende.

Alt etter melfettets harskhet innveies fra 0.3 til 0.5 g i vanlige KREIS-rør (diameter 2 cm) som med passende tilsetning av etyleter-saltsyreblending beregnes å gi en avlesning i Lovibond Tintometer på 5 à 6 røde enheter (R.V.). Fettet løses først i 1 del etyleter og derpå tilsettes forsiktig 2 deler kons. saltsyre (p.a.). Blandingen rystes kraftig 1/2 min. Så tilsettes fra dråpeflaske 7 dråper floroglucinoppløsning (5%-ig i alkohol) og rystes atter 1/2 min. Etter 10 min. henstand spaltes emulsjonen ved sentrifugering. Rødfargen (R.V.) i den klare oppløsning er temmelig stabil og måles i Lovibond Tintometer. Avlesningen i tintometeret (R.V.) multiplisert med forholdstallet mellom eter-saltsyrevolumet og fettvolumet gir Kreis-tallet.

Harskhetsbestemmelse etter SCHIBSTED.

SCHIBSTED (1932) foreslår et nytt reagens til bestemmelse av harskhet. Reagenset er et modifisert SCHIFF's aldehydreagens. Det vanlige SCHIFF's reagens har også vært benyttet til å bestemme harskhet i fett, men mens dette gir fargereaksjon med enkle aldehyder, beror reaksjonen med Schibsted's reagens på tilstedeværelsen av glyceridaldehyder, altså et oksydasjonsprodukt av fett hvor en umettet syre er spaltet oksydativt i et glyceridaldehyd og et enkelt aldehyd. Denne reaksjon skulle altså være mer generell enn KREIS-reaksjonen, og er ca. 20 ganger så følsom.

Framstilling av reagenset.

20 g rosanilin-hydroklorid (anhydr.) tilsettes ca. 600 ml abs. alkohol. Der rystes kraftig inntil alt er oppløst og fylles opp til 1000 ml med abs. alkohol. Man lar så oppløsningen henstå noen dager og filtrerer. 500 ml filtrat pipetteres over i en 1000 ml målekolbe og tilsettes 133 ml 0.1 M vandig oppløsning av SO_2 (6.4 g SO_2 pr. liter).

Framgangsmåte.

Fettet eller oljen oppløses i rensed petroleter til passende konsentrasjon (av sildemelfett 0.2—1 mg/ml). Ved melanalyser, hvis man ikke har framstilt fett på forhånd, veier man av 5 g mel, gnir det ut med vannfri natriumsulfat og ryster 1 time med petroleter. Oppløsningen sentrifugeres og der pipetteres ut en viss mengde som fortynnes med petroleter til passende konsentrasjon. Innholdet av fett må da bestemmes separat, eller man kan angi harskheten pr. 100 g mel. Av den klare fettoppløsning pipetterer man 25 ml over i et prøveglass og tilsetter 5 ml reagens. Glasset lukkes med en gummipropp dekket med tinnfolie og »roteres« 4 min. med en hastighet av 30 omdr./min. Så snart de to veskeskikt er atskilt, pipetteres ut en del av petroleterskiktet og etter henstand i 2 timer måles fargeintensiteten. SCHIBSTED bruker cresol-rødt (pH = 8.3) som standard sammenlikningsskala. Vi har valgt å måle fargen i et Beckman spektrofotometer og angi harskheten som ekstinksjonen for 1 %-ig fettoppløsning i skikttykkelse på 1 cm.

Det vil føre for langt å komme nærmere inn på hvert enkelt ledd i prosessen, men de erfaringer vi har gjort tyder på at reaksjonen er ytterst følsom for de minste avvikelser i analyseforholdene. Dette gjør at metoden, i den utforming SCHIBSTED har foreslått, er nokså usikker for bestemmelse av harskheten i sildemelfett.

Fig. 1 viser absorpsjonskurver for petroleterekstrakter av presskaker og mel med SCHIBSTEDS reagens. Det er et tydelig absorpsjonsmaksimum ved ca. 515 $m\mu$ og da kurven viser stor regelmessighet må

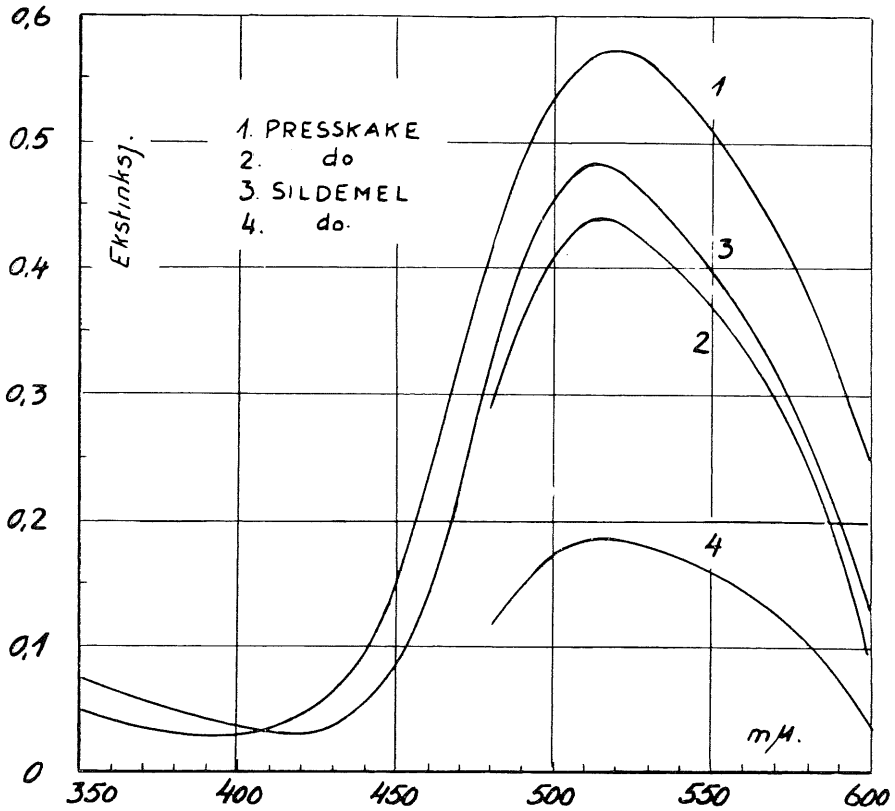


Fig. 1.

en anta at andre reaksjonsprodukter i melfettet ikke virker forstyrrende på absorpsjonskurven. Målt ved 515 mμ var egenfargen av fettoppløsningen helt ubetydelig sammenliknet med den farge reaksjonen ga.

Fargen forandrer seg en del med tiden, tiltar til å begynne med og avtar så langsomt. Likeledes får man en sterkere farge hvis petroleter-skiktet ikke skilles fra vannskiktet med en gang. Dette framgår av tabell 1.

Tabell 1. Ekstinksjoner målt etter forskjellig tid.

	2 timer	21 timer	
	a	a	b
Prøve 1)	0.067	0.070	0.124
— 2)	0.530	0.552	0.702
— 3)	1.020	1.060	1.120

a) petroleteroppl. skilt fra vannfasen.

b) — i kontakt med vannfasen.

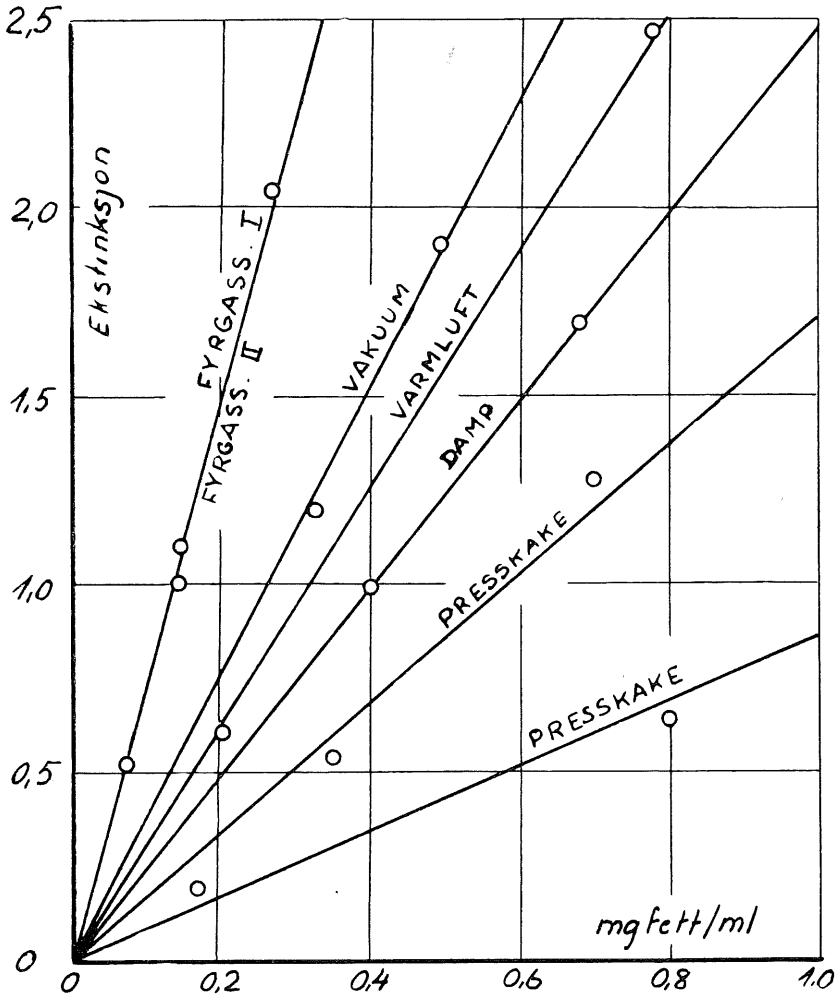


Fig. 2.

Fargen må altså måles etter en bestemt tid og petroleteropløsningen må skilles fra vannfasen så snart skiktene har skilt seg.

Fargen synes å være lineært avhengig av fettkonsentrasjonen. Ved lave ekstinksjonsverdier var det vanskelig å få reproducerbare verdier, og man bør derfor måle fargen i en fortykning som gir ekstinksjoner på ca. 0.5—0.8. En fant det sikrest å arbeide med 2 forskjellige fortykninger og ta middelverdien av de lineært utregnede harskhetstall. Fig. 2 viser de bestemmelser som er gjort i presskake- og mel-fett. Det ser ut til at ekstinksjonen er lineært avhengig av fortykningen.

Bestemmelse av flyktig kvelstoff.

Ved den vanlige metode til bestemmelse av flyktig kvelstoff oppslemmes melet i vann, tilsettes magnesiumsoksyd og kokes $\frac{1}{2}$ time etter at forlaget er kommet i kok. Det har vist seg at denne metode gir alt for høye verdier. En benyttet derfor den metode som er foreslått av HJORTH-HANSEN og BAKKEN (1947), De overdestillerte baser ble atskilt ved formoltrering.

Bestemmelse av cholin.

Cholin foreligger for størstedelen som bestanddel av lecitin, det mest kjente av fosfatidene. Cholin er en uunnværlig bestanddel i ernæringen og betraktes vanligvis som et vitamin. Den analytiske bestemmelse av cholin byr på visse vanskeligheter. Det vil føre for langt her å komme inn på de mer inngående metodiske undersøkelser som vil bli publisert et annet sted (NOTEVARP og JEBSEN). Her skal bare gjengis den framgangsmåte som er funnet hensiktsmessig for bestemmelse av cholin i sildemel.

Ekstraksjon.

10 g findelt stoff (sikt nr. 30) tilsettes 100 ml 96 %-ig etanol i en 750 ml erlenmeyerkolbe og kokes i 2 timer med tilbakeløpskjøler. Alkoholene dekanteres fra og filtreres varm ned i en 1 liters rundbolbe. Stoffet i kolben kokes opp med 50 ml etanol og dekanteres gjennom samme filteret. Filteret overføres så til ekstraksjonskolben, og der kokes påny i 1 time med 50 ml etanol. Etter dekantering og filtrering gjentas utkokingen ytterligere 2 ganger med 50 ml etanol ved et kort oppkok hver gang. Alkoholene fjernes fra oppløsningen ved inndamping i vakuum.

Forsåpning.

Ekstraktet tilsettes 50 ml mettet $\text{Ba}(\text{OH})_2$ og kokes 1 $\frac{1}{2}$ time hvorved fosfatidene forsåpes og cholinet frigjøres. Da trimetylamin gir samme reaksjon som cholin, må dette fjernes ved inndamping i vacuum til ca. 40 ml. Hydrolysatet tilsettes så eddiksyre (30 %-ig) til pH = 9. Som indikator anvendes et par dråper tymolftalein. Oppløsningen filtreres så gjennom nutsch, og filteret utvaskes 6 ganger med 2 ml vann hver gang. Filtratet inndampes til 40 ml.

Felling som cholin-reineckat.

Hydrolysatet tilsettes 30 ml 2 %-ig oppløsning av Reineckesalt i metanol, og anbringes i kjøleskap natten over. Bunnfallet filtreres fra

gjennom nutsch og vaskes 2 ganger med isavkjølt vann mettet med cholin-reineckat og 1 gang med etanol mettet med cholinreineckat ved 0° C. Cholinreineckatet løses så i 50 ev. 100 ml aceton. Ved enkelte prøver, særlig for mel med høyt innhold av limvannsstoffer, kan oppløsningen bli blakket. Ved tilsetning av noen korn fosforwolframsyre fnokker de dispergerte stoffer ut og kan fjernes ved filtrering.

Ekstinksjonen ble bestemt ved hjelp av et Beckman spektrofotometer. Cholinreineckat i aceton viser to utpregete absorpsjonsmaksima ved 5300Å og 3270Å. Ekstinksjonen er lineært avhengig av konsentrasjonen. Ved lavere konsentrasjoner, fra 0.2—3 mg pr. 100 ml, er det hensiktsmessig å måle ekstinksjonen ved 3270Å. Ved konsentrasjoner fra 10—100 mg pr. 100 ml bør en foreta målingene ved 5300Å.

Bestemmelse av sildemelproteinets fordøyelighet.

Under tørkingen vil fordøyeligheten av sildemelprotein i mer eller mindre grad nedsettes. Foruten temperaturen spiller tørketiden også inn. I litteraturen angis fordøyeligheten av sildemelprotein bestemt ved dyreforsøk fra 85—94 %. Bestemmelse av fordøyeligheten ved kunstig fordøyning med pepsin-saltsyre er forbundet med så mange usikkerhetsfaktorer at det er tvilsomt hvilken verdi en kan tillegge disse bestemmelser. Da reaksjonen er utpreget heterogen avhenger resultater bl. a. av melets finfordeling og overflatestruktur, fettinnhold og suspenderingen av melet i fordøyelsesvesken. En annen faktor som også kan variere temmelig meget er aktiviteten av de forskjellige pepsinpreparater. Vi undersøkte en rekke preparater og fant stor forskjell. Det beste av de som ble prøvet var av merket Langebek 1—900 U.S.P.

Foruten den totale fordøyelighet (24 timers reaksjon) undersøkte en de forskjellige mels »lettfordøyelighet« : den mengde av proteinet som var fordøyet etter 2 og 4 timers reaksjonstid.

Melet ble først finmalt så det kvantitativt passerte en sikt med 30 masker/cm. Der ble innveid 0.5 g mel til et totalt veskevolum av 50 ml. Saltsyrekonsentrasjonen var 0.16 N og pepsinkonsentrasjonen 0.62 g/l. Resultatet av forsøkene ga ikke noe entydig bevis for at det var noen forskjell på fordøyeligheten av de ulike meltyper. Etter 24 timer fant en fordøyelighetskoefisienter på ca. 88 %, mens resultatet etter 2 og 4 timer var henh. 72—77 % og 84—86 %.

Resultatet av disse undersøkelser, unntatt fordøyelighetstall, er sammenstillet i tabell 2.

Tabell 2

	Vitamin A		Harskhet		Fri fettsyre g/100g	Eterekstrakt		Flyktig kvelstoff, mg/100g tørrst.			Cholin mg/100g tørrstoff
	B.L.V. I.E./g (Carr Price)		Kreis- tall	Schib- sted's met.		g/100g av tørrst.	% av oppr. fett	Ammo- niakk	Trimet.	Total flyktig N	
<i>Fyrgasstørke I</i>											
Olje	—	—	6	—	2	—	—	—	—	—	—
Presskake	—	—	310	—	13	—	—	—	—	—	480
Mel, ferskt	0.0	0	3250	76	13	7.4	—	—	—	—	530
» 3 mnd.	—	—	495	—	12	—	—	—	—	—	—
» 12 mnd.	—	—	—	—	—	5.2	70	—	—	—	—
<i>Fyrgasstørke II</i>											
Olje	—	—	3	—	4	—	—	—	—	—	—
Presskake	—	—	171	20	15	—	—	155	102	257	440
Mel, ferskt	0.0	0	1335	76	15	8.7	—	85	45	130	410
» 3 mnd.	0.0	0	240	6	14	—	—	—	—	—	—
» 12 mnd.	—	—	—	—	13	7.5	86	—	—	—	—
<i>Dampstørke</i>											
Olje	—	—	3	—	4	—	—	—	—	—	—
Presskake	—	—	171	20	15	—	—	155	102	257	440
Mel, ferskt	2.65	85	180	25	15	9.8	—	114	34	148	400
» 3 mnd.	2.75	88	19	5	15	—	—	—	—	—	—
» 12 mnd.	—	—	—	—	—	8.9	91	—	—	—	—
<i>Varmlufttørke.</i>											
Olje	—	—	6	—	8	—	—	—	—	—	—
Presskake	—	—	96	8	24	—	—	227	101	328	290
Mel, ferskt	1.16	37	920	32	24	9.5	—	151	48	199	310
» 3 mnd.	0.0	0	290	—	24	—	—	—	—	—	—
» 12 mnd.	—	—	—	—	24	8.7	91	—	—	—	—
<i>Vakuumtørke.</i>											
Olje	—	—	4	—	2	—	—	—	—	—	—
Mel, ferskt	?	—	275	88	8	8.6	—	97	65	162	540
» 3 mnd.	—	—	84	—	8	—	—	—	—	—	—
» 12 mnd.	—	—	—	—	9	7.8	91	—	—	—	—

DISKUSJON

Vitamin A.

Vanlig sildolje inneholder 50—100 I.E. vit. A/g. Hvis ikke vitaminet ble destruert under tørkingen skulle en vente at melfettets vitamin A-innhold var av denne størrelsesorden. Som det framgår av tabellen kunne det ikke påvises vitamin A i de to fyrgasstørkete mel. I det varmlufttørkete mel var der en del vitamin A igjen, men dette syntes å destrueres under lagringen, så i praksis ville vel også dette mel være uten betydning som vit. A-kilde. I det damptørkete mel var vit. A godt bevart og mengden i melfettet tilsvarte innholdet i sildoljen. Selv etter 3 mndr. lagring syntes vitamin A-innholdet å være det samme. At vitamin A er så lagringsbestandig i dette mel skulle tyde på at melet i stor utstrekning har bevart de oksydasjonsbeskyttende stoffer, eller at melet ikke i nevneverdig grad er blitt tilført positive oksydaskatalysatorer under produksjonsprosessen. Et vakuamtørket mel ble også undersøkt, men her fikk man så sterk rødfarge ved CARR—PRICE reaksjonen at vit. A ikke kunne bestemmes med den anvendte analysemetodikk.

Melfettets harskhet.

Når man sammenlikner tallene for harskhet i fett fra presskake og mel kan man få et innblikk i hvor stor påkjenning melet er blitt utsatt for under tørkingen. Det er som rimelig kan være en viss sammenheng mellom harskheten og vit. A-innholdet. I de melprøver som viste den høyeste harskhet, kunne ikke vit. A påvises, et tegn på at fettene har vært utsatt for en vidtgående oksydasjon under tørkeprosessen. Det er påfallende at harskheten i fett fra det damptørkete mel ikke synes å være høyere enn i presskaken. Som ventet ga det vakuamtørkete mel lave harskhetstall. I de fyrgass- og varmluft-tørkete mel var harskhetstallene betydelig høyere.

Som nevnt var forutsetningen for at KREIS-reaksjonen kunne brukes som et kvantitativt uttrykk for harskheten at mengden av epihydrinaldehyd tiltok proporsjonalt med harskheten. Dette ser imidlertid ikke ut til å være tilfelle. I mel som var lagret 3 mndr. fant vi betraktelig lavere KREIS-tall enn i ferskt mel. Epihydrinaldehyd forsvinner altså etter hvert og de Kreistall man bestemmer i lagret mel står ikke i relasjon til de oksydasjonsforandringer fettene har undergått.

Harskheten bestemt etter SCHIBSTEDS metode gir det samme bilde som KREIS-tallet. Etter 3 mndr. lagring ble der også med denne metode funnet meget lavere verdier enn i ferskt mel, og reaksjonen synes altså i likhet med KREIS-reaksjonen uegnet for mel som har vært lagret en tid.

F r i f e t t s y r e.

A. MOEN (1933) foreslår bestemmelse av sildemelfettets innhold av fri fettsyre som et godt middel for å kunne dra slutninger om råstoffets friskhet, forutsatt at innholdet av fri fettsyre er uavhengig av tørkebetingelsene.

Det tør framgå av tabellen at der ikke dannes fri fettsyre under tørkingen, og fettsyreinnholdet synes heller ikke å forandre seg vesentlig under lagringen av melet. Dette er selvsagt avhengig av at melet er tilstrekkelig tørket, slik at der ikke blir grobunn for mikroorganismer. I et par sekker som ved et uhell var blitt våte og derfor var begynt å mugne, fantes et innhold av fri fettsyre i melfettet på ca. 50 g/100 g.

Det er bemerkelsesverdig at fettene i presskaken synes å inneholde atskillig mer fri fettsyre enn den tilsvarende sildolje. Dette skulle tyde på at det fett som blir tilbake i presskaken og som altså vanskeligst lar seg presse ut er forskjellig fra selve sildoljen. Innholdet av fri fettsyre i melfettet er i god overensstemmelse med friskheten av råstoffet slik dette ble bedømt da melet ble produsert, og som også kommer til uttrykk i sildoljens innhold av fri fettsyre. Innhold av fri fettsyre i melfettet synes derfor å være en utmerket støtte til vurdering av råstoffets friskhet.

E t e r e k s t r a h e r b a r t f e t t.

Det har vist seg at fettinnholdet i sildemel, når dette bestemmes ved ekstraksjon med eter, avtar med lagringstiden. Dette kommer av at eter er et dårlig oppløsningsmiddel for omdannet fett. Tilbakegangen i eterekstraherbart fett skulle derfor kunne angi graden av forandringene i fettene under lagringen. Dette forhold trer da også tydeligst fram hos de to mest påkjente fyrgasstørkede mel.

B e s t e m m e l s e a v f l y k t i g k v e l s t o f f.

Ved bedømmelse av et sildemel benytter man seg ofte av melets innhold av «lett avspaltbart kvelstoff» (ammoniakk). Det kan derfor være av interesse å se hvor meget av presskakens flyktige kvelstoff som gjenfinnes i melet.

Av tabell 2 framgår at det fjernes betydelige mengder flyktig kvelstoff under tørkingen, mest i gjennomfyringstørken. Det vakuamtørkede mel som har fått den mest skånsomme behandling, inneholder relativt meget flyktig N til tross for at råstoffet var av utmerket kvalitet. Det tør være tvilsomt om en kan trekke noen sikre slutninger angående råstoffets kvalitet ved bare å bestemme flyktig N i melet. Trimetylamininnholdet ser heller ikke ut til å stå i noen bestemt relasjon til råstoffets friskhet.

SAMMENDRAG

For å få et innblikk i om man ved kjemiske undersøkelser kan slutte seg til om et sildemel har vært for sterkt påkjent under tørkingen, er det gjort en del analyser av presskake og mel umiddelbart etter framstillingen og av melet også etter lagring i 3 og 12 måneder ved vanlig romtemperatur. Sildemelprøvene representerer følgende tørkeprosesser: (1) fyrgasstørke, (2) varmluft-tørke (Huse), (3) damptørke og (4) vakuumbtørke.

I det ferske mel fra fyrgasstørkene var vitamin A fullstendig destruert (Carr Price Test), mens tilsvarende mel fra varmlufttørken hadde tapt over halvparten av sin opprinnelige vitamin A-verdi. Melet fra sistnevnte tørke inneholdt ikke vitamin A etter 3 måneders lagring. I mel fra damptørke var vitamin A bevart selv etter 3 måneders lagring. En dyprød farge forstyrret antimotrikloridreaksjonen ved bestemmelse av vitamin A i vacuumtørket sildemel.

Harskheten i melfettet ble bestemt etter en modifisert KREIS-metode og med SCHIBSTEDS aldehydreagens. Det nyproduserte mel fra fyrgass- og varmluft-tørkene var meget harskt. Tilsvarende mel fra damp og vacuum-tørkene viste betydelig lavere harskhetstall. Harskhetsanalysen etter ovennevnte metoder sviktet for lagret sildemel.

Melfettets innhold av frie fettsyrer steg ikke hverken under selve tørkeprosessen eller under lagring av melet, og skulle således være et godt mål for kvaliteten av det opparbeidete silderåstoff.

Den største tilbakegang i eterekstraherbart fett under lagringen fant en i de mel som ble mest oksydert ved tørkeprosessen.

Melets cholininnhold var lite influert både av tørkebetingelser og lagringstid.

Omkring 40—50 % av det »lett avspaltbare kvelstoff« (ammoniakk) forsvant under tørkeprosessen.

Den anvendte metode for bestemmelse av proteinets lettfordøyelighet med pepsin--saltsyre ga ikke verdier som sto i noen tydelig relasjon til tørkebetingelsene.

SUMMARY

The intention of these investigations was, by chemical methods, to determine the influence of various drying processes upon the quality of herring meals. The herring meal from four types of dryers — (1) flame-dryers, (2) hot air dryers, (3) steam dryers, (4) vacuum dryers — and the corresponding presscakes were analysed immediately after pro-

cessing and the meals also after storage for three and twelve months at ordinary room temperature.

The vitamin A, determined by a special procedure, using antimony trichloride as reagent (CARR-PRICE test), was very susceptible to destruction in dryer (1) and (2) (see above). In herring meal from dryer (3) the vitamin A content was intact for a storing period of at least three months at ordinary room temperature. A deep red colour interfered with the vitamin A determination in the vacuum dried meal.

The rancidity of the fats extracted from newly prepared meals, as determined by KREIS-value (a modified method) and by SCHIBSTED'S reagent for aldehydes, gave high figures for dryer (1) and (2). The corresponding figures for dryer (3) and (4) were considerably lower. The above mentioned rancidity reactions proved unfit for stored herring meals.

The free fatty acid content of the meal-fat did not rise neither during the drying process nor during storage of the meals for a period of twelve months at room temperature. The percentage of fatty acids in the meal-fat is therefore a fairly good indication of the quality of the herring raw materials entering the dryer.

The largest decrease in ether-extractible fat after storage was found for those herring meals which had become most rancid during the drying process.

The cholin content of the meals was rather constant, and little influenced by either drying conditions or storing time.

About 40 to 50 per cent of the volatile nitrogen disappeared during the drying process.

With the analytical method used no definite relation was found between the content of easy digestible proteins in the meals and the drying conditions.

L i t t e r a t u r

- 1932 SCHIBSTED, HELGE, Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. Vol. 4, No. 2, 205.
1947 HJORTH-HANSEN, SV. og K. BAKKEN Fiskeridir. Skr. Ser. Tekn. unders. Vol. 1. No. 6.
1933 MOEN, ADOLF, Tidskr. for det norske landbruk, 40, No. 6.
NOTEVARP, O. og J. JEBSEN. Best. av cholin i fiskeriprod. (*Ikke publisert*).