

FISKERIDIREKTORATETS KJEMISK-TEKNISKE  
FORSKNINGSINSTITUTT

FRAKSJONERING AV MARINE FETTSYRER

- I. Oppdeling av marin fettsyreblending i mettete, monoen- og polyenfettsyrer ved direkte utfrysing og filtrering kombinert med utkrystallisering fra vannholdig, nedkjølt metanol.

ved

Lars Aure og Ivar Ottesen

- II. Fraksjonering av marine fettsyrer ved motstrømsekstraksjonsfordeling i løsningsmiddelsystemet dimetylsulfoksyd/n-heptan.

ved

Lars Aure og Hans Kløkstad

## FRAKSJONERING AV MARINE FETTSYRER

### Innledning

Bruk av marine oljer i kostholdet er basert på raffinering og hydrogenering av oljene til passende jodtall og smeltepunkt, særlig for anvendelse som råstoff til margarinindustrien.

Hvaloljens fettsyresammensetning gjør den bedre egnet enn sildolje til ovennevnte formål, men siden hvaloljekvantumet er gått sterkt tilbake i den senere tid, er mulighetene for kombinasjonen hvalolje/sildolje blitt meget begrenset. Dette i forbindelse med intens reklame for og øket bruk av planteoljer (særlig soya-olje) i margarinene tenderer i retning av avtakende anvendelse av marine oljer til spiseformål. Denne utvikling har allerede skapt problemer for avsetningen av marine oljer til tilfredsstillende priser, særlig i gode fangstår.

De marine oljer er av meget varierende kvalitet og har en bredere og mer komplisert fettsyresammensetning enn dyre- og plantefett. Særlig karakteristisk er fiskeoljenes store innhold av C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub> monoen- og høyt umettete polyensyrer (pentaen- og heksaensyrer). Dette begrenser fiskeoljenes anvendelse til spesielle formål. Eksempelvis bevirker deres store innhold av mettede og monoumettede fettsyrer at fiskeoljene som sådanne er mindre godt egnet som tørrende oljer, mens de langkjedete C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub> monoen- og polyensyrer nedsetter deres anvendelighet til spiseformål.

Der foreligger således et større behov for oppdeling av fiskeoljer i mer ensartete fraksjoner for spesielle anvendelser enn tilfelle er for plante- og dyrefett. En fraksjonering av fete oljer er imidlertid bare i begrenset omfang mulig med selve glyseridene hvor fettsyrene er temmelig jevnt fordelt i glyseridmolekylene. Oppdeling av fettsyrene etter kjedelengden praktiseres ved vakuumdestillering av deres metylestere etter forutgående hydrogenering. Man får da fraksjoner vesentlig av mettede fettsyrer. Destilleres metylestere av fiskeoljefettsyrer uten forutgående hydrogenering fås fraksjonsblandinger av mettede og umettete fettsyrer av lavere og midlere kjedelengder samt en vidtgående polymerisert fraksjon fra oljens langkjedete fettsyrer.

De to metoder som her skal beskrives oppdeler fettsyrene vesentlig etter umettethets-graden. Den ene metode er basert på utfrysing og filtrering av fettsyrene direkte fra oljen kombinert med utkrystallisering fra vannholdig, nedkjølt metanol.

I den andre metoden fraksjoneres fettsyrene ved motstrøms-ekstraksjon i løsningsmiddel-systemet dimetylsulfoksyd/n-heptan.

- I. Oppdeling av marin fettsyreblanding i mettede, monoen- og polyenfettsyrer ved direkte utfrysing og filtrering kombinert med utkrystallisering fra vannholdig, nedkjølt metanol.

Emersolprosessen er en billig metode for utskilling av mettede fettsyrer fra en blanding av planteolje-fettsyrer. Den base-res på utfelling av de mettede fettsyrer fra vannholdig metanol (10 vol. % vann) ved  $-10^{\circ}\text{C}$  med kontinuerlig fraskilling og vasking av fettsyrekrystallene på roterende vakuum-filtre. Denne metodens hovedprinsipp er forsøkt tilpasset marine fettsyreblandinger for oppdeling av disse i mettede, monoen- og polyenfettsyrer.

Ved orienterende undersøkelser med marine fettsyrer (torsketransfettsyrer) fant en at prosessen i hovedtrekkene måtte utføres på følgende måte:

- a) Fettsyreblandingen nedkjøles til  $-12^{\circ}\text{C}$ , filtreres og presses.
- b) De urene, mettede fettsyrer i presskaken omkrystalliseres fra 10 % vannholdig metanol ved samme temperatur. Krystallmassen utskilles og vaskes med 10 % vannholdig metanol.
- c) Den vannholdige metanol, som inneholder endel oppløste fettsyrer (fra b), avdestilleres og fettsyrene går tilbake i prosessen.
- d) Monoen- og polyenfettsyrene fra prosessens første trinn (a) oppløses i 7 % vannholdig metanol og nedkjøles til  $-40^{\circ}\text{C}$ . Utfelte monoensyrer fraskilles.
- e) Metanol avdestilleres filtratet fra d, og fettsyrene herfra (vesentlig polyensyrer) nedkjøles til  $-40^{\circ}\text{C}$ . Utfelte, urene monoensyrer frafiltreres og tilbakeføres i prosessen.
- f) Filtratet fra e), skulle da vesentlig bestå av polyenfettsyrer.

Detaljert beskrivelse av metode og resultater

#### 1. trinn i prosessen - fraskilling av mettede fettsyrer

400-500 g fettsyreblanding (av torsketrans) ble i godt isolert begerglass nedkjølt (sakte nedkjøling for bedre krystallisering) i ca. 1 døgn ved  $-12^{\circ}\text{C}$ , og den forsiktig opprevne krystallmassen filtrert (linduk) i spesiell metallnutsch ved samme temperatur. De frafiltrerte fettsyrekrystallene ble deretter presset godt med et stempel tilpasset nutschen. I to parallelle forsøk fikk en i denne operasjon 46 % og 43 % presset krystallmasse med jodtall på henholdsvis 116 og 113 enheter (se prosess-skjema).

Presskaken ble oppsmeltet og løst i vannholdig (10 vol. % vann) metanol. Denne løsning, med et fettsyreinhold avpasset til 27 g FS/100 ml, ble nedkjølt godt isolert natten over ved

-12°C og deretter filtrert og presset. Mengden av utfelte "mettete" fettsyrer var nå redusert til 20 og 21 % og jodtallet til henholdsvis 32 og 41 enheter.

Den frafiltrerte metanolløsning inneholdt en fettsyremengde tilsvarende 22-26 % av totalt inngåtte fettsyrer i prosessen. Filtrat-fettsyrene hadde et jodtall = 185-188.

Etter gjentatt omkrystallisering fikk en et endelig utbytte av "mettete" fettsyrer på 18 % med jodtall = 18-19. Fettsyrene i den frafiltrerte metanolløsning utgjorde her 2 og 3% med jodtall på 138 og 168 enheter.

I en kontinuerlig prosess må metanol/fettsyre-filtratene inndampes og fettsyrene returneres i prosessen (se prosesskjema, utbytte-tallene i parentes uten tilbakeføring).

## 2. trinn i prosessen - fraskilling av monoen-fettsyrer

I en kontinuerlig prosess ville ca. 82 % av fettsyrene med et jodtall = ca. 200 bli tilført 2. prosesstrinn. Disse fettsyrene samt retur-fettsyrene fra 3. trinn løstes i vannholdig (7 vol. % vann) metanol til en fettsyrekonsentrasjon av 27 g/100 ml løsning og deretter nedkjølt (godt isolert) natten over ved min. -40°C. Den utfelte krystallmassen, vesentlig monoen-fettsyrer ble frafiltrert og presset som foran beskrevet. Fettsyrene i filtratet utgjorde 44 % og i presskaken 59 % av totalfettsyrene. Jodtallene i disse fraksjoner var henholdsvis 280 og 139 enheter.

Presskaken ble smeltet og omkrystallisert som foran fra vannholdig metanol (7 vol. % vann) ved samme temperatur. Den pressete krystallmasse redusertes da til 47 % med et jodtall på 99, mens filtratet inneholdt 12 % av fettsyrene med jodtall = 289.

Metanol/fettsyre-filtratene ble inndampet og fettsyrene herfra tilført prosesstrinn 3.

## 3. trinn i prosessen - den polyumettete fettsyrefraksjon

Fettsyrene med jodtall = ca. 282 fra inndampingen av filtratene i 2. trinn (ialt 56 %) ble uten løsningsmiddel nedkjølt i godt isolert kar ved min. -40°C.

Den frafiltrerte og pressete utfelningen (vesentlig monoensyrer) utgjorde 21 % av fettsyrene med et jodtall = 200. Disse fettsyrer tilbakeførtes til 2. prosesstrinn.

Filtrat-fettsyrene, som vesentlig besto av polyen- med en del relativt kortkjedete monoen-fettsyrer - hadde et jodtall på 328, og utbyttet var 35 % av total-fettsyrene inngått i prosessens 1. trinn.

Prosentfordeling og sammensetning av fettsyre-fraksjonene

Ved den foran beskrevne fraksjoneringsmetode fikk en av de anvendte torsketran-fettsyrer (jodtall = 167) ca. 18 % utbytte av mettede fettsyrer med jodtall = 18-19, ca. 47 % monoen-fettsyrer med jodtall = ca. 99 og en polyen-fettsyre-fraksjon på ca. 35 % med jodtall = ca. 328 (se tabell).

Gasskromatografiske analyser av den mettede og monoumettede fettsyrefraksjon ble utført ved vår vitaminavdeling med følgende resultat:

Mettet FS-fraksjon		Monoumettet FS-fraksjon		Polyen FS-fraksjon	
Utbytte	ca. 18 %	Utbytte	ca. 47 %	Utbytte	ca. 35 %
Jodtall	" 18	Jodtall	" 99	Jodtall	" 328
	% av mettet FS-fraksjon		% av monoumettet FS-fraksjon		
C12:0	ca. 2,8	C14:0	ca. 4,2		
C14:0	" 3,5	C16:0	" 1,4		
C16:0	" 60,5	C16:1	" 3,6		
C18:0	" 14,7	C18:1	" 45,3		
C20:0	" 5,9	C20:1	" 25,3		
C22:0	" 10,7	C22:1	" 15,6		
Rest	" 1,9	Rest	" 4,6		
	100,0		100,0		

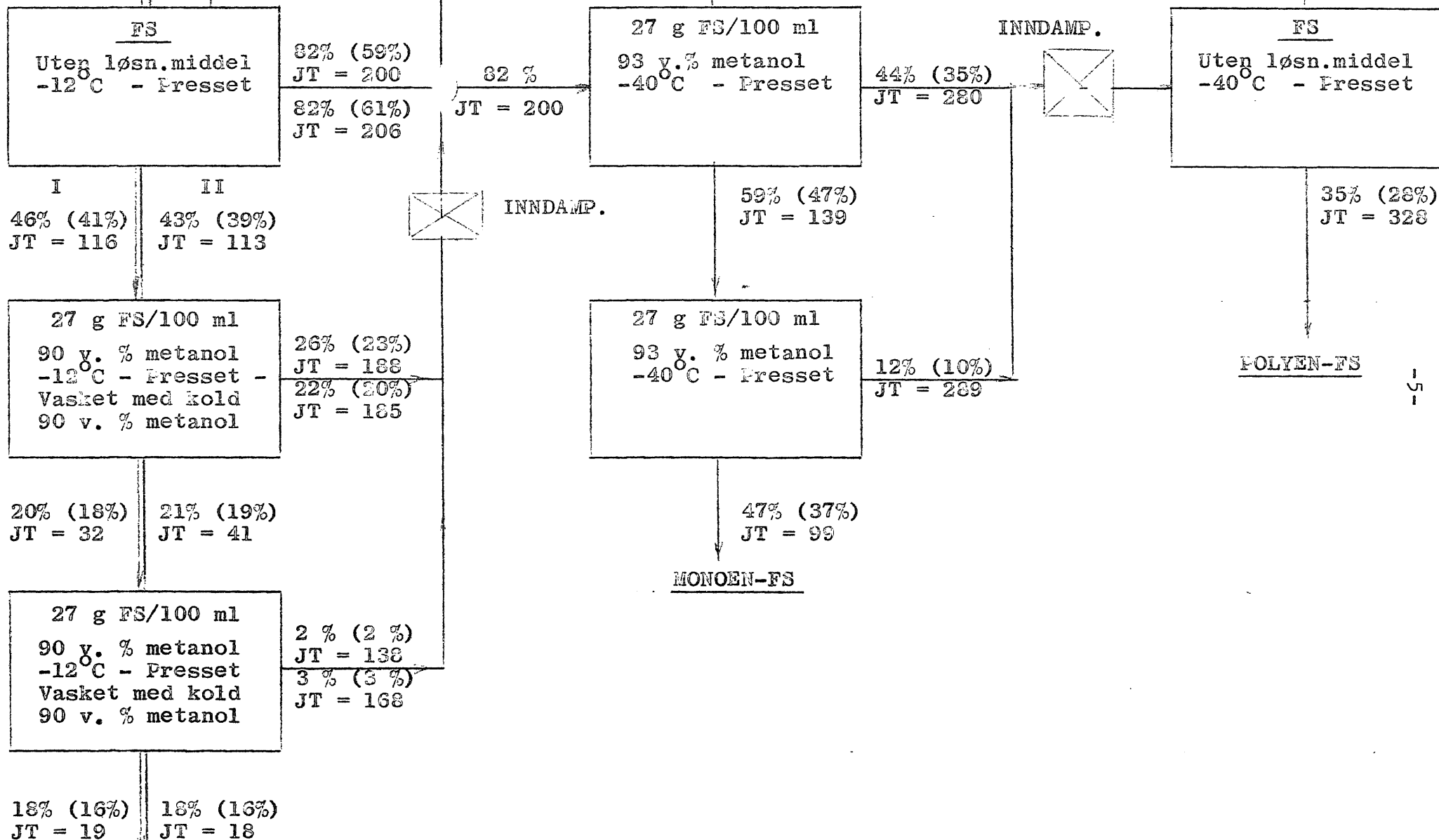
Det beregnete jodtall for den "mettede" og "monoumettede" fraksjon, ifølge den gasskromatografiske analyse, blir endel lavere enn de kjemisk bestemte jodtall. For kompensasjon av denne differanse måtte den umettete "rest" (se analysetabell) ha et urealistisk høyt jodtall. Den gasskromatografiske analyse synes derfor noe usikker, men skulle gi et omtrentlig bilde av sammensetningen av de to fraksjoner. Jodtall lik 18 i den "mettede" fraksjon indikerer 5-10 % umettete fettsyrer i denne fraksjon. I monoensyre-fraksjonen anslås ca. 90 % å være monoensyrer, vesentlig C18, C20 og C22-fettsyrer.

Polyen-fettsyre-fraksjonen fra disse forsøk må forutsettes å bestå vesentlig av polyensyrer med endel C16 og C18 monoensyrer med et midlere jodtall anslått til ca. 93-95. En ren polyenfettsyreblending fra torsketran skulle ifølge nyere analyser ha et jodtall på caa 400. Under disse forutsetninger skulle polyensyre-fraksjonen bestå av ca. 76 % polyen-fettsyrer og ca. 24 % monoen-fettsyrer.

TRANÆFETTSYRER  
Jodtall = 167

I 28% - JT=185  
II 25% - JT=183

PROSESS-SKJEMA



(prosenttall i parantes er utbytter uten tilbakeføring)

## II. Fraksjonering av marine fettsyrer ved motstrømsekstraksjonsfordeling i løsningsmiddelsystemet dimetylsulfoksyd/n-heptan.

Ved en motstrømsekstraksjon av fettsyrer i et system hvor det ene løsningsmiddel er meget polart og det annet upolart, vil de mer umettete fettsyrer fortrinnsvis gå over i den polare fase. Til oppdeling av fettsyrer i en mer mettet og en mer umettet fraksjon har løsningsmidlene dimetylsulfoksyd og n-heptan vist seg særlig velegnet.

### Preliminære undersøkelser

Fettsyrer (FS) fra torsketran og sildolje ble fremstilt ved forsåpning og syrespalting av såpene uten å fjerne uforsåpbare bestanddeler fra fettsyreblandingen.

Innledende forsøk viste at hensiktsmessige mengder fettsyrer løst i n-heptan (H) motstrømsekstrahert direkte med dimetylsulfoksyd (DMSO) ikke førte frem på grunn av emulsjonsdannelse i overgangssonen mellom fasene. Emulsjonsdannelsen forsterket seg med tiltakende  $\beta$ -innhold FS i H og med økende FS-opptak i DMSO.

For å unngå generende emulsjon ble H/FS-løsningen derfor først intenst rystet (under  $N_2$ ) med DMSO ved værelsestemperatur til oppnådd FS-likevekt mellom fasene. Etter denne preliminære fordeling oppsto der bare ubetydelig emulsjonsdannelse under motstrømsekstraksjonen.

Utførte forsøk viste videre at en kunne anvende opp til 35 g FS pr. 100 ml H-løsning uten generende komplikasjoner i motstrøms-ekstraksjonstårnet.

Basert på disse foreløpige undersøkelser fant en i hovedtrekkene å måtte utføre fraksjoneringsforsøkene på følgende måte:

1. Løsning av FS i H = 35 g FS/100 ml løsning.
2. Rysting av H/FS-løsningen med passende mengde DMSO ved bestemt temperatur til oppnådd FS-likevekt mellom fasene.
3. Skilling av fasene ved samme temperatur som under rystingen.
4. Motstrømsekstraksjonen av de to FS-fasene foretas i vertikalt stående glassrør fyllt med passende glasskuler, hvor H/FS-fasen og DMSO/FS-fasen motstrømsekstraheres hver for seg med henholdsvis DMSO og H ved bestemte temperaturer.
5. Når H-fasen resp. DMSO-fasen motstrømsekstraheres holdes tårnet fyllt med henholdsvis DMSO og H til like over glasskuleskiktet.

### Motstrømsekstraksjonskolonnen

Ved motstrømsekstraksjon av fasene anvendtes en apparatoppstilling som vist i fig. 1. Kolonnen består av et 2,0 m langt, loddrett-stående glassrør med 2,5 cm indre diameter. 25 cm fra

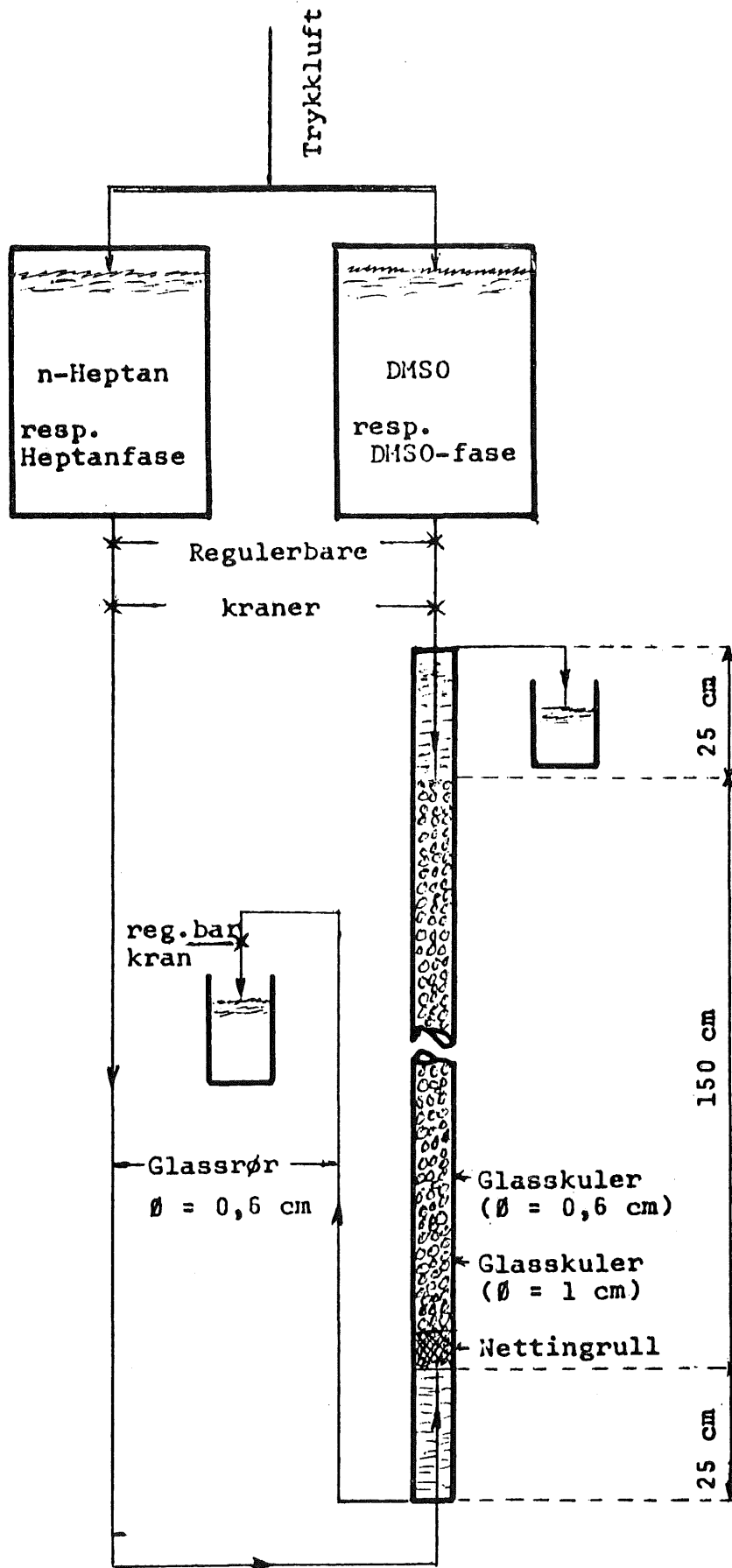


Fig. 1



bunnen er innsatt en opprullet netting. Hvilende på nettingen først et 5-6 cm lag med større glasskuler (ca. 1 cm diameter) og ovenfor, til 25 cm fra toppen av glassrøret, ifylles mindre glasskuler med 0,6 cm diameter.

Løsningsmiddel og FS-faser innføres i 25 cm's avstand fra bunn og topp av kolonnen gjennom regulerbare glasshaner. Nivået av den kontinuerlige fase innstilles ved regulerbar avtapping av DMSO-fasen fra bunnen av kolonnen.

#### Ekstraksjonstemperatur

I temperaturområdet rundt 20°C endres FS-fordelingen mellom H og DMSO merkbart selv ved bare 2 a 3°C temperaturdifferanse. Ved 18°C ekstraheres mindre mengder umettete FS over i DMSO-fasen enn ved f.eks. 21°C, men FS's jodtall er høyere i DMSO-ekstraktet ved 18°C. For best mulig atskillelse av polyumettete FS ved utrustingen (1. trinn i prosessen) bør en derfor anvende den laveste temperatur (ren DMSO krystalliserer ved 18,5°C) og heller øke DMSO-mengden for å oppnå et tilstrekkelig utbytte.

Av samme grunn bør en ved motstrømsekstraksjon av H-FS-fasen med DMSO, og av DMSO-FS-fasen med H, anvende henholdsvis ca. 20-21°C og ca. 18°C for å oppnå maksimal effekt.

#### Fettsyre- og løsningsmiddelmengder anvendt ved utrusting og motstrømsekstraksjon

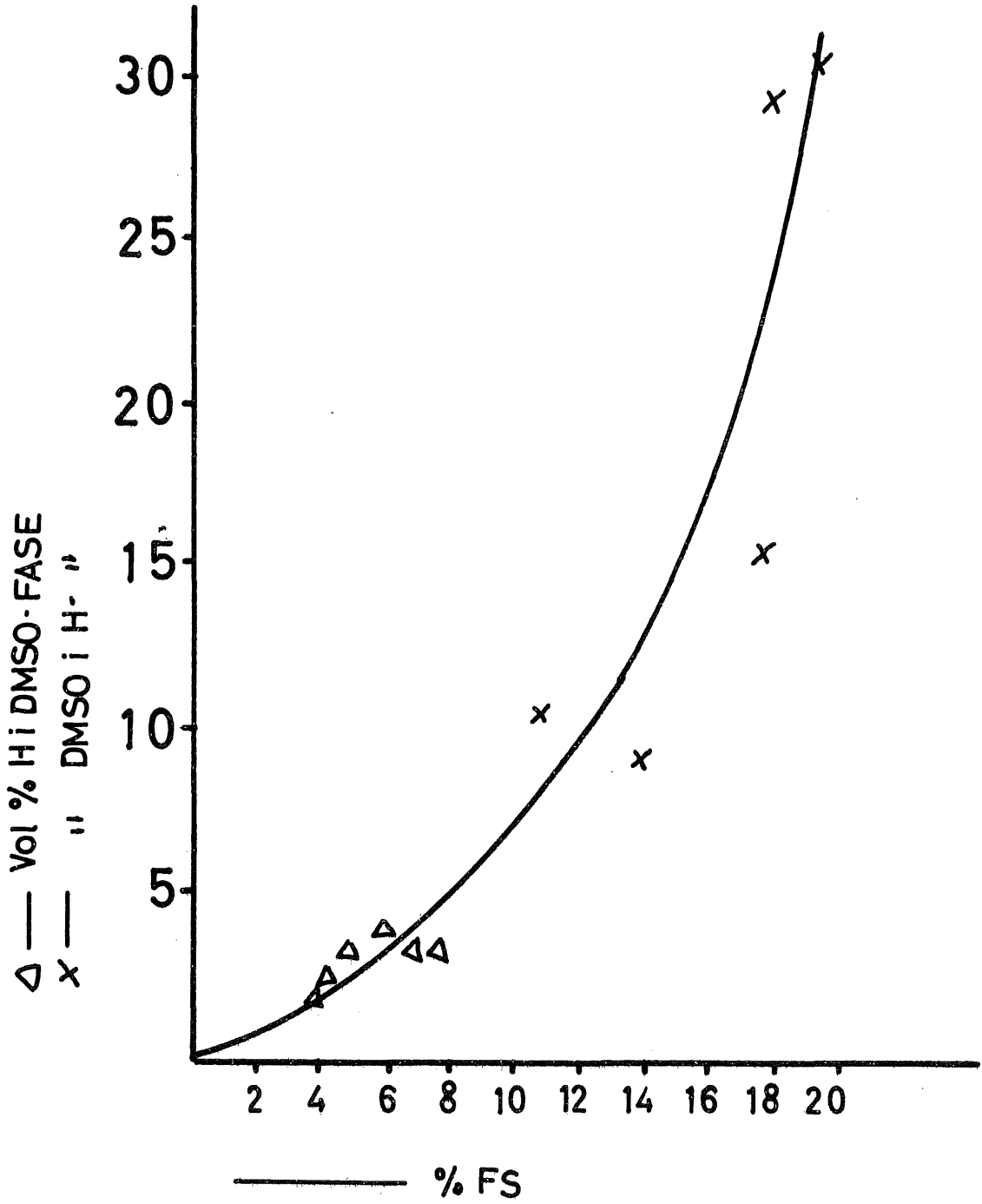
I alle forsøk anvendtes 35 g FS pr. 100 ml heptan-løsning. Minst 1500 ml av denne løsning ble så gjentatte ganger grundig rystet under N<sub>2</sub> (klaring av fasene mellom hver rysting) med varierende mengder DMSO ved 18°C til FS-likevekt mellom fasene, og endelig klaring av fasene ved samme temperatur. For hvert rystefor-delingsforsøk ble H- og DMSO-fasen motstrømsekstrahert med forskjellige mengder rent løsningsmiddel for å finne ut hvilke mengder som måtte anvendes for å oppnå FS-ekstrakter med tilfredsstillende atskillelse av de mer mettede og de polyumettete fettsyrer.

Gjendtidig løselighet av løsningsmidlene i hverandre øket med FS-konsentrasjon som fig. 2 viser. Dette forhold gjør seg særlig gjeldende for H-fasen med dens høyere FS %, og begrenser den opprinnelige H/FS-løsnings (1) FS-innhold oppad til ca. 35 g FS/100 ml.

Etter tallrike forsøk fant en at tilfredsstillende fraksjonering kunne oppnås ved følgende betingelser:

- 1) når en ved utrusting ved 18°C brukte ca. 2,75 l. DMSO pr. 1. H/FS-løsning,
- 2) når en ved motstrømsekstraksjon ved 20-21°C av 1 l. H/FS-fase (etter skilling) anvendte ca. 2 l. DMSO,
- 3) når 2 l. DMSO/FS-fase (oppkonsentrert ved utkrystallisering av DMSO) motstrømsekstraheres ved 18°C med ca. 1 l. H.

Fig. 2



### Anvendte analysemetoder

Polyensyre-innholdet i selve oljen og fraksjonene ble bestemt i selvregistrerende Unicam spektrofotometer ved konjugering av polyensyrene etter professor O. Notevarp og medarbeideres metode utarbeidet ved Institutt for Industriell Kjemi, NTH, Trondheim. Som konjugeringsmiddel anvendes  $18,0 \pm 0,1$  g KOH/100 ml etylenglykolløsning. KOH løses først i alkoholen under rent  $N_2$ -beskyttelse. 11,0 g av reagenset (prøve og blindprøve) oppvarmes først i 20 min. ved  $180,0^\circ C$  under  $N_2$ -strøm (50-75 ml rent  $N_2$ /min.) i termostatbad. Derpå tilsettes prøverøret 28-32 mg fettsyrer nøyaktig innveiet i et lite tynnvegget "glasskar". Prøven rystes omgående samt etter ca. 1 min. henstand i badet. Etter nøyaktig 3,0 min. reaksjonstid uttas prøve og blindprøve og avkjøles hurtig ved rysting i kaldt vann. Prøve og blindprøve blir så spylt over i 25 eller 50 ml målekolbe med etylenglykol for spektrofotometrisk analyse.

Oljens og fraksjonenes innhold av mettede og monoumettede fettsyrer ble gasskromatografisk bestemt ved vår vitaminavdeling. Deres samlede mengde (uttrykt ved flateinnholdene) representerte da  $100 \% \pm \%$  innhold polyensyrer funnet ved konjugeringsanalysen.

Volum-prosent løsningsmidler i fraksjonene ble bestemt i fingradert, smal målesylinder ved innrysting av 4,0 ml vann i 16,0 ml av fraksjonen. Etter henstand og god klaring av skiktene avleste en så volumet av tilsatt vann + DMSO for H/FS-fasen og volumet av H + FS for DMSO/FS-fasen hvor volumet av FS i fraksjonen var bestemt på vanlig måte.

Jodtallsbestemmelsene ble utført etter Wijs metode.

### Fraksjonering av torsketran-fettsyrer

450 g torsketran-fettsyrer (FS) med jodtall = 171,5 ble oppløst i n-heptan (H) til et samlet volum av 1285 ml (35 g FS/100 ml) og rystet intenst (under  $N_2$ ) flere ganger ved  $18^\circ C$  i skilletrakt med 3535 ml dimetylsulfoksyd med henstand til klaring av skiktene mellom hver rysting. Etter siste gangs rysting og god klaring av skiktene målte H/FS-fasen 1375 ml og hadde følgende sammensetning (se prosess-skjema I): FS = 17,9 g/100 ml, DMSO = 29,5 vol % og H = 50,8 vol %, med jodtall = 126,5 for FS.

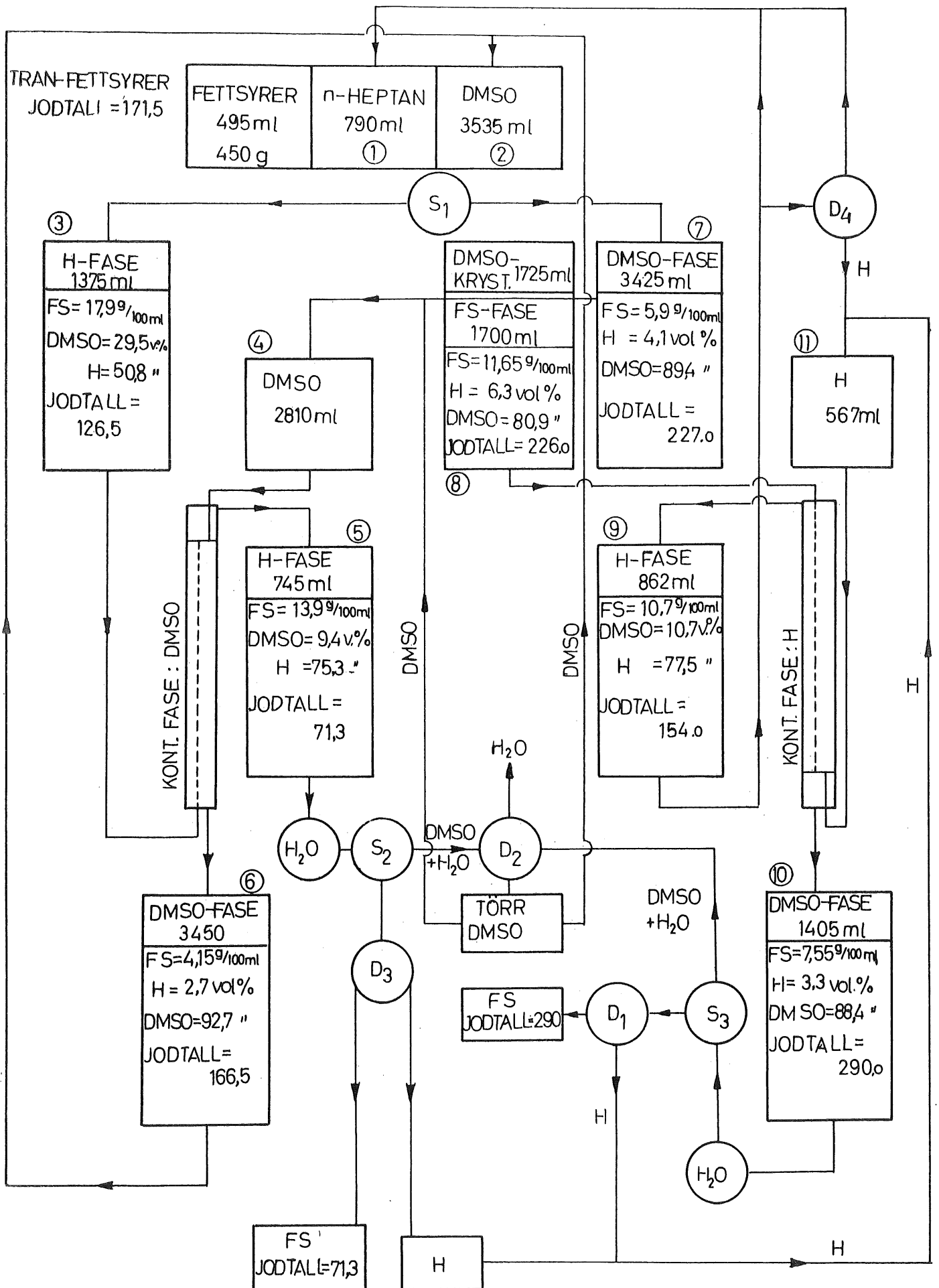
DMSO/FS-fasen utgjorde 3425 ml og besto av: FS = 5,9 g/100 ml, H = 4,1 vol % og DMSO = 89,4 vol %, med jodtall = 227 for FS.

### 1. Motstrømsekstraksjon av H/FS-fasen med DMSO

Motstrømsekstraksjons-kolonnen ble fylt med DMSO til ca. 5 cm over glassperlene. 3,0 ml H/FS-fase og 16,3 ml DMSO pr. min. ble tilført i ca. 20-25 cm's avstand henholdsvis fra bunnen og toppen av kolonnen ved ca.  $20^\circ C$ . Uttappingen av DMSO/FS-fasen fra bunnen av kolonnen ble regulert slik at DMSO-nivået over glassperlene var konstant.

Under disse betingelsen ble forsøket fortsatt til der var inntrådt likevekt i systemet og korresponderende prøver av H/FS-fase og DMSO/FS-fase ble så uttatt for måling av volum og analyse.

PROCESS - SKEMA I



Under prøvetakingen måtte en påse at DMSO-nivået var nøyaktig det samme ved begynnelsen og slutten av prøvetakingen.

Omregnet til det totale H/FS-fasevolum (fra utrustingen, 1375 ml (3)) anvendtes ialt 2810 ml (4) DMSO ved motstrømsekstraksjonen (vol. DMSO/vol. H/FS-fase = 2,04), som ga 745 ml ny H/FS-fase ("slutt"-fase) (5) og 3450 ml DMSO/FS-fase ("retur"-fase) (6) (prosess-skjema I).

H/FS-"slutt"-fasen inneholdt: 13,9 g FS/100 ml, 9,4 vol % DMSO og 75,3 vol % H, ialt 103,5 g FS med et jodtall = 71,3.

DMSO/FS-"retur"-fasen besto av: 4,15 g FS/100 ml, 2,7 vol % H og 92,05 vol % DMSO - ialt 143,0 g FS med jodtall = 166,5.

## 2. Motstrømsekstraksjon av DMSO/FS-fasen med n-heptan

DMSO/FS-fasen fra utrustingen med n-heptan utgjorde 3425 ml som først ble nedkjølt til mesteparten av DMSO utkrystalliserte. Ved delvis oppsmelting og vasking av krystallene med DMSO fikk en 1700 ml konsentrert FS-oppløsning med 11,65 g FS/100 ml, og ca. 1700 ml DMSO med 0,25-0,30 % FS.

Den oppkonsentrerte DMSO/FS-fase ble så motstrømsekstrahert ved 18°C med H ifyllt kolonnen til ca. 5 cm over glassperlene.

I dette forsøket ble H tilført i en mengde av 6,0 ml pr. min. i bunnen og 18,0 ml pr. min. konsentrert DMSO/FS-fase i toppen av kolonnen. Uttappingen av DMSO/FS-fasen fra bunnen reguleres slik at dens nivå ble holdt konstant ca. 5 cm under nettingrullen som bærer glassperlene.

Ellers var fremgangsmåten som beskrevet i forrige avsnitt.

Til motstrømsekstraksjon av 1700 ml konsentrert DMSO/FS-fase anvendtes 567 ml H (vol. DMSO/FS-fase/vol. H = 3,0) som ga 1405 ml ny DMSO/FS-fase ("slutt"-fase) og 862 ml H/FS-fase ("retur"-fase).

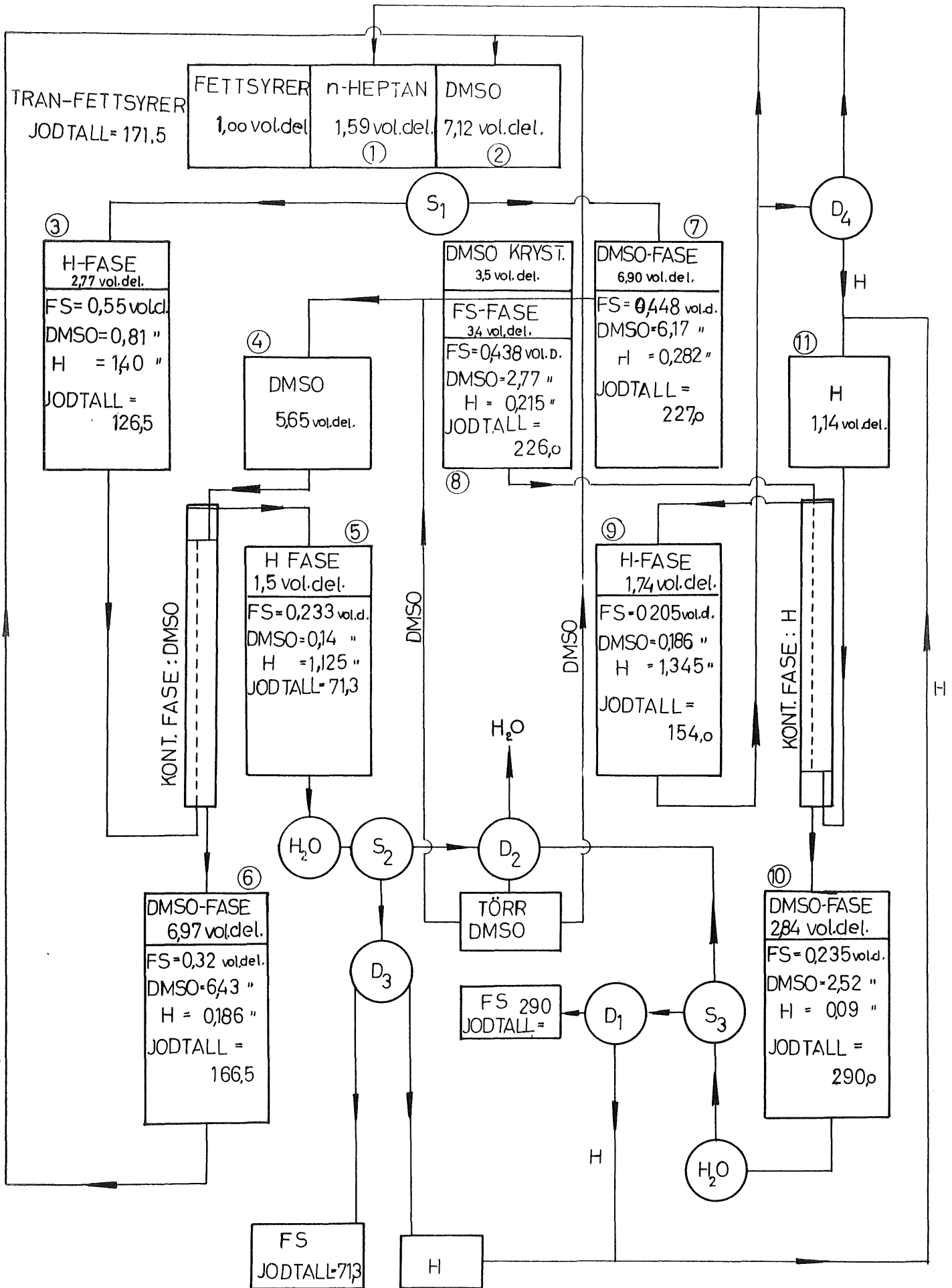
DMSO/FS-"slutt"-fasen besto av: 7,55 g FS/100 ml, 3,3 vol % H og 88,4 vol % DMSO - ialt 106,0 g FS med jodtall = 290.

H/FS-"retur"-fasen inneholdt: 10,7 g FS/100 ml, 10,7 vol % DMSO og 77,5 vol % H - ialt 92,0 g FS med jodtall = 154.

## Antall vol. deler tranfettsyrer og løsningsmidler i de forskjellige prosesstrinn i forhold til 1 vol. del fettsyrer inngått i prosessen

Beregningen av volumforholdene i de forskjellige prosesstrinn i relasjon til 1 vol. del inngåtte FS er basert på analysetallene i prosess-skjema I, idet FS's spesifikke vekt er satt lik 0,91. Disse beregninger er oppsatt i prosess-skjema II. En vil her se at for hver vol. del FS anvendtes 1,59 vol. deler H (1) og 7,12 vol. deler DMSO (2) i første fordelingstrinn (utrusting), som resulterte i 2,77 vol. deler H/FS-fase (3) og 6,90 vol. deler DMSO/FS-fase (7).

PROSSESS - SKJEMA II



H/FS-fasen inneholdt 0,55 vol. deler FS, 0,81 vol. deler DMSO og 1,40 vol. deler H.

DMSO/FS-fasen besto av: 0,448 vol. deler FS, 0,28 vol. deler H og 6,17 vol. deler DMSO, som etter utkrystallisering av DMSO (8) inneholdt 0,438 vol. deler FS, 0,2 vol. deler H og 2,77 vol. deler DMSO.

a) 2,77 vol. deler H/FS-fase ble motstrømssekstrahert med 5,65 vol. deler DMSO (4) som resulterte i 1,50 vol. deler H/FS-"slutt"-fase (5) og 6,97 vol. deler DMSO/FS-"retur"-fase (6).

Sammensetningen av H/FS-"slutt"-fasen (5), som representerer den mer mettede del av de inngåtte FS var som følger: FS = 0,233 vol. deler, DMSO = 0,14 vol. deler og H = 1,125 vol. deler.

DMSO/FS-"retur"-fasen (6) besto av 0,32 vol. deler FS, 6,43 vol. deler DMSO og 0,186 vol. deler H.

b) 3,4 vol. deler konsentrert DMSO/FS-fase (8) motstrømssekstrahertes med 1,14 vol. deler H (11). Denne operasjon ga 2,84 vol. deler DMSO/FS-"slutt"-fase (10) og 1,74 vol. deler H/FS-"retur"-fase (9).

Sammensetningen av DMSO/FS-"slutt"-fasen, som inneholder den polyumettete del av de inngåtte FS, ble funnet å være: 0,235 vol. deler FS, 2,52 vol. deler DMSO og 0,09 vol. deler H, mens H/FS-"retur"-fasen (9) inneholdt: 0,205 vol. deler FS, 0,186 vol. deler DMSO og 1,345 vol. deler H.

#### Fettsyresammensetning av anvendte tranfettsyrer og fraksjoner av samme

I tabell 1 er oppsatt analyser av fettsyresammensetningen i de anvendte tranfettsyrer (1), i "slutt"-fraksjonene (5) og (10) samt i "retur"-FS fra (6) + (9) (se prosess-skjema).

Tranfettsyrene inneholdt ca. 13 % mettede FS (delvis koldklaret ?), ca. 54 % monoensyrer og ca. 32,8 % polyensyrer, hvorav 78,5 % C<sub>20</sub>-pentaen- og C<sub>22</sub>-heksaensyrer.

Den mer mettede "slutt"-fraksjon (5) besto av ca. 17,5 % mettede, ca. 80 % monoumettede og ca. 2,5 % polyumettete fettsyrer, hvorav 1,1 % eller ca. 45 % var diensyrer. Fjernes de mettede FS fra denne fraksjon vil monoensyre-innholdet øke til ca. 97 %.

Den mer umettete "slutt"-fraksjon (10) inneholder bare ca. 5 % mettede FS, ca. 32,5 % monoensyrer, og ca. 62,5 % polyumettete FS hvorav ca. 85 % pentaen- og heksaen-syrer. Ved anvendelse av mere H ved motstrømssekstraksjonen av DMSO/FS-fasen ville mettede og monoumettet FS i denne fraksjon kunne reduseres betraktelig og polyensyrene dermed øke til 65-70 %.

Sammensetningen av retur-fettsyrer ((6) + (9)) er beregnet av kvantum og analyse av de fettsyrer som går inn i prosessen (1) og de som uttas av systemet (5) + (10).

Tabell 1.

TRAN-FETTSYRER		
(1): 1,0 vol.del FS		
Dobb.bind.		FS %
0	ca.	13
1	"	54
2		3,5
3		1,2
4		2,4
5		11,9
6		13,8
Sum polyen-FS		= 32,8
Jodtall-funnet		= 171,5
Jodtall-beregnet		= ca.178

RETUR (BEREGNET)		
(6)+(9): 0,525 vol.deler FS		
Dobb.bind.		FS %
0	ca.	14,5
1	"	53,5
2		2,65
3		2,0
4		2,05
5		11,5
6		12,8
Sum polyen-FS		= 31,0
Jodtall-funnet		= 163
Jodtall-beregnet		= ca.171

(6): 0,32 vol.deler FS
Jodtall funnet = 166,5

(5): 0,233 vol.deler FS		
Dobb.bind.		FS %
0	ca.	17,5
1	"	80,0
2		1,1
3		0,35
4		0,25
5		0,4
6		0,45
Sum polyen-FS		= 2,5
Jodtall-funnet		= 71,3
Jodtall-beregnet		= ca. 74

(10): 0,235 vol.deler FS		
Dobb.bind.		FS %
0	ca.	5,0
1	"	32,5
2		3,5
3		0,2
4		5,5
5		24,2
6		29,1
Sum polyen-FS		= 62,5
Jodtall-funnet		= 290
Jodtall-beregnet		= ca.290

(9): 0,205 vol.deler FS
Jodtall funnet = 154



Blandingen av "retur"-fettsyrene viser stor overensstemmelse med de opprinnelige tranfettsyrer og vil således ikke i særlig grad endre påløpsfettsyrenes sammensetning ved en kontinuerlig prosess.

#### Fraksjonering av sildoljefettsyrer

I forsøk med fraksjonering av sildoljefettsyrer (se prosessskjema III) med jodtall 144,6 ble der innveiet 420 g FS som løstes i n-heptan til et samlet volum av 1200 ml (35 g FS/100 ml): Løsningen ble så rystet intenst flere ganger ved 18°C i skilleterakt med 3300 ml dimetylsulfoksyd med henstand til klaring av skiktene mellom hver gang. Etter atskillelse av de klare fasene målte H/FS-fasen 1430 ml med følgende sammensetning: FS = 19,4 g/100 ml (ialt 227 g FS), DMSO = 30,6 vol. % og H = 48,1 vol. %, med jodtall = 109 for fettsyrene.

DMSO/FS-fasen utgjorde 3030 ml og besto av: FS = 4,75 g/100 ml (ialt 144 g FS), 3,4 vol. % H og 91,4 vol. % DMSO, med jodtall = 210,5 for fettsyrene.

H/FS-fasen resp. DMSO/FS-fasen ble så motstrømsekstrahert hver for seg med henholdsvis DMSO og H, i hovedtrekkene som beskrevet foran for tranfettsyrer.

#### 1. Motstrømsekstraksjon av H/FS-fasen med DMSO

1430 ml H/FS-fase motstrømsekstrahertes med 2770 ml DMSO (vol. DMSO/vol. H/FS-fase = 1,94) ved 20°C. Denne operasjon ga 860 ml H/FS-"slutt"-fase (5) og 3350 ml DMSO/FS-"retur"-fase (6).

H/FS-"slutt"-fasen inneholdt 17,7 g FS/100 ml, 15,6 vol. % DMSO og 64,9 vol. % H. Fettsyrene i denne fase (ialt 152 g sluttprodukt av mer mettede fettsyrer) hadde et jodtall = 64,9.

DMSO/FS-"retur"-fasen var sammensatt av: FS = 3,75 g/100 ml, H = 2,1 vol. % og DMSO = 93,8 vol. % - ialt 125,5 g FS med jodtall = 165,1.

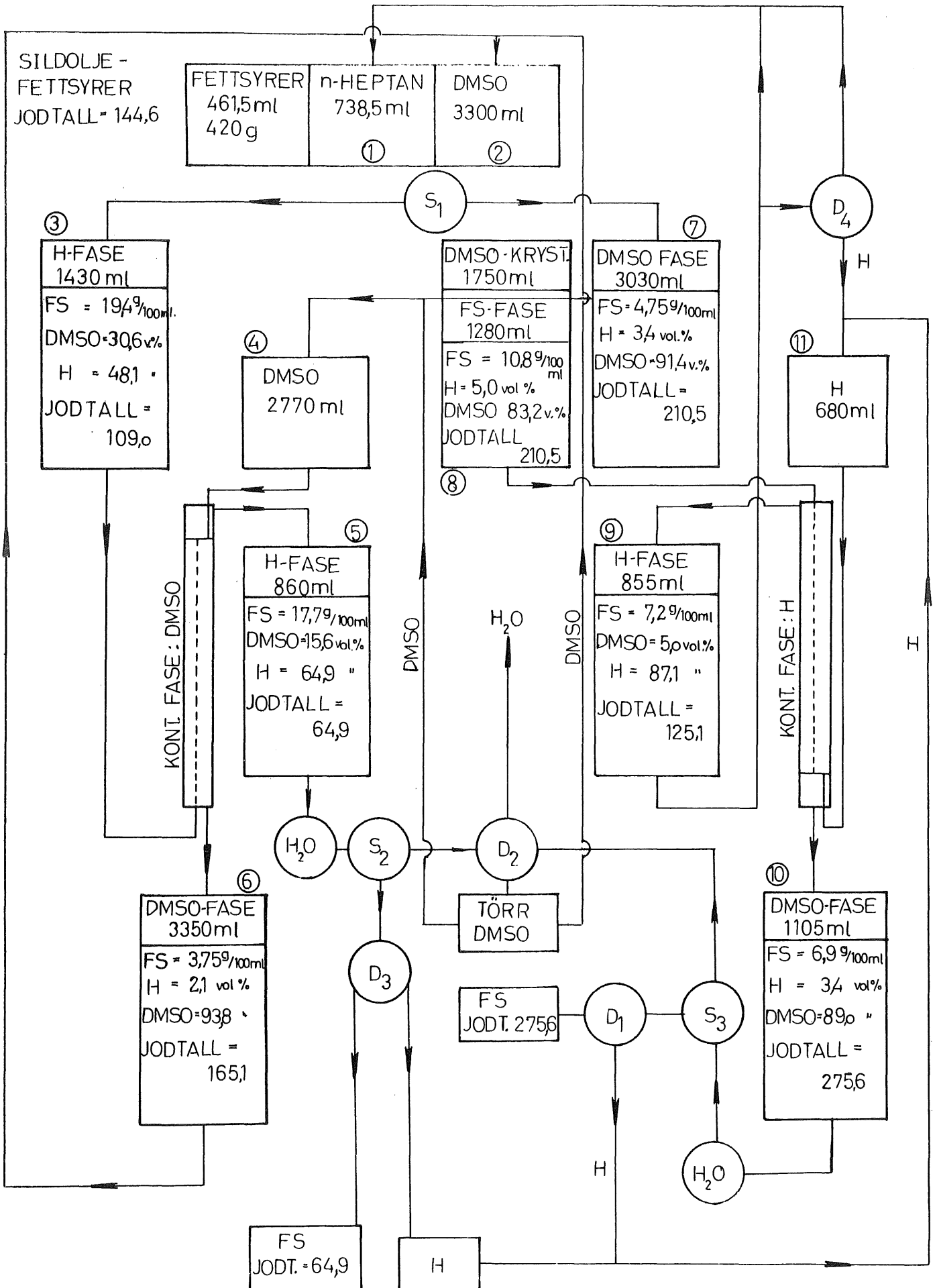
#### 2. Motstrømsekstraksjon av DMSO/FS-fasen med n-heptan

DMSO/FS-fasen (3030 ml) fra utrustingen ble først nedkjølt til mesteparten av DMSO utkrystalliserte, Ved delvis smelting og vask av krystallene med ren DMSO redusertes FS-løsningen til 1280 ml (10,3 g FS/100 ml). Denne ble så motstrømsekstrahert ved 18°C med 680 ml n-heptan (vol. DMSO/FS-fase/vol. H = 1,89). DMSO fra utkrystallisering og vask av krystallene inneholdt ca. 0,3 % FS.

En fikk ved denne operasjon 855 ml H/FS-"retur"-fase som besto av: 7,2 g FS/100 ml (ialt 61,5 g FS med jodtall = 125,1), 5,0 vol. % DMSO og 87,1 vol. % H. Denne fase går tilbake i prosessen til (1).

DMSO/FS-"slutt"-fasen på 1105 ml inneholdt: 6,9 g FS/100 ml, 3,4 vol. % H og 89,0 vol. % DMSO. Som "slutt"-fraksjon av mer umettete fettsyrer fikk en da.76,5 g med jodtall = 275,6 (10).

PROCESS-SKJEMA III



Antall vol. deler sildolje-fettsyrer og løsningsmidler i de forskjellige prosesstrinn i forhold til 1 vol.del fettsyrer inngått i prosessen

Beregning av volumforholdene for FS og løsningsmidler i de forskjellige prosesstrinn, når volumet av inngåtte fettsyrer (1) settes lik 1 vol. del, er basert på analyseresultatene i prosessskjema III og oppsatt i skjema IV.

I første trinn (rysting og skilling, 18°) ble der anvendt 1,0 vol. del FS oppløst med 1,59 vol. deler H som ble rystet med 7,12 vol. deler DMSO. Denne operasjon ga 3,1 vol. deler H/FS-fase (3) og 6,55 vol. deler DMSO/FS-fase (7).

I H/FS-fasen var der 0,662 vol. deler FS, 0,945 vol. deler DMSO og 1,475 vol. deler H. Når denne fase motstrømsekstrahertes med 6,0 vol.deler DMSO fikk en 1,86 vol. deler H/FS-"slutt"-fase (5) som besto av 0,363 vol. deler FS, 0,29 vol. deler DMSO og 1,21 vol. deler H, samt en DMSO-"retur"-fase på 7,25 vol. deler med 0,298 vol. deler FS, 0,155 vol. deler H og 6,77 vol. deler DMSO (6).

I de 6,55 vol. deler DMSO/FS-fase fra utrustingen var der 0,342 vol. deler FS, 0,2 vol. deler H og 5,975 vol. deler DMSO (7). Ved utkrystallisering av DMSO, med etterfølgende vasking og filtrering av DMSO-krystallene, ble fasen redusert til 2,77 vol. deler, bestående av 0,328 vol. deler FS, 0,14 vol. deler H og 2,29 vol. deler DMSO (8).

Den konsentrerte DMSO/FS-fase ble motstrømsekstrahert med 1,47 vol. deler H (11) ved 18°C som ga 2,40 vol. deler DMSO/FS-"slutt"-fase (10) med 0,182 vol. deler FS, 0,08 vol. deler H og 2,12 vol. deler DMSO, samt 1,85 vol. deler H/FS-"retur"-fase (9), som inneholdt 0,146 vol. deler FS, 0,11 vol. deler DMSO og 1,58 vol. deler H.

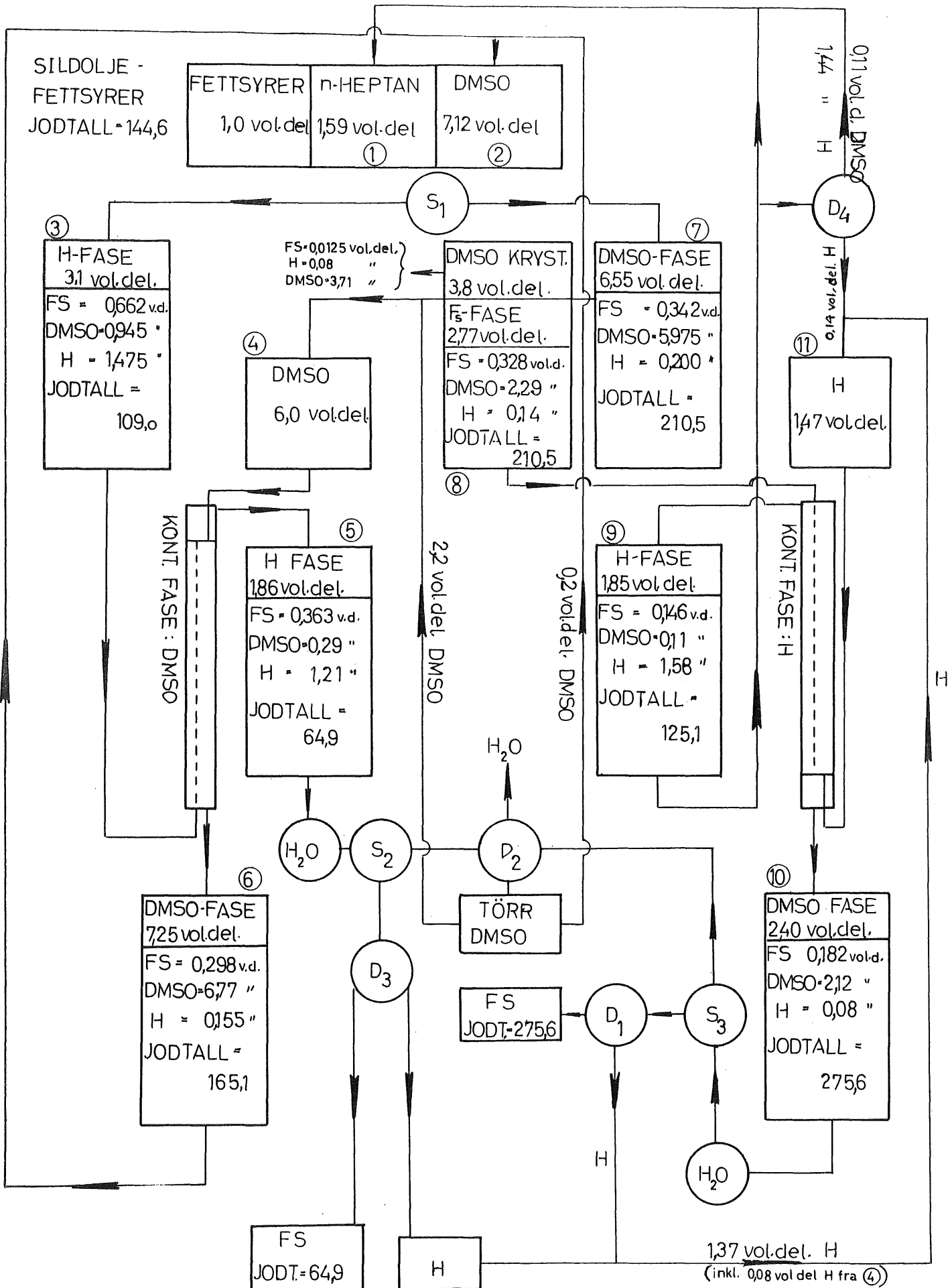
Gjenvinning av løsningsmidlene fra "slutt"-fasene

H/FS-"slutt"-fase (5) med de mer mettede FS (se prosessskjema IV) inneholdt 0,290 vol. deler DMSO og 1,21 vol. deler H. Når denne fase ble tilsatt 0,06 vol. deler vann (DMSO fortynnet med ca. 20 % H<sub>2</sub>O) skilte den seg i en H/FS-fase og en DMSO/vann-fase. Tilsatt vann i DMSO/vann-fasen avdestillertes i vakuum i D<sub>2</sub>, og heptan avdrevet fra den utskilte H/FS-fase i D<sub>3</sub>.

DMSO/FS-"slutt"-fase (10), som inneholdt 2,12 vol. deler DMSO, ble tilsatt 0,43 vol. deler vann. Vann i den fraskilte DMSO/vann-fase ble avdestillert i vakuum i D<sub>2</sub>, og 0,08 vol. deler heptan avdrevet fra den utskilte H/FS-fase i D<sub>1</sub>.

DMSO vil oppta fargestoffer fra fettsyrene. Disse fargestoffer kan imidlertid lett fjernes med aktivkull. DMSO dekomponerer sakte ved kokepunkt 189°C (760 mm Hg). Dets damptrykk er 5 mm Hg ved 60°C (se fig. 3).

PROCESS-SKJEMA IV



Fettsyresammensetningen i de anvendte sildoljefettsyrer og i fraksjonene av samme

I tabell 2 er oppsatt fettsyresammensetningen i den anvendte sildolje (1), i de to "slutt"-fraksjoner (5) og (10), samt beregnede verdier for de samlede "retur"-faser (6) + (9).

I dette forsøk har en også tatt med fettsyrenes kjedeledefordeling innen hver umettethetsgruppe unntatt for (C<sub>20</sub>/C<sub>22</sub>) penta- og hekseen-fettsyrer.

Prosent innhold av polyensyrer med forskjellig umettethet bestemtes ved konjugeringsanalyse, mens kjedeledefordelingen innen umettethetsgruppene ble beregnet av gasskromatogrammet (se analysemetoder).

1) I selve sildoljefettsyrene fant en ca. 19 % mettede fettsyrer bestående av 36,7 % myristinsyre (C<sub>14</sub>), 55,1 % palmitinsyre (C<sub>16</sub>) og 8,2 % stearinsyre (C<sub>18</sub>).

Monoensyrene utgjorde ca. 55 % fordelt på 1,6 % C<sub>14:1</sub>, 13,0 % C<sub>16:1</sub>, 22,0 % C<sub>18:1</sub>, 23,2 % C<sub>20:1</sub> og 40,2 % C<sub>22:1</sub>-fettsyrer.

Av 2,9 % diensyrer var 18,0 % C<sub>14:2</sub>, 37,5 % C<sub>16:2</sub> og 44,5 % C<sub>18:2</sub>-fettsyrer.

1,5 % triensyrer inneholdt 20 % C<sub>16:3</sub> og 80 % C<sub>18:3</sub>-fettsyrer.

Tetraensyrene utgjorde 4,2 % med samme kjedeledefordeling som for trienene, nemlig 20 % C<sub>16:4</sub> og 80 % C<sub>18:4</sub>-fettsyrer.

I denne gruppe skulle en vel også hatt endel C<sub>20:4</sub>-fettsyrer, men de langkjedete, høyt umettete polyensyrer, inklusive C<sub>20:5</sub> og C<sub>22:6</sub>, kom her ikke med i den gasskromatografiske analyse.

Sildoljefettsyrenes innhold av pentaen (C<sub>20:5</sub>) og hekseen (C<sub>22:6</sub>)-fettsyrer bestemtes ved konjugeringsanalyse og fantes lik henholdsvis 8,0 og 9,5 %, og utgjorde således ca. 66 % av polyensyrene.

2) Den mer mettede FS-"slutt"-fraksjon (5) inneholdt ca. 27,3 % mettede fettsyrer, bestående av 27,5 % myristinsyre (C<sub>14:0</sub>), 61,5 % palmitinsyre (C<sub>16:0</sub>) og 11 % stearinsyre (C<sub>18:0</sub>). De mettede fettsyrer anrikes endel med C<sub>16</sub> og C<sub>18</sub>-fettsyrer, mens C<sub>14:0</sub> er forholdsvis lettere løselig i DMSO-fasen (10).

Monoensyrene i "slutt"-fraksjon (5) utgjorde ca. 69,5 % med følgende sammensetning: C<sub>14:1</sub> = 1,8 %, C<sub>16:1</sub> = 9,9 %, C<sub>18:1</sub> = 20,6 %, C<sub>20:1</sub> = 24,7 % og C<sub>22:1</sub> = 43 %. En vil se at monoensyrenes sammensetning i denne fraksjon er temmelig lik den en fant for opprinnelige sildoljefettsyrer.

I denne fraksjon var der ca. 3 % polyensyrer. Av disse var 1,6 % eller over halvparten diensyrer bestående av 18 % C<sub>14:2</sub>, 28,5 % C<sub>16:2</sub> og 53,5 % C<sub>18:2</sub>. Resten av polyensyrene fordelte seg jevnt (0,3-0,4 %) på de forskjellige umettethetsgrupper.

Tabell 2.

SILDOLJE-FETTSYRER

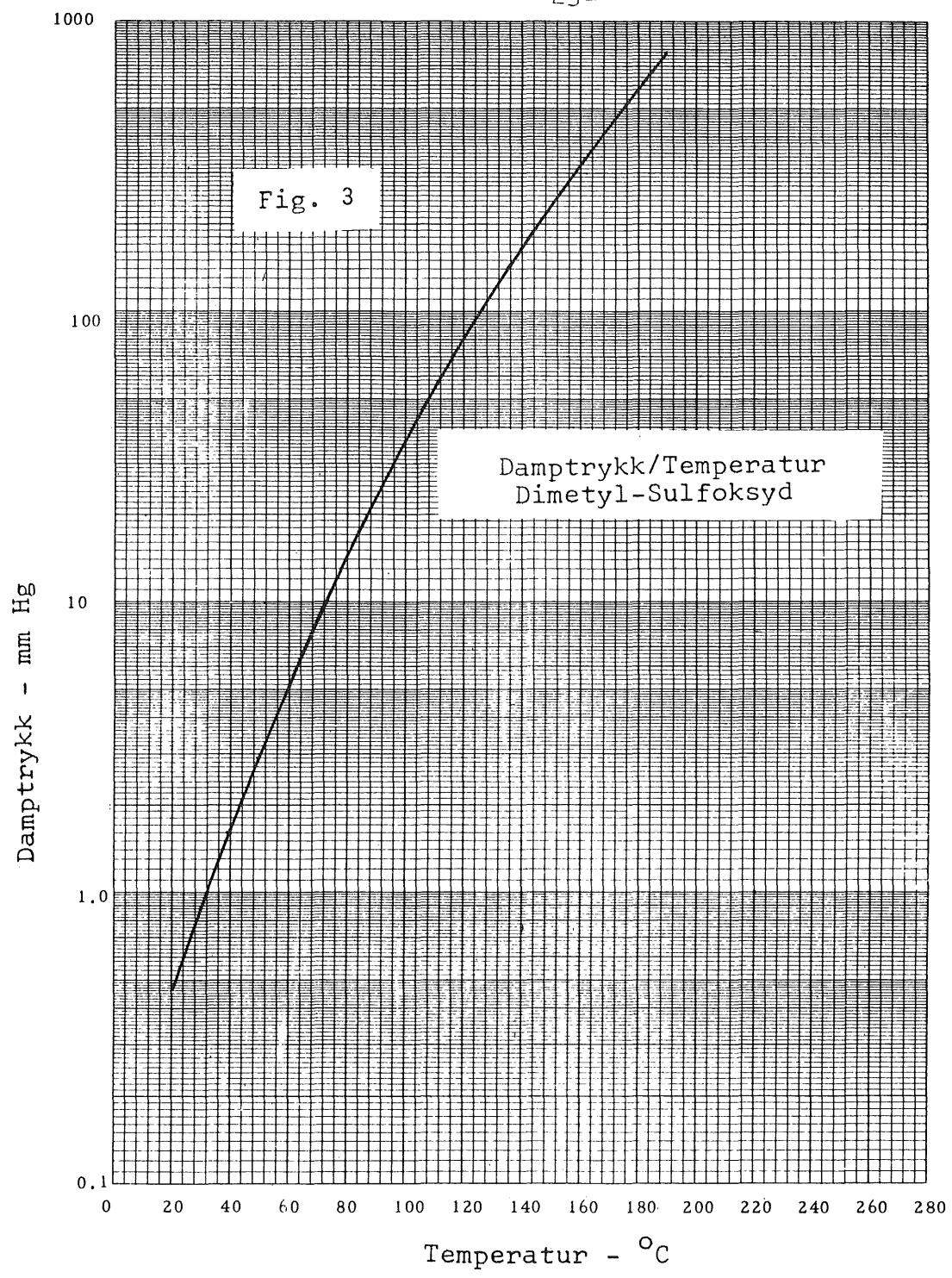
(1)	Dobb. bind.	FS S	FS Kjedelengdefordeling
1,0 vol.del FS	0	ca. 19	C <sub>14</sub> = 36,7 % C <sub>16</sub> = 55,1 " C <sub>18</sub> = 8,2 "
	1	ca. 55	C <sub>14</sub> = 1,6 % C <sub>16</sub> = 13,0 " C <sub>18</sub> = 22,0 " (JT = 83,8) C <sub>20</sub> = 23,2 " C <sub>22</sub> = 40,2 "
	2	2,9	C <sub>14</sub> = 18,0 % C <sub>16</sub> = 37,5 " (JT = 197) C <sub>18</sub> = 44,5 %
	3	1,5	C <sub>16</sub> = 20,0 % C <sub>18</sub> = 80,0 " (JT = 280)
	4	4,2	C <sub>16</sub> = 20,0 % C <sub>18</sub> = 80,0 " (JT = 375)
	5	8,0	C <sub>20</sub> (JT = 420)
	6	9,5	C <sub>22</sub> (JT = 464)
			Sum polyensyrer = 26,1 %
			Funnet jodtall = 144,6 Beregn.jodtall = 149

RETUR-FETTSYRER

(6) + (9)	Dobb. bind.	FS %
0,444 vol.deler FS	0	16,8
	1	54
	2	3,8
	3	1,8
	4	4,6
	5	9,3
	6	9,7
		Sum pol. FS = 29,2 %
		Funnet jodtall = 152 Beregn.jodtall = 158

Tabell 2, fortsatt

(6) 0,298 vol.deler FS		(5) 0,363 vol.deler FS			(10) 0,182 vol.deler FS			(9) 0,146 vol.deler FS	
Dobb. bind.	FS %	Dobb. bind.	FS %	Kjedelengdefordeling	Dobb. bind.	FS %	Kjedelengdefordeling	Dobb. bind.	FS %
0	17	0	27,5	C <sub>14</sub> = 27,5 % C <sub>16</sub> = 61,5 " C <sub>18</sub> = 11,0 "	0	8,5	C <sub>14</sub> = 53,7 % C <sub>16</sub> = 42,6 " C <sub>18</sub> = 3,7 "	0	16,5
1	50	1	69,5	C <sub>14</sub> = 1,8% C <sub>16</sub> = 9,9" C <sub>18</sub> = 20,6" (JT=82,7) C <sub>20</sub> = 24,7" C <sub>22</sub> = 43,0"	1	27,5	C <sub>14</sub> = 2,8% C <sub>16</sub> = 19,2% C <sub>18</sub> = 22,4" (JT=84,9) C <sub>20</sub> = 9,6" C <sub>22</sub> = 46,0"	1	62,5
2	3,8	2	1,6	C <sub>14</sub> = 18,0% C <sub>16</sub> = 28,5" (JT=195) C <sub>18</sub> = 53,5"	2	3,2	C <sub>14</sub> = 15,0% C <sub>16</sub> = 18,5" (JT=191) C <sub>18</sub> = 66,5"	2	3,2
3	1,9	3	0,4	C <sub>18</sub> (JT=274,5)	3	2,9	C <sub>16</sub> = 17,0% C <sub>18</sub> = 83,0"	3	1,5
4	5,2	4	0,3	C <sub>18</sub> (JT=367,5)	4	11,6	C <sub>16</sub> = 4,5% C <sub>18</sub> = 82,0" (JT=365) C <sub>20</sub> = 13,5"	4	3,4
5	10,9	5	0,3	C <sub>20</sub> (JT=420)	5	19,5	C <sub>20</sub> (JT=420)	5	6,1
6	11,2	6	0,4	C <sub>22</sub> (JT=464)	6	26,9	C <sub>22</sub> (JT=464)	6	6,7
Polyen-FS = 33 %		Polyen-FS = 3,0 %			Polyen-FS = 64,1 %			Polyen-FS = 20,9 %	
Funnet jodtall=135,1 Beregnet jodtall=170		Funnet jodtall = 64,9 Beregnet jodtall = 65,9			Funnet jodtall = 275,6 Beregnet jodtall = 286			Funnet jodtall=125,1 Beregnet jodtall=131	





3) Den mer umettete FS-"slutt"-fraksjon (10) inneholdt bare ca. 8,5 % mettede fettsyrer som var sammensatt av 53,7 % myristinsyre (C<sub>14:0</sub>), 42,6 % palmitinsyre (C<sub>16:0</sub>) og 3,7 % stearinsyre (C<sub>18:0</sub>). De mettede fettsyrer ble således anriket med hensyn til myristinsyre.

Monoensyrene i denne fraksjon utgjorde ca. 27,5 % sammensatt av 2,8 % C<sub>14:1</sub>, 19,2 % C<sub>16:1</sub>, 22,4 % C<sub>18:1</sub>, 9,6 % C<sub>20:1</sub> og 46,0 % C<sub>22:1</sub>. Prosent C<sub>20</sub>-monoensyre synes her å være mistenkelig lav.

Av 3,2 % dienfettsyrer besto 66,5 % av linsyre (C<sub>18:2</sub>), 18,5 % av C<sub>16:2</sub> og 15 % C<sub>14:2</sub>.

Triene, ialt 2,9 %, inneholdt vesentlig linsyre (83 %) og 17 % C<sub>16:3</sub>.

Tetraensyrene, ialt 11,6 %, inneholdt vesentlig C<sub>18:4</sub>-fettsyrer (82 %) sammen med 4,5 % C<sub>16:4</sub> og 13,5 % C<sub>20:4</sub>-fettsyrer.

Pentaen-(C<sub>20:5</sub>) og hekseen-(C<sub>22:6</sub>)-fettsyrene i denne fraksjon utgjorde henholdsvis 19,5 og 26,9 %.

Det samlede polyensyreinnhold i den mer umettete fettsyre-"slutt"-fraksjon (10) fantes således å være ca. 64 %. De mer umettete sildoljefettsyrer ble mest anriket i fraksjonen.

4) Returfraksjonen fra DMSO/FS-fasen (9) inneholdt relativt mer monoensyrer men mindre polyensyrer enn tilsvarende fraksjon fra H/FS-fasen (6).

Slås disse to fraksjoner sammen får man en "retur"-fettsyre-blanding som ligger nær opp til sammensetningen i de opprinnelig inngåtte sildoljefettsyrer.

### Diskusjon

Dimetylsulfoksyd og n-heptan er praktisk talt uløselig i hverandre. Med stigende FS-innhold i løsningsmidlene vil imidlertid den gjensidige løselighet øke progressivt (se fig. 2, fra skjema I og III). Dette forhold kommer særlig til uttrykk ved DMSO's løselighet i den FS-rike H-fase, og kan forklare hvorfor man ikke bør overskride 35 g FS/100 ml i den primære H/FS-løsning (1).

Betrakter en forsøket med sildoljefettsyrer (se skjema IV), hvor forholdene ansees for mest formålstjenlige, under forutsetning av at prosessen fortsetter kontinuerlig, vil en se at 6,88 vol. deler DMSO returneres direkte i prosessen over (6) og (9). I retur til (2) mangler således 0,2 vol. deler DMSO som tas fra D<sub>2</sub> etter vakuumbdampning av tilsatt vann til "slutt"-fasene (5) og (10). Resten av DMSO fra D<sub>2</sub> (2,2 vol. deler) + 3,9 vol. deler "DMSO" fra krystalliseringen, ialt ca. 6,0 vol. deler "DMSO", tilføres (4) for motstrømsekstraksjon av H/FS-fasen. I disse beregninger er der da ikke tatt hensyn til DMSO-tap under prosessen.

Med returfasene (6) og (9) tilbakeføres i prosessen 1,735 vol. deler H, dette er ca. 0,14 vol. deler mer enn som trengs i

første trinn i prosessen (1). Overskuddet av H må derfor avdestilleres i D<sub>4</sub> og tilføres (11).

Til motstrømsekstraksjon av DMSO/FS-fase (8) fås i retur 1,29 vol. deler H fra D<sub>1</sub> og D<sub>3</sub> + 0,14 vol. deler H avdestillert i D<sub>4</sub>. I en kontinuerlig prosess kommer et tillegg på ca. 0,08 vol. deler H fra DMSO-krystallene over (4), og i fradrag H-tap under prosessen, anslagsvis 0,03 vol. deler H. Dette gir da ialt 1,48 vol. deler H til motstrømsekstraksjon av den konsentrerte DMSO/FS-fase (8). Med de anvendte løsningsmiddelmengder som angitt i forsøket med sildoljefettsyrer med jodtall = 144,6, får man således godt avpassete returvolumer av løsningsmidler til de forskjellige trinn i en kontinuerlig prosess.

Mengdefordelingen særlig av FS, men også i noen grad av løsningsmidlene, i heptan- og DMSO-fasen er avhengig av jodtallet i oljen (se prosess-skjema II og IV (3), (7)).

De beregnede jodtall, ifølge fettsyresammensetningen i selve oljen og FS-fraksjonene, var ca. 3-4 % høyere enn de funne jodtall. Dette tyder på at analyseverdiene (konjugeringsanalyse) for polyensyrerne, kanskje særlig for de høyest umettete pentaen- og hektaen-syrer, er i høyeste laget. Dette forhold tør være av mindre betydning i dette arbeide hvor den relative fordeling av fettsyrene i fraksjonene har størst interesse.

Den alt overveiende del av harskhetsstoffene bestemt ved Kreistall: følger DMSO-fasen og går således over i polyensyre-fraksjonen.

Den mer mettede "slutt"-fraksjon (5) var svakt lysgul i fargen med bare ca. 2-3 % polyensyrer, hvorav ca. halvparten diensyrer. Den skulle derfor være ganske resistent mot harskning. Fjernes de mettede FS fås en fraksjon med ca. 96-97 % monoensyrer og ca. 3-4 % polyensyrer. For mange formål er en fraksjon med høyt innhold av monoen-fettsyrer ønskelig.

Ved anvendelse av forholdsvis begrensete mengder n-heptan ved motstrømsekstraksjon av DMSO/FS-fasen (8) (1 del H/3 deler DMSO/FS-fase) ved tranfettsyreforsøkene fikk en omtrent samme totalutbytte av mer mettet og mer umettet fraksjon. Økes H-mengden til 1 del H/2 deler DMSO/FS-fase (som for sildolje-FS-forsøket), vil totalutbytte, % monoensyrer og % mettede syrer i polyensyre-fraksjonen avta, mens prosentinnhold av polyensyrer og jodtallet vil øke tilsvarende anslagsvis måtte en da kunne regne med et totalutbytte av den mer umettete tranfettsyre-fraksjon på ca. 43-45 % med jodtall over 300.

Ved oppdelingen av sildolje-FS (jodtall 144,6) fikk en 2/3 som mer mettede og 1/3 som mer umettete fettsyrer. Den mer umettete fraksjon var forholdsvis lys og inneholdt ca. 64 % polyensyrer, vesentlig tetraen-, pentaen-(C<sub>20</sub>)- og hektaen-(C<sub>22</sub>)-fettsyrer (ca. 90 % av polyensyrerne). Umettetheten i denne fraksjon kan ytterligere høynes ved fjerning av de mettede FS. "Polyensyre"-fraksjonen med ca. 4 dobbeltbindinger pr. fettsyremolekyl skulle være særlig interessant til anvendelser hvor det spørres om tørrende egenskaper og ekstra høy funksjonalitet i fettsyremolekylet, så meget mere som dobbeltbindingene i overveiende grad

bevares i sin naturlige cis-form, og man unngår uønsket polymerisasjon av polyensyrene ved de lave temperaturer som anvendes i prosessen.

Der er ikke særlig stor forskjell i det beregnete jodtall for de rene polyen-fettsyrer fra tran og sildolje. Muligheten for fremstilling av standardiserte "polyen-fettsyrer" fra disse oljer er således til stede.

Omlag 45-50 % av tilførte fettsyrer (1) går i retur til prosessen. FS-returmengden avtar for oljer med høyere innhold av mettete fettsyrer og lavere polyensyre-prosent. Anvendes høyere kolonner (> 1,5 m) ved motstrømsekstraksjonen skulle en vente å oppnå enda renere fraksjoner av mettete + mono-umettete fettsyrer, samt en "polyen-fettsyre"-fraksjon med lavere innhold av mettete og monoen-fettsyrer.

I fraksjoneringsforsøkenemed sildolje-fettsyrer (se prosessskjema IV) måtte der avdestilleres 1,03 kg vann + 2,9 liter n-heptan pr. kg fraksjonerte fettsyrer. Dette tilsvarer et teoretisk kaloriforbruk på ca. 730 kcal/kg fettsyre.

Bergen, juni 1968

