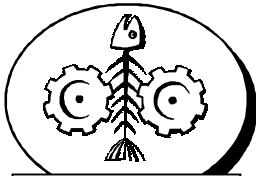


Rapport nr. 408/37

**PROSESSKONTROLL VED  
OPPKONSENTRERING AV ENSILASJE  
Bruk av "nær infrarød spektroskopi" (NIT-analyse)**



TEKNIKK

## RAPPORT-TITTEL

### PROSESSKONTROLL VED OPPKONSENTRERING AV ENSILASJE Bruk av "nær infrarød spektroskopi" (NIT-analyse)

RAPPORTNUMMER	408/37	PROSJEKTNUMMER	408
UTGIVER	RUBIN	DATO	Desember 1994

#### UTFØRENDE INSTITUSJONER

##### **Rieber & Co. A/S**

P.b. 990, 5002 Bergen, tlf: 55 34 28 00

Kontaktperson: Ingmar Høggøy

##### **Nordlandsforskning**

Mørkvedtråkket 30, 8016 Mørkved, tlf: 75 51 72 00

Kontaktperson: Christel Solberg

#### SAMMENDRAG OG KONKLUSJONER

Tidligere forskning tyder på at hydrolysegraden (hydrolyse vil si spalting av protein til peptider og frie aminosyrer) av ensilasje er av betydning for vekstforhold og førets bindeevne når ensilasjen brukes som fôringrediens til fisk. Man har tidligere manglet praktisk analyseverktøy for å kontrollere denne egenskapen.

Hydrolysegraden er også en viktig faktor i forbindelse med oppkonsentrering av ensilasje i inndampingsanlegg. Prosesseringen av ensilasje som er utilstrekkelig hydrolysert gir dårlig fettavskilling, og problemer med påbrenning og tilstopping av inndampere. Det er derfor viktig å kunne kontrollere hydrolysegraden.

Det er i prosjektet utviklet/tilpasset en rask screeningmetode som gir et pålitelig bilde av hydrolysegraden. Til dette er det brukt et instrument basert på Nær Infrarød Spektroskopi (NIT), som er kalibrert mot den kjemiske analysemetoden (formoltitrering). I tillegg til hydrolysegraden er NIT-instrumentet kalibrert mht. vanlig fôrparametre som protein, fett, vann og aske for råensilasje og ensilasjekonsentrat. Disse fôrparametrene danner grunnlag for råstoff- og produktpriser. NIT-metoden er svært enkel og rask å bruke. Det trengs ingen kjemikalier og resultatene fåes med en gang. Det viste seg å være god korrelasjon mellom måleresultater med NIT-instrumentet og de vanlige kjemiske analysemetodene.

Man har fått frem årstidsvariasjoner av hydrolysegraden ved å foreta målinger ensilasjekonsentrat gjennom hele året. Det viste seg at hydrolysegraden (% frie aminogrupeer) jevnt over ligger høyest om sommeren (gjennomsnittlig 39% sommer og 35% vinter). Videre har man kalibrert på ulike typer råstoff (sild og torsk) og fått et bilde av hydrolysegraden av råensilasje fra mottak på bedriften og gjennom hele produksjonsprosessen fram til ferdig produkt.

Det viste seg at torskerastoffet jevnt over hadde høyere hydrolysegrad enn sild, og at tilstrekkelig hydrolysegrad med tanke på det produksjonstekniske ble oppnådd etter kortere tid i hydrolysetanken (hhv. etter 1 og 3 døgn ved 40°C). Hydrolysegraden lå etter disse tidene på 56 og 58% for hhv. silde- og torskerastoff. Det var større forskjell i hydrolysegraden i de ferdigproduserte konsentratene; hhv. 37 og 44%. Det at hydrolysegraden er lavere i konsentrat enn i råensilasje tyder på at endel lettflyktige aminosyrer forsvinner under inndampingen.

Stiftelsen RUBIN

Pirsenteret, Brattøra Telefon 73 51 82 15

7005 Trondheim Telefax 73 51 70 84

# **PROSESSKONTROLL VED OPPKONSENTRERING AV ENSILASJE**

## **Bruk av "nær infrarød spektroskopi" (NIT-analyse)**

Christel Solberg  
Nordlandsforskning/  
Høgskolen i Bodø

Ingmar Høggøy  
Rieber & Co A/S  
Bergen

### **SAMMENDRAG**

Det leveres i dag mange tusen tonn ensilasjekonsentrat av biprodukter av villfisk til produksjon av fiskefôr. Fôringforsøk utført ved flere forskningsmiljøer tyder på at hydrolysegraden (spalting av protein til kortere peptidkjeder av aminosyrer) er av stor betydning for fiskens vekstforhold og fôrets bindeevne.

Man har tidligere manglet et praktisk analyseverktøy for å kunne kontrollere hydrolysegraden. Målet med dette prosjektet har vært å utvikle/tilpasse en rask screeningmetode som gir et pålitelig bilde av denne egenskapen. Dette vil igjen gi mulighet for å styre hydrolysegraden mot et deklart produkt. Uttalelser fra fiskefôrindustrien tyder på at dette vil kunne øke interessen for bruk av ensilasjekonsentrat som råstoff, både volummessig og verdimessig. Prosjektet har resultert i en bedre forståelse av hvordan ensilasjekvaliteten varierer, og i en rask og enkel måte å kontrollere produksjonen av ensilasjekonsentrat slik at den har ønsket kjemisk sammensetning.

<b>INNHOLDSFORTEGNELSE</b>	<b>Side</b>
1. FORMÅL OG FORUTSETNINGER	3
2. PRAKTISK ANVENDELSE AV RESULTATENE	4
2.1 Bruk av NIT-analys	4
2.2 Kvalitetskontroll	4
2.3 Nytt prissystem	5
3. GJENNOMFØRING	6
3.1 Kjemiske analysemetoder	7
4. RESULTATER	8
4.1 Ferdig produkt, kjemiske parametre	8
4.2 Råstoff, kjemiske parametre	9
4.3 Kalibrering av hydrolysegrad i konsentrat	11
4.4 Prosess-styring av hydrolysegraden	13
4.4.1 Silderåstoff	15
4.4.2 Torskeråstoff	19
4.4.3 Sammenligning mellom sild- og torske-råstoff	23

## **1. FORMÅL OG FORUTSETNINGER.**

1.1 Hovedformålet med prosjektet var å kvalitetssikre produksjonen av fiske ensilasjekonsentrat, ved å ha full kontroll over råstoff, produkt og prosess.

1.2 Delmål i prosjektet har vært å kalibrere et NIT-instrument for analyse av :

Protein, fett, vann og aske i ferdig produsert konsentrat.

Protein, fett, vann og aske i råstoff.

Hydrolysegraden i konsentrat.

Et annet delmål har vært å få til en prosess-styring av hydrolysegraden.

1.3 Forutsetninger: For å kunne styre produksjonen må en momentant kunne måle sammensettingen i produkt og råstoff. Det måtte derfor velges metoder for øyeblikkelig måling.

## 2. PRAKTISK ANVENDELSE AV RESULTATENE

### 2.1 Bruk av NIT-analyse.

I henhold til forutsetning må en kunne måle sammensetningen i råstoff og konsentrat øyeblikkelig. Vi anser at NIT er en slik metode. NIT-analysen bygger på at absorpsjonsspektret for en prøve kalibreres mot den kjemiske sammensetningen. Dette må gjøres for et antall ulike prøver som representerer ulike kombinasjoner av kjemisk sammensetning, som en senere vil vente å finne i prøvene. Informasjonen om sammenhengen mellom spektrum og kjemisk sammensetning lagres deretter som en kalibreringsmodell i maskinen. Nøyaktigheten i NIT-analysen er avhengig av hvor nøyaktig den kjemiske analysen er.

Et ferdig kalibrert instrument er relativt enkelt å betjene, og krever ikke omfattende opplæring eller spesielle kunnskaper. Det er derfor et instrument som lett passer inn i et miljø hvor de ansatte ikke har laboratoriekunnskap. Ingen kjemikalier trengs for "analysen", men prøven blir kun gjennomlyst med infrarødt lys. Det er derfor en hurtig metode og man kan på ett minutt få den kjemiske sammensetningen på opp til fem ulike konstituenten. NIT-instrumentet tåler relativt røff behandling, og stiller ikke spesielle krav mht. lokaliteter.

### 2.2 Kvalitetskontroll

Investeringen i NIT-instrumentet Infratec er et resultat av en langsiktig satsing på kvalitet.

En viktig del av kvalitetssystemet er å ha en løpende kontroll av kvaliteten på produktene og råvarene. Dette har en oppnådd gjennom bruk av Infratec. Tabell I, side 9, viser hvordan den kjemiske sammensetningen i konsentratet varierte sterkt før denne metoden ble tatt i bruk. Når for eksempel proteinkonsentrasjonen tidligere varierte mellom 28-38 % produseres det nå et produkt med tilnærmet lik proteinkonsentrasjon på 31%. Ved en slik prosess-styring unngår en å bruke energi til å konsentrere et produkt mer enn nødvendig. Tidligere var det kun kontroll ved innkjøp og salg basert på at prøver ble sendt til laboratorium for

testing, hvilket er både kostbart og tar altfor lang tid. Nå kan en hele tiden i produksjonen gå inn og vurdere kvaliteten, og tilpasse produksjonen for å oppnå de foreskrevne mengder av protein og fett. Vi unngår derfor store avvik, og selger ikke lenger produkter med feil sammensetning.

Fôringsforsøk med konsentrat med lav respektive høy hydrolysegrad er igangsatt.

### 2.3 Nytt prissystem

Instrumentet har ikke bare blitt kalibrert for analyse av ferdig konsentrat, men også mot råstoffet som kommer inn til fabrikk. Det viste seg å være en svært stor variasjon i den kjemiske sammensetningen i det leverte råstoffet. Nå betales det for de reelle verdiene i råstoffet, og de som produserer et godt råstoff premieres for dette.

### 3. GJENNOMFØRING

Den første testen av mulighetene til å bruke et NIT-instrument til analyse av ensilasje ble gjennomført på prøver innsamlet ved Rieber & Co A/S i Tromsø sommeren 92.

Det så meget lovende ut og optimal prøvetykkelse for analysen ble fastlagt. I løpet av sommeren og høsten ble det kontinuerlig samlet inn prøver for måling av absorbans i det nær infrarøde området (850-1050 nm, scan) og til kjemisk analyse.

En kalibrering ble utført på sommermaterialet og den ble siden brukt til "prøveanalyse" på produkter produsert vinterstid. Ved analysen fikk en klare signaler på at kalibreringsmaterialet og de nye analyserte prøvene ikke stemte overens. De nye prøvene gav analysedata med stor usikkerhet.

Prinsipal komponent analyse (PCA) ble utført på hele materialet.

PCA analysen viste at:

1. Det var mye større variasjon mellom sommerprøvene enn mellom vinterprøvene.
2. Det var en påtagelig forskjell i totalsammensettingen mellom sommer og vinterprøvene.

PCA analysen ble brukt for utvelgelse av prøver som ville "spenne ut" variasjonene mellom ulike typer "produkter" og årstider. Måling av hydrolysegraden har vist at den er lavere på vinteren enn på sommeren. Med de utvalgte prøvene ble en ny kalibrering gjennomført. Kalibreringen ble testet mot 23 nye prøver, og alle prøvene gav tilfredsstillende resultater.

Prosess personellet ble i juni 1993 opplært på bruk av NIT-instrumentet for analyse av ferdigprodukt, og har også fått beskjed om å ta vare på eventuelle prøver med "outlier-advarsel", dette med mål å kunne inkludere prøver som avviker fra de yttergrenser som var i kalibreringsmaterialet.



### 3.1 Kjemiske analysemetoder

- VANN: Prøven ble tørket ved 105°C til konstant vekt og målt som minking i vekt.
- PROTEIN: Kjeldahl protein, der faktoren 6.25 ble, benyttet for å beregne mengde protein ut fra mengde nitrogen.
- FETT: Soxhlet ekstraksjon med petroleumeter. (AOAC, No.24.005 og 7.045)
- ASKE: Prøven ble tørket ved 540°C til konstant vekt, og målt som minking i vekt.
- pH: Måles direkte i prøven med glasselektrode.
- HYDROLYSE: Prøven titreres med 0.1 M NaOH til pH 7.0 og tilsettes deretter 10 ml formaldehyd. Formaldehyden reagerer med den frie aminogruppen på proteinet og et proton frigjøres per fri aminogruppe. Løsningen titreres til pH 8.5 med NaOH, og konsentrasjonen av frie aminogrupper beregnes. % hydrolysegrad fås ved å dividere med total mengde aminosyrer beregnet fra proteinkonsentrasjonen. (Beddows, C.G. et al.. The use of bromelain in the hydrolysis of mackerel and the investigation of fermented fish aroma. J. Food Technol. **11**,379-388, 1976.)

## 4. RESULTATER

### 4.1 Ferdig produkt, kjemiske parametre:

Tabell I.

KJEMISK ANALYSE av ferdig produkt (FPC=Fish Protein Concentrate) før kalibrering av NIT-instrument.

Komponent	Min.	Max.	Middelv.	Standard.dev
VANN	52.0	61.8	57.1	2.6
PROTEIN	29.4	38.5	33.6	2.4
FETT	0.1	5.4	2.7	1.7
ASKE	3.8	7.6	5.8	1.8
pH	4.3	4.4	-	-

### KALIBRERINGS RESULTAT

Komponent	Min	Max	SEC	Corr.
VANN	52.0	61.8	0.8	0.96
PROTEIN	29.4	38.5	0.6	0.97
FETT	0.1	5.4	0.6	0.94
ASKE	3.8	7.6	0.4	0.92

Av tabellen fremgår det at man har fått en tilfredsstillende kalibrering. SEC ="standard error for calibration ". Nøyaktigheten på kalibreringen begrenses fremfor alt i nøyaktigheten på de kjemiske analysene.

Corr.= korrelasjon mellom måleresultat fra NIT-instrument og vanlig kjemisk analyse.

pH var mer stabil enn forventet, og den lille variasjonen mellom prøvene (0.1 pH enheter) var for liten til å utføre en kalibrering mot. Den lille variasjonen i pH på ferdig produkt har ikke heller noe interesse.

## 4.2 Råstoff, kjemiske parametre

Neste trinn i kalibreringsprosessen var å kalibrere mot det råstoffet som ble levert til fabrikk. Samtidig som man samlet inn flere prøver til ferdigprodukt-kalibreringen ble det systematisk innsamlet prøver av det råstoffet som ble levert til fabrikk. Prøver fra ett års produksjon har blitt "scannet". På dette materialet har det blitt utført PCA-analyse og det har blitt utvalgt prøver til kjemisk analyse.

Tabell II.

### KJEMISK ANALYSE AV RÅSTOFF LEVERT TIL FABRIKK.

Komponent	Min.	Max.	Middelv.	Standard.dev.
VANN	45.1	90.4	72.6	8.8
PROTEIN	6.7	15.1	11.5	2.0
FETT	1.8	47.7	12.9	8.6
ASKE	1.4	3.1	2.4	0.4
pH	3.79	5.43	4.17	0.3

### KALIBRERINGSRESULTAT

Komponent	Min.	Max.	SEC	Corr.
VANN	45	90.4	2.1	0.97
PROTEIN	6.7	15.1	0.8	0.92
FETT	1.8	47.7	1.7	0.98
ASKE	1.4	3.1	0.2	0.92

Kalibreringsmodellene for råstoff ble installert ved Rieber's fabrikk i Tromsø i oktober 93.

Kalibreringene er tilfredsstillende for å kunne gruppere råstoff fra forskjellige leverandører.

SEC = "standard error for calibration". Nøyaktigheten på kalibreringen begrenses fremfor alt i nøyaktigheten av de kjemiske analysene. Mange av råstoffprøvene var i tillegg meget inhomogene. De var rett og slett for dårlig kvernet. Dette gir en dårligere presisjon ved scanningen. Det var

klart at problemet var orientert mot visse leverandører, og en bør gå tilbake til dem for å få forbedret kvernutstyret hos disse. I de prøvene som var dårligst homogenisert, var det også vanlig at vanninnholdet var altfor høyt. Noen av prøvene hadde meget høyt fettinnhold. Dette tyder på at man har fått en fettutskillelse.

Råstoffanalysene bør etter forbedret prøvetakningsrutine utvides med analyse av hydrolysegrad og eventuelt flyktig nitrogen (TVN).

### 4.3 Kalibrering av hydrolysegrad i konsentrat

Proteiner er bygget opp av lange kjeder av aminosyrer. Hydrolysegraden er et mål på hvor stor andel av proteinet som har blitt spaltet til mindre enheter, det vil si frie aminosyrer og peptider. Ved spaltningen vil hver enhet, både frie aminosyrer og peptider, få en fri aminogruppe i ene enden. Denne frie aminogruppen vil reagere med formaldehyd, og kan dermed analyseres mot totalt antall aminogruyper i proteinet.

Fig.1 viser sammenhengen mellom beregnet hydrolysegrad med NIT, mot den kjemisk målte (formoltitrering). Prøvene er de samme som tidligere ble brukt for kalibrering av vann, protein, fett og aske.

Hydrolysegraden, målt som mengde frie aminogruyper i forhold til totalt antall aminogruyper i proteinet, varierte mellom 28% og 44%.

Sammenhengen mellom beregnet og analysert verdi var 0.95, og standard feil ved kalibreringen (SEC) var 1.2 %. Kalibreringen er nå i regelmessig bruk og man får ved NIT-analyse av ferdig produkt (FPC) analysert innholdet av vann (52%-62%), fett (0.1%-5.4%), aske (3.8%-7.6%), protein (29%-39%) og hydrolysegraden av proteinet (28%-44%).

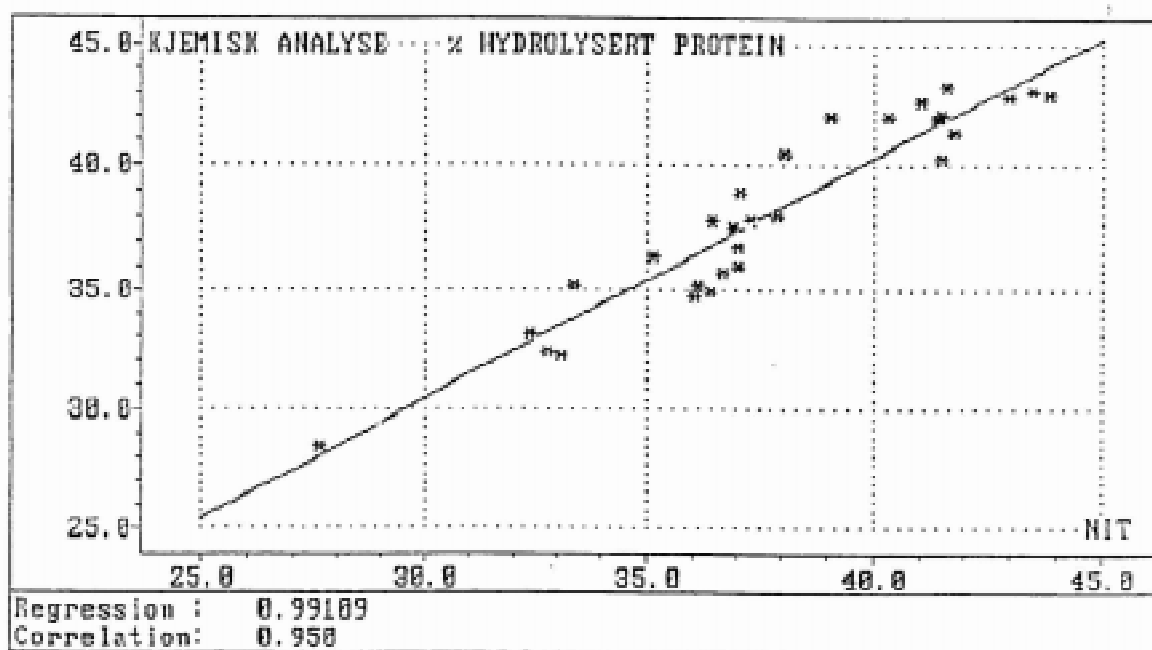


Fig. 1. Beregnet hydrolysegrad (NIT) mot kjemisk analysert hydrolysegrad i FPC.

Prøver tatt i sommerhalvåret varierte mellom 35% til 43% hydrolysegrad (middelerdi 39%), tilsvarende prøver fra vinterhalvåret varierte mellom 28% til 42% ( middelerdi 35%). Denne variasjonen med årstiden skyldes sannsynligvis ulik mengde protein-nedbrytende enzymer i råstoffet.

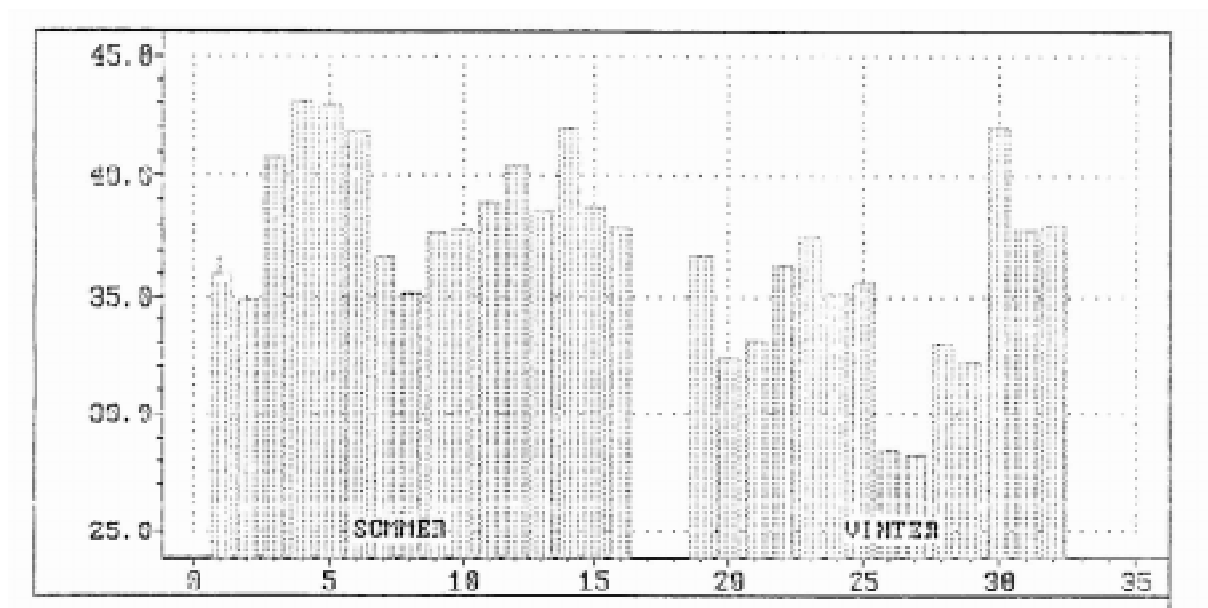


Fig.2 Variasjonen i hydrolysegrad sommer og vinter.

#### 4.4 Prosess-styring av hydrolysegraden

For å tallfeste forskjell i hydrolysegrad i ulike typer råstoff, og hvor raskt råstoffet hydrolyserer i "hydrolysetanken" ble to forsøksserier gjennomført i juni 1994. Et på silderåstoff, der råstoffet etter varmeveksleren ble fylt på en tank med omrøring. Det andre forsøket, som ble utført med et torskeråstoff, ble startet et døgn senere og fylt på en tank uten omrøringsmuligheter.

Prøver ble tatt på forskjellige steder i prosessen, før og etter varmevekslere (1,2), i hydrolysetanken (3), før og etter dekanter (4,5), se fig. 3. En del av prøvene (2 og 3) ble dessuten oppvarmet til 90-100°C i 5-10 min. for å stoppe videre enzymatisk aktivitet, og for å undersøke om prøven ville skille ut fett grunnet varmebehandlingen.

Samtlige prøver ble "scannet" på Infratecen på samme måte som ved kalibrering av råstoff og konsentrat. Kjemisk innhold i råstoff og FPC (ferdig produkt) ble dessuten bestemt med de kalibreringsmodeller som i dag brukes i Infratecen. Prøvene ble frosset ned snarest mulig og transportert til Bodø for videre analyse. Prøver ble dessuten tatt av FPC (6) og disse ble lagret i kjølerom.

Prinsippal komponent analyse (PCA) av NIT "scannen" ble brukt for å velge ut representative prøver for videre kjemisk analyse med formoltitrering. Disse resultatene ble brukt for å gjøre en kalibreringsmodell for analyse av mmol frie aminosyrer i alle prøvene og beregning av hydrolysegraden. Det ble brukt separate modeller for de to forskjellige råstoffene.

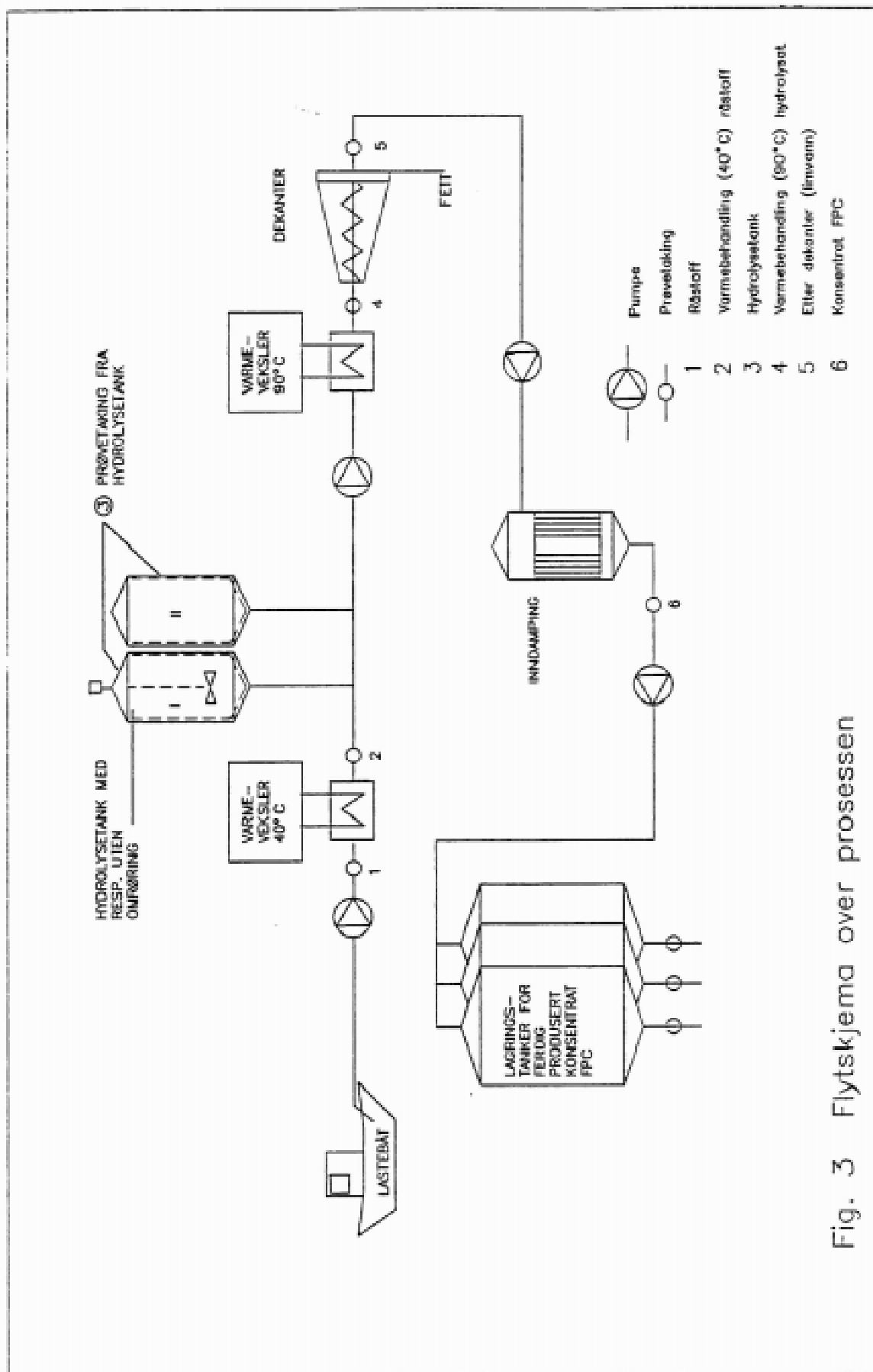


Fig. 3 Flytskjema over prosessen



#### 4.4.1 Silderåstoff

Silderåstoffet ble pumpet fra båt.

Pumping til tank (I) med omrører.

Prøver ble tatt med to timers intervaller ved pumpen, og etter varmeveksler ( ca. 40-42°C på prøven). Den varmevekslede prøven ble dessuten oppvarmet til kokepunktet.

For å kontrollere/måle ulike skikt i ensilasjetanken på båten ble prøver tatt hver andre time ved pumpingen av råstoffet fra båten til varmeveksleren i fabrikken.

Tabell III : Kjemisk sammensetning i råstoffet

Tid timer	%Prot	%Fett	%Vann	%Aske	% Hydrolyse
0	10.1	3.8	83.9	2.0	55
2	11.7	4.6	81.6	2.5	48
4	11.1	4.7	81.5	2.4	51
6	11.3	3.9	81.9	2.5	49
8	12.4	6.1	79.3	2.8	47
10	Prøven var en tykk olje				

Råstoffet var mest hydrolysert i bunnen av tanken (start pumping tid=0).

De første 80% av råstoffet var relativt homogent, men den siste delen hadde skilt seg ut som et eget fettskikt med et fettinnhold >>50%.

Alle delprøvene av råstoffet var relativt flytende og homogene. Når råstoffet passerte varmeveksleren, skjedde ingen målbar forandring i hydrolysegraden, men prøven blev tynnflytende og homogen.

Den momentane, permanente forandringen som skjedde i råstoffets utseende og viskositet når det passerte varmeveksleren skyldes sannsynligvis at bindevevet smelter.

Etter "koking" av den varmevekslede prøven kunne man se små klumper i prøven, disse forsvant etter kraftig risting. Vi så ingen fettutskilling grunnet varmebehandlingen.

Tabell IV: Hydrolysetall i tank (3) med omrører for silderåstoff i mmol frie aminogrupeer per gram prøve og % hydrolyse. Antatt proteinkons. = 11.8%.

Tid = antall timer fra start pumping (etter 10 timer var alt ensilasje i båten utpumpet).

Tid.	mmol	%Hydrolyse
10	0.68	50
12	0.68	50
14	0.68	50
24	0.69	51
29	0.71	53
33	0.70	52
51	0.73	54

24 timer etter at man hadde begynt å fylle tanken ble omrøreren påsatt. 33 timers prøven ble scannet dagen etter, altså ved 51 t. De sto i romtemperatur over natten.

Etter 55 timers hydrolyse blev hydrolysatet oppvarmet til 90°C, og deretter pumpet til dekantern for fettavskilling.

Tabell V: Hydrolysetall etter oppvarming ( 90°C), før dekanter (4).  
Antatt proteinkonsentrasjon = 11.8%.

Tid.	mmol før dekanter	%Hydrolyse
55	0.73	54
72	0.75	56
74	0.75	56
76	0.75	56

Hydrolysegraden var den samme som før (4) og etter dekantern (5).

Figur 4 viser hvordan hydrolysegraden etter oppvarming til 40°C øker med omtrent 2% per døgn.

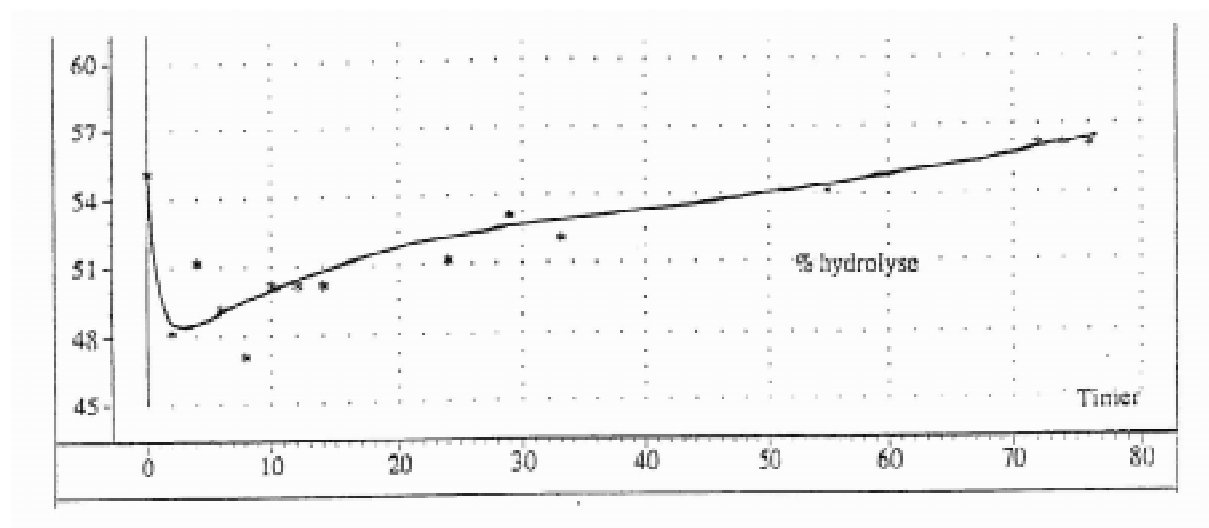


Fig. 4. Hydrolysegrad i silderåstoff mot tid etter oppvarming til 40°C.

Etter 24 timer trodde man at råstoffet var tilstrekkelig hydrolysert (51%). Inndamping til konsentrat startet etter 55 timer (kl 16 , den 22 juni, 54% hydrolysert), men inndampingen måtte avbrytes etter et par timer, grunnet begynnende igjensetting inne i inndamperen . Når man startet på nytt dagen derpå (74 timers råstoff, 56% hydrolyse) gikk inndampingsprosessen problemfritt.

**Dette kan tyde på at hydrolysen av de vanlige proteinene stort sett er ferdig etter et døgn, men at hydrolysen av bindevev kan være langsommere og prosessmessig begrensende.**

Ved formoltitrering reagerer formaldehyd med frie aminogrupeer. Ved hydrolyse av bindevev dannes istedenfor aminosyrer hovedsakelig iminosyrene prolin og hydroxyprolin. Spesifikk analyse av dannelsen av disse kan gi oss svaret om hydrolyse av bindevev er langsommere enn hydrolyse av annet protein.

Tabellen under viser hydrolysegraden målt på ferdig inndampet proteinkonsentrat, FPC.

Tabell VI: NIT analyse av produsert FPC (6) fra silderåstoff.

Tid.	%Protein	%Fett	%Vann	%Aske	%Hydrolyse
55	30.2	3.1	60.4	5.6	36.5
74	31.6	2.4	59.3	5.9	36.7
76	32.4	2.6	58.6	6.0	37.0

**Den lavere hydrolysegraden etter inndamping tyder på at en del lettflyktige aminogrupeer forsvinner ved inndampingen, som tidligere har vært målt i formoltitreringen som aminogrupeer.**

#### 4.4.2 Torskeråstoff

Torskeråstoffet , torskeslo fra Myre, ble pumpet fra båt.

Pumping til hydrolysetank (II) uten omrørere.

Prøver ble tatt med to timers intervaller ved pumpen, og etter varmeveksler ( ca. 42-40°C i prøven ). Den varmevekslede prøven ble dessuten oppvarmet til kokepunktet.

For å kontrollere/måle ulike skikt i ensilasjetanken på båten ble prøver tatt hver andre time under pumpingen av råstoffet fra båten til varmeveksleren i fabrikken.

Tab. VII: Kjemisk sammensetning av råstoffet. Tid= antall timer etter start pumping fra båt til hydrolysetank.

Tid	%Prot	%Fett	%Vann	%Aske	% Hydrolyse
0.5	10.2	1.9	85.2	2.2	61
2.5	10.8	15.3	70.2	2.0	52
4.5	11.1	21.8	63	1.9	50
5	12.1	4.0	81.1	2.3	51
Saml.11.1		13.6	72.3	2.1	52

Saml.= samleprøve. Delprøver ble tappet i samme bønne med to timers intervaller.

Den aller første prøven var "bare vann" og gikk ikke å scanne. Prøvene var dessuten "slimete", inhomogene og inneholdt hele skinnbiter. I den aller siste delprøven fant en store geleklumper.

Når råstoffet passerte varmeveksleren (2), ble det spontant og totalt forandret til helt flytende og homogent. **Dette viser igjen at oppvarmingen til 40°C resulterer i at bindevevet forandrer struktur (smelter), og man får et mer homogent og flytende produkt.**

Hydrolysegraden i råstoffet var den samme før (1) og etter (2) varmeveksleren.

Tabell VIII: Hydrolysetall fra prøver tatt i hydrolysetank ( II, uten omrørere) for torskeråstoff i mmol frie aminogrupeer per gram prøve og % hydrolyse. Antatt proteinkons. = 11%.

Tid = antall timer fra start pumping (etter 5 timer var alt ensilasje i båten utpumpet).

Tid	mmol	% Hydrolyse
9	0.75	60
12	0.68	54
27	0.74	58

Variasjonen i kjemisk sammensetning i råstoffet var stor, og man fikk en skiktning i tanken når man ikke har omrøring. Ved prøvetakning (3) ble det tilfeldig hvilket skikt i tanken som ble analysert.

Dagen etter, når den tanken, som var brukt til silderåstoffet ( I ), var "tømt", ble torskeråstoffet pumpet over i den andre tanken, og omrøringen ble startet.

Opparbeiding til konsentrat begynte 26.3 kl 14 (53 timer fra start). Tabell IX viser hydrolysegraden etter oppvarming til 90°C (4).

Det var ingen problemer med å inndampe dette råstoffet etter 53 timers foregående hydrolyse.

Tabell IX: Hydrolysetall etter oppvarming (90°C), før dekanter (4).  
Proteinkonsentrasjon er beregnet til 11%.

Tid	Før dekanter	%Hydrolyse
53	0.69	54
57	0.73	58
60	0.72	57
72	0.74	58
74	0.74	58

Figur 5 viser forandringene i hydrolysegrad i torskeråstoffet etter oppvarming til 40°C. Dette råstoffet var tilnærmet ferdig hydrolysert etter et døgn. Inndampingen ble startet etter to døgn, og kunne fortsette uten noen problemer i motsetning til silderåstoffet, som trengte tre døgn hydrolyse før inndampning.

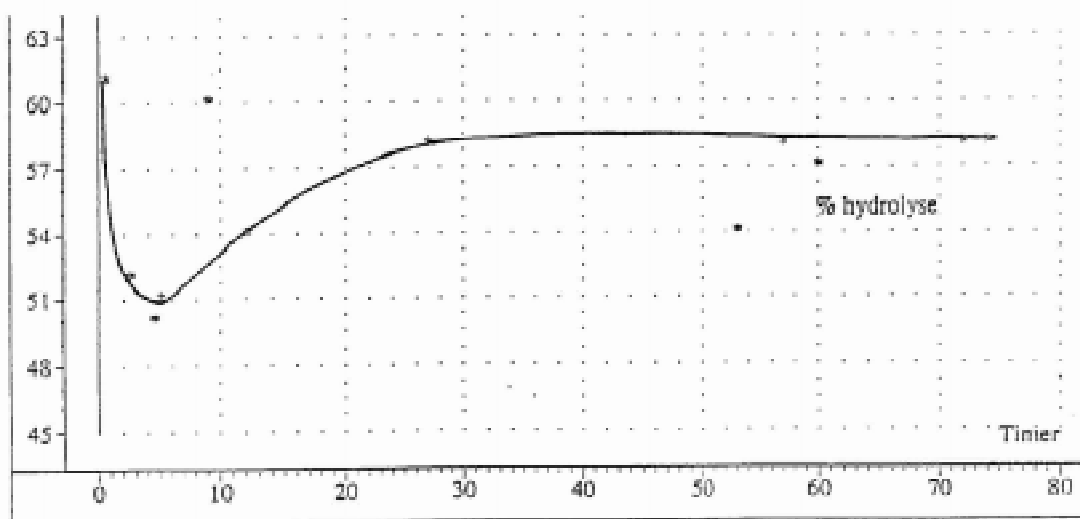


Fig.5. Hydrolysegrad i torskeråstoff mot tid etter oppvarming til 40°C.

Tabellen under viser hydrolysegraden målt på ferdig inndampet proteinkonsentrat, FPC.

Tabell X. NIT analyse av produsert FPC (6) fra torkeråstoff.

Tid.	%Protein	%Fett	%Vann	%Aske	%Hydrolyse
53	33.2	2.8	57.7	5.4	37.8
53.5	32.3	0.7	59.1	5.5	44.1
57	34.3	0	58.8	5	47.2
60	32	0	60.3	5.5	44.7
72	32.5	1.6	57.7	5.9	44.8
74	32.5	1.1	58.4	5.9	44
75.5	32.5	0.8	59	5.8	44.3

I Tab. IX og X ser en at den første prøven har en lavere hydrolysegrad, og er svært lik den fra sildehydrolysatet. Dette kan skyldes at tanken (I) ikke blir helt tom og at noe av sildehydrolysatet fra foregående forsøk ble blandet ut med det nye torskehydrolysatet.

**Den lavere hydrolysegraden etter inndamping tyder på at en del lettflyktige aminogrupper forsvinner ved inndampingen, som tidligere har vært målt i formoltitreringen som aminogrupper.**



#### 4.4.3 Sammenligning mellom sild- og torske-råstoff.

Fig. 6 viser en sammenligning mellom forandringen i hydrolysetall i de to forsøkene.

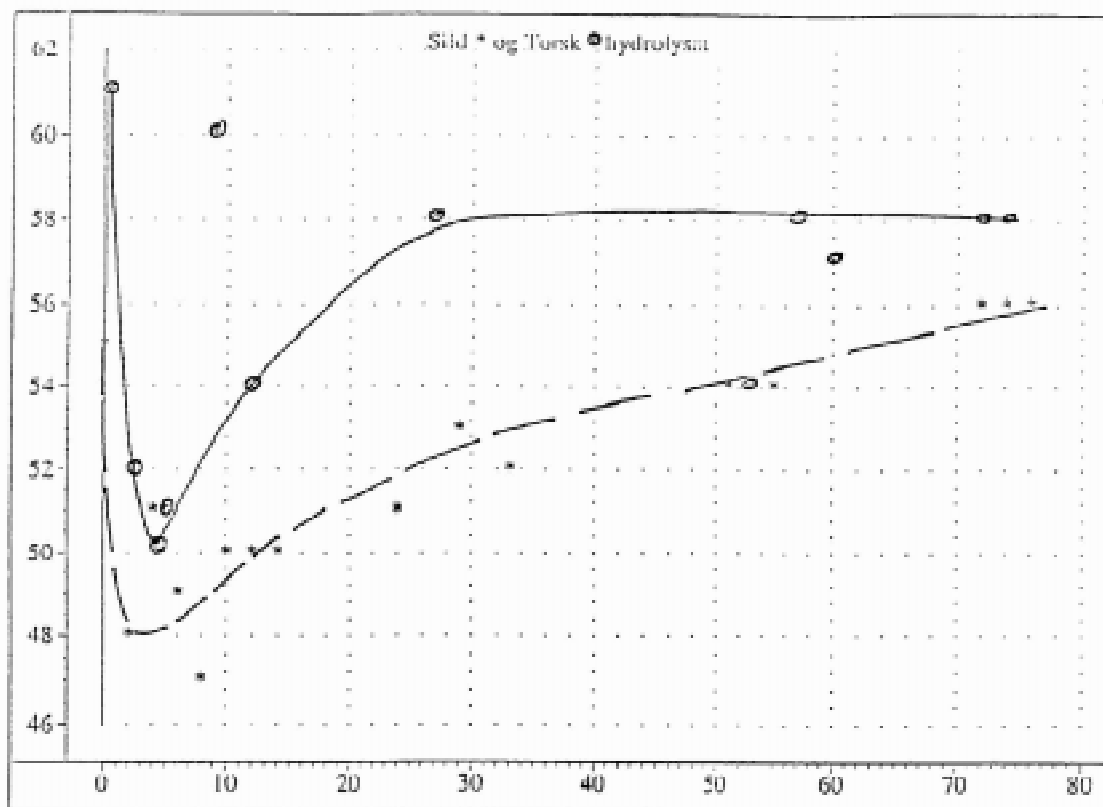


Fig. 6 Hydrolysegrad i silderåstoff (-----) og torskeråstoff ( ) etter oppvarming til 40°C.

Det var større forskjell i hydrolysegraden i konsentratene 37% i sild-FPC og 44% i torske-FPC respektive, enn hva en ville forvente fra verdiene i det ikke inndampede hydrolysatet som var ca. 55% og 58% respektive. Dette tyder på at det er en del forskjeller i varmestabiliteten i de to ulike hydrolysatene.

Hydrolysetallet var høgt i disse "sommerforsøkene", og totalhydrolysen synes først å fremst å være avhengig av enzyminnholdet i det aktuelle råstoffet. Selvfølgelig kan bildet på vinteren være annerledes. Råstoffet vil i utgangspunktet inneholde mye mindre enzymer, og blir dessuten lagret ved vesentlig lavere temperaturer (Fig.2).

Dette forsøket viser at hvor raskt og hvor mye råstoffet vil hydrolysere er avhengig av råstoffet. Det vil være fullt mulig å gjøre en kalibrering på oppvarmet råstoff slik at man kan følge hydrolysegraden. Det vil dessuten være lettere å analysere råstoffet etter oppvarming i varmeveksleren ettersom prøven da vil være mye mer homogen.