

**Kalaõli ja kalajahu kvaliteet ja väärimise võimalused  
antioksidantide kasutamisega  
Lõpparuanne**

**01.09.2020-31.12.2022**

**Loreida Timberg  
Annemari Hakkaja  
Doris Nurk**

## Sisukord

<b>Eesmärk 1</b> Kilu-räime tooraine kvaliteet.....	3
Kilu ja räime tooraine niiskuse, rasva, rasvhappelise koostise, TVBN ja histamiinide .....	3
analüüsid .....	3
Kilu ja räime tooraine metallide ja raskemetallide, dioksiinide, dioksiinilaadsete PCBde ja mittedioksiinilaadsete PCBde analüüsid akrediteeritud laborites .....	7
Tehase andmete analüüs .....	13
<b>Eesmärk 2</b> Kilu-räime tooraine säilituskatsed .....	14
Kilu ja räime säilituskatsed .....	16
<b>Eesmärk 3</b> Kalaõli kvaliteet .....	19
Kalaõli sensorseteks katseteks assessorite paneeli koolitamine.....	19
Kalaõli tootmispartiide niiskuse, rasva, rasvhapete, FFA, peroksiidaru ja joodaru .....	23
analüüsid .....	23
Kalaõli metallide ja raskemetallide, dioksiinide, dioksiinilaadsete PCBde summa ja.....	28
mittedioksiinilaadsed PCBde analüüsid akrediteeritud laboris.....	28
Kalaõli kvaliteedi sensoorne analüüs .....	31
<b>Eesmärk 4</b> Kalaõli säilitamine antioksidantidega .....	32
Antioksidantide valik ja tellimine .....	33
Kalaõli säilituskatsete meetodika väljatöötamine .....	34
Antioksidantidega kalaõlide säilituskatsed .....	38
Kalaõlide värvus .....	42
Antioksidantidega kalaõlide sensorika.....	44
<b>Eesmärk 5</b> Kalajahu kvaliteet ja funktsionaalsus .....	47
Kalajahu säilituskatseteks assessorite paneeli koolitamine .....	48
Kalajahu kvaliteedi analüüsid.....	53
Antioksidantide valik ja tellimine .....	62
Antioksidantidega kalajahude säilituskatsed .....	64
Antioksidantidega kalajahude sensorika.....	70
Kokkuvõte .....	73
Kilu ja räime tooraine kvaliteet – olulisemad tulemused.....	73
Kilu ja räime tooraine säilitamine – olulisemad tulemused .....	74
Kalaõli kvaliteet ja säilitamine antioksidantidega – olulisemad tulemused.....	74
Kalajahu kvaliteet ja säilitamine – olulisemad tulemused .....	75

Summary .....	76
Raw material quality of sprat and herring - Key Takeaways .....	76
Preservation of raw materials of sprat and herring - Key Takeaways .....	78
Fish oil quality and preservation with antioxidants - Key Takeaways .....	78
Quality and storage of fishmeal - Key Takeaways .....	79
<b>Kasutatud kirjandus</b> .....	80
Lisa 1.....	83
Lisa 2.....	90

## Eesmärk 1 Kilu-räime tooraine kvaliteet

Komponenditehase lõpptoodangu kvaliteet algab tooraine kvaliteedist. Seetõttu on uuringu esimeseks eesmärgiks hinnata, milliste omadustega kalatooraine jõuab tootmisesse. Komponenditehase tooraineks on traalpüügi kilu ja räim. Kilu ja räim on rasvased kalaliigid ning nende koostis varieerub püügihooajati, seetõttu on kilu-räime tooraine omaduste hindamiseks vajalik analüüside teostamine läbi kogu tootmisperioodi (septemberist maini) ning kahel tootmisperioodil (2020–2021 ja 2021–2022).

Kilu-räime tooraine omaduste hindamiseks viiakse analüüsid läbi tootmises, Eesti Mereakadeemia TalTech laborites (edaspidi EMERA) ning akrediteeritud laborites (Veterinaar- ja Toidulabor ja Eurofins), et analüüsitulemusi saaks kasutada ka tootmise kvaliteedikontrollis.

Kilu-räime tooraine omaduste hindamiseks analüüsitakse:

**Tootmises:** veesisaldus, rasvasisaldus, TVBN, histamiin, keedusool;

**Vetrinaar- ja Toidulaboris:** veesisaldus, rasvasisaldus, tuhasisaldus, TVBN, histamiin, keedusool, pH, rasvhappeline koostis, metallid ja raskemetellid;

**Eurofins:** saasteainetest dioksiinide summa, dioksiinide ja dioksiinilaadsete PCBde summa, mittedioksiinilaadsed PCBd;

**EMERA laboris:** kilu ja räime vahekord partiides.

2020–2021 tootmisperioodil analüüsiti kokku üheksa kilu-räime tooraine partiid. Kalaõli ja kalajahu tootmise protsess on pidev ning tooraine võib pärineda mitmest erinevast püügikohast ja püügilaevast. Käesoleva uuringu eesmärk on leida seosed tooraine ja toodangu omaduste vahel ning seetõttu valiti analüüsitavad partiid selliselt, et tehasesse saabunud partii suurus oleks piisavalt suur, et on võimalik tagada ka sama partii toodangu proovid (kalaõli ja kalajahu).

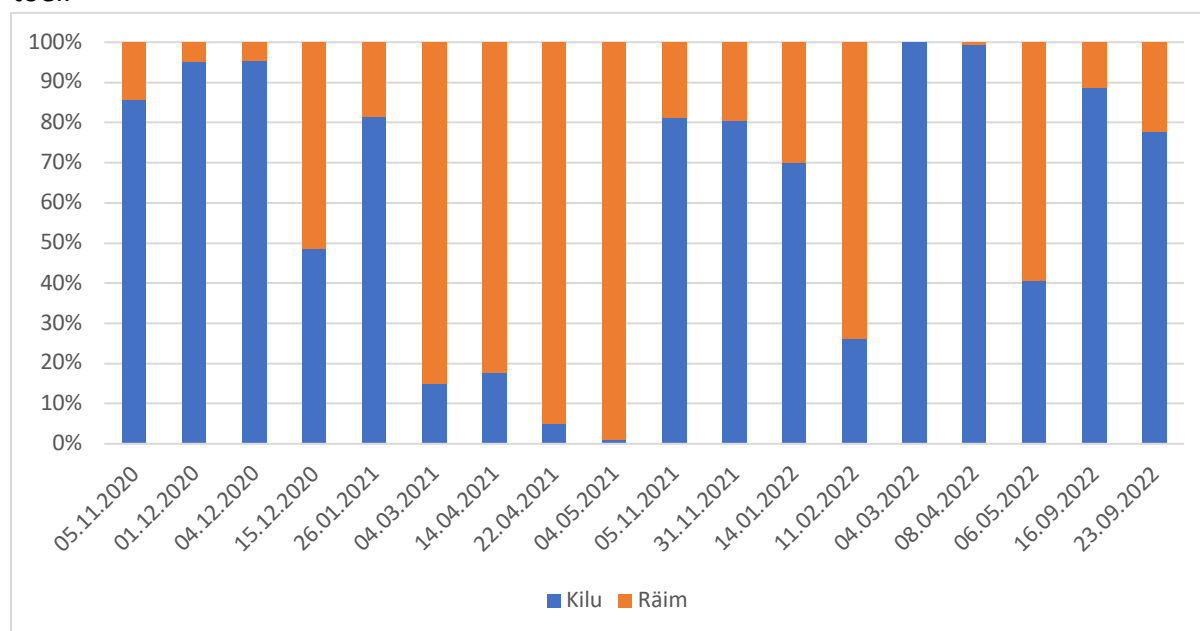
2020–2021 tootmisperioodil koguti kilu-räime tooraine proovid tootmisest: 05.11.2020, 01.12.2020, 04.12.2020, 15.12.2020, 26.01.2021, 04.03.2021, 14.04.2021, 22.04.2021, 04.05.2021.

2021–2022 tootmisperioodil analüüsiti proovid tootmisest: 05.11.2021, 31.11.2021, 14.01.2022 ning kolmanda aruande jooksul lisandusid proovid 11.02.2022, 04.03.2022, 25.03.2022, 08.04.2022, 06.05.2022, 16.09.2022, 23.09.2022. Proovid transporditi EMERA laboritesse, määrati kilu ja räime vahekord ning külmutati proovid Veterinaar- ja Toidulaborisse ning Eurofinsi laborisse viimiseks.

## Kilu ja räime tooraine niiskuse, rasva, rasvhappelise koostise, TVBN ja histamiinide analüüsid

Kilu ja räime vahekord analüüsitud proovides varieerus suures ulatuses (Joonis 1). Kõige suurem kilu sisaldus oli novembri ja detsembri proovides – 86–95%. Kõige suurem räime sisaldus oli märtsi, aprilli ja mai proovides – 85–99%. Kilu ja räime vahekord mõjutab tooraine

ja toodangu omadusi ning seosed on seletatud erinevate omaduste juures järgnevate jooniste toel.



Joonis 1. Kilu-räum vahekord

Kilu ja räime tooraine koostis sõltus enam püügiajast ja tooraine kilu-räime vahekorra (Joonis 2). Kalatooraine **veesisaldus** oli madalam sügis-talviste proovide puhul, keskmiselt 74,9% ning tõusis kevadiste proovide puhul, keskmiselt 81,3%. Veesisalduse puhul oli erandiks 15.12.2020 proov, mille veesisaldus oli 78,7%, mis on rohkem sarnane kevadiste proovide veesisaldusele. Proov 15.12.2020 oli erandlik, sest selle räimesisaldus oli kõrgem ning kuna räum on madalama rasvasisaldusega kui kilu, siis oli sellest tingitud proovi kõrgem veesisaldus. Tootmispartiiide seisukohast saab prognoosida, et:

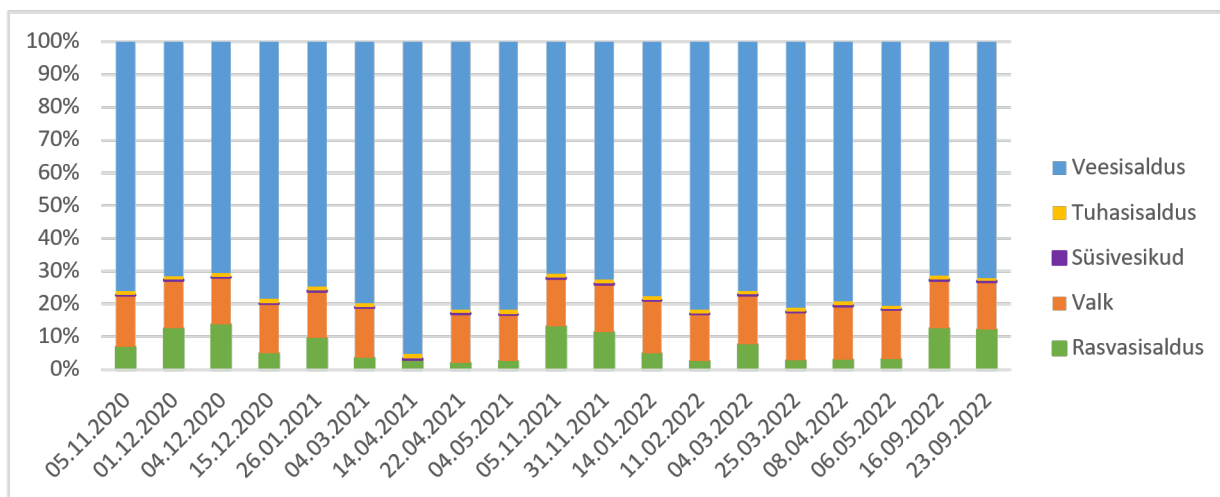
- sügise ja varatalvise tooraine veesisaldus on keskmiselt 75% ning hilistalvise ja kevadise tooraine veesisaldus on keskmiselt 80%;
- üle 80 % kilu sisaldava tooraine veesisaldus on keskmiselt 75% ning üle 80% räime sisaldava tooraine veesisaldus on keskmiselt 81%.

Kalatooraine olulisem omadus on selle **rasvasisaldus**, sest see on mõjutab kalaõli tootmise väljatulekut ja kvaliteeti. Tooraine rasvasisaldus varieerus analüüsitud proovides suures vahemikus – 2,1% kuni 13,8%. Kogu tootmisperioodi proovide keskmine rasvasisaldus oli 6,6% ning standardhälve 4,5. Sügiseste ja varatalviste proovide keskmine rasvasisaldus oli 9,8% ning hilistalviste ja kevadiste proovide keskmine rasvasisaldus oli 2,7%. Erandlikuks prooviks oli ka rasvasisalduse puhul, nii nagu ka veesisalduse puhul, proov 15.12.2020, kus rasvasisaldus oli 5,1%, sest selle proovi räime osakaal oli kõrgem. Seega tuleb silmas pidada, et räime suurem sisaldus tooraines võib oluliselt vähendada rasvasisaldust ja tõsta veesisaldust sügisese ja varatalvise tooraines.

Kalatooraine oluliseks koostisosaks on ka **valgusisaldus**. Tooraine valgusisaldus varieerus analüüsitud proovides vahemikus – 14,1% kuni 15,6%. Kogu tootmisperioodi proovide keskmine valgusisaldus oli 14,8% ning standardhälve 0,5. Sügiseste ja varatalviste proovide keskmine ning hilistalviste ja kevadiste proovid ei eristunud valgusisalduse poolest nii nagu

eristused proovid vee- ja rasvasisalduse poolest. Tootmisproovide valgusisaldus ei sõltunud kilu-räime vahekorra tooraines.

Kalatooraine **tuhasisaldus** varieerus analüüsitud proovides minimaalselt – 1,0% kuni 1,25%. Keskmine valgusisaldus oli 1,1% ning standardhälve 0,1. **Süsivesikute** sisaldus oli kõikides proovides sama – 0,3%. Tootmisproovide tuha- ja süsivesikutesisaldus ei sõltunud kilu-räime vahekorra tooraines.



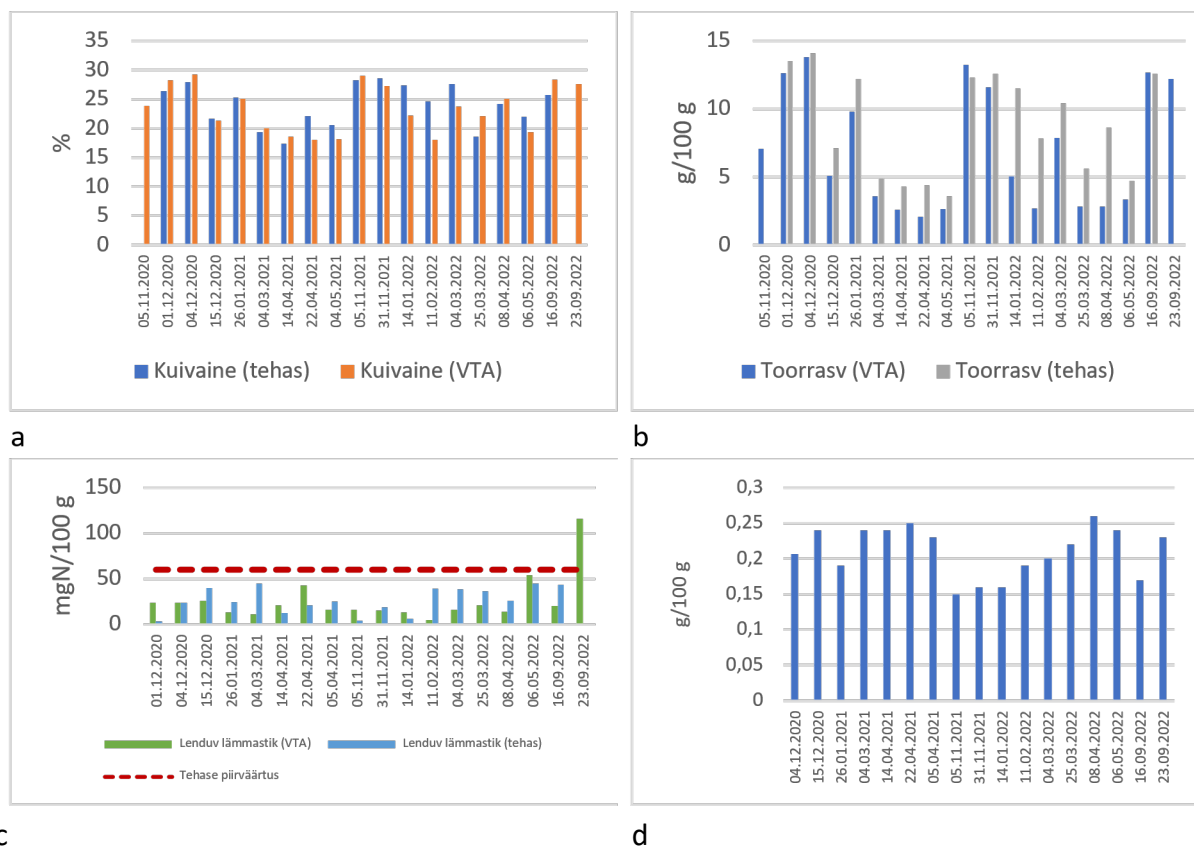
Joonis 2. Kilu-räime tooraine vee-, rasva-, valgu-, süsivesikute ja tuhasisaldus.

Kilu-räime tooraine juures on olulised omadused: kuivaine, rasvasisaldus, lenduva lämmastiku ja keedusoola sisaldus ning võrdlus tootmise ja akrediteeritud labori analüüsitulemustes on toodud Joonis 3. Tootmise oma labori ja akrediteeritud labori **kuivaine ja rasvasisalduse** mõõtmistulemused olid väga sarnased ning arvestades bioloogilise materjali varieeruvust on see väga eeskujulik tulemus (Joonis 3 ab).

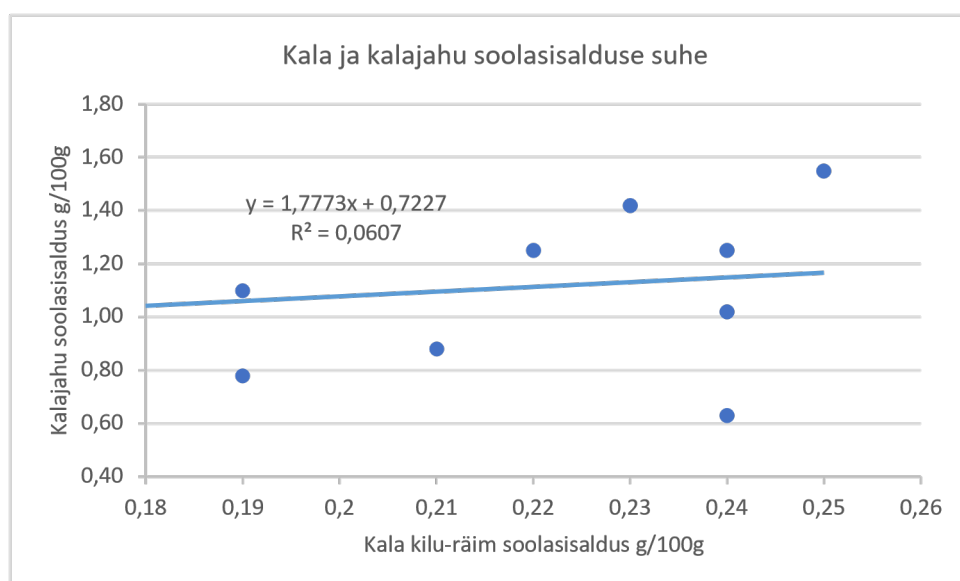
Analüüsitulemused olid erinevamad lenduva lämmastiku analüüside juures (Joonis 3 c). **Lenduvate lämmastikaluste** mõõtmist kasutatakse Euroopa Liidus kala värskuse hindamise ametliku meetodina (EEC, 1995). Kui lenduvate lämmastikaluste analüüsimeetodid iseenesest on lihtsad, siis hiljutised uuringud on näidanud, et ettevalmistatud proovi säilitustingimused enne analüüsi teostamist võivad mõjutada analüüsitud tulemusi (Castro et al., 2012). Ettevalmistatud proovid annavad sama lenduvate lämmastikaluste mõõtmistulemuse kui neid säilitatakse +4 °C juures. Kui ettevalmistatud proove säilitatakse sügavkülmas, siis mõõtmistulemused ei ole samad. (Castro et al., 2012) Kui proovid oleksid teel transpordil tehastest laborisse analüüsimiseks riknenud, siis peaksid kõik laboris analüüsitud tulemused olema kõrgemad. Erinevate proovipartiide mõõtmistulemused varieeruvad suures ulatuses mõlemat pidi – madalamaks ja kõrgemaks.

**Keedusoola** sisaldus oli analüüsitud proovipartiides keskmiselt  $0,207 \pm 0,039$  g/100 g (Joonis 3d). Kalatooraine keedusoola sisaldus on oluline, sest sellest sõltub kalajahu soolasisaldus, mis on kvaliteedinäitaja ning ei tohi ületada etteantud norme (Einarsson, et al, 2019). Islandi ülikool Matis ja Islandi kalakäitleja tegid uuringu, kus putassuud säilitati erinevates soolalahustes – 1,1%; 1,6% ja 3,3% üheksa päeva. Kõige kangemas soolalahuses 3,3% oli säilitusaja lõpuks putassuu soolasisaldus 1,5%. See annab arvestuslikult umbes 8,5% soolasisaldusega kalajahu ning ei vasta kõrgekvaliteedilise kalajahu standarditele. 1,1% ja 1,6% soolalahustes säilitamisel putassuu soolasisaldus tõusis vastavalt 0,5% > 0,6% ning

0,5% > 0,8% ning oli sobiv kalajahu tootmiseks. (Einarsson, et al, 2019). Analüüsitud partiide kiluräime tooraine (keskmine 0,2%) ja kalajahu (keskmine 1,1%) soolasisalduse korrelatsioon on toodud Joonis 4. Soolasisaldus kasvab kilu-räime toorainest toodetud kalajahus keskmiselt 1,8 korda.

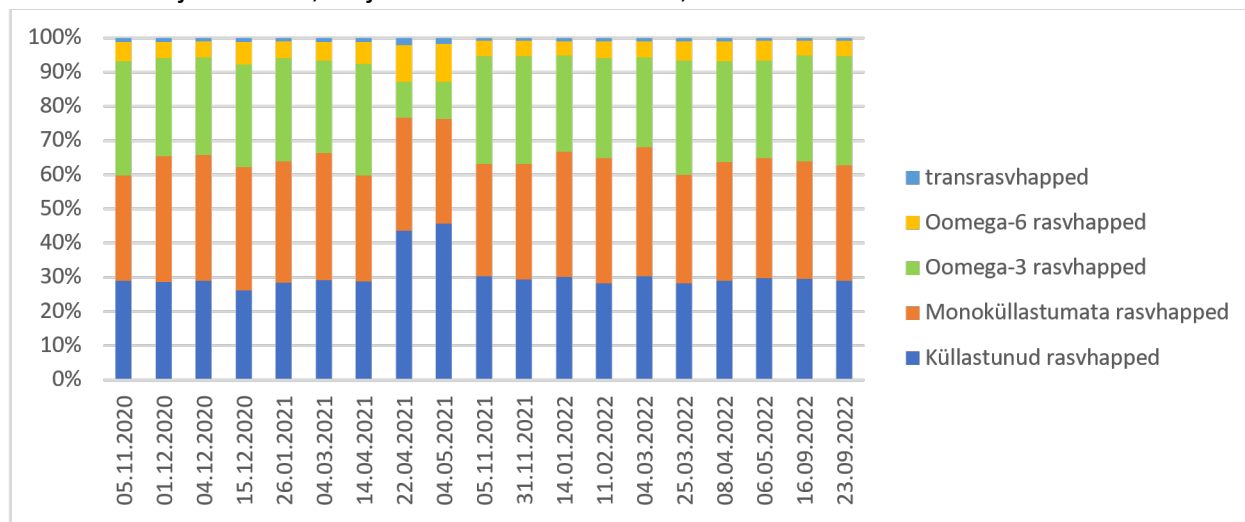


Joonis 3. Kilu-räime tooraine koostis: a-Kuivaine; b-Rasvasisaldus; c-Lenduv lämmastik; d-Keedusool



Joonis 4. Kilu-räime tooraine ja kalajahu soolasisalduse korrelatsioon

Kilu-räime tooraine omaduste juures on oluline võrrelda **rasvhappelist** koostist, sest see mõjutab kalaõli kvaliteediomadusi (Joonis 5). Rasvhapped jagunevad küllastumata, monoküllastumata, polüküllastumata ja trans-rasvhapeteks. Tootmise seisukohast on oluline, et polü- ja monoküllastumata rasvhapete osakaal oleks võimalikult suur. Analüüsitud proovides oli sügisest varakevadeni üsna stabiilne tendents, et polüküllastumata, monoküllastumata ja küllastunud rasvhapete sisaldus oli vahemik 33:33:33. Hiliskevadistes proovides kasvas küllastunud rasvhapete osakaal 47,5%-ni ning vastavalt vähenes polüküllastumata rasvhapete osakaal 23,0%-ni. Transrasvhapete osakaal tooraines oli läbi tootmishooaja madal 0,6% ja standardhälve väike 0,04.



Joonis 5. Kilu-räime tooraine rasvhappeline koostis

## Kilu ja räime tooraine metallide ja raskemetallide, dioksiinide, dioksiinilaadsete PCBde ja mittedioksiinilaadsete PCBde analüüsid akrediteeritud laborites

Kilu-räime tooraine metallide ja raskemetallide sisaldus on toodud Joonis 6abcde. **Plii (Pb), elavhõbeda (Hg), kaadmiumi (Cd), nikli (Ni) ja arseeni (As)** sisaldus oli kõikides analüüsitud tootmispartiides väga madal (elavhõbe keskmiselt  $0,014 \pm 0,003$  mg/kg, plii keskmiselt  $0,012 \pm 0,008$  mg/kg, kaadmium keskmiselt  $0,013 \pm 0,003$  mg/kg, nikkel keskmiselt  $0,021 \pm 0,005$  mg/kg; arseen keskmiselt  $0,973 \pm 0,374$  mg/kg) ning jäid plii, elavhõbeda, kaadmiumi ja nikli puhul allapoole piirväärtuseid (piirväärtused inimtoiduks mõeldud kalale - EÜ Määrus 1881/2006 ja keskkonna kvaliteedi piirväärtused kalades - RT I, 01.08.2019, 21). Arseenile kala lihaskoes piirnorme kehtestatud ei ole. Kilu-räime raua- ja kaltsiumisisaldus on toodud joonisel 6de. Analüüsitud tootmispartiides oli keskmiselt **rauda (Fe)**  $0,997 \pm 0,144$  mg/kg ja **kaltsiumi (Ca)**  $93,964 \pm 23,921$  mg/kg. Rauale ja kaltsiumile kala lihaskoes piirnorme kehtestatud ei ole.

**Pliid** satub keskkonda pliid sisaldavate värvide pealekandmise ja eemaldamise ajal, pliisisaldusega värvidega kaetud materjalide lihvimisel, keevitamisel ja lõikamisel nagu näiteks laevaehituse ning teiste ehitus- ja remonditööde käigus (WHO, 2019a). Mittesuitsetajatest elanikkond saab peamise osa **plii**st toidu (sh. ka kala) ja tolmu kaudu (WHO, 2019a). Peamiselt satub **elavhõbe** Läänemere keskkonda fossiilsete kütuste põletamise tagajärjel läbi atmosfäärilise sadestumise (Helcom, 2018a). Inimestele on peamine **elavhõbeda** allikas toit,

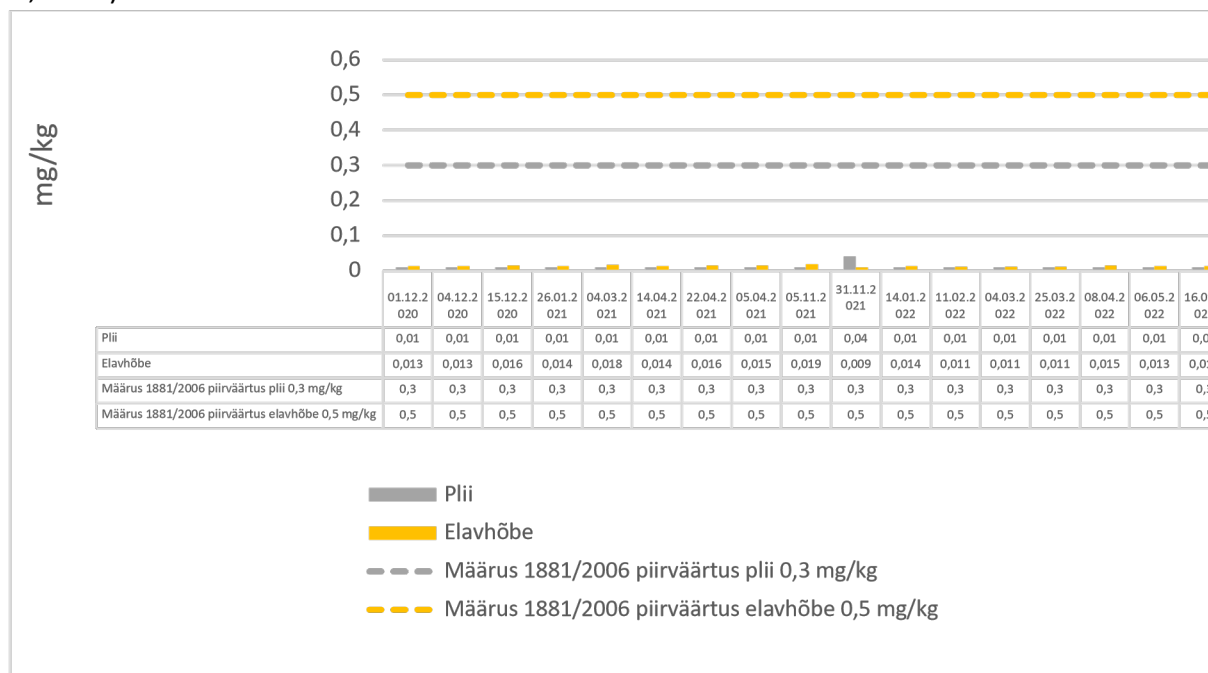


ennekõike kala- ja koorikloomade söömine, sest elavhõbe koguneb mereandidesse. Inimtegevusest eraldub **kaadmiumit** värviliste metallide kaevandamise, sulatamise ja rafineerimise, fossiilkütuste põletamise, olmejäätmete (eriti kaadmiumi sisaldavate patareide ja plastide) põletamise, fosfaatväetiste tootmise ja kasutamise ning elektri- ja elektroonikajäätmete ümbertöötlemise kaudu (WHO, 2019b). Peamiseks **kaadmiumi** allikaks mitteduitsetajatele on toit, peamiselt teraviljad, köögiviljad, liha- ja kodulinnutooted ning mereannid (eriti limused) (WHO, 2019b). **Nikkel** jõuab keskkonda veega kokkupuutel metallisulamitest leostumise teel (WHO, 2000). Peamine **nikli** allikaks mitteduitsetajatele ja inimestele, kes tööalaselt nikliga kokku ei puutu, on toit (WHO, 2005).

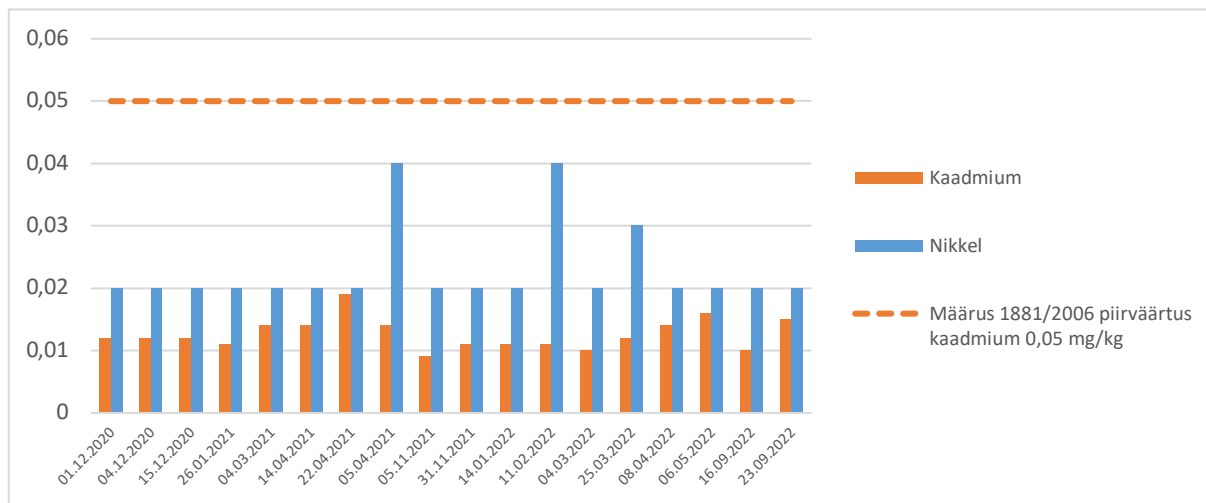
Inimesed puutuvad kokku anorgaanilise **arseeni** kõrgendatud sisaldusega saastunud vee joomise kaudu. Toiduainetest võib **arseeni** saada kala, koorikloomade, liha, linnuliha, piimatoodete ja teraviljade kaudu, ehkki nende toitudega saadavad arseeni kogused on üldiselt palju madalamad kui saastunud põhjavett juues. Mereandides leidub **arseeni** peamiselt selle vähem toksilises **orgaanilises vormis**. (WHO, 2018)

**Raua** sisaldus on oluline, sest raud võib kaasa aidata oksüdeerumisprotsessidele ehk olla proooksüdant. Raua proooksüdantsuse intensiivsus sõltub raua keemilisest vormist ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), lahustuvusest ning füüsilisest kättesaadavusest (Decker, E., McClements, J., 2001). Raud reageerib hästi hüdroperoksiididega (Mozuraityte et al., 2016) ja viimased tekivad rasvade lagunemisel.

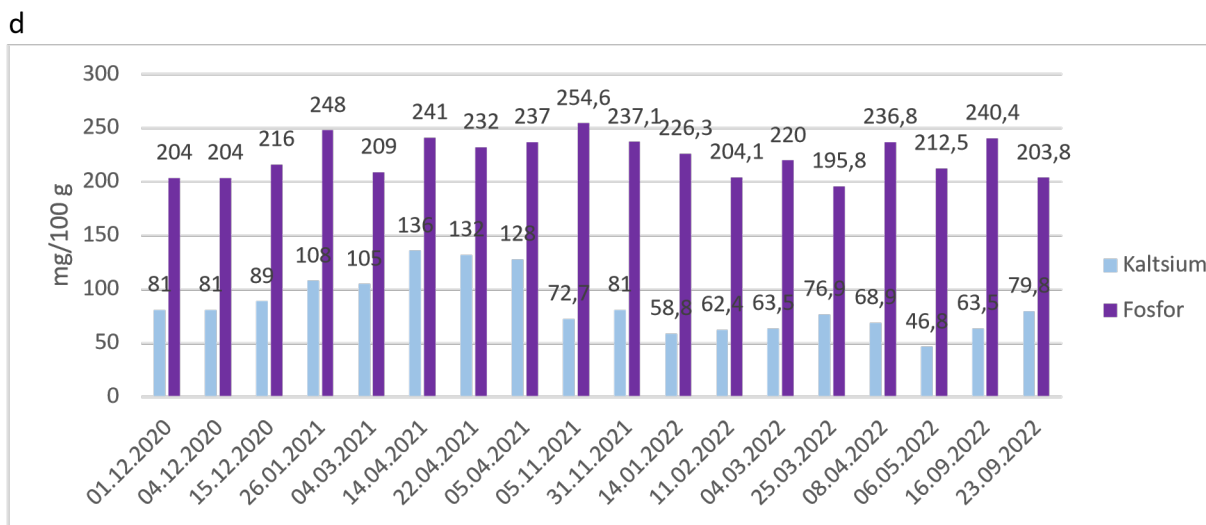
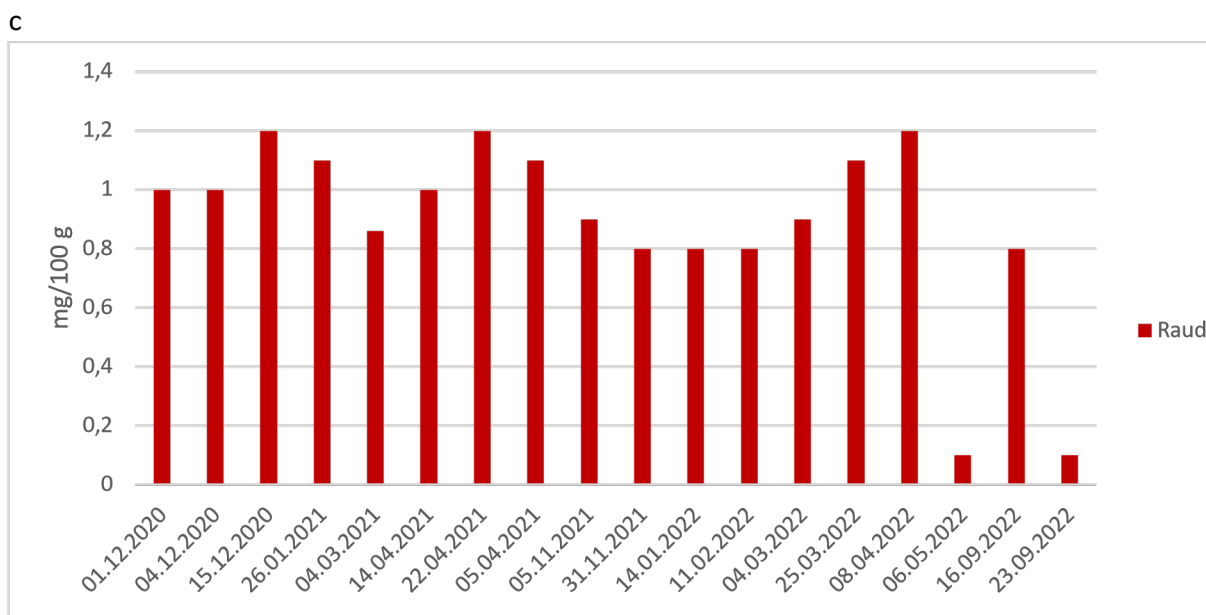
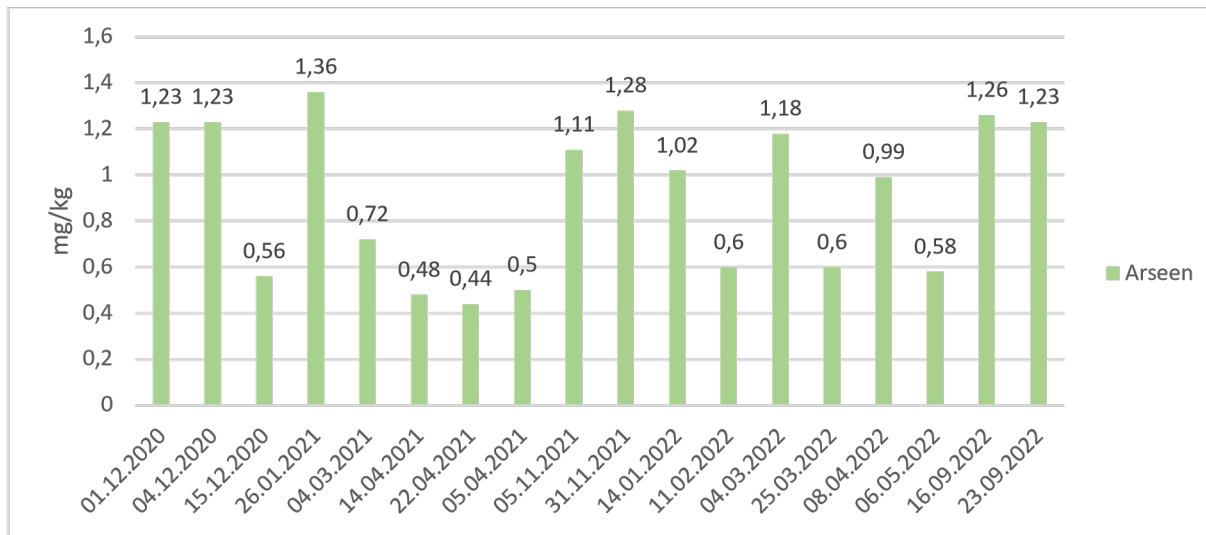
**Kaltsiumi** sisaldus on oluline, sest kaltsium võib reageerida antioksidantidega ning vähendada nende efektiivsust (Alamed et al., 2006). Varasemad uuringud lõheõliga on näidanud, et kui kaltsiumi sisaldus on 2 korda suurem kui laialdaselt kasutatud antioksidandi EDTA (etüleendiamiintetraäädikhape) sisaldus, siis antioksidandi toime on väike ja mida madalam on kaltsiumi sisaldus, siis seda efektiivsemalt toimib antioksidant EDTA (Alamed et al., 2006).



a



b



e  
Joonis 6. Metallide ja raskemetallide sisaldus kilu-räime tooraines

Kilu-räime tooraine, kalajahu ja kalaõli **lämmastiku ja fosfori** sisaldused on toodud Tabel 1. Kalaõlis on lämmastikku allapoole määramispiiri ja seetõttu analüüse ei teostatud.

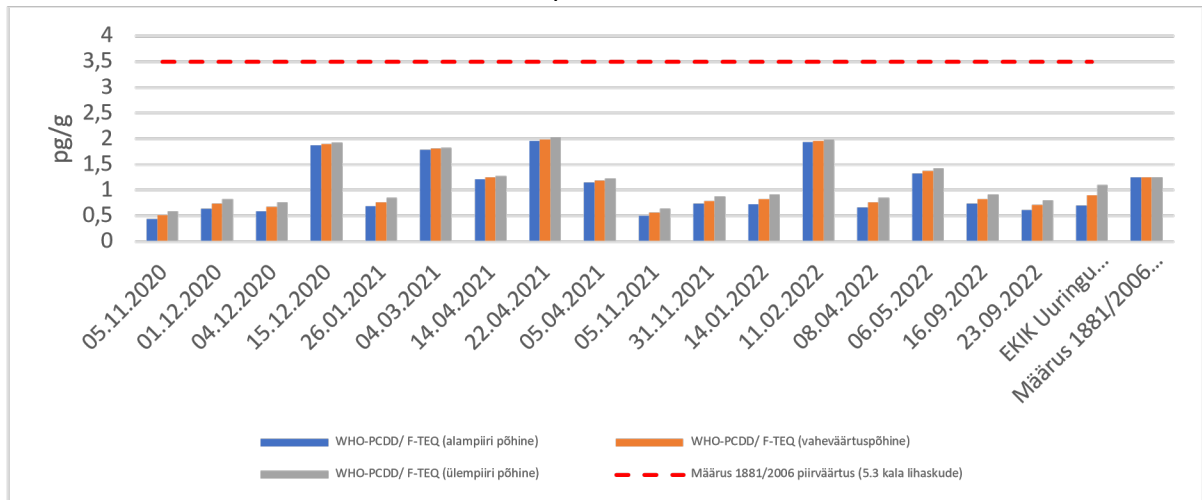
Igal aastal jõuab Läänemere enam kui 900 000 tonni lämmastikuühendeid ning 36 000 tonni fosforiühendeid (<https://novaator.err.ee/259038/rene-reisner-laanemere-puhastumine-votab-aega>). Lämmastiku ja fosfori eemaldamine merest on küll tõhusam vetika- ja karbikasvatusega, kuid ka kalapüük saab siin kaasa aidata.

Tabel 1. Kilu-räime tooraine, kalajahu ja kalaõli lämmastiku ja fosfori sisaldused

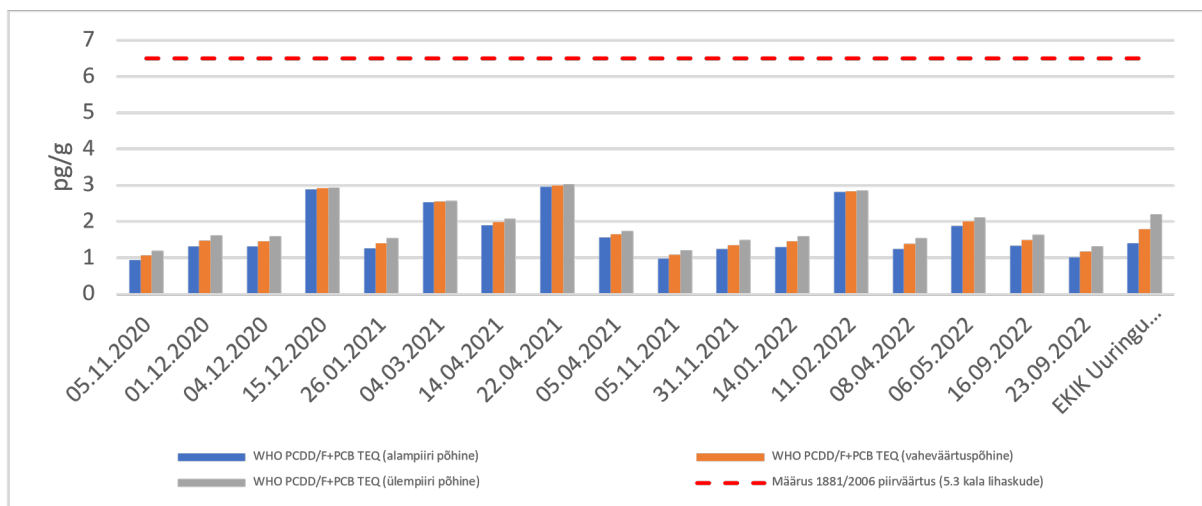
	Lämmastik, g/100g		Fosfor, mg/100 g		
	kala	kalajahu	kala	kalajahu	kalaõli
<b>05.11.2020</b>	2,5	11,6			0,4
<b>01.12.2020</b>	2,3	11,5		2257,0	0,1
<b>04.12.2020</b>	2,3	11,3		1885,0	0,2
<b>15.12.2020</b>	2,4	11,2		2174,0	0,2
<b>26.01.2021</b>	2,3	11,1		2472,0	0,8
<b>04.03.2021</b>	2,5	11,0		2596,0	7,1
<b>14.04.2021</b>	2,4	10,9		1491,0	1,5
<b>22.04.2021</b>	2,4	2,3		2592,0	3,1
<b>04.05.2021</b>	2,3	2,6		2663,0	0,8
<b>05.11.2021</b>	2,3	2,3		2669,0	0,1
<b>31.11.2021</b>	2,3	2,4		2669,0	3,4
<b>14.01.2022</b>	2,3	2,4		2170,3	1,2
<b>11.02.2022</b>	2,3	2,5		2421,7	1,6
<b>04.03.2022</b>	2,6	2,4		2376,2	8,3
<b>25.03.2022</b>	2,3	2,3		2734,0	2,4
<b>08.04.2022</b>	2,4	2,3		2450,7	0,8
<b>06.05.2022</b>	2,4			2551,6	
<b>16.09.2022</b>	2,5			2510,2	
<b>23.09.2022</b>	2,4			2691,2	
<b>Keskmine</b>	2,3		203,8	2211,8	
<b>Standardhälve</b>	2,3		2351,0	2351,0	
	2,4	11,2	221,6	2311,0	1,9
	0,1	3,7	19,4	405,2	2,4

Kilu-räime tooraine dioksiinide summa, dioksiinide ja dioksiinilaadsete PCBde summa ja mittedioksiinilaadsed PCBde sisaldus on toodud Joonis 7 abc. Kalatooraine dioksiinide

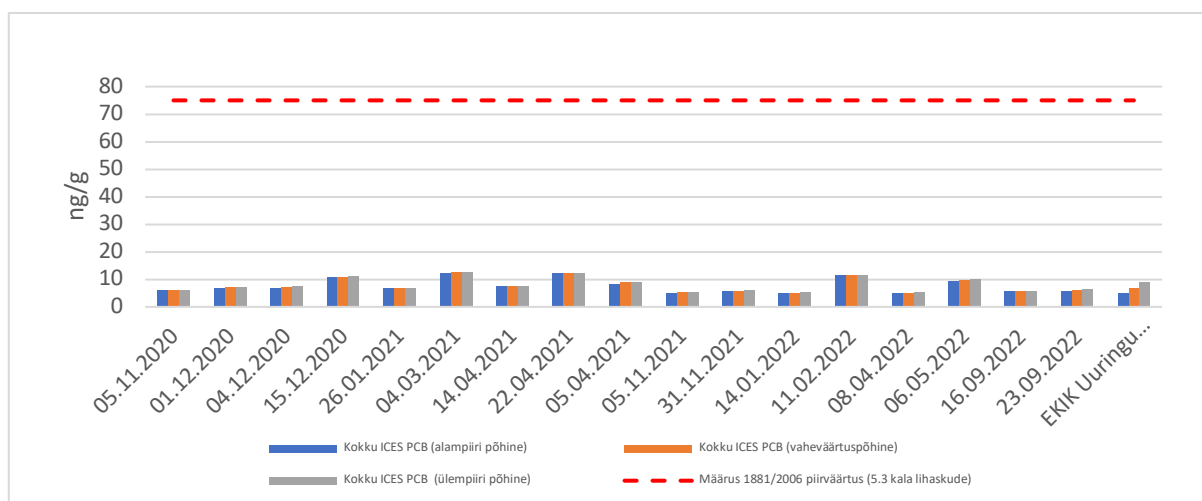
summa, dioksiinide ja dioksiinilaadsete PCB-de summa ja mittedioksiinilaadsete PCB-de summa jääb alla seaduses kehtestatud piirnormide. Võrdluseks on välja toodud Soome lahe kilu (85–125 mm) analüüside tulemused Eesti Keskkonnauuringute Keskuse aruandes "Saasteainete sisaldus Eestis tõenduslikult pütavates Läänemere kalades".



a



b



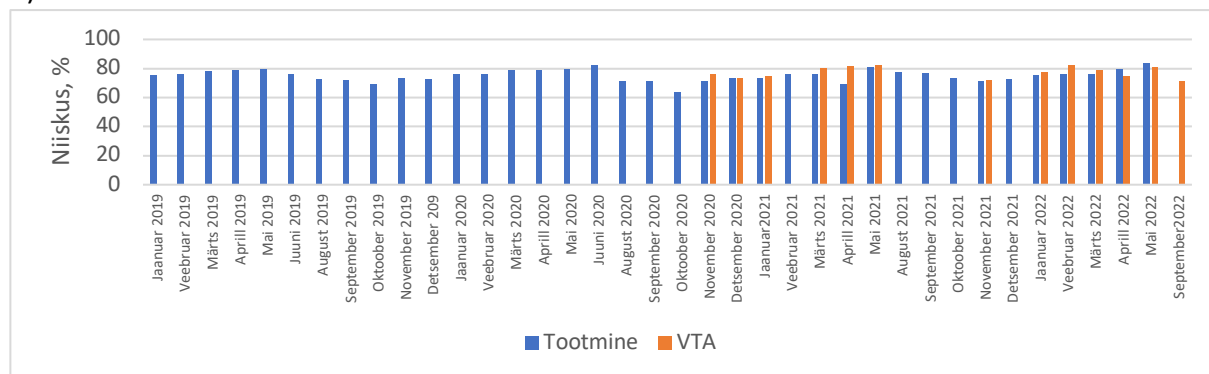
c

Joonis 7. Kilu-räime tooraine dioksiinide summa, dioksiinide ja dioksiinilaadsete PCBde

## Tehase andmete analüüs

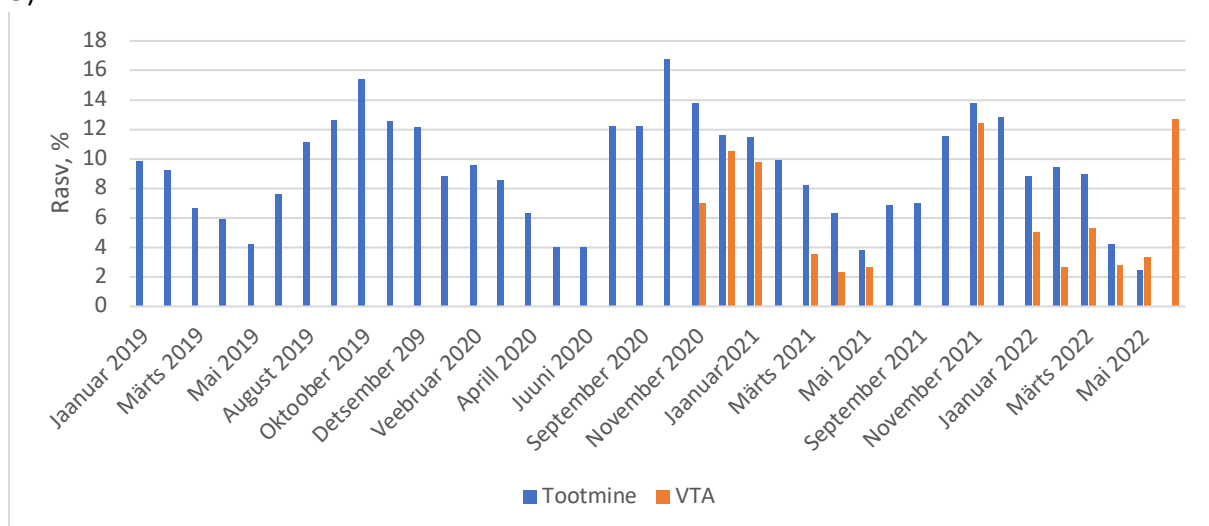
Kilu-räime toorainele, tehase kõikidele partiidele teostatakse regulaarseid kvaliteedianalüüse. Käesoleva uuringu raames analüüsiti, millised muutused toimuvad kalatooraine veesisalduses (Joonis 8), rasvasisalduses (Joonis 9) ja lenduvates lämmastikuühendites (Joonis 10) sisalduses.

Kalatooraine keskmine veesisaldus aastatel 2019 kuni 2022 oli 75,2%. Kalatooraine **veesisaldus** oli madalam sügis-varatalviste (august-detsember) proovide puhul, keskmiselt 72,2% ning tõusis hilistalv-kevadiste (jaanuar-mai) proovide puhul, keskmiselt 77,5% (Joonis 8).



Joonis 8. Kilu-räime tooraine veesisaldus VTA ja tootmise tulemuste võrdlus

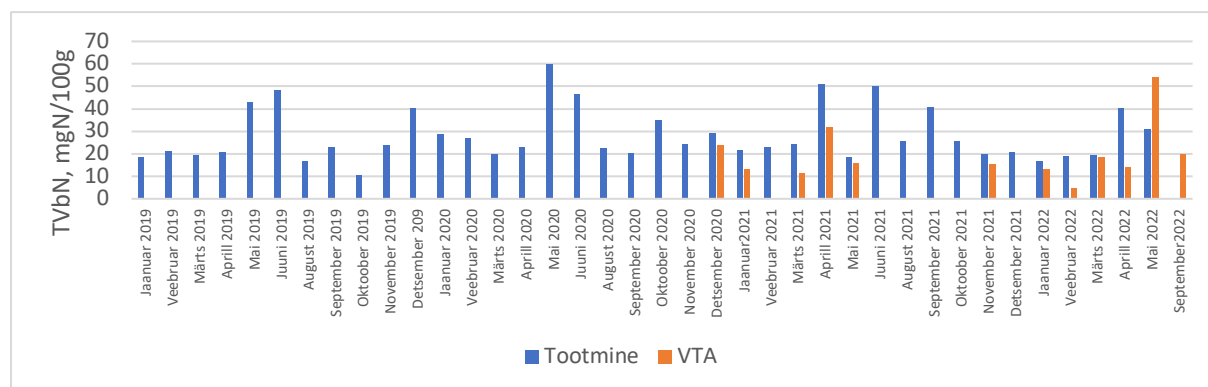
Kalatooraine keskmine rasvasisaldus aastatel 2019 kuni 2022 oli 9,2%. Kalatooraine **rasvasisaldus** oli kõrgem sügis-varatalviste (august-detsember) proovide puhul, keskmiselt 12,1% ning langes hilistalv-kevadiste (jaanuar-mai) proovide puhul, keskmiselt 7,0%. (Joonis 9)



Joonis 9. Kilu-räime tooraine rasvasisaldus VTA ja tootmise tulemuste võrdlus

**Lenduvate lämmastikuühendite** mõõtmist kasutatakse Euroopa Liidus kala värskuse hindamise ametliku meetodina ([EEC, 1995](#)). Keskmine lenduvate lämmastikuühendite sisaldus kõikides proovides oli 28 mgN/100 g kohta, mis on üle poole väiksem kui tehase piirväärtus 60 mgN/100 g. Samuti jäid kõikide proovide lenduvate lämmastikuühendite sisaldused alla piirväärtuse. Kõrgemad sisaldused olid reeglina kevadistes proovides (aprill, mai, juuni), kuid oli kõrgemaid sisaldusi ka sügis- ja talvekuudel. Kalatooraine käitlemine enne

tootmisesse jõudmist on madala lenduvate lämmastikuühendite seisukohast ülioluline. (Joonis 10)



Joonis 10. Kilu-räime tooraine TVbN-sisaldus VTA ja tootmise tulemuste võrdlus

## Eesmärk 2 Kilu-räime tooraine säilituskatsed

Kilu ja räime tooraine kvaliteedi hoidmise võimalused püügijärgsel käitlemisel, kõrgema kvaliteediga tooraine saamisel oleks oluline väärimise võimalus kalaõli ja kalajahu tootmisel. Erinevates tingimustes kilu-räime tooraine säilitamisel võivad muutuda kala omadused ning see omakorda tingib vajaduse hinnata kas ja millised käitlemisvõimalused sobiksid. Kilu-räime tooraine kvaliteedi hoidmise võimaluste hindamiseks viidi läbi katsed soolalahuste, erinevate antioksidantide ja osoneeritud vees säilitamisel.

Kilu ja räime toorainele viiakse läbi säilituskatsed EMERA kalakvaliteedilaboris. Kilu- ja räimeproovid saadakse otse püügil. Iga tötluse jaoks sorteeritakse kalaliigiti välja juhuvalimi põhimõttel minimaalselt 5 kg kilu ja räime proovi. Kalad kaalutakse ning määratakse kalatooraine esialgsed sensoorsed kvaliteedi omadused. Säilitamise temperatuur on 0 °C kuni 2 °C. Säilituskatsete käigus viiakse läbi analüüsid säilituspäevadel: 0-päev, 3-päev, 5-päev, 7päev, 10-päev ja võimalusel edasi igapäevaselt. Igal analüüsikorral määratakse kala mass ja sensoorsed kvaliteediomadused. Kala massi muutuste ja sensoorsete omaduste kaudu määratakse kala kvaliteet ja võimalik maksimaalne säilivusaeg. Kilu ja räime säilituskatsed soolalahustes, antioksidantidega ja osoneerimisel viiakse läbi perioodil mai 2022 – november 2022.

### Kilu ja räime säilituskatseteks assessorite paneeli koolitamine

Kilu ja räime tooraine kvaliteedi jälgimiseks koolitati EMERA assessorite paneel. Assessorid on läbinud sensoorse analüüsi koolituse. Assessoreid koolitati hindama kala omadusi vastavalt antud uuringus kasutatud meetodile viie ühetunnise sessiooniga. Sensoorse analüüsi läbiviimise ruumid vastavad sensoorsete analüüside ruumide nõuetele standardi ISO 85891988 järgi. Proovid kodeeritakse randomiseeritud kolmekohaliste koodidega ning hindamine viiakse läbi kahes korduses. Kala sensoorseks hindamiseks kasutatakse QIM-kvaliteediskaalat.

## QIM meetod kilule ja räimele

QIM ehk kvaliteedi indeksi meetod on kala sensoorse kvaliteedi määramise meetod, mis on kalaliigi põhine. Selle eelis EU-kvaliteediskaala ees on, et kirjeldab detailsemalt ära, millised kala omadused ja kuidas on muutunud.

Kilule ja räimele sobiv QIM meetod koostati põhinedes EU-kvaliteediskaalale ja Torry kvaliteediskaalale (Tabel 2). QIM meetodil hinnatakse kala värskust välimuse, silmade, lõpuste, kõhu ja liha visuaalsel vaatlusel ning hinnatakse kümmet omadust. Iga omaduse juurde on toodud ka kirjeldus, mille alusel assessor otsustab, millise punktiskooriga 0-st 3-ni vastavat omadust hinnata.

Tabel 2. QIM meetod kilule ja räimele

Omadus		Kirjeldus	Hinne
<b>Välimus</b>	Värvus	Kirgas, sinakalt läikiv, selge erinevus selja ja kõhupinna vahel	0
		Vähem kirgas, läikiv, väiksem erinevus selja ja kõhupinna vahel, pea kergelt punakas	1
		Tuhm, kahvatu, ei läigi, pea punakas	2
	Lima	Läbipaistev vesine lima	0
		Veidi hägune lima	1
		Palju läbipaistmatut paksu lima	2
	Nahk	Terve	0
		Väheste vigastustega või lihtsalt vigastatav	1
		Suurte vigastustega	2
<b>Silmad</b>	Silma võrkkest	Selge, läbipaistev	0
		Kergelt läbipaistmatu ja veidi punane	1
		Läbipaistmatu ja punane	2
	Pupillid	Kirkalt mustad	0
		Tuhmilt mustad, veidi ebakorrapärased	1
		Hallid	2
		Hallid ja ebakorrapärased	3
	Kuju	Kumer	0
		Lame	1
		Nõgus	2
		Sissevajunud	3
	<b>Lõpused</b>	Värvus ja välimus	Tumepunased-violetsed, vesine läbipaistev lima
Tumepunased, vähem erksad, väga vähe punased lõpusekaaned			1
Punakas- roosakad, veidi kahvatud, lõpusekaaned veidi punased			2
Roosad, kahvatud, lima läbipaistmatu ja paks, lõpusekaaned punased			3
Lõhn		Väga nõrk lõhn, merene, värskel rasva- või verelõhn, vetikane	0
		Nõrgalt vetikane, neutraalne, kergelt rasvane, nõrgalt hapu	1
		Nõrgalt rääsunud või magus, hapu, metalliline, väävlane	2
<b>Kõht</b>	Kõhunahk	Terve ja elastne	0
		Lõhki (<50%) ja pehme	1
		Lõhki, väga pehme	2
<b>Liha</b>	Välimus ja värvus	Läbikumav, läikiv, elastne, ühtlane ja tihke	0
		Kergelt vahajas, kõhupoolne osa kergelt kollakas, veidi pehme	1
		Vahajas, matt, ebaühtlast värvi, kõhupoolne osa kollakas-punane, pehme ja veidi lagunev	2
<b>QIM hinne</b>			0-23



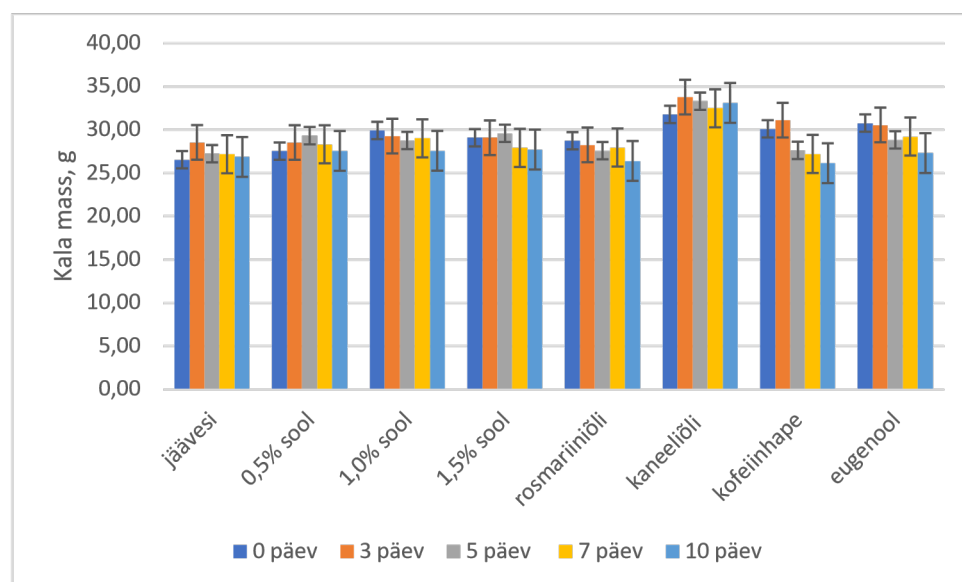
## Kilu ja räime säilituskatsed

Kilu ja räime tooraine säilituskatsete esimesed katsed viidi läbi kalatooraine säilitamisele jäävees, soolalahustes 0,5%, 1,0% ja 1,5% ning antioksidantide rosmariiniõli, kaneeliõli, eugenool ja kofeiinhape. Kalatooraine säilituskatsed osoneerimisel viiakse läbi oktoobris–novembris 2022.

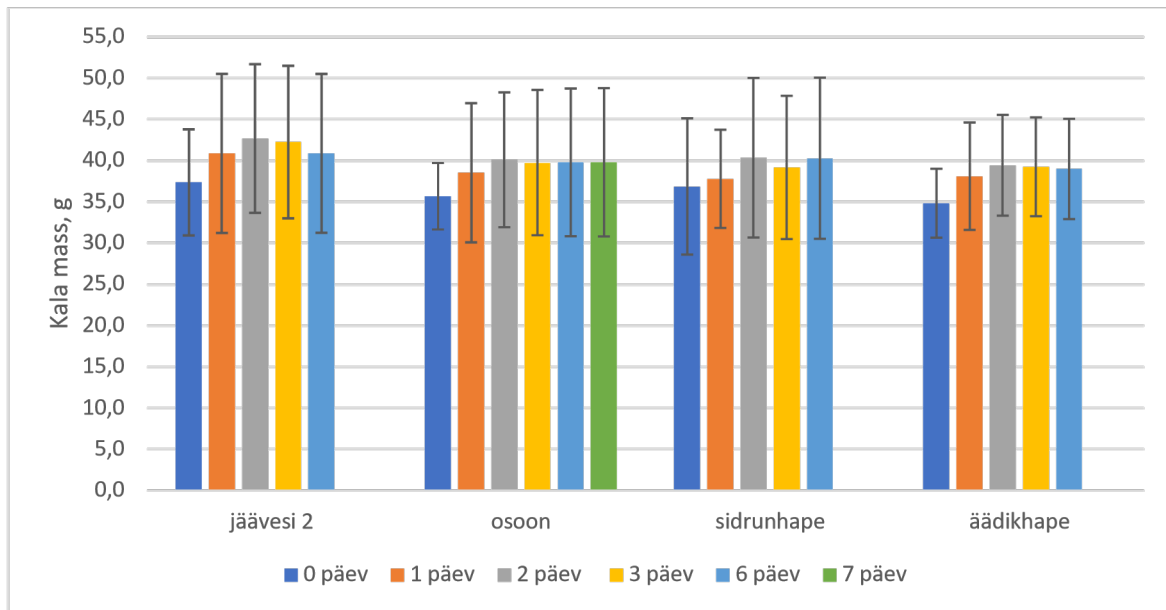
Kalatooraine esimeseks säilituskatseteks osteti räim, mis püüti Pärnu lahest 07.10.2022. Kala toimetati jääs EMERA laborisse ning katsed algasid 08.10.2022. Iga töötuse jaoks sorteeriti välja juhuvalimi põhimõttel minimaalselt 5 kg kala. Kalad kaaluti ja määrati kalade sensoorsed kvaliteediomadused. Säilitati temperatuuril 0 °C kuni 2 °C. Säilituskatsete käigus viidi läbi analüüsid säilituspäevadel: 0-päev, 3-päev, 5-päev, 7-päev ja 10-päev. Igal analüüsi korral määrati kala kvaliteediomadused.

Kalatooraine teiseks säilituskatseteks osteti räim, mis püüti Pärnu lahest 12.05.2022. Kala toimetati jääs EMERA laborisse ning katsed algasid 13.05.2022. Iga töötuse jaoks sorteeriti välja juhuvalimi põhimõttel minimaalselt 5 kg kala. Kalad kaaluti ja määrati kalade sensoorsed kvaliteediomadused. Säilitati temperatuuril 0 °C kuni 2 °C. Säilituskatsete käigus viidi läbi analüüsid säilituspäevadel: 0-päev, 1-päev, 2-päev, 3-päev, 6-päev ja 7-päev. Igal analüüsi korral määrati kala kvaliteediomadused. Kala kvaliteediomaduste kaudu määrati kala kvaliteet ja võimalik maksimaalne säilivusaeg.

Kalatooraine säilituskatsete massi muutused erinevates säilituskeskkondades on toodud Joonis 11 ja Joonis 12. Kalatooraine massi muutustele arvutati standardhälbed ja viidi läbi T-test, mis näitasid, et kala massides ei olnud olulisi erinevuseid erinevate säilituspäevade ja erinevate säilitustingimuste osas.

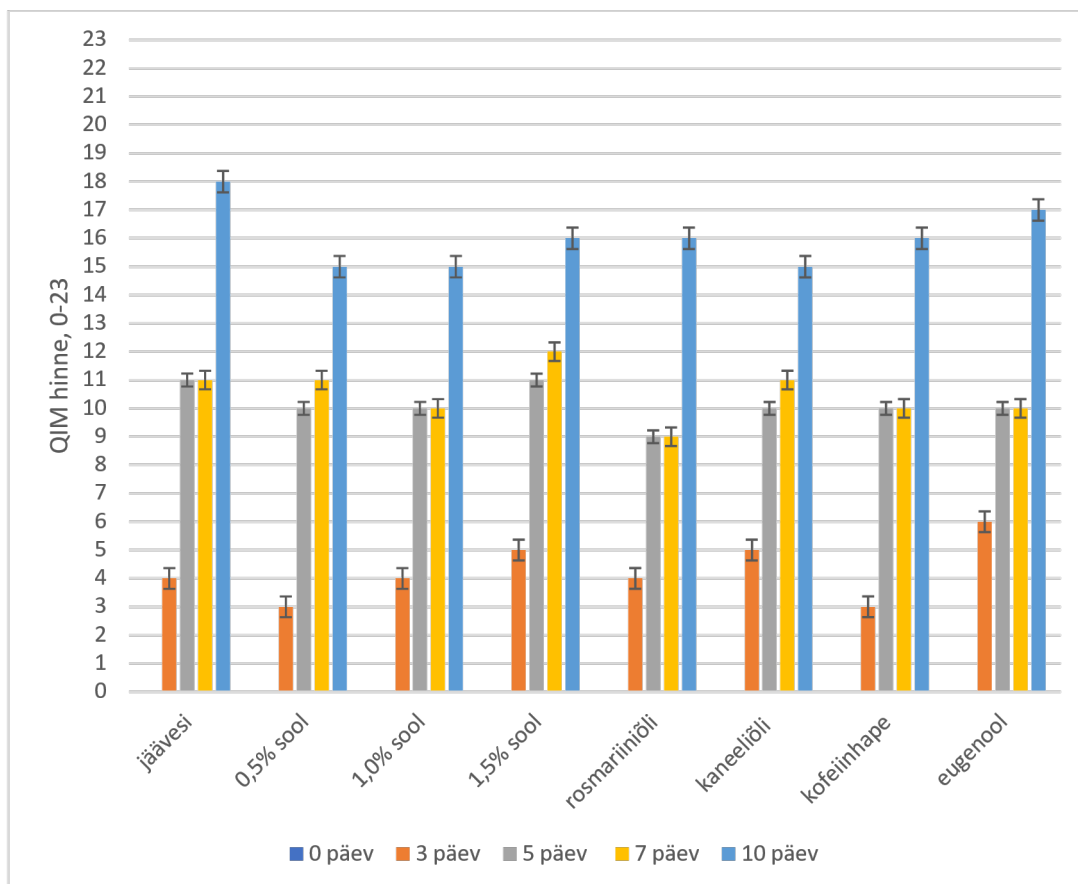


Joonis 11. Kalatooraine massi muutused jäävees, soolalahustes ja antioksidantide lahustes esimesel säilituskatsel

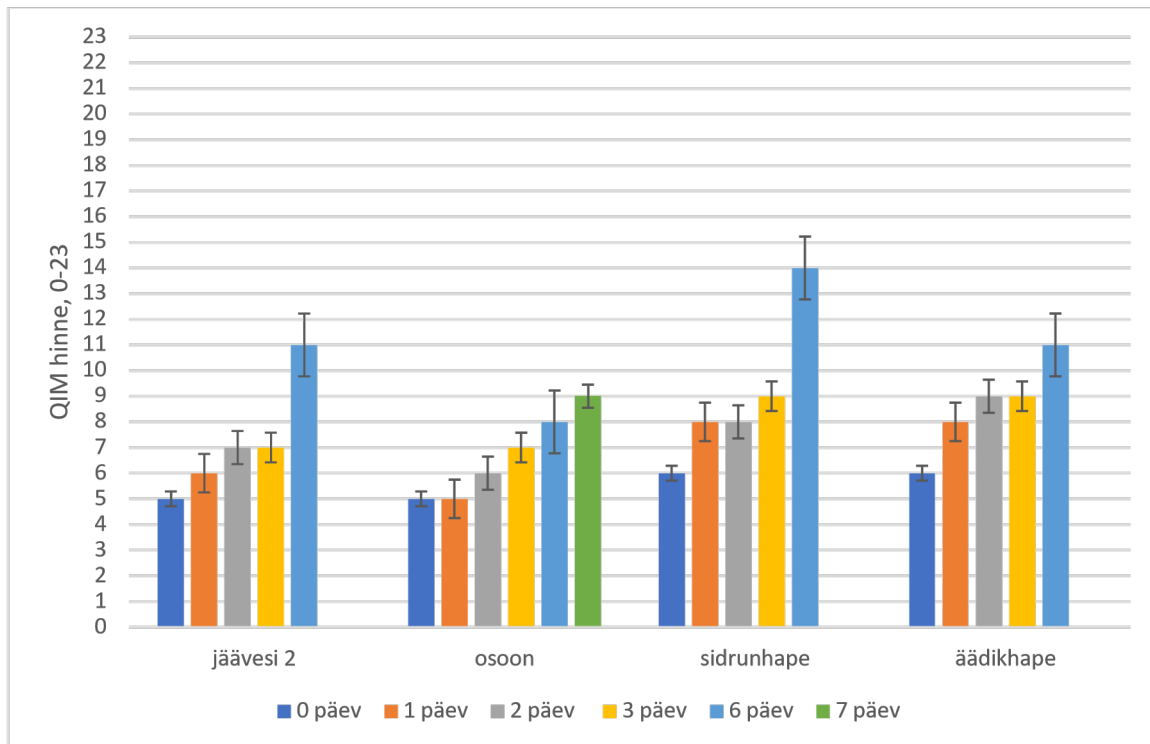


Joonis 12. Kalatooraine massi muutused jäävees, osooniga ja antioksidantide lahustes teisel säilituskatsel

Kalatooraine sensorsete kvaliteediomaduste muutused erinevates säilituskeskkondades on toodud Joonis 13 ja Joonis 14. Kalatooraine sensorsete kvaliteediomaduste põhjal saab järeldada, et kõige kiiremini muutusid need jäävees säilitatud kalatooraine puhul. Kõige paremini säilis kala osoneeritud vees ja rosmariiniõli lisandiga vees.



Joonis 13. Kalatooraine sensoorsed kvaliteediomadused jäävees, soolalahustes ja antioksidantidega esimesel säilituskatsel



Joonis 14. Kalatooraine sensoorsed kvaliteediomadused jäävees, osooniga ja antioksidantidega teisel säilituskatsel

## Eesmärk 3 Kalaõli kvaliteet

Kalaõli on komponenditehase lõpptoode, mille omadused mõjutavad toote müügihinda. Kalaõli omadused sõltuvad tooraine omadustest ning tehnoloogilise töötlemise poolt põhjustatud muutustest. Uuringu eesmärgiks on võrrelda, kuidas tootmishooaja jooksul muutub kalaõli rasvhappeline koostis ning saasteainete sisaldus. Kilu-räime toorainest toodetud kalaõli (edaspidi kalaõli) omaduste hindamiseks on vajalik analüüside teostamine läbi kogu tootmisperioodi (septembrist maini, kokku 9 proovi) ning kahel tootmisperioodil (2020–2021 ja 2021–2022). Kilu-räime segatoorainest toodetud kalaõli omaduste kohta ei ole seni avaldatud erialakirjanduses infot ning seetõttu on antud teadmised olulise tähtsusega komponenditehases toodetud kalaõli omaduste teadasaamiseks ning edasiste väärindamisvõimaluste hindamiseks.

Kalaõli omaduste hindamiseks viiakse analüüsid läbi tootmises, EMERA laborites ning akrediteeritud laborites (Veterinaar- ja Toidulabor ja Eurofins), et analüüsitulemusi saaks kasutada ka tootmise kvaliteedikontrollis.

Kalaõli omaduste hindamiseks analüüsitakse:

**Tootmises:** veesisaldus, vabad rasvhapped, joodarv, lahustumatud lisandid (impurities);

**Vetrinaar- ja Toidulaboris:** veesisaldus, pH, rasvhappeline koostis, joodarv, mitteseebistuv aine, lahustumatud lisandid, keedusool, tuhasisaldus, metallid ja raskemetallid;

**Eurofins:** saasteainetest dioksiinide summa, dioksiinide ja dioksiinilaadsete PCBde summa, mittedioksiinilaadsed PCBd;

**EMERA laboris:** sensoorsed omadused.

Keemiliste ja sensoore analüüsi tulemustele põhinedes kirjeldatakse kalaõli kvaliteediomadused püügihooajati, millele tuginedes saab leida võimalusi kalaõli väärindamiseks.

### Kalaõli sensorseteks katseteks assessorite paneeli koolitamine

Kalaõli kvaliteedi jälgimiseks töötati välja kalaõli organoleptiliste omaduste hindamise sensoorne meetod ning koolitati EMERA assessorite paneel. Sensorikapaneeli valiti 12 assessorit, kes on kõik TTÜ Eesti Mereakadeemia töötajad. Assessorite koolitamist alustati põhimaitsete (magus, hapu, soolane, kibe, metalliline, umami) tutvustamisega, lisaks tehti neile selgeks ka õiged töövõtted. Assessorite koolitamisel ja hilisematel andmete käitlemisel on lähtutud “WMA Declaration of Helsinki” põhimõtetest. Kõik assessorid läbisid maitselävede testi, mille käigus selgus assessorite tundlikkus kõikide põhimaitsete osas. Assessoritel oli maitselävede testi sooritamiseks aega 1 tund, maitsemeelte puhastamiseks oli neil kogu testi sooritamise vältel vabalt kättesaadavad kraanivesi, Carr’s küpsised ja Conference pirni või Golden õuna lõigud, et tagada oma maitsemeelte puhtus enne järgmise proovi degusteerimist. Kalaõli organoleptiliste omaduste hindamise sensoorse analüüsimeetodi ja sobilike võrdlusainete väljatöötamiseks koguneti aruteludeks, grupitöödeks ja harjutamiseks 4 korral, mille käigus sai formuleeritud degusteerimise leht Google docs’is ja kinnitati kõigile assessoritele üheselt arusaadavad võrdlusained ja nende

väärtused (Tabel 3). Sellele järgnes 4 iseseisvat harjutamise eesmärgil toimunud degusteerimist, mille eesmärgiks oli saada kinnitus assessorite ühtsest arusaamisest hindamise kriteeriumidest. Kalaõli sensoorse analüüsimeetodi väljatöötamisel tugineti standarditele ISO 8586:2012 ja ISO 13299:2016. Sensoorse analüüsi läbiviimise ruumid vastavad sensorsete analüüside ruumide nõuetele standardi ISO 8589-1988 järgi.

Tabel 3. Kalaõli organoleptiliste omaduste hindamise sensoorne meetod

Tunnus	Kirjeldus	Võrdlusaine ja ettevalmistus
Kalane	Kalaõlile iseloomulik kalase lõhna ja maitse intensiivsus	Möller's kalamaksaõli  Ettevalmistus – nuusutusklaasi valatakse 30 ml Möller's kalamaksaõli.  Covid-19 pandeemia ajal valatakse igale assessorile eraldi 30 ml kaanega suletavasse plastiktopsi 20 ml Möller's kalamaksaõli.
Roheline	Kalaõlile iseloomulik värske (kapsas, spargel, värsked köögiviljad, mõnikord ka väävlane noot) lõhna ja maitse intensiivsus	Värske kurk  Ettevalmistus – värskest koorega kurgist lõigatakse 2 mm paksused viilud. Nuusutusklaasi pannakse 2 viilu värsket kurki – 12 g.  Covid-19 pandeemia ajal lõigatakse värskest koorega kurgist 2 mm paksused viilud. Igale assessorile serveeritakse 60 ml kaanega suletavas plastiktapis 1 kurgiviil – 6 g.
Puuviljane	Kalaõlile iseloomulik puuviljase lõhna ja maitse intensiivsus	Õun Granny Smith  Ettevalmistus – värske koorega õun lõigatakse esmalt pooleks, seejärel viilutatakse õun 2–3 mm viiludeks, suurem õun lõigatakse 4-ks ja seejärel viilutakse 2–3 mm viiludeks. Nuusutusklaasi pannakse 2 õuna viilu – 12 g.  Covid-19 pandeemia ajal lõigatakse värske koorega õun 4-ks ja seejärel viilutakse 2–3 mm viiludeks. Igale assessorile serveeritakse 60 ml kaanega suletavas plastiktapis 1 õunaviil – 5 g.

Tabel 3. Kalaõli organoleptiliste omaduste hindamise sensoorne meetod, jätkub

Tunnus	Kirjeldus	Võrdlusaine ja ettevalmistus
--------	-----------	------------------------------

Võine	Kalaõlile iseloomulik võise lõhna ja maitse intensiivsus	Taluvõi Ettevalmistus – taluvõist lõigatakse 1 cm <sup>2</sup> suurused kuubikud. Nuustusklaasi pannakse 2 taluvõi kuubikut – 10 g.  Covid-19 pandeemia ajal serveeritakse igale assessorile eraldi 1 taluvõi kuubik – 5 g kaanega suletavas 30 ml plastiktopsis.
Pähkline	Kalaõlile iseloomulik pähklise lõhna ja maitse intensiivsus	Metspähklid Ettevalmistus – väikesesse plastikust degusteerimise topsi pannakse 2-3 tervet metspähklit.  Covid-19 pandeemia ajal serveeritakse igale assessorile eraldi 2-3 metspähklit kaanega suletavas 30 ml plastiktopsis.
Terav	Kalaõlile iseloomulik kuiv/kare suutunnetus. Näiteks nagu punase veini tanniinid	Külmpressitud rapisõli Ettevalmistus – igale assessorile serveeritakse 20 ml külmpressitud rapsiõli kaanega suletavas 30 ml plastiktopsis.
Rääsunud	Kalaõli võimaliku kõrvalmaitse ja lõhna intensiivsus	Kuumutatud taimeõli Ettevalmistus – 200 ml õli kuumutatakse mikrolaineahju maksimaalse võimsuse (900 W) juures 4 minutit. Kuumutatud õli jahutatakse ning 30 ml taimeõli mõõdetakse mensuuriga nuusutusklaasi.  Covid-19 pandeemia ajal serveeritakse igale assessorile eraldi 30 ml kaanega suletavas plastiktopsis 20 ml kuumutatud taimeõli.
Soolane	Kalaõlile iseloomulik soolase maitse intensiivsus	Soolane = 0,15% NaCl võrdluslahus  Ettevalmistus - soolane = 1,5 g NaCl/1 l vees  Igale assessorile serveeritakse eraldi 30 ml kaanega suletavas plastiktopsis 20 ml võrdlusainet soolane.

Tabel 3. Kalaõli organoleptiliste omaduste hindamise sensoorne meetod, jätkub

Tunnus	Kirjeldus	Võrdlusaine ja ettevalmistus
--------	-----------	------------------------------

Hapu	Kalaõli võimaliku kõrvalmaitse intensiivsus, mis iseloomustab rasvade lagunemist	Hapu = 0,025% sidruhappe võrdluslahus Ettevalmistus – hapu = 0,25 g sidrunhapet/1 l vees Igale assessorile serveeritakse eraldi 30 ml kaanega suletavas plastiktopsis 20 ml võrdlusainet hapu.
Kibe	Kalaõli võimaliku kõrvalmaitse intensiivsus, mis iseloomustab rasvade lagunemist, võib olla ka iseloomulik tooraine kvaliteedile	Kibe = 0,035% kofeiini võrdluslahus Ettevalmistus – kibe = 0,35 g kofeiini/1 l vees Igale assessorile serveeritakse eraldi 30 ml kaanega suletavas plastiktopsis 20 ml võrdlusainet soolane.

### Kalaõli organoleptiliste omaduste hindamise sensoorne meetodi välja töötamine

Kalaõli hindamise läbiviimiseks oli vaja leida optimaalne kalaõli maitse ja lõhna lahjendamise võimalus, et tooraine erinevate parameetrite hindamine oleks assessorite jaoks kergemini tajutav. Selleks viidi läbi järgmised eelkatset:

- Kalaõli lahjendamine rapsiõlis

Raplisõli	Kalaõli
100 ml	1 ml
100 ml	2 ml
100 ml	3 ml
100 ml	4 ml

- Kalaõli degusteerimine saiakuubikutel

Saiakuubikud, suurus 1 cm <sup>2</sup>	Kalaõli
5 tk	0,5 ml
5 tk	1 ml

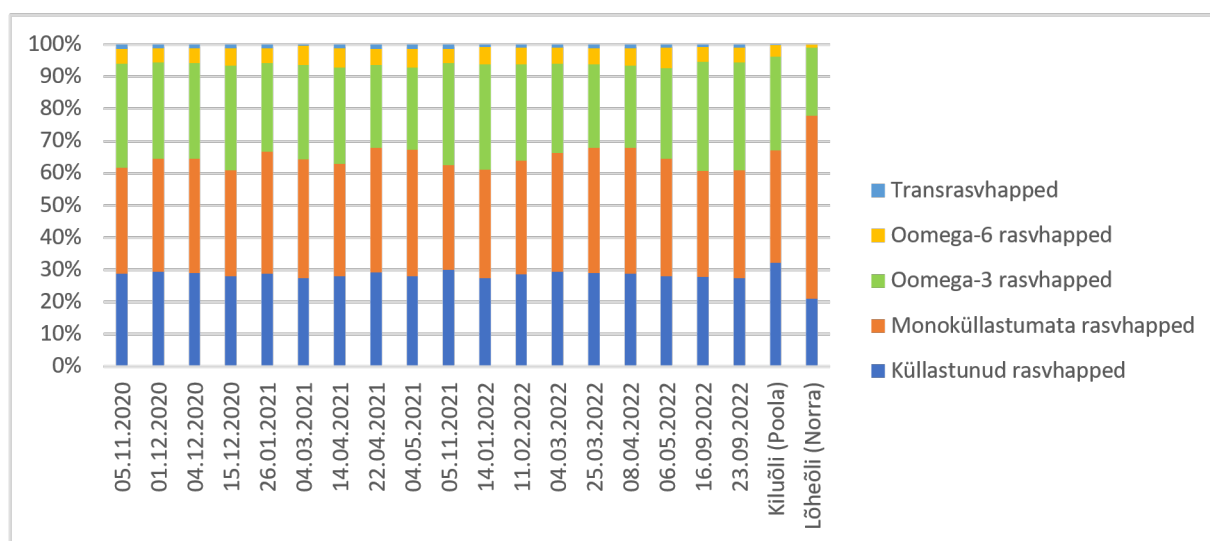
Eelkatsete tulemusel otsustati, et kõige parem on kalaõli lahjendada rapsiõlis vahekorras 100 ml rapsiõli ja 3 ml kalaõli. Kõik erinevate kalaõlide partiide degusteerimised on läbi viidud kinni pidades eelkatse käigus välja valitud lahjenduse vahekorrast.

### Degusteerimise käik

Assessoritele valmistati ette elektrooniline degusteerimise leht Google docs'is. Hindamise skaala vahemik 0–5-ni, kus 0 = iseloomulik tunnus olematu, 1 = iseloomulik tunnus väga nõrk, 2 = iseloomulik tunnus nõrk, 3 = iseloomulik tunnus keskmine, 4 = iseloomulik tunnus tugev ning 5 = iseloomulik tunnus väga tugev, ülitugev. Proovid olid kodeeritud kolmekohaliste koodidega. Ühel degusteerimisel valmistati assessoritele hindamiseks ette maksimaalselt 6 kalaõli proovi, mille puhul kasutati lahjendust 3 ml kalaõli/100 ml rapsiõlis. Assessoritel kulus proovide hindamiseks kuni 1 tund. Nädalas toimus maksimaalselt 2 degusteerimist, et vältida assessorite ülekoormust ning sellest tulenevat hindamistulemuste kõrvalekaldeid. Kalaõli proovid serveeriti assessoritele 30 ml kaanega suletavatest plastiktopsidest. Kogu degusteerimise vältel oli assessoritele vabalt kättesaadavad kraanivesi, Carr's küpised ja Confernce pirni või Golden õuna lõigud, et tagada maitsemeelte puhtus erinevate kalaõli proovide vahel.

## Kalaõli tootmispartiide niiskuse, rasva, rasvhapete, FFA, peroksiidaru ja joodarvu analüüsid

Kalaõli omaduste juures on oluline hinnata **rasvhappelist** koostist, sest see mõjutab kalaõli kvaliteeti (Joonis 15). Kalaõli rasvasisaldus kõigub partiide lõikes üsna väikestes piirides, rasvasisaldus on üle 98%. Peamiselt sisaldab kalaõli mono- ja polüküllastumata rasvhappeid sh hulgaliselt oomega-3 rasvhappeid (peamiselt DHA ja EPA). Oomega-6 rasvhapetest on peamine linoleenhape LA18:2n6. Monoküllastumata rasvhapetest leidub kõige rohkem oleiinhapet C18:1n9 ja palmitoleiinhapet C16:1n7. Kirjandusest on võrdluseks toodud Poola kiluõlist mõõdetud tulemused, kus oomega-3 rasvhapete sisaldus on samas suurusjärgus kui räime-kiluõlil, kuid viimasel enamus partiide puhul sisaldus kõrgem (Usyodus, Szlifder-Richert & Adamczyk, 2010). Võrdlusena on välja toodud ka Norra lõheõli, kus oomega-3 rasvhapete sisaldus madalam (Kahveci & Xu, 2011).



Joonis 15. Kalaõli rasvhappeline koostis

Kalaõli sisaldab mono- ja polüküllastumata rasvhappeid, mis on aldis reageerima ja mõjutama kalaõli kvaliteediomadusi. Kalaõli rasvhapetega toimuvaid muutuseid saab hinnata erinevate kvaliteedianalüüsides: peroksiidaru, joodarv, happearv, FFA, mitteseebistuv aine,



lahustumatud lisandid, pH. Kvaliteedianalüüside tulemused on toodud Joonis 16 *abcdef*. Kalaõli **niiskussisalduse** mõõtmised tehases ja akrediteeritud laboris olid varieeruvad (*Joonis 16 a*). Trend näitas, et tehases (0,622 g/100 g) mõõdetud niiskusesisaldus oli reeglina kõrgem kui akrediteeritud laboris (keskmine 0,376 g/100 g) saadud tulemused. Erandiks olid ainult kaks proovipartiid 14.04 ja 04.05.

**Joodarv** näitab küllastamata süsivesinike kogust õlis ning peab vastama tootmise ja klientide nõudmistele. Kalaõli joodarvu mõõtmised tehases ja akrediteeritud laboris olid väga sarnased, mis näitab, et tehase meetodi mõõtmistäpsus on usaldusväärne (*Joonis 16 b*).

**Vabad rasvhapped** ehk sidumata rasvhapped (FFA) ei ole seotud triglütseriidi (rasv) molekuliga, on rasva lagunemise tulemus. (Einarsson, et al, 2019). Vabad rasvhapped oksüdeeruvad kergemini kui rasvhapped, mis on glütseriidi vormis ning vabad rasvhapped võivad lisaks veel käituda kui proooksüdandid. Seetõttu, mida madalam on vabade rasvhapete sisaldus, seda parema kvaliteediga on kalaõli. Vabade rasvhapete sisaldus oli madalam proovides, mis sisaldasid rohkem kilu ning kõrgem proovides, mis sisaldasid rohkem räime (*Joonis 16 c*). Räime suurem EPA ja DHA sisaldus võrreldes kiluga seletab suuremaid vabade rasvhapete väärtuseid. Kalaõli vabade rasvhapete mõõtmised tehases ja akrediteeritud laboris olid üldiselt sarnased, mis näitab, et tehase meetodi mõõtmistäpsus on usaldusväärne.

**Lahustumatud lisandid** näitavad kalaõli kvaliteeti. Rafineeritud kalaõli soovituslik piirnorm lahustumatute lisandite sisaldus on < 0,05% (Rossell, 2009). Analüüsitud kalaõlipartiide lahustumatute lisandite sisaldus oli kõikidel partiidel allapoole piirnormi, va. üks partii 22.04 (*Joonis 16 d*). Kalaõli lahustumatute lisandite mõõtmised tehases olid reeglina kõrgemad kui akrediteeritud laboris teostatud mõõtmised.

**Peroksiidarv** - küllastamata rasvhapete reageerimisel tekivad kõigepealt primaarsed oksüdatsiooniproduktid, milleks on peroksiidid, hüdroperoksiidid ja hüdroksühapped<sup>1</sup>. Hüdroperoksiidid lagunevad omakorda ja tekivad mitmed lenduvad ühendid - aldehüüdid, ketoonid ja alkoholid, mis annavad kalaõlile ebameeldiva lõhna ja maitse. Peroksiidarv (PV – *peroxide value*) näitab õlides oksüdeerumisprotsessi tulemusena tekkinud hüdroperoksiidide hulka ning on üks olulisemaid õli kvaliteedi näitajaid. PV väljendatakse ühikutes mekv/kg ehk PV<sub>e</sub>. Peroksiidiarvu väärtus inimtoiduks sobivatele õlile soovitused on erinevad, näiteks Boran jt, 2006 postuleerivad selleks 8 mekv/kg aga Rossell, 2009 leiab, et väärtus võiks olla 0,1 mekv/kg. Varasemad uuringud on näidanud, et kui peroksiidarv on üle 5 mekv/kg, siis on kalaõlil kindlasti iseloomulik kalalõhn ja -maitse ning selle inimtoiduks kasutamine on keerulisem (Einarsson, et al, 2019). Mida suurem peroksiidarv, seda ebasobivamates tingimustes hoitud või lihtsalt vana õli. Kalaõli proovide keskmine peroksiidarv oli väga madal 0,967±0,361 mgekvO<sub>2</sub>/kg (*Joonis 16 e*). Kalaõlide peroksiidarv ei sõltunud kilu-räim vahekorra tooraines ega ka püügiajast.

**Happearv** näitab õlides sisalduva vaba happe hulka. Seda väljendatakse 1 g orgaaniliste hapete neutraliseerimiseks kuluva leelise, täpsemalt kaaliumhüdroksiidi KOH kogusega

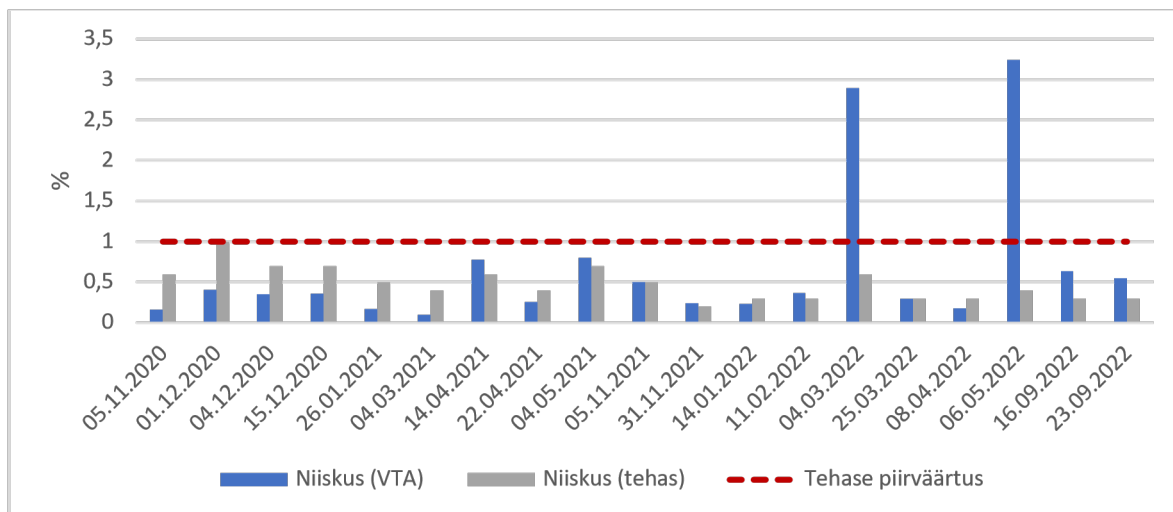
---

milligrammides. Inimtoidu kvaliteediga õli happearv ei tohi olla suurem kui 2%. Happearv oli madalam proovides, mis sisaldasid rohkem kilu ning kõrgemad proovides, mis sisaldasid rohkem räime (*Joonis 16 f*).

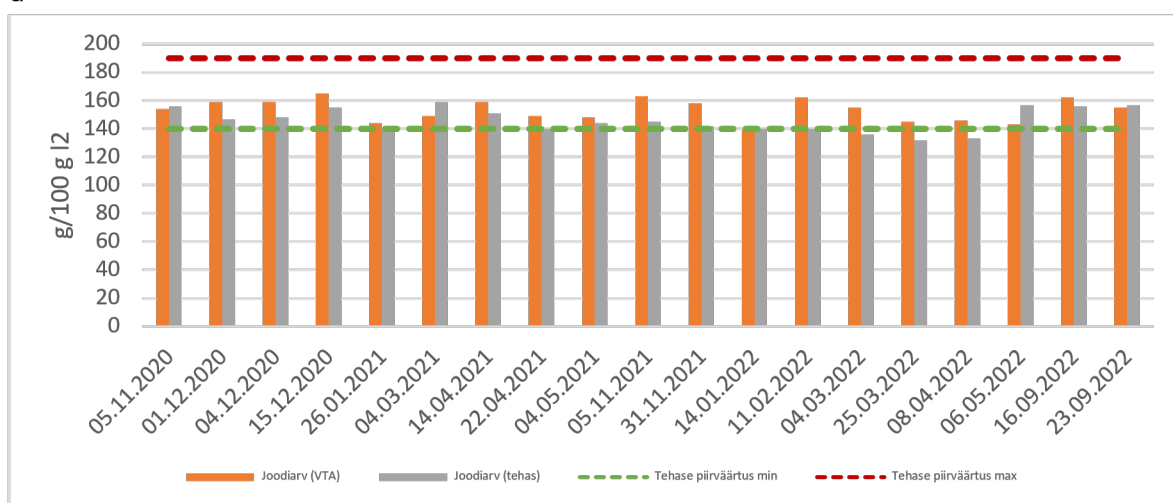
---

<sup>1</sup> Peroksiidid ja hüdroperoksiidid võivad olla muta- ja kantserogeensed ning suurendada ka ateroskleroosi ehk veresoonte lupjumise tõenäosust.

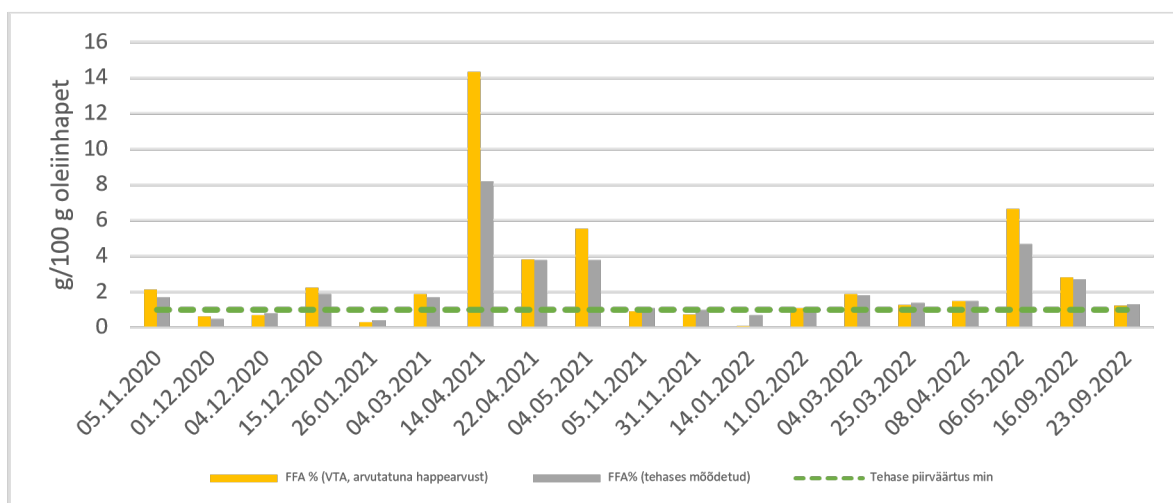
**Mitteseebistuvad ained** on vees mittelahustuvad ja orgaanilistes lahustites lahustuvad. Mitteseebistuvate ained kalaõlides on põhiliselt steroolid, estrid, süsivesikud pika ahelaga alkoholid ehk rasvalkoholid ja vähesel hulgal tokoferoolid ja karotenoidid (Boran et al., 2006). Mitteseebistuvaid aineid mõõdetakse protsentides. Mitteseebistuvate ainete sisaldus sõltub õli tootmiseks kasutatud kalaliigist ning kasvab kalaõli säilitamisel (Boran et al., 2006). Inimtoiduks sobiva kalaõli mitteseebistuvate ainete sisaldus võib olla maksimaalselt 3,5% (Boran et al., 2006). Mitteseebistuvate ainete sisaldus kalaõli proovides oli kõrgem varasügisel ja kevadistel proovides ning madalam hilissügisel-talvistel proovides (*Joonis 16 g*). Keskmine mitteseebistuvate ainete sisaldus oli  $9,444 \pm 5,028$  g/kg.



a

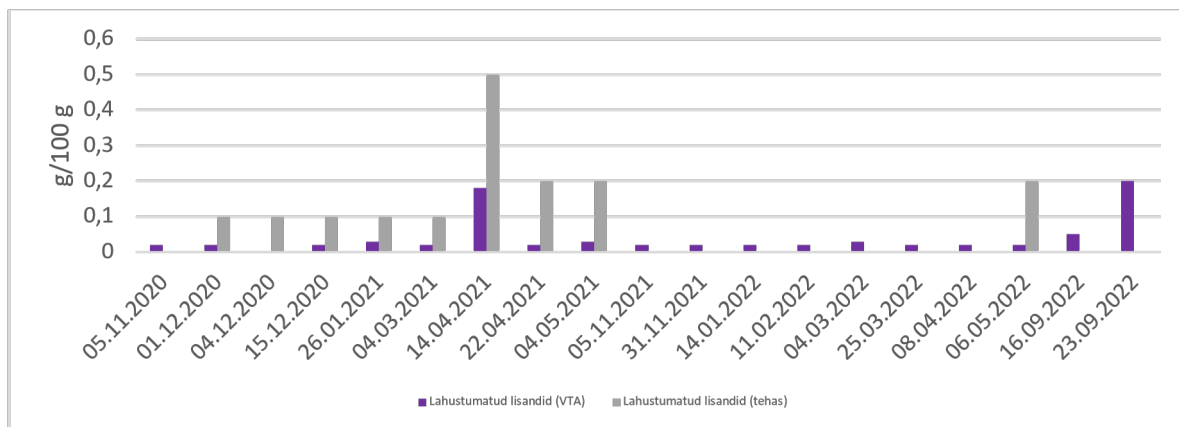


b

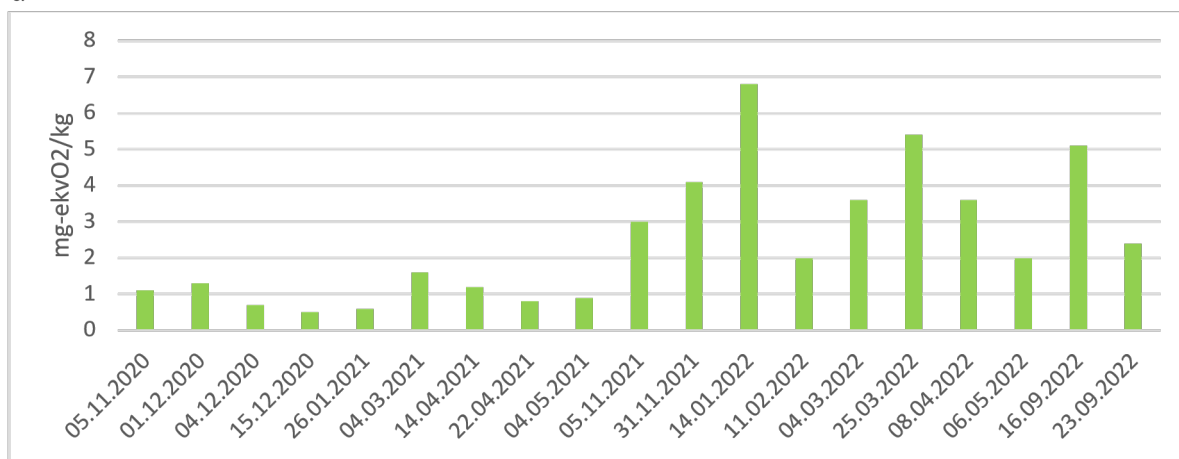


c

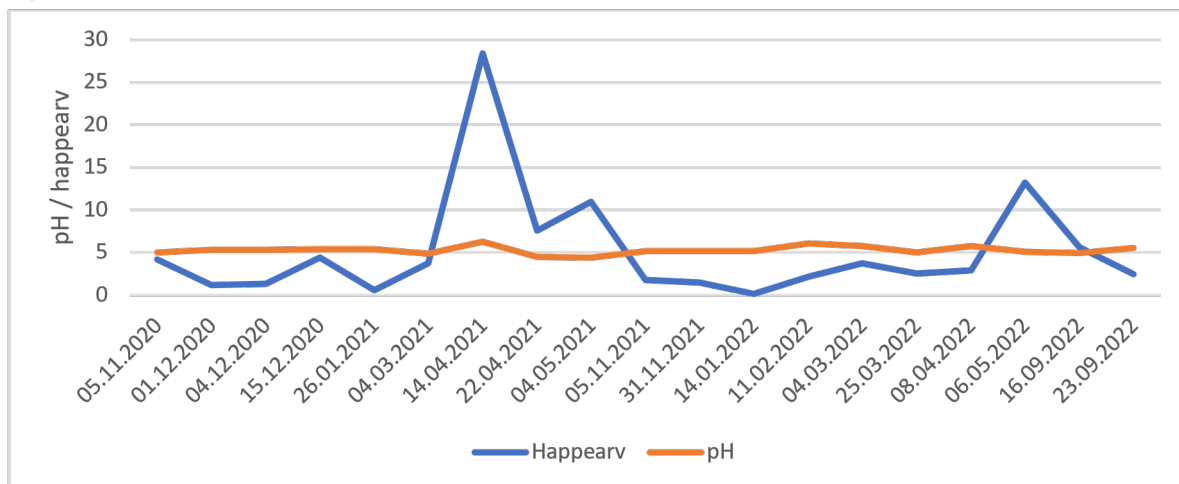
Joonis 16 abcdefg. a - Kalaõli niiskusesisaldus tehases ja akrediteeritud laboris. b - Kalaõli joodarv tehases ja akrediteeritud laboris. c - Kalaõli FFA tehases ja akrediteeritud laboris. d - Kalaõli lahustumatud lisandid. e - Kalaõli peroksiidarv. f - Kalaõli happearv ja pH. g - Kalaõli mitteseebistuvad ained, jätkub järgmisel lehel.



d

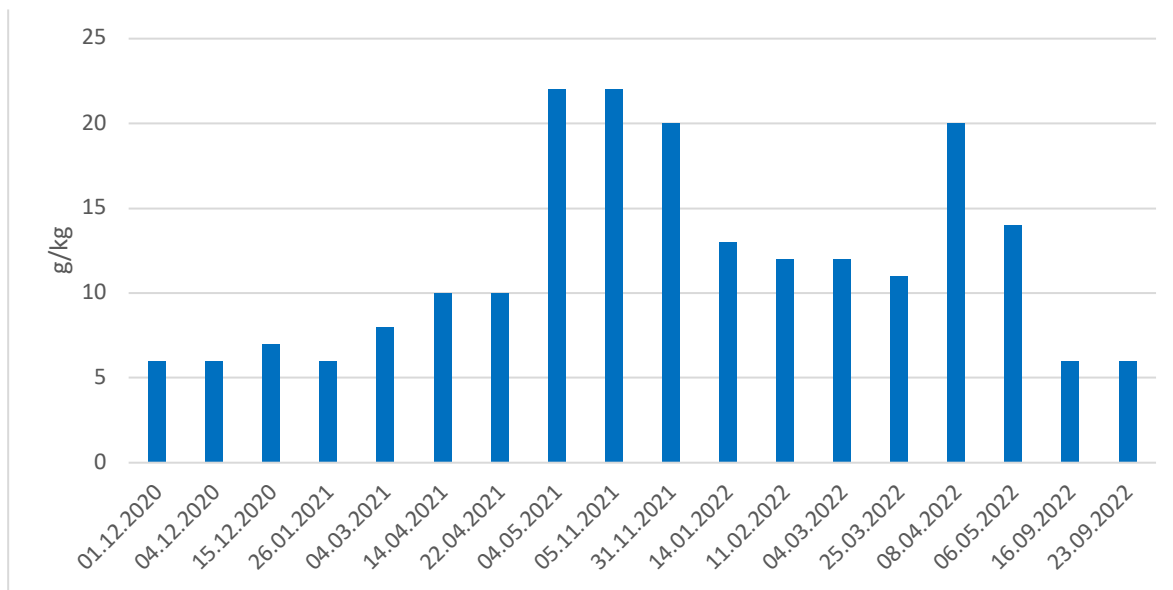


e



f

Joonis16 abcdefg. a - Kalaõli niiskusesisaldus tehases ja akrediteeritud laboris. b - Kalaõli joodarv tehases ja akrediteeritud laboris. c - Kalaõli FFA tehases ja akrediteeritud laboris. d - Kalaõli lahustumatud lisandid. e – Kalaõli peroksiidarv. f – Kalaõli happearv ja pH. g - Kalaõli mitteseebistuvad ained, jätkub järgmisel lehel.

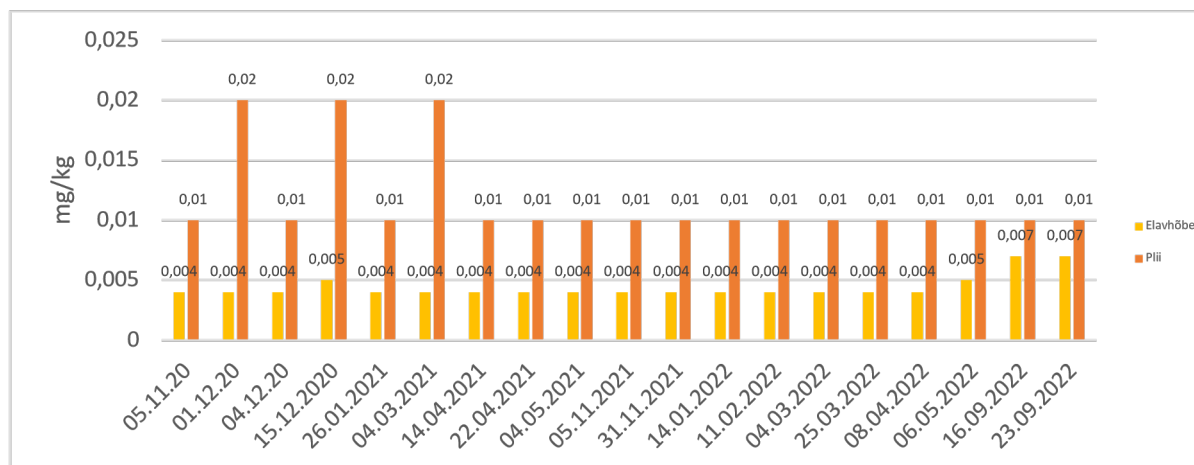


g

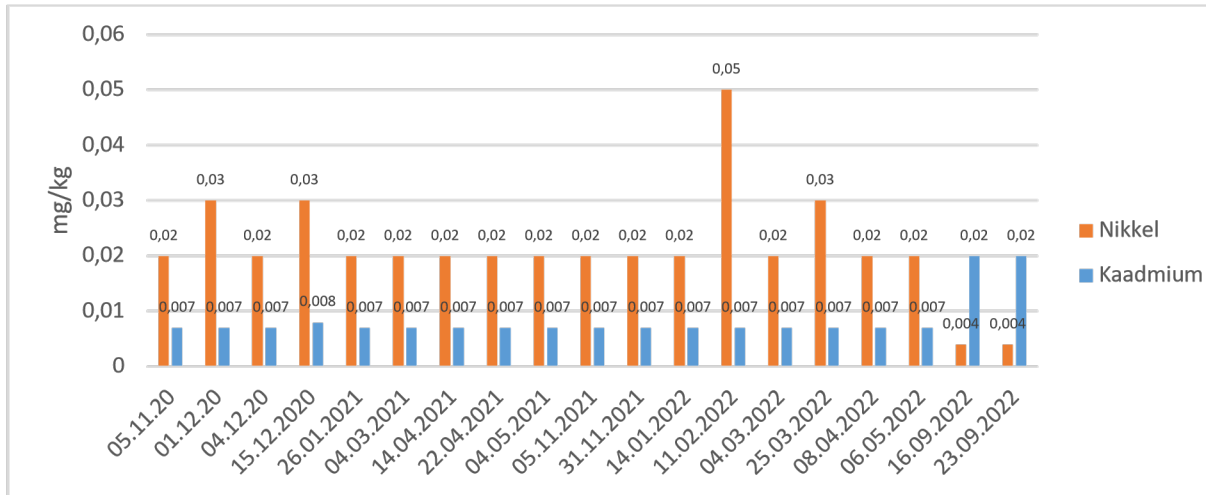
Joonis 16. a - Kalaõli niiskusesisaldus tehases ja akrediteeritud laboris. b - Kalaõli joodarv tehases ja akrediteeritud laboris. c - Kalaõli FFA tehases ja akrediteeritud laboris. d - Kalaõli lahustumatud lisandid. e – Kalaõli peroksiidarv. f – Kalaõli happearv, g – Kalaõli mitteseebistuvad ained.

## Kalaõli metallide ja raskemetallide, dioksiinide, dioksiinilaadsete PCBde summa ja mittedioksiinilaadsed PCBde analüüsid akrediteeritud laboris

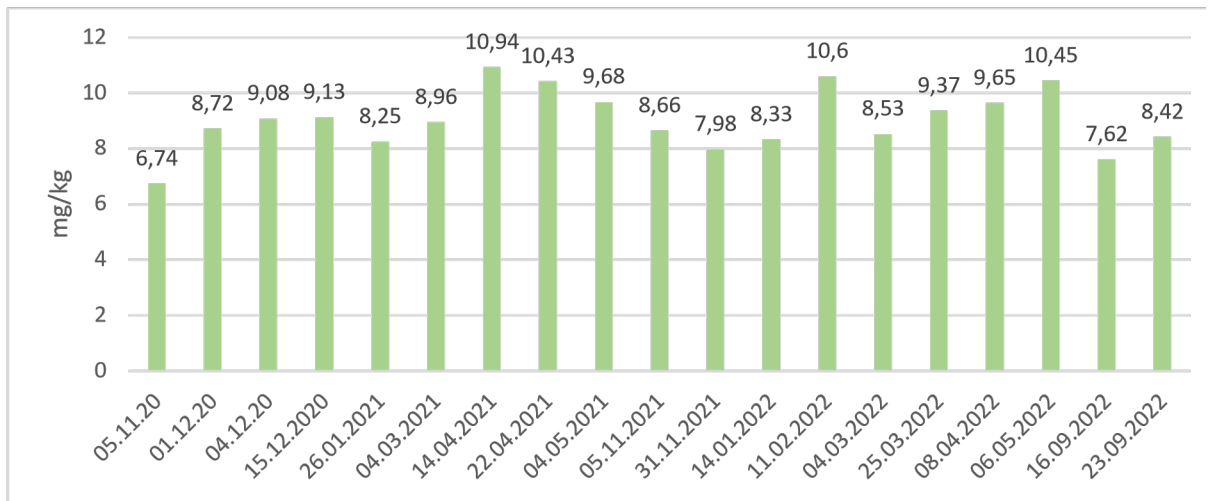
Kalaõli metallide sisaldus on toodud Joonis 17 *abcd*. **Plii (Pb), elavhõbeda (Hg), kaadmiumi (Cd), nikli (Ni) ja arseeni (As)** sisaldus oli kõikides analüüsitud tootmispartiides väga madal (elavhõbe keskmiselt  $0,005 \pm 0,001$  mg/kg, plii keskmiselt  $0,013 \pm 0,005$  mg/kg, kaadmium keskmiselt  $0,009 \pm 0,005$  mg/kg, nikkel keskmiselt  $0,019 \pm 0,008$  mg/kg;) ning jäid plii, elavhõbeda, kaadmiumi ja nikli puhul allapoole piirväärtuseid (piirväärtused EÜ Määrus 1881/2006 ja RT I, 01.08.2019, 21). Arseeni sisaldus oli kalaõlis keskmiselt  $8,908 \pm 1,110$  mg/kg. Arseeni sisaldusele piirnorme kehtestatud ei ole. Kalaõli raua- ja kaltsiumisisaldus on toodud *Joonisel 17 d*. Analüüsitud tootmispartiides oli keskmiselt **rauda (Fe)**  $0,327 \pm 0,361$  mg/kg ja **kaltsiumi (Ca)**  $3,058 \pm 2,491$  mg/kg. Rauale ja kaltsiumile kalaõlis piirnorme kehtestatud ei ole.



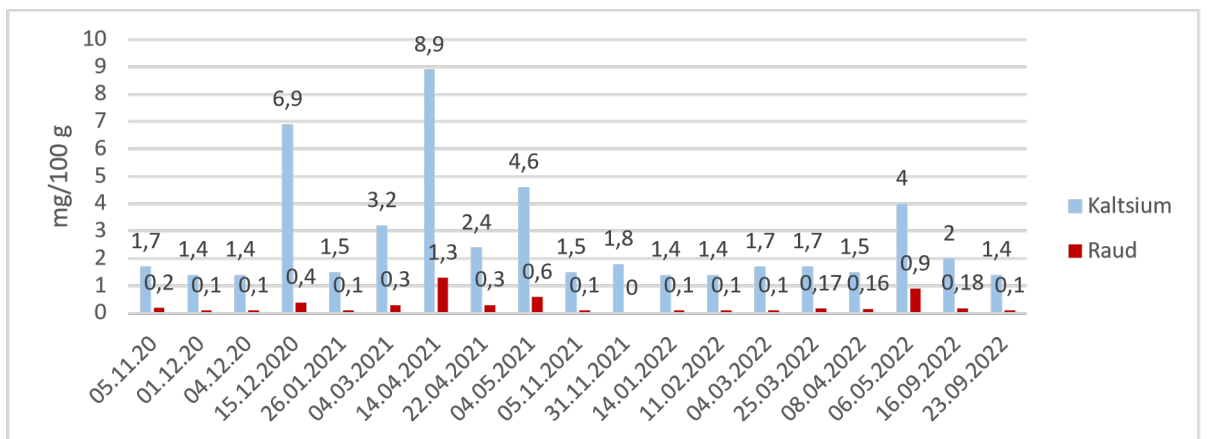
a



b



c

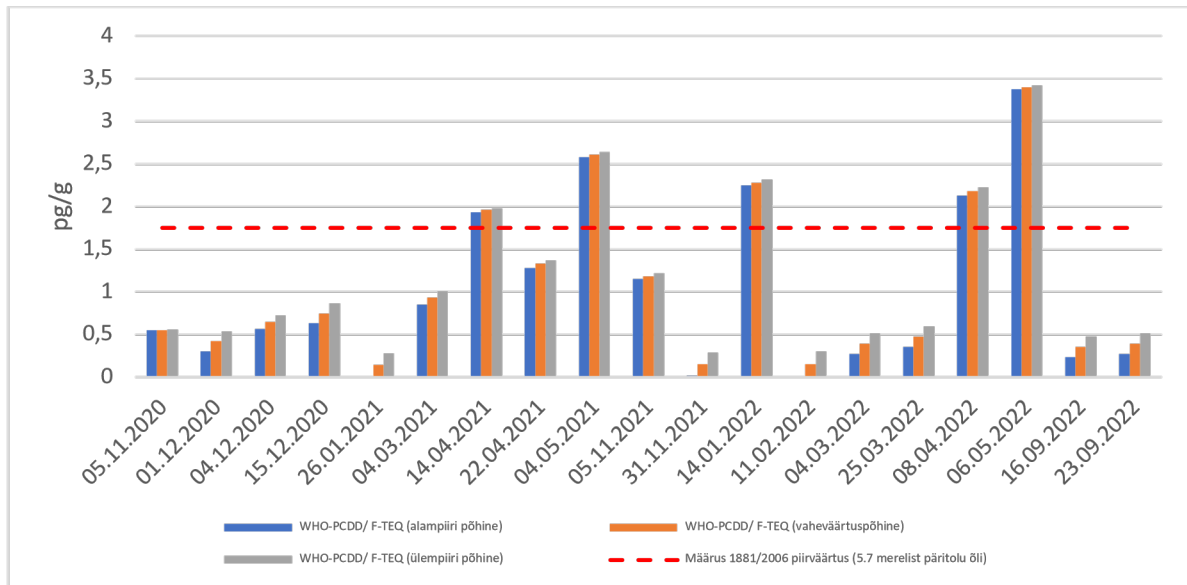


d

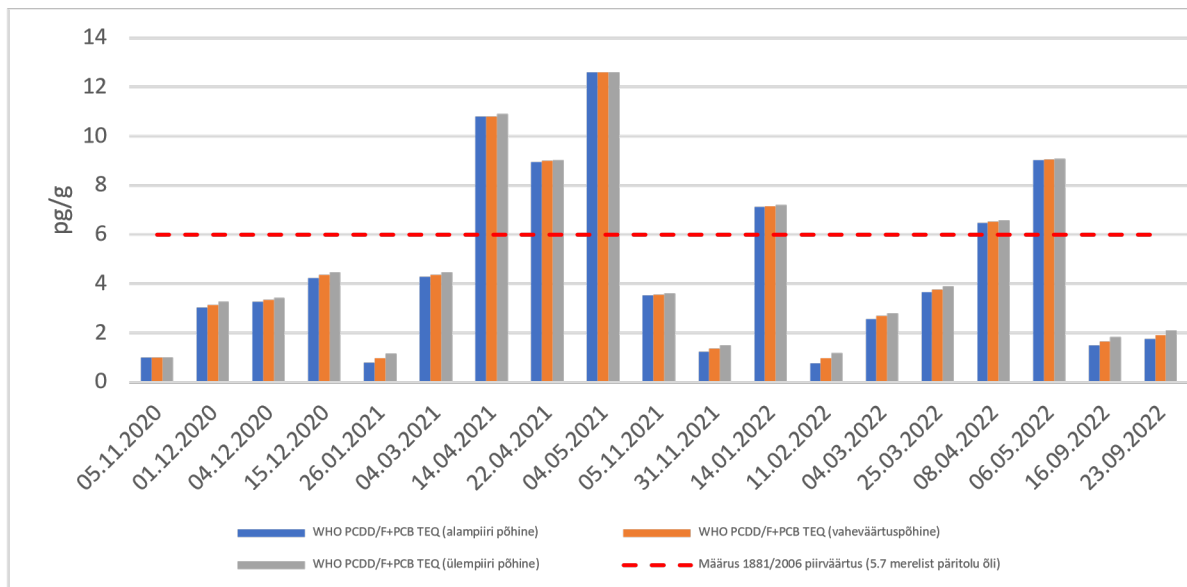
Joonis 17. Kalaõli metallide ja raskemetallide sisaldus

Kalaõli dioksiinide summa, dioksiinide ja dioksiinilaadsete PCBde summa ja mittedioksiinilaadsete PCBde sisaldus on toodud Joonis 18 *abc*. Kalaõli dioksiinide summa, dioksiinide ja dioksiinilaadsete PCB-de summa ja mittedioksiinilaadsete PCB-de summa jääb enamuse partiide puhul inimtoiduks mõeldud kalaõli kehtestatud piirnormi alla. Välja arvatud mõnede partiide (14.04.21, 04.05.21, 14.01.22, 08.04.22, 22.04.22, 06.05.22) puhul, kus mittedioksiinilaadsete PCB-de ning dioksiinide ja dioksiinilaadsete PCB-de summa on suurem.

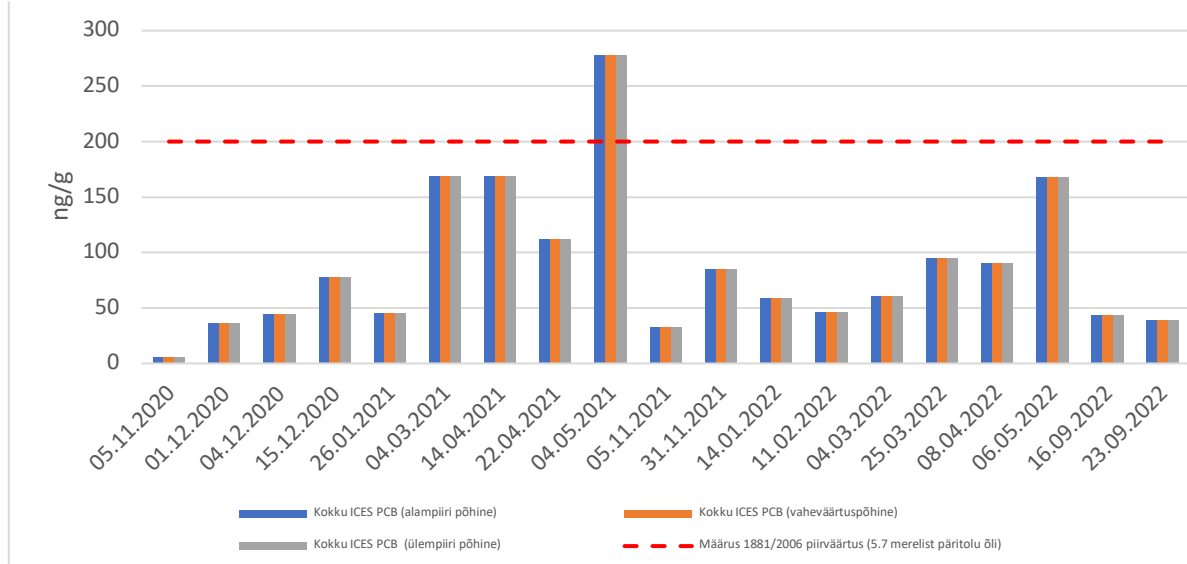
Oluline on siin arvestada, et piirnormid on inimtoiduks mõeldud kalaõlile ning ainult mõnede partide normid on veidi suuremad.



a



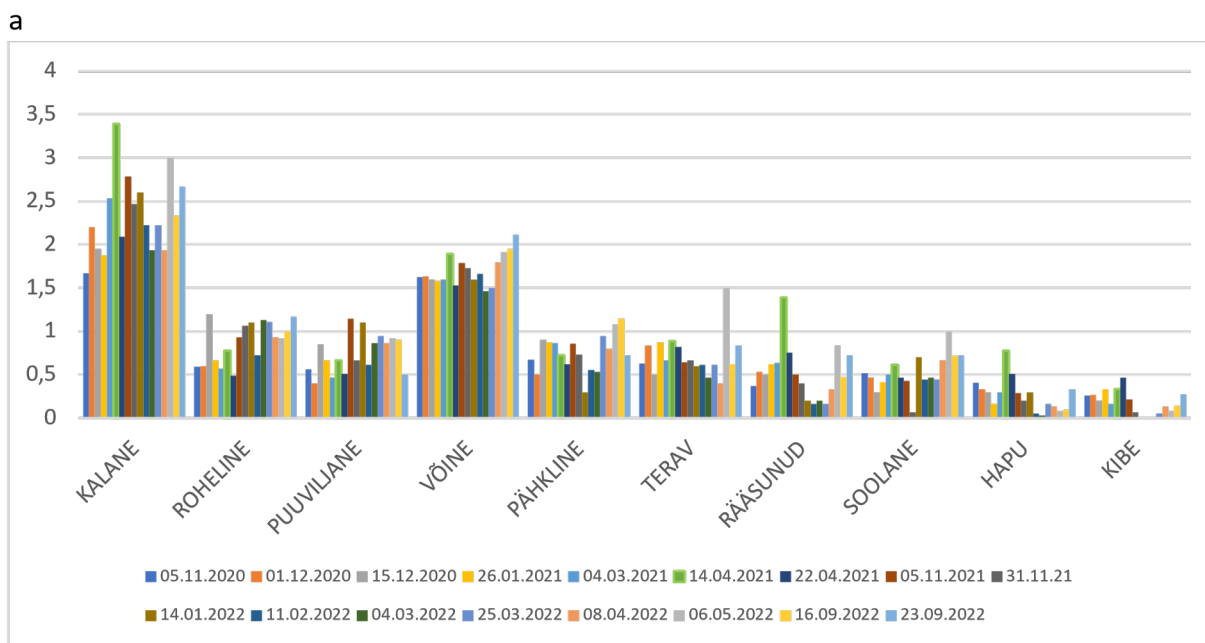
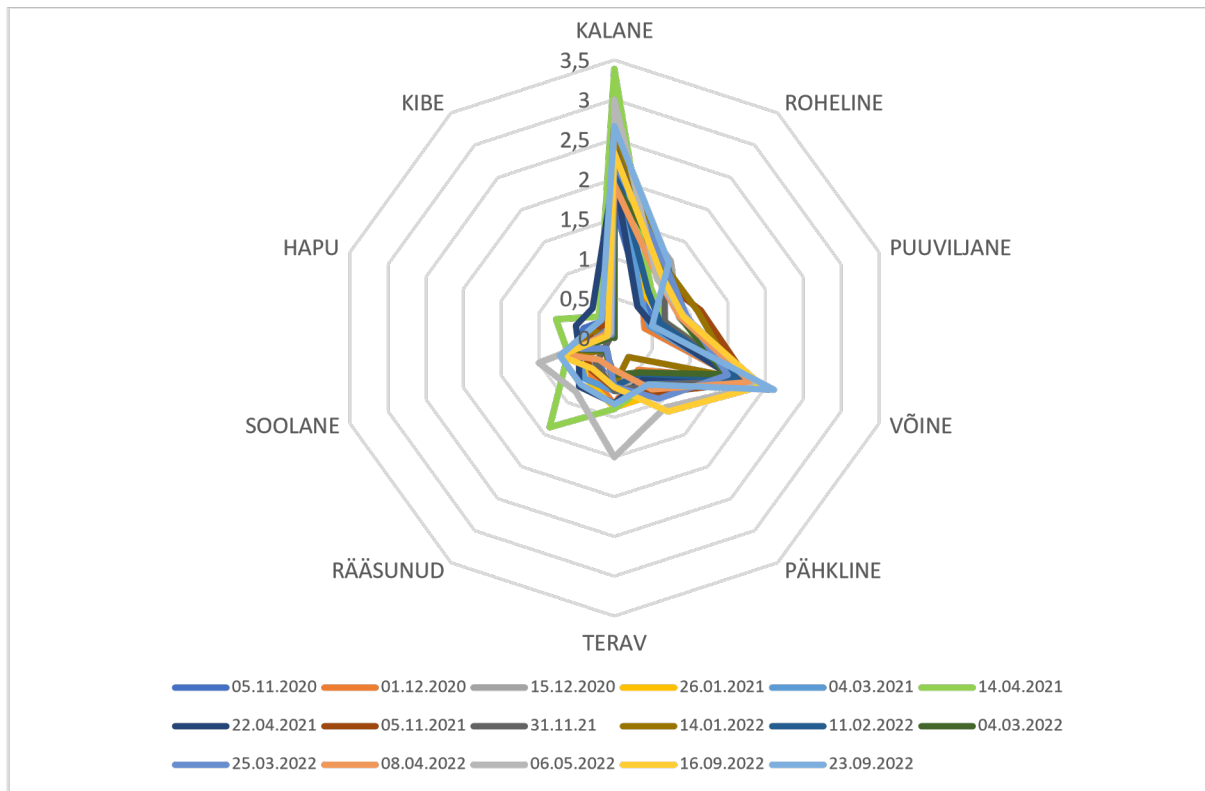
b



### Kalaõli kvaliteedi sensoorne analüüs

Kalaõli sensoorse analüüsi tulemused on toodud Joonis 19 ab. Joonis 19 a on roosgraafik kõikide analüüsitud partiide kohta, mis näitab, et üldiselt sensoorselt profiililt olid enamuse kalaõlisid väga sarnased. Kõige rohkem eristus proov 14.04, mille rääsunud, hapu ja kalane omadus said oluliselt kõrgema hinnangu. See tulemus on selgitatav, et sama proovi 14.04 keemiliste analüüside tulemustes olid kõige kõrgemad väärtused happearvul, vabade rasvhapete ja lahustumatute lisandite sisalduses. Kõrge happearv ja vabade rasvhapete sisaldus näitab, et proovis oli palju oksüdatsiooniprodukte, mis annavad iseloomuliku rääsunud ja hapu maitse. Kõrgem kalane omadus on ilmselt tingitud asjaolust, et lahustumatud lisandid annavad kalaõlile kalase maitse. Jooniselt 19 b on näha, et kõige enam varieeruvad sensoorsed omadused on kalane, rääsunud ja hapu. Proovide võrdluses on näha tendentsi, et proovid, mis sisaldavad rohkem räime, on kalasemad, rääsunumad ja hapumad. Kuid on ka erandeid, kus räime on proovis palju (22.04), kuid kalaõli sensoorsed omadused on sarnased rohkem kilu (4.12) sisaldavatele proovidele. Sellest saab järeldada, et kalaõli sensoorsed omadused sõltuvad rohkem tooraine värskusest kui kalaliigist kilu või räim.





Joonis 19. Kalaõli sensoorse analüüsi tulemused. a – Sensoorsed profiilid. b – Sensoorsed omadused.

### Eesmärk 4 Kalaõli säilitamine antioksidantidega

Eesmärk on uurida kalaõli oksüdatsiooni vähendamise võimalusi erinevate antioksidantidega ning seeläbi kalaõli kvaliteedi ja säilivusaja parendamise võimalusi. Kalaõli sisaldab rohkelt polüküllastumata rasvhappeid ning seetõttu hapnikuga kokkupuutel võib rääsuda üsna kiiresti ning võivad tekkida ebameeldivad kõrvalmaitsed ja -lõhnad. Rääsumise takistamiseks lisatakse õlile antioksidante. Tarnijad on aina enam mures sünteetiliste antioksidantide

ohutuse pärast ning seetõttu on aina enam eelistatud looduslikud antioksüdandid. Kalaõli sensorsete ja keemiliste omaduste kaudu määratakse erinevate töötlustega kalaõli kvaliteet.

### Antioksüdantide valik ja tellimine

Teadusartiklitest valiti välja 13 antioksüdanti või nende paari, mis võiks antud projekti sobida ning mille antioksüdantsust on uuritud kas kalaõli või mõne taimse õli peal (Tabel 4) Antioksüdantideks valiti roheline tee flavonoid epigallokatehhiin-gallaat (EGCG), nelgiekstrakt ja eugenool (peamine fenoolne ühend nelgis), dihüdromüritsetiin ja müritsetiin, sesamooli (seesamiseemnetes) ja ftalaathappe (riisist) kombinatsioon, matcha pulber, rosmariiniõli ja – pulber, karvakrool (peamine ühend punes), kofeiinhape, genistein (sojast) ja kaneeliõli. Telliti erinevad antioksüdandid.

Tabel 4. Antioksidandid kalaõlides

Antioksidant	Antioksidandi nimi inglise keeles	Päritolu	Toode	Lisatud kogus	Tootja
Kameeliaõli	Tea seed oil	Iraan	Karpkala õli (Cyprinus caprio), Common kilka õli (Kaspia tülka), Clupeonella cultiventris caspia	5%, 10%	Lahijan Tea Research Cente
Seesamiõli	Sesame seed oil	Iraan	Karpkala õli (Cyprinus caprio), Common kilka õli (Kaspia tülka), Clupeonella cultiventris caspia	5%, 10%	Plant and Seed Research Center
Rosmariinipulber	Rosemary powder (around 30% w/w purity)	Iirimaa	Pollak (Pollachius pollachius) ja tursa (Gadus morhua) maksa õli	0.5% w/w	Guinness Chemical Ltd. (Portlaoise Co., Laois, Ireland)
Tee katehiinide pulber	Tea catechin powder (86% w/w purity)	Hiina	Pollak (Pollachius pollachius) ja tursa (Gadus morhua) maksa õli	0.5% w/w	Kinglong Natural Plant Products Industry Ltd.
Nelgiekstrakt, eugenool	Clove extract		Tursamaksa õli	50, 100, 200, 500 mg/ml	Local market, USA
Monometüük furaanrasvhape	monomethyl furan fatty acid 9-(3-methylpentylfuran-2-yl) nonanoic acid (9M5)	Kummipuu (Hevea brasiliensis) (latekskinnastest)	Kalaõli (anšoovis, sardiin, makrell)	50, 100, 250 µM	
Disüdro müritsetiin	dihydromyricetin (purity 98%)	Hiina	Anšoovise õli	0.04% (w%)	Qingdao Mobio Biotech Co.,Ltd. (Qingdao, China)
Sesamool ja ftalaathape	sesamol (0.04%) + phytic acid (0.2%)	Hiina	Anšoovise õli	0,04+0,2%	Qingdao Mobio Biotech Co.,Ltd. (Qingdao, China)
Sesamool, tee polüfenoolid, rosmariinhape	sesamol, teapolyphenol, rosemary acid	Hiina	Anšoovise õli	igauht 0,02%	Qingdao Mobio Biotech Co.,Ltd. (Qingdao, China), Shaanxi Huike Plant Development Co., Ltd. (Xi'an, Shanxi, China)
Oregano eeterlik õli	oregano essential oil		Mõõdeti oregano õli antioksidantsust	-	
Seesamikoogi ekstrakt	sesame cake extract (Sesamum indicum L)		Soja-, päevalille-, safloorõli	5, 10, 50, 100 ppm	
Ajowan ekstrakt	Ajowan extract (Carum copticum)		Linaseemneõli	0,035 g/g	
Müritsetiin, katehiin, genistein	Myricetin, Catechin, Genistein, Caffeic acid		Linaseemneõli	555 µmol/kg	
Kaneeli eeterlik õli	Cinnamon essential oil (Cinnamomum zeylanicum)		Sarapuupähkli, mooniõli	0.25%, 0.5%	

## Kalaõli säilituskatsete meetodika väljatöötamine

### Antioksidantide omaduste esialgne hindamine

50 ml ehk 46,9 g kalaõlisse segati antioksidandid järgmistes kontsentratsioonides:

#### 50 ml kalaõli kohta lisati:

1. EGCG 200 mg/kg 10 mg = 0,01 g

2. Nelgiekstrakt 500 mg/ml 25 mg = 0,025 g
3. Eugenool 500 mg/ml 25 mg = 0,025 g
4. Dihüdromüritsetiin 0,04% w% 20 mg = 0,02 g
5. Sesamool + ftalaathape 0,04% + 0,2% w% 0,019 g + 0,094 g
6. Matcha pulber 0,5% w% 0,23 g
7. Rosmariiniõli 0,02% w% 0,0094 g
8. Rosmariinipulber 0,5% w% 0,23 g
9. Karvakrool 0,5% w% 0,23 g
10. Müritsetiin 500 µmol/kg 0,008 g
11. Kofeiinhape 500 µmol/kg 0,0045 g
12. Genistein 500 µmol/kg 0,0068 g
13. Kaneeliõli 0,5% v% 250 µl = 0,25 ml

Kalaõli ja antioksüdandi segamisel kasutati vastavalt antioksüdandile sobivamat meetodit – segamine (vedeliku kujul antioksüdandid), homogeniseerimine või lahustamine etanoolis (pulbrilised antioksüdandid). Kalaõli pakendati pruunidesse klaaspudelitesse ning säilitati 3 päeva 4 °C juures, seejärel teostati esialgne välimuse, maitse ja lõhna hindamine, et vajadusel mõned mittesobivad antioksüdandid välistada (

Tabel 5). Eeltestitud antioksüdantidest valiti säilituskatseks välja hinna ja omaduste põhjal: kaneeliõli, eugenool, rosmariiniõli, kofeiinhape ja sidrunhape.

Tabel 5. Antioksidantide mõju kalaõli sensorsetele omadustele

<b>Antioksidandid, mis andsid kalaõlile juurde oma maitse või lõhna</b>				
	<b>Hind</b>	<b>Kogus g Lisatud 50 ml kalaõlile</b>	<b>Kogus 1 liitris kalaõlis, grammi</b>	<b>Hind 1 liiter kalaõlis, EUR</b>
Karvakrool – pune maitse, kalaõli on ka tunda	100G-K – 116,00 EUR+km	0,23	4,6	5,336
Kaneeliõli – kalaõli maitset pole tunda, tugev kaneeli maitse ja lõhn	250G-K – 225,00 EUR+km	0,25	5	4,5
Eugenool – kalaõli tunda, kerge nelgi maitse	1KG – 98,00 EUR+km	0,025	0,5	0,049
Nelgiekstrakt – rohkem kala maitset kui eelmisel, väga õrn nelgi maitse	97,00 EUR+km	0,025	0,5	0,0485
Rosmariiniõli – kala maitset veidi tunda. Rosmariini tugevalt tunda	100G-K – 43,00 EUR+km	0,0094	0,188	0,08084
Rosmariinipulber – hästi kerge rosmariini lõhn	1 kg - 35 EUR+km	0,23	4,6	0,161
Matcha – roheline värv, matcha maitset ei ole tunda	1 kg - 62 EUR+km	0,23	4,6	0,2852

<b>Antioksidandid, mis ei muutnud kalaõli maitset ega lõhna</b>				
	<b>Hind</b>	<b>Kogus Lisatud 50 ml kalaõlile</b>	<b>Kogus 1 liitris kalaõlis, grammi</b>	<b>Hind 1 liiter kalaõlis, EUR</b>
Kofeiinhape	25G – 100,00 EUR+km	0,0045	0,09	0,36
	1 KG – 9,00 EUR+km	0,25	5,00	0,081
Genistein	10MG – 110,00 EUR+km	0,0068	0,136	149,6
Sesamool + ftalaathape	5G – 18,30 EUR+km ja	0,019	0,38	1,3908
	25G – 50,00 EUR+km	0,094	1,88	3,76
EGCG	50MG – 90,00 EUR+km	0,01	0,2	360
Müritsetiin	25MG – 96,00 EUR+km	0,008	0,16	614,4
Dihüdro müritsetiin	1G – 100,00 EUR+km	0,02	0,4	40

## Antioksidantidega kalaõlide katseplaan

Kalaõlile viiakse läbi EMERA laboris erinevatel tingimustel säilituskatsed. Kalaõli saadakse komponenditehasest. Iga töötuse jaoks võetakse min 5 l kalaõli. Määratakse esialgne kalaõli niiskuse, rasva, FFA, peroksiidaru, joodiarvu ja värvuse väärtused, sensoorsed omadused. Valmistatakse antioksidantiga rikastatud proovid, pakendatakse pruunidesse klaaspudelitesse ning säilitatakse 20 °C juures kolm kuud. Antioksidantidega kalaõlidele viiakse läbi analüüsid Tabel 6 katseplaani kohaselt perioodil november 2021–märts 2022.

Tabel 6. Antioksidantidega kalaõlidega katseplaan

1 proov	Sensoorika	Keemia
0 päev	6 ml > 10 ml	100 ml
2 nädal	6 ml > 10 ml	
4 nädal	6 ml > 10 ml	100 ml
6 nädal	6 ml > 10 ml	
8 nädal	6 ml > 10 ml	100 ml
10 nädal	6 ml > 10 ml	100 ml
11 nädal	6 ml > 10 ml	
12 nädal	6 ml > 10 ml	100 ml
1 proov kokku	80 ml > 100 ml	500 ml
pudeleid	1 tk 100 ml	5tk 100 ml
14 proovi kokku	1400 ml	7 l
pudeleid	14 tk 100 ml	70 tk 100 ml
kalaõli	1400 ml	7000 ml

## Antioksidantidega kalaõlide säilituskatsed

Antioksidantidega kalaõlide katsetel võrreldi tootmisest võetud kalaõli ja antioksidantidega kalaõlide säilivust. Antioksidandid, mida testiti olid: kaneeliõli, eugenool, rosmariiniõli, kofeiinhape ja sidrunhape. Säilituskatsel viidi kalaõli proovidele läbi keemilised analüüsid ja sensoorne analüüs. Kuna sensoorsel analüüsil on ühe korruga analüüsitavate proovide arv piiratud, siis jagati antioksidantidega kalaõlide katse kaheks katseks. Esimeses katses oli tootmisest võetud kalaõli, kalaõli kaneeliõliga ja kalaõli eugenooliga. Teises katses oli tootmisest võetud kalaõli, kalaõli rosmariiniõliga, kalaõli kofeiinhappega ja kalaõli sidrunhappega.

Kalaõli ja antioksidandi segamisel kasutati vastavalt antioksidandile sobivamat meetodit – segamine (vedeliku kujul antioksidandid), homogeniseerimine või lahustamine etanoolis

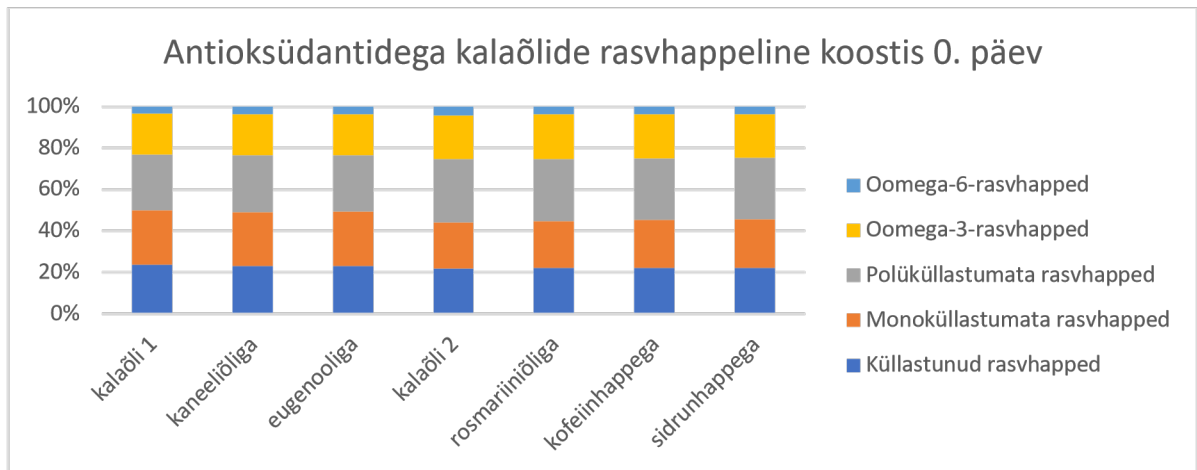
(pulbrilised antioksidandid). Iga töötuse jaoks võeti 5 liitrit kalaõli. Antioksidant lahustati väiksemas koguses kalaõlis, lisati 5 liitrile kalaõlile ja segati 2 minutit. Kalaõli pakendati pruunidesse klaaspudelitesse ning säilitati 20 °C juures, 12 nädalat.

Kalaõli säilituskatse kvaliteediomaduste kirjeldamiseks viidi läbi:

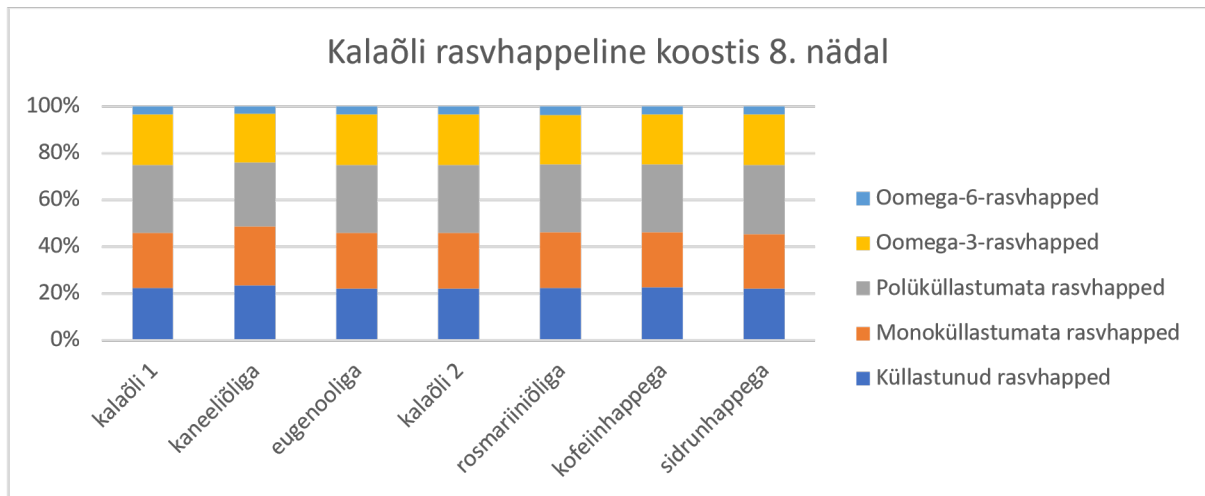
- 1) keemilised analüüsid:
  - niiskusesisaldus, rasvhapped, vabad rasvhapped, peroksiid arv, jood arv – katse alguses ehk 0-päev, 8 nädal ja 12 nädal;
  - vabad rasvhapped, peroksiid arv, jood arv – 4 nädal, 10 nädal;
- 2) sensoorne ja värvuse analüüs - 0-päev, 4 nädal, 6 nädal, 8 nädal, 10 nädal, 11 nädal ja 12 nädal.

Antioksidantidega kalaõlide rasvhappeline koostis säilituskatse jooksul on toodud Joonis 20 *abc*. Antioksidantidega kalaõlide rasvhappeline koostis erines esimese ja teise katse vahel, sest kalaõli, millega tehti katseid pärinesid erinevatest tootmispartiidest. Kummagi katsepartii puhul antioksidantide lisamine ei mõjutanud kalaõlide rasvhappelist koostist.

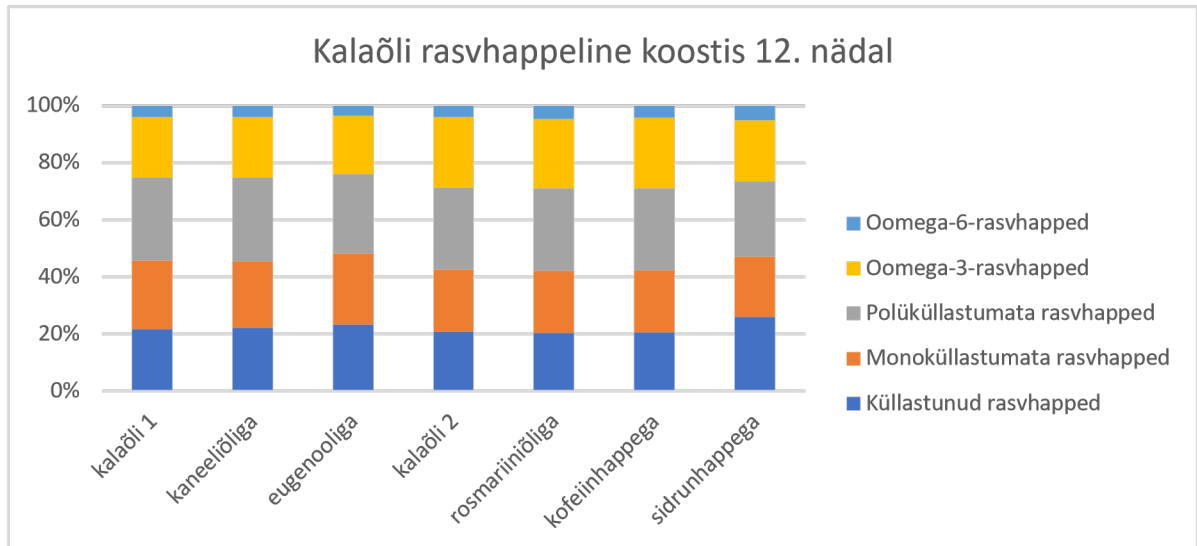




a



b



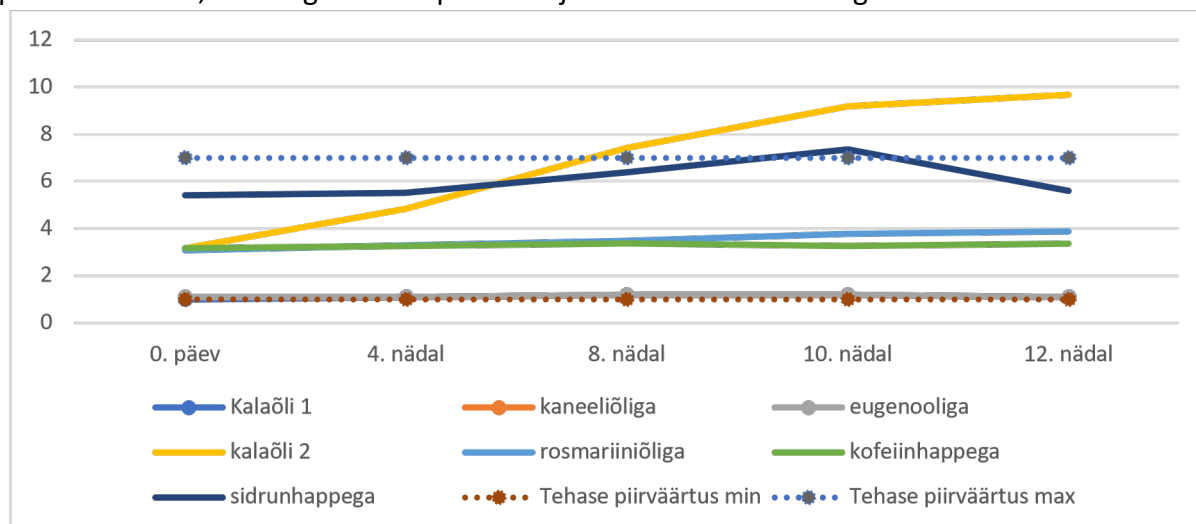
c

Joonis 20. Antioksidantidega kalaõlide rasvhappelise koostise muutus säilitusaja jooksul. a – säilituskatse 0-päev; b – säilituskatse 8 nädal; c – säilituskatse 12 nädal.

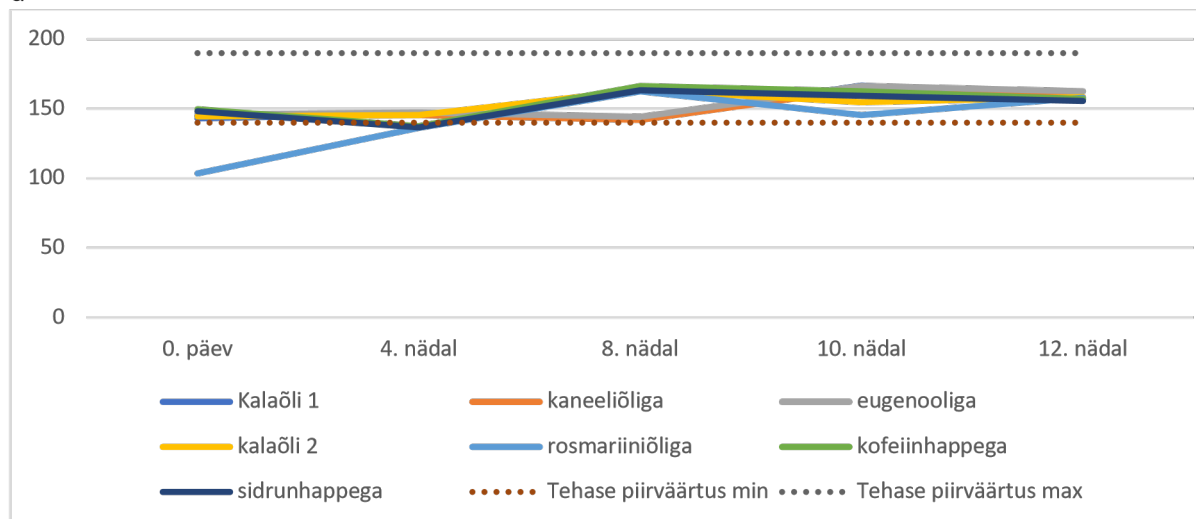
Antioksidantidega kalaõlide kvaliteedinäitajad: vabade rasvhapete sisaldus, joodarv ja peroksiidarv säilituskatse jooksul on toodud Joonis 21 abc.

Antioksidantidega kalaõlide vabade rasvhapete sisaldus vastas säilituskatse alguses tootmise piirnormidele. Antioksidantidest sidrunhappega kalaõli vabade rasvhapete sisaldus tõusis kõrgemaks kui teistel. Teise katse antioksidantidega töötlemata kalaõli vabade rasvhapete sisaldus tõusis alates kaheksandast nädalast kõrgemaks kui lubavad tootmise piirnormid. Antioksidantidega kalaõlide joodarv vastas mõlema katse ja kõikide antioksidantide juures tootmise piirnormidele 0-päevast kuni 12. nädalani.

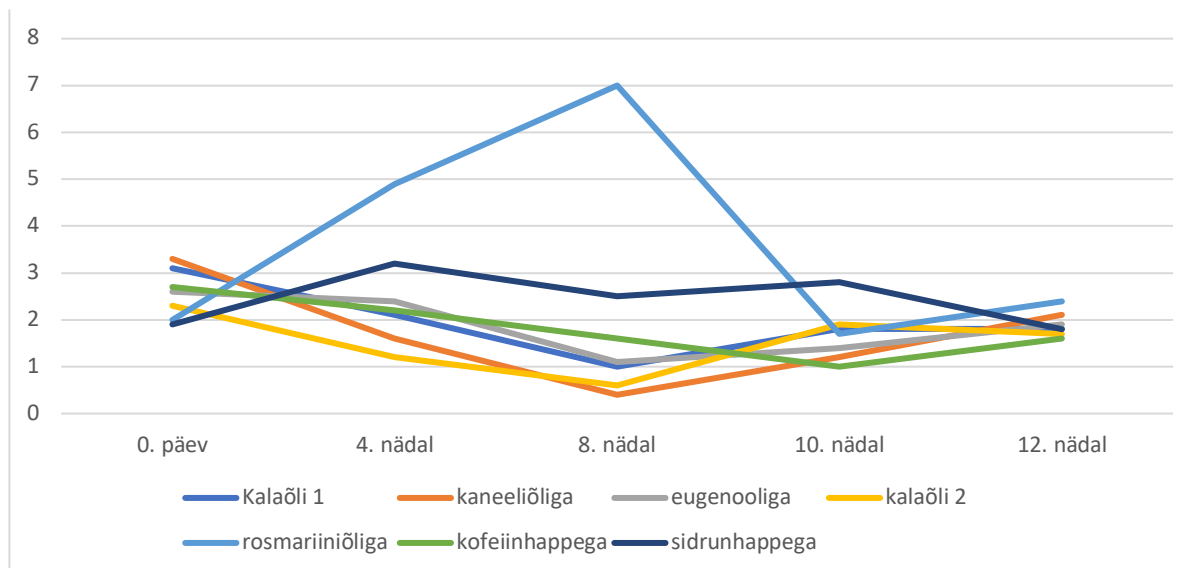
Antioksidantidega kalaõlide peroksiidaruv käitus säilituskatse jooksul erinevate antioksidantide puhul erinevalt. Rosmariiniõliga kalaõli näitas tendentsi, et peroksiidaruv kasvas kõige kiiremini. Teiste antioksidantide puhul oli näha säilituskatsete vahelist erinevust peroksiidaruvist, kuid tegemist oli proovide juhusliku varieerumisega.



a



b



c

Joonis 21. Antioksidantidega kalaõlide kvaliteedinäitajad: a - vabade rasvhapete sisaldus, b - joodarv, c - peroksiidarv

## Kalaõlide värvus

### Antioksidantidega kalaõli värvuse määramine

Antioksidantidega kalaõli värvuse määramiseks kasutati äppi RGBer versiooni 2.6



**RGBer** 4+  
Magiwow, LLC  
Designed for iPad  
★★★★★ 4.3 • 3 Ratings  
Free

Antud äppi kasutades tehti foto soovitud kalaõli proovist, mille värvust määrati. Foto põhjal teeb äpp kindlaks kalaõlis sisalduva punase, roheline ning sinise värvuse osakaalud ning selle põhjal arvutab automaatselt HSV ja Hex väärtused kalaõli värvusele.

RGB – R – punane värv, arvuline väärtus 0-255

G – roheline värv, arvuline väärtus 0-255 B

- sinine värv, arvuline väärtus 0-255

HSV – H – värvitoon, arvuline väärtus 0-360 kraadi

S – küllastus, arvuline väärtus 0-100 protsenti

V - väärtus (heledus), arvuline väärtus 0-100 protsenti

Hex värvikood – näitab punase, roheline ja sinise värvi koguseid konkreetses toonis.

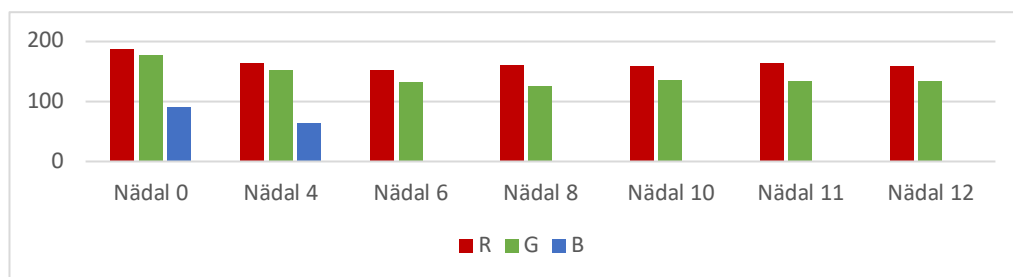
Antud katse puhul hinnati antioksidantidega kalaõli värvuse muutumist ajas kasutades RGB väärtuseid (Lisa 1).

Kalaõli värvuse määramine viidi läbi laboris alati ühes ja samas kohas. Lauale asetati valge paber, millele pandi Petri tassi valatud kalaõli proov (*Pilt 1*). Kalaõli valati Petri tassi nii palju, et põhi oleks õliga ühtlaselt kaetud. Seejärel tehti kalaõli proovist foto, et määrata kalaõlis sisalduvad punase, roheline ja sinise värvuse osakaalud (RGB).

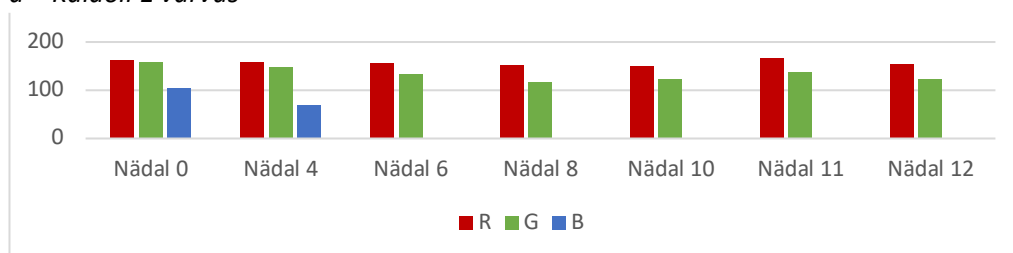


Pilt 1. Kalaõli proovi ettevalmistus pildistamiseks

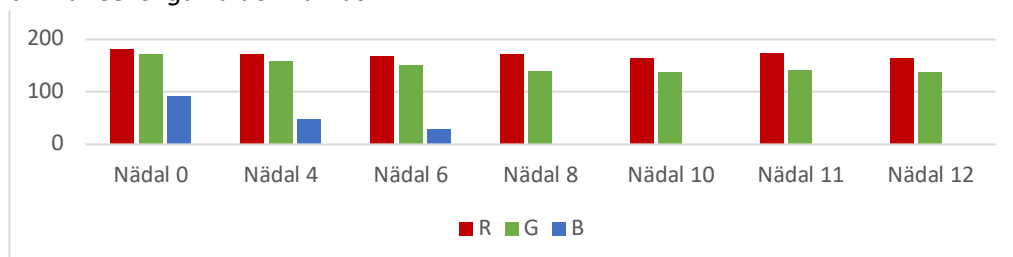
Antioksidantidega kalaõli värvuse määramise tulemused säilituskatse jooksul on toodud **Error! Reference source not found. abcdef**. Säilituskatse jooksul määrati kalaõli proovides punase (R), roheline (G) ja sinise (B) värvuse osakaalu muutumist ajas. Jooniste põhjal saab hinnata, et antioksidantidega kalaõli värvus muutub sarnaselt kõikide antioksidantidega lisanditega proovide puhul. Kõige enam on mõjutatud sinise värvuse osakaal, mis kaob antioksidantidega kalaõli proovidest üldjuhul 6. säilituse nädalaks. Punase ja roheline värvuse osakaalud ajas oluliselt ei muutu.



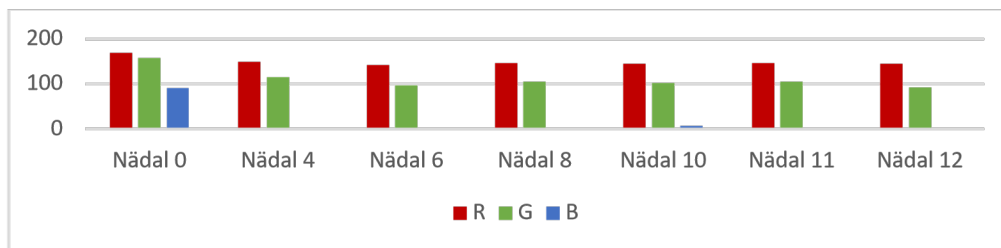
a – Kalaõli 1 värvus



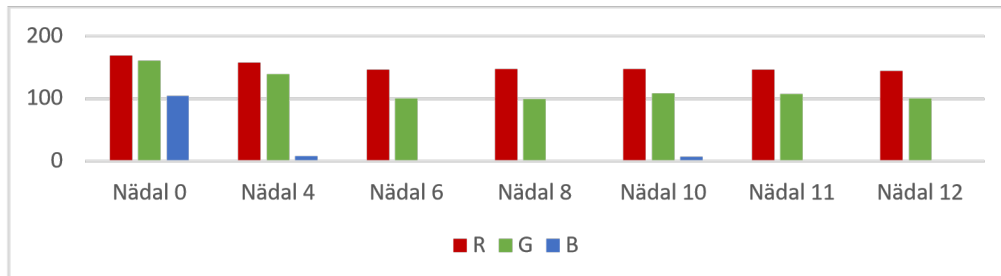
b – Kaneeliõliga kalaõli värvus



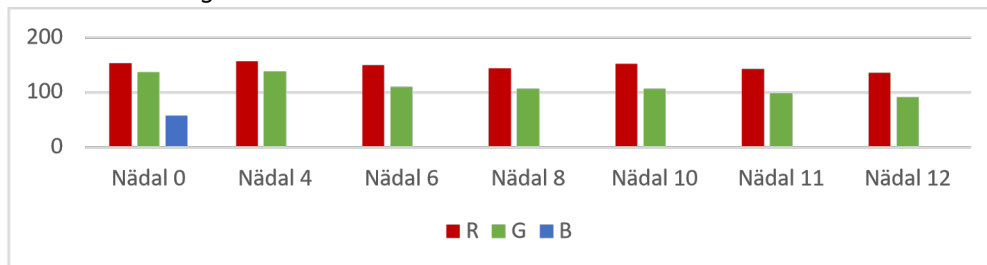
c – Eugenooliga kalaõli värvus



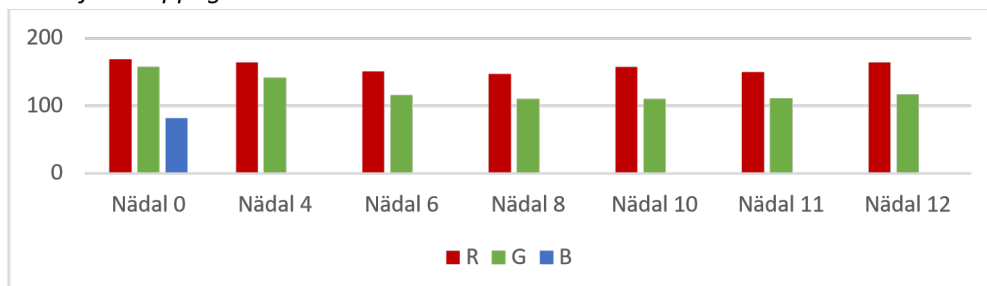
*d – Kalaõli 2 värvus*



*d - Rosmariiniõliga kalaõli värvus*



*e – Kofeiinhappega kalaõli värvus*



*f – Sidrunhappega kalaõli värvus*

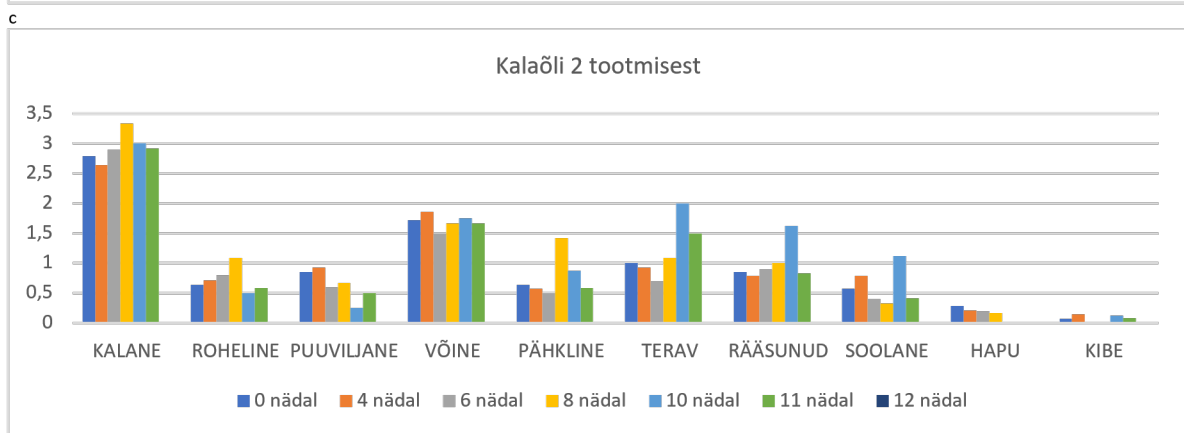
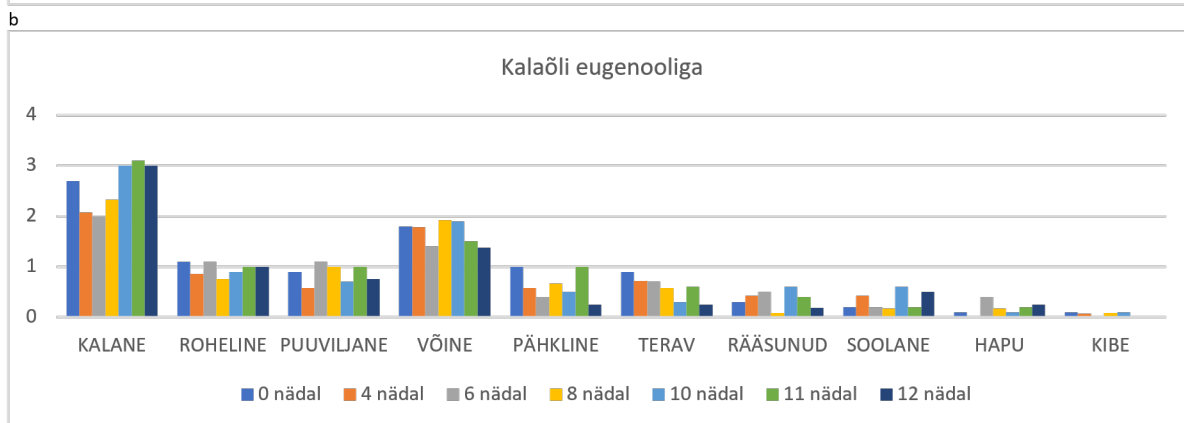
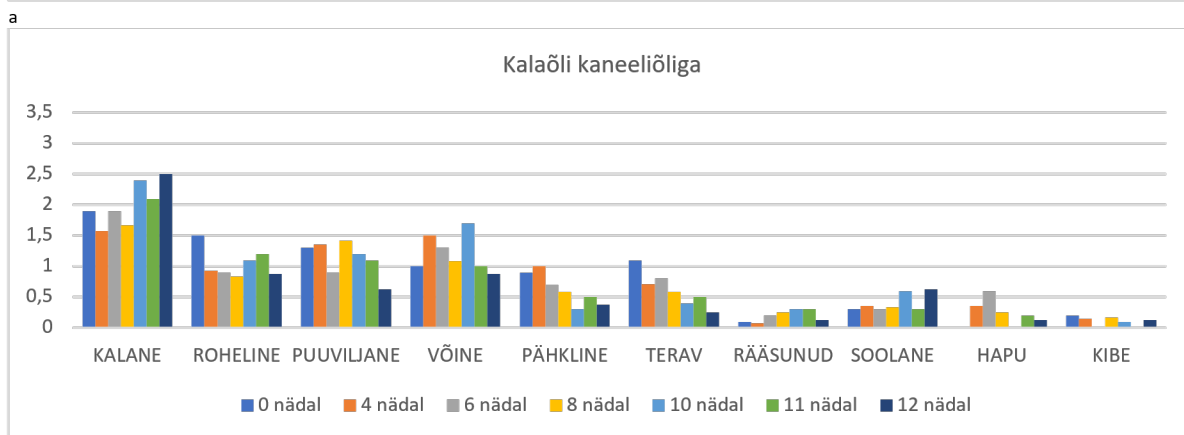
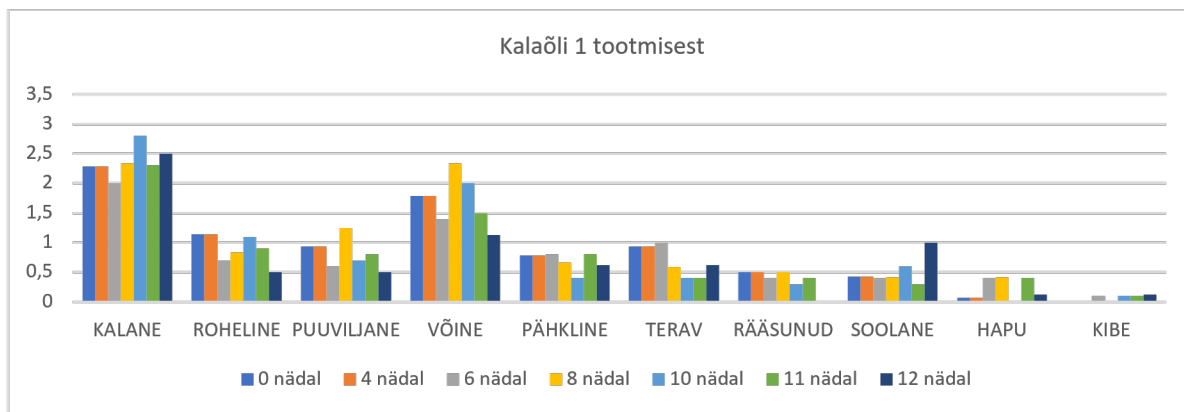
*Joonis 22. Antioksidantidega kalaõli värvuse muutumine säilivuskatse jooksul*

### Antioksidantidega kalaõlide sensoorika

Antioksidantiga kalaõlide säilituskatse sensoorse analüüsi tulemused on toodud Joonis 23 *abcdefg*. Antioksidantiga kalaõlide säilituskatsel hinnati sensoorsel analüüsil hinnati omadusi: kalane, roheline, puuviljane, võine, pähkline, terav, rääsunud, soolane, hapu ja kibe 5-palli skaalal. Uuringu autoritele kättesaadava info kohaselt, ei ole antioksidantidega kalaõlide sensoorset analüüsi varasemalt teostatud. Eelnevad uuringud on hinnanud erinevaid kalaõli sisaldavate toodete sensoorseid omadusi (nt. vorstid ja lihatooted (Cáceres et al., 2008)(Komprda et al., 2021); jogurt (Jamshidi et al., 2019); piimatooted (Tóth et al., 2019); margariin (Kolanowski et al., 2004)), kuid ei ole hinnatud kalaõlide või antioksidantidega kalaõlide sensoorseid omadusi. Sensoorne analüüs on oluline, sest see kirjeldab, kas kalaõli on inimesele piisavalt hea kvaliteediga. Uuringus väljatöötatud kalaõlide sensoorse analüüsi meetod on unikaalne ja innovatiivne.

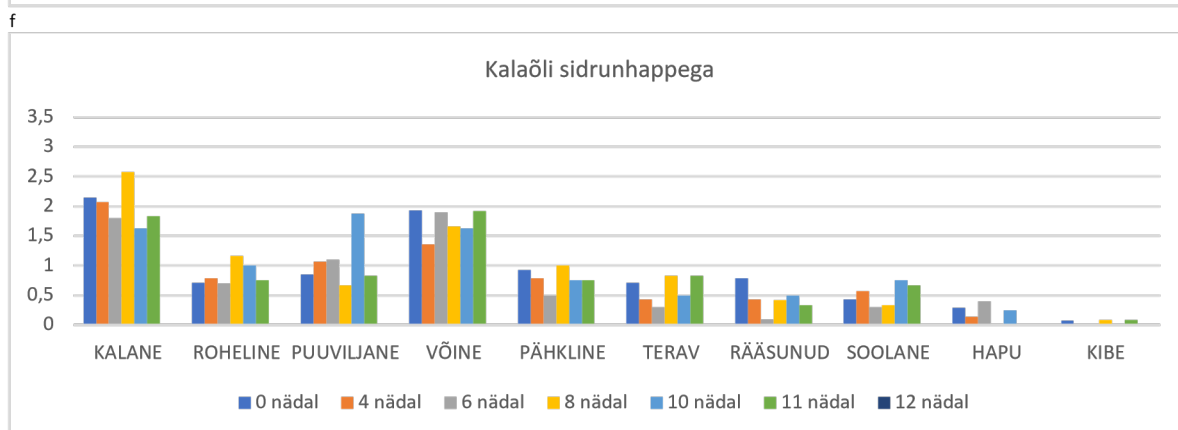
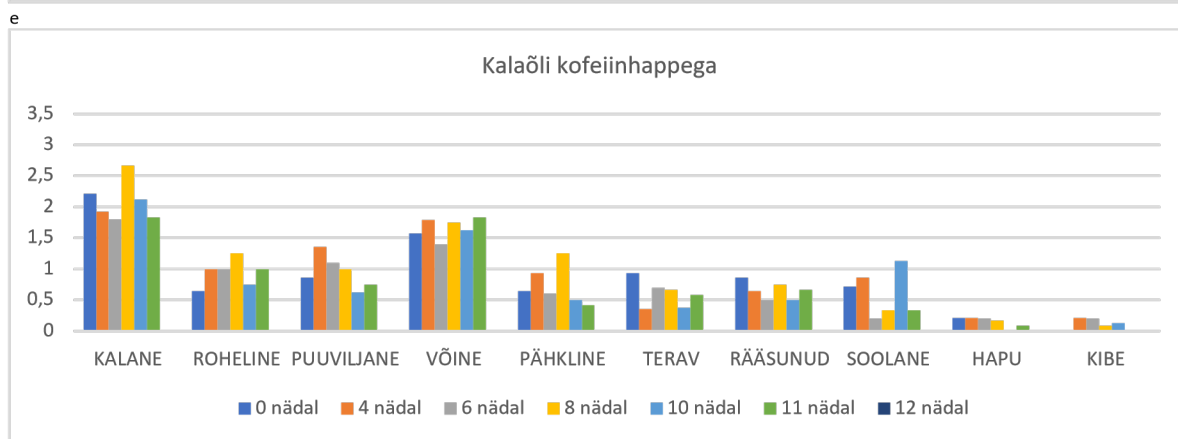
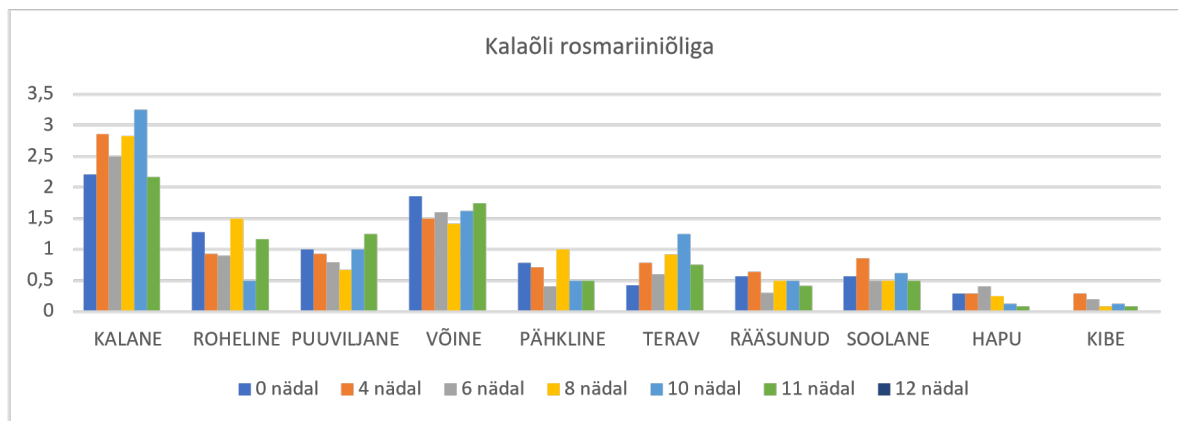
Sensoorse analüüsi eesmärk oli tuvastada, kas mõne hinnatava omaduse intensiivsus muutub oluliselt säilituskatse jooksul. Hea kvaliteediga kalaõli iseloomustavad omadused: roheline, puuviljane, pähkline, võine ning seisnud kalaõli iseloomustavad omadused: rääsunud, kalane, terav, hapu, kibe. Kuna sensoorset analüüsi antioksidantidega kalaõliledele viidi läbi kahe erineva partii kalaõliga, siis oli ka näha, et erinevate tootmispartiide sensoorsed omadused varieerusid. Kalase maitse intensiivsus oli suurem kalaõlis 2 ning samuti olid madalamad ka kvaliteetsemat kalaõli iseloomustavad omadused: roheline, puuviljane, pähkline, võine. Need erinevused on tingitud ilmselt tootmispartiide kalatooraine värskusest. Võrreldes omavahel tootmise kalaõlisid 1 ja 2 ning antioksidantidega kalaõlisid, siis oli näha, et rääsunud omadus oli kõikide antioksidantide puhul väiksem, millest saab järeldada, et antioksidantidel võis olla positiivne mõju kalaõli kvaliteedile. Terav omadus kalaõli 1, kalaõli kaneeliõliga ja kalaõli eugenooliga ei näidanud kvaliteediseost, kuid kalaõli 2, kalaõli rosmariiniõliga, kalaõli kofeiinhappega ja kalaõli sidrunhappega näitas kvaliteediseost. Omadused hapu ja kibe, olid kõikide proovide puhul väga väikesed, mis võib olla tingitud asjaolust, et kibeda ja hapu noodid tekivad väga kaua seisnud kalaõlis ning antud säilituskatse jooksul ei olnud sellised muutused veel toimunud.

Sensoorsel analüüsil ei tuvastatud üheski hinnatavas omaduses statistiliselt olulisi erinevuseid, küll aga oli võimalik näha tendentsi. Tendentside kinnitamiseks või ümberlükkamiseks on vajalik sooritada säilituskatsed pikema perioodi jooksul, mida kahjuks ei olnud võimalik teha antud uuringu jooksul, sest uuringu planeerimise hetkel ei olnud teada kalaõlide sensoorne käitumisprofiil säilituskatse jooksul.



d

Joonis 23 abcdefg. Antioksidantidega kalaõlide sensoersed omadused säilituskatse jooksul, jätkub



g  
Joonis 23. Antioksidantidega kalaõlide sensoorsed omadused säilituskatse jooksul

## Eesmärk 5 Kalajahu kvaliteet ja funktsionaalsus

Uuringu eesmärk on hinnata kalajahu kvaliteedi, stabiilsuse ja funktsionaalsuse muutumist erinevate säilitustingimuste juures. Kalajahule viiakse läbi EMERA laboris erinevatel tingimustel (temperatuur, aeg, lisandid) säilituskatsed. Kalajahu saadakse komponenditehasest. Iga töötuse jaoks võetakse min 5 kg kalajahu. Määrati esialgne kalajahu niiskuse, rasva, proteiini, histamiini, FFA, veehoidmisvõime, viskossuse, pH ja värvuse väärtused, sensoorsed omadused. Tellitakse erinevad antioksidandid. Säilituskatsete käigus viiakse läbi sensoorsed, veehoidmisvõime, viskossuse, pH ja värvuse analüüsid iganädalaselt, säilitusaja jooksul (0-päev, 1-nädal, ...n-nädal). Säilitusaja lõpu päeva kohta ka niiskuse, rasva, proteiini, histamiini, FFA ja värvuse väärtused. Kalajahu sensorsete ja keemiliste omaduste



kaudu määratakse erinevate töötlustega kalajahu kvaliteet ja võimalik maksimaalne säilivusaeg.

### Kalajahu säilituskatseteks assessorite paneeli koolitamine

Kalajahu kvaliteedi jälgimiseks töötati välja kalajahu organoleptiliste omaduste hindamise sensoorne meetod ning koolitati EMERA assessorite paneel. Sensorikapaneeli valiti 12 assessorit, kes on kõik TTÜ Eesti Mereakadeemia töötajad. Assessorite koolitamist alustati põhimaitsete (magus, hapu, soolane, kibe, metalliline, umami) tutvustamisega, lisaks tehti neile selgeks ka õiged töövõtted. Assessorite koolitamisel ja hilisematel andmete käitlemisel on lähtunud “WMA Declaration of Helsinki” põhimõtetest. Kõik assessorid läbisid maitselävede testi, mille käigus selgus assessorite tundlikkus kõikide põhimaitsete osas. Assessoritel oli maitselävede testi sooritamiseks aega 1 tund, maitsemeelte puhastamiseks oli neil kogu testi sooritamise vältel vabalt kättesaadavad kraanivesi, Carr’s küpsised ja Conference pinni ja Golden õuna lõigud, et tagada oma maitsemeelte puhtus enne järgmise proovi degusteerimist. Kalajahu organoleptiliste omaduste hindamise sensoorse analüüsimeetodi ja sobilike võrdlusainete väljatöötamiseks koguneti aruteludeks, grupidöödeks ja harjutamiseks 2 korral, mille käigus sai formuleeritud degusteerimise leht Google docs’is ja kinnitati kõigile assessoritele üheselt arusaadavad võrdlusained ja nende väärtused (Tabel 7). Sellele järgnes 2 iseseisvat harjutamise eesmärgil toimunud degusteerimist, mille eesmärgiks oli saada kinnitus assessorite ühtselt arusaamisest hindamise kriteeriumidest. Kalajahu sensoorse analüüsimeetodi väljatöötamisel tugineti standarditele ISO 8586:2012 ja ISO 13299:2016. Sensorse analüüsi läbiviimise ruumid vastavad sensorsete analüüside ruumide nõuetele standardi ISO 8589-1988 järgi.

Tabel 7. Kalajahu organoleptiliste omaduste hindamise sensoorne meetod

Tunnus	Kirjeldus	Võrdlusaine ja ettevalmistus
Kalane	Kalajahule iseloomulik kalase lõhna ja maitse intensiivsus	Möller’s kalamaksaõli = 10,0  Ettevalmistus – nuusutusklaasi valatakse 30 ml Möller’s kalamaksaõli.  Covid-19 pandeemia ajal valatakse igale assessorile eraldi 30 ml kaanega suletavasse plastiktopsi 20 ml Möller’s kalamaksaõli.

Röstine	Kalajahule iseloomulik röstise lõhna ja maitse intensiivsus	<p>Röstitud päevalilleseemned = 13,0</p> <p>Ettevalmistus – kooritud päevalilleseemneid röstitakse kuuma pannil keskmise kuumuse juures 2 min, seejärel päevalilleseemned jahutatakse toatemperatuurile.</p> <p>Nuusutusklaasi pannakse 5 g röstitud päevalilleseemneid.</p> <p>Covid-19 pandeemia ajal serveeritakse igale assessorile eraldi 30 ml kaanega topsis 3 g röstitud päevalilleseemneid.</p>
Magevesi	Kalajahu võimaliku maitse intensiivsus	<p>Peedikuubikud = 10,0</p> <p>Ettevalmistus – nuusutusklaasi pannakse 3 peedikuubikut – 6g, mis on lõigatud toorest pesemata ja koorega peedist.</p> <p>Covid-19 pandeemia ajal serveeritakse igale assessorile eraldi 60 ml kaanega suletavas plastiktopsis 1 peedikuubik – 3 g, mis on lõigatud toorest pesemata ja koorega peedist. Kui peet on värske ja mullane lõhn ei avaldu piisavalt intensiivselt, siis serveeritakse igale assessorile eraldi 60 ml kaanega suletavas plastiktopsis 3 cm<sup>2</sup> suurune peedikoore riba.</p>
Rääsunud	Kalajahu võimaliku kõrvalmaitse intensiivsus	<p>Kuumutatud taimeõli = 8,0</p> <p>Ettevalmistus – 200 ml õli kuumutatakse mikrolaineahju maksimaalse võimsuse (900 W) juures 5 minutit. Kuumutatud õli jahutatakse ning 30 ml taimeõli mõõdetakse mensuuriga nuusutusklaasi.</p> <p>Covid-19 pandeemia ajal serveeritakse igale assessorile eraldi 30 ml kaanega</p>

		suletavas plastiktopsis 15 ml kuumutatud taimeõli.
Soolane	Kalajahule iseloomulik maitse	0,25% keedusoola võrdluslahus = 3,5 0,35% keedusoola võrdluslahus = 5,0  Ettevalmistus Soolane = 2,5 g NaCl/1l vees Soolane = 3,5 g NaCl/1l vees  Igale assessorile serveeritakse eraldi 30 ml kaanega suletavas plastiktopsis 20 ml võrdlusainet soolane = 3,5 ja soolane = 5,0.
Hapu	Kalajahule iseloomulik maitse intensiivsus; kalajahu võimaliku kõrvalmaitse intensiivsus, mis iseloomustab rasvade lagunemist	0,05% sidrunhappe võrdluslahus = 3,5  Ettevalmistus Hapu = 0,5 g sidrunhapet/1l vees  Igale assessorile serveeritakse eraldi 30 ml kaanega suletavas plastiktopsis 20 ml võrdlusainet hapu = 3,5.
Kibe	Kalajahule iseloomulik maitse intensiivsus; kalajahu võimaliku kõrvalmaitse intensiivsus, mis iseloomustab rasvade lagunemist	0,035% kofeiini võrdluslahus = 5,0  Ettevalmistus Kibe = 0,35 g kofeiini/1l vees  Igale assessorile serveeritakse eraldi 30 ml kaanega suletavas plastiktopsis 20 ml võrdlusainet kibe = 5,0.

Metalliline	Kalajahule iseloomulik maitse intensiivsus	<p>0,005g raudsulfaati 1000ml vees = 2,5</p> <p>0,01g raudsulfaati 1000ml vees = 5,0</p> <p>Ettevalmistus</p> <p>Metalliline 2,5 = 0,005g raudsulfaati 1l vees</p> <p>Metalliline 5,0 = 0,01g raudsulfaati 1l vees</p> <p>Igale assessorile serveeritakse eraldi 30 ml kaanega suletavas plastiktopsis 20 ml võrdlusainet metalliline = 2,5 ja metalliline = 5,0.</p>
-------------	--	---



### Kalajahu organoleptiliste omaduste hindamise sensoorne meetodi välja töötamine




Kalajahu hindamise läbiviimiseks oli vaja leida sobivaim tooraine, millega segada kalajahu, et tooraine erinevate parameetrite hindamine oleks assessorite jaoks kergemini tajutav ja meelepärasem. Selleks viidi läbi järgmised eelkatsed:

Tooraine	Kalajahu doseering / retsept	Kirjeldus
Kreeka jogurt Alma	2%	Maitse poolest liiga intensiivne.
Alma maitsestatamata jogurt	1%	Lõhnas pole kalajahu tunda. Ei sobi kalajahu maitsega kokku.
20 % hapukoor	3%	Põhimõtteliselt sobib, võib kaaluda variandina.
10 % hapukoor	2%	Põhimõtteliselt sobib, võib kaaluda variandina. Hapukam kui 20% hapukoor.
Kohupiimakreem Alma	2%	Liiga intensiivne, ei sobi kalajahuga.
Philadelphia toorjuust	2%	Mahe maitse, võiks sobida. Peidab ja mahendab veidi kalajahu maitset.
Kartulipuder – kartulihelbed segatud veega	2%	Mahendab liiga palju kalajahu maitset.
Riisihelbed – riisihelbed segatud veega	4%	Riisi maitse käib üle, kibe järelmaitse.

Felix klassikaline majonees	6%	Äädikane, kalajahu maitset vähe tunda.
Provansaal majonees	6%	Hea maitse, aga kalajahu vähe tunda.
Caesari kaste Tarplan	10%	Kalajahu pole tunda.
Caesari kaste Felix	10%	Kalajahu pole tunda.
Salvest majonees	6%	Mahe, äädikane, kala maitse isegi liiga tugev.
Provansaal majonees Premium	6%	Kõige vähem äädikasem, võiks isegi sobida. Proovime teha roosat värvi, et oleks meeldivam hinnata.
Kalavaht	14 g kalajahu 0,5 dl 10%-list hapukoort 0,5 dl majoneesi 1 dl 35% vahukoort 2,5 g soola 1,2 g sidrunimahla 4 lehte želatiini (sulata 40 ml kuumas vees) Värvi jaoks 0,4 g (0,2%) peedipulbrit või 40 g (20%) tomatipastat	Hea mahe maitse, kalajahu iseloomulike tunnuste hindamiseks võiks sobida.

Eelkatse tulemusel valmisid järgmised retseptid, mida kasutati esimeses grupitöös

Tooraine	Retsept	
Toorjuust Philadelphia tomatiga	100 g toorjuustu 20 g tomatipulbrit 6 g kalajahu	
Kalavaht peediga	14 g kalajahu 0,5 dl 10%-list hapukoort 0,5 dl majoneesi 1 dl 35% vahukoort 2,5 g soola 1,2 g sidrunimahla 4 lehte želatiini (sulata 40 ml kuumas vees) 0,2% peedipulbrit	

Kalavaht tomatiga	14 g kalajahu 0,5 dl 10%-list hapukoort 0,5 dl majoneesi 1 dl 35% vahukoort 2,5 g soola 1,2 g sidrunimahla 4 lehte želatiini (sulata 40 ml kuumas vees) 40 g tomatipastat	
Majonees Tarplan Provansaal Premium peediga	100 g majoneesi 6 g kalajahu 0,2 g peedipulber	
Majonees Tarplan Provansaal Premium tomatiga	100 g majoneesi 6 g kalajahu 15 g tomatipulber	

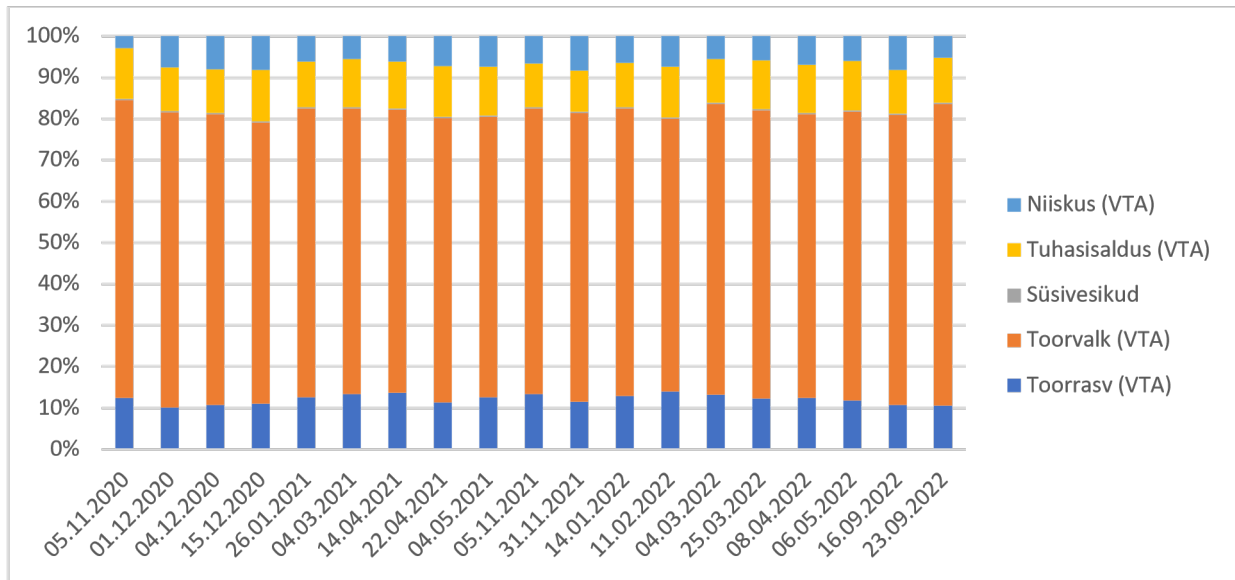
Esimese grupitöö tulemusena tunnistas assessorite paneel sobivaimaks retseptiks kalajahu organoleptiliste omaduste hindamisel majonees Tarplan Provansaal Premium peediga.

### **Degusteerimise käik**

Assessoritele valmistati ette elektrooniline degusteerimise leht Google docs'is. Hindamise skaala vahemik 0 – 15-ni, kus 0 = iseloomuliku tunnuse puudumisega ning 15 = iseloomuliku tunnuse maksimaalne väärtus, kasutusel oli 0,5 punktine samm. Proovid olid kodeeritud kolmekohaliste koodidega. Ühel degusteerimisel valmistati assessoritele hindamiseks ette maksimaalselt 6 kalajahu proovi. Assessoritel kulus proovide hindamiseks kuni 1 tund. Nädalas toimus maksimaalselt 2 degusteerimist, et vältida assessorite ülekoormust ning sellest tulenevat hindamistulemuste kõrvalekaldeid. Assessorite paneeli poolt heaks kiidetud retsepti järgi valmistatud kalajahu proovid serveeriti assessoritele kaanega 60 ml platiktopsides. Kogu degusteerimise vältel oli assessoritele vabalt kättesaadavad kraanivesi, Carr's küpsised ja Confernce pirni või Goldne õuna lõigud, et tagada maitsemeelte puhtus erinevate kalatoorme proovide vahel.

### **Kalajahu kvaliteedi analüüsid**

Kalajahu koostis kõigub partiide lõikes üsna väikestes piirides, peamiselt sisaldab see valku üle normi ehk üle 60%, rasva normi piires ehk 8–12% ning väga vähe süsivesikuid (alla 0,3 g/100g kohta) (Joonis 24). Tuhasisaldus jääb normi piiresse (alla 16%). Niiskussisaldus oli kõige väiksem novembris toodetud partiil, edaspidi on niiskus olnud tunduvalt kõrgem.



Joonis 24. Kalajahu vee-, rasva-, valgu-, süsivesikute ja tuhasisaldus

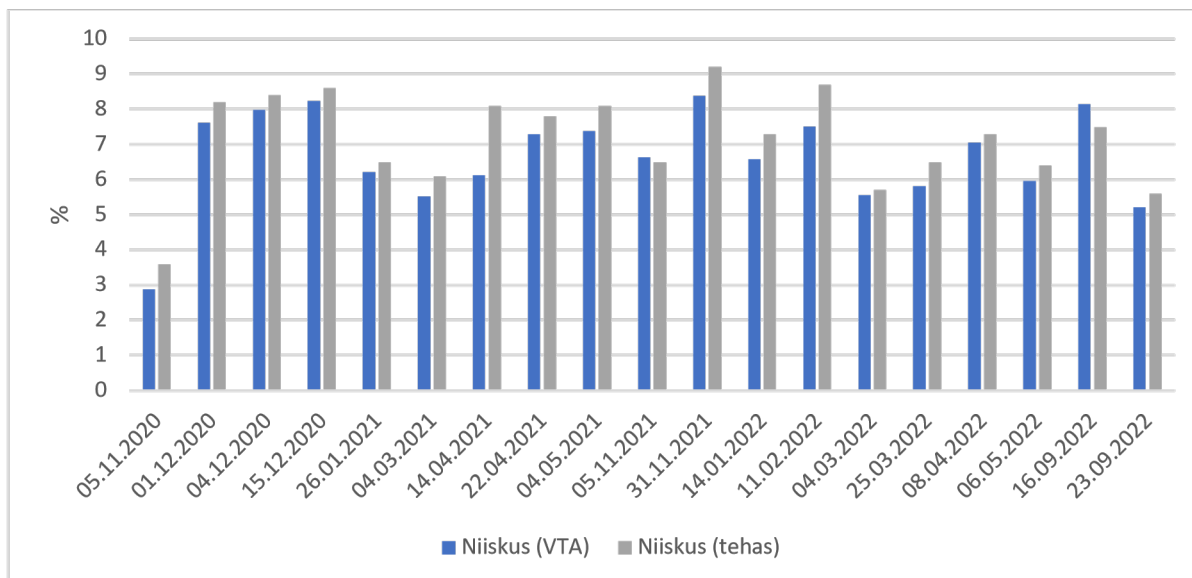
Kalajahu **niiskussisalduse** mõõtmised tehases ja akrediteeritud laboris olid väga sarnased (Joonis 25 a). Trend näitas, et tehases ( $7,267 \pm 1,514$  g/100 g) mõõdetud niiskusesisaldus oli reeglina veidi kõrgem kui akrediteeritud laboris (keskmine  $6,589 \pm 1,512$  g/100 g) saadud tulemus.

Kalajahu **rasvasisalduse** mõõtmised tehases ja akrediteeritud laboris olid sarnased (Joonis 25 b). Trend näitas, et tehases ( $10,422 \pm 0,849$  g/100 g) mõõdetud rasvasisaldus oli reeglina veidi madalam kui akrediteeritud laboris (keskmine  $12,049 \pm 1,156$  g/100 g) saadud tulemus.

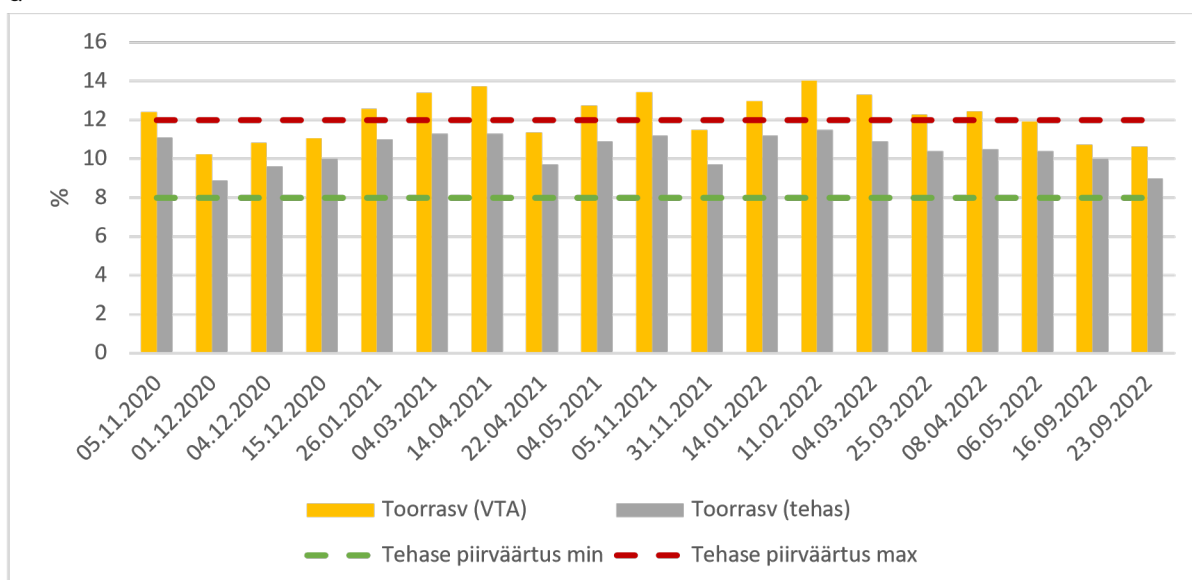
Kalajahu **valgusisalduse** mõõtmised tehases ja akrediteeritud laboris olid väga sarnased (Joonis 25 c). Trend näitas, et tehases ( $70,722 \pm 1,581$  g/100 g) mõõdetud valgusisaldus oli sama kui akrediteeritud laboris (keskmine  $69,744 \pm 1,309$  g/100 g) saadud tulemus. Kalajahu **tuhasisalduse** mõõtmised tehases ja akrediteeritud laboris olid väga sarnased (Joonis 25 d).

Trend näitas, et tehases ( $11,556 \pm 0,450$  g/100 g) mõõdetud tuhasisaldus oli sama kui akrediteeritud laboris (keskmine  $11,622 \pm 0,831$  g/100 g) saadud tulemus. Kalajahu **soolasisalduse** mõõtmised tehases ja akrediteeritud laboris olid väga sarnased (Joonis 25 e).

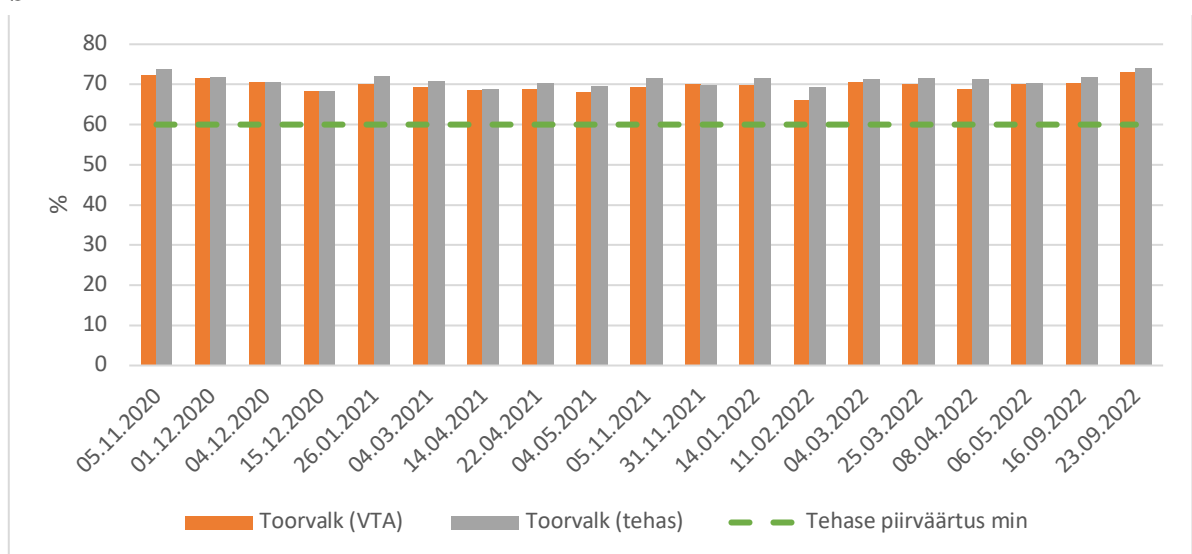
Trend näitas, et tehases ( $1,930 \pm 0,606$  g/100 g) mõõdetud soolasisaldus oli reeglina veidi kõrgem kui akrediteeritud laboris (keskmine  $1,090 \pm 0,258$  g/100 g) saadud tulemus.



a

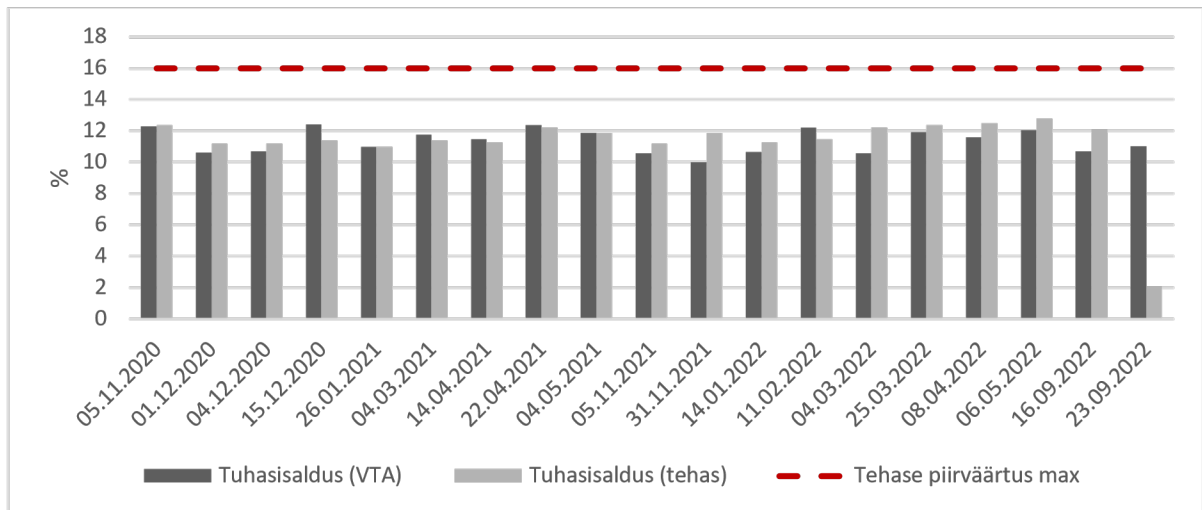


b

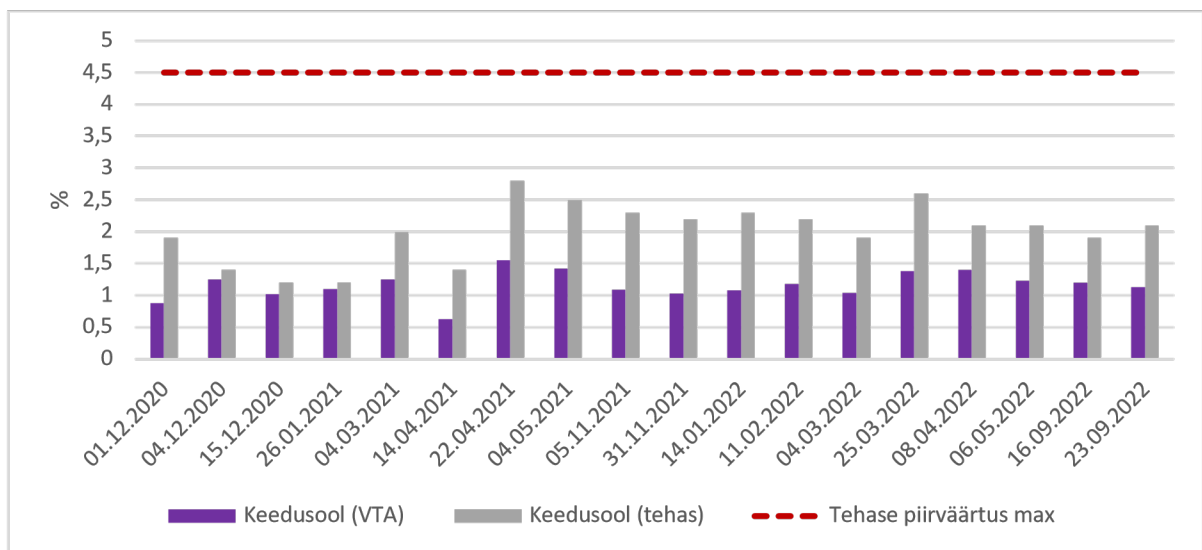


c





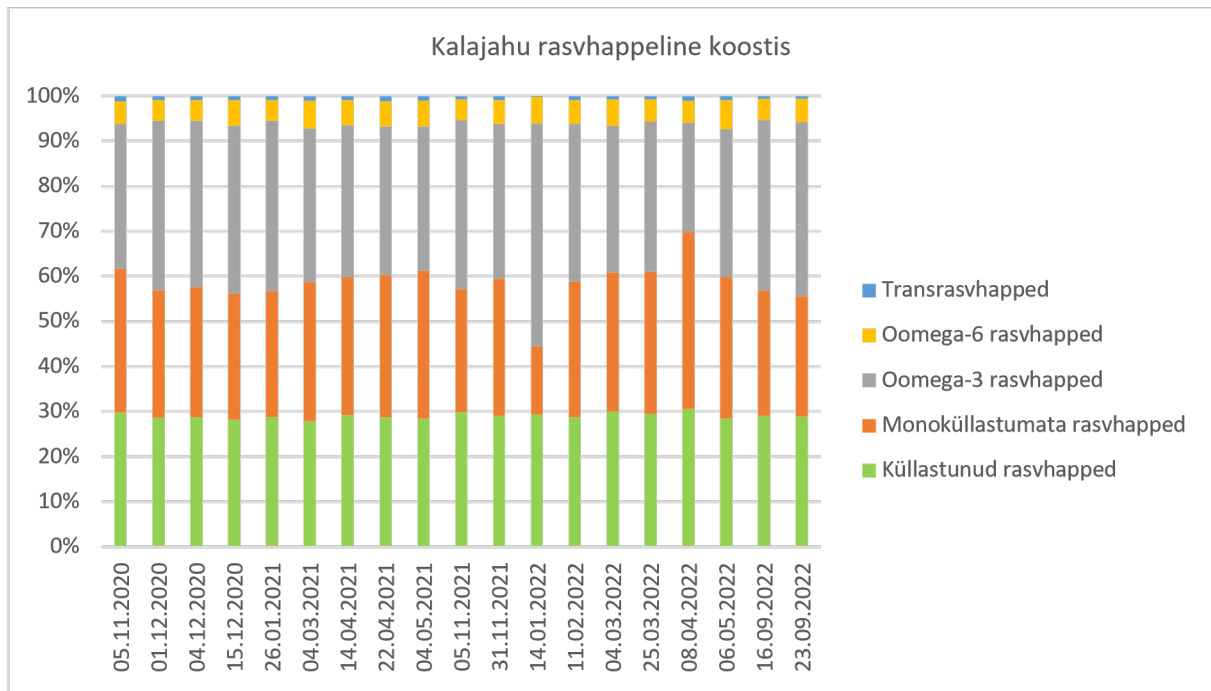
d



e

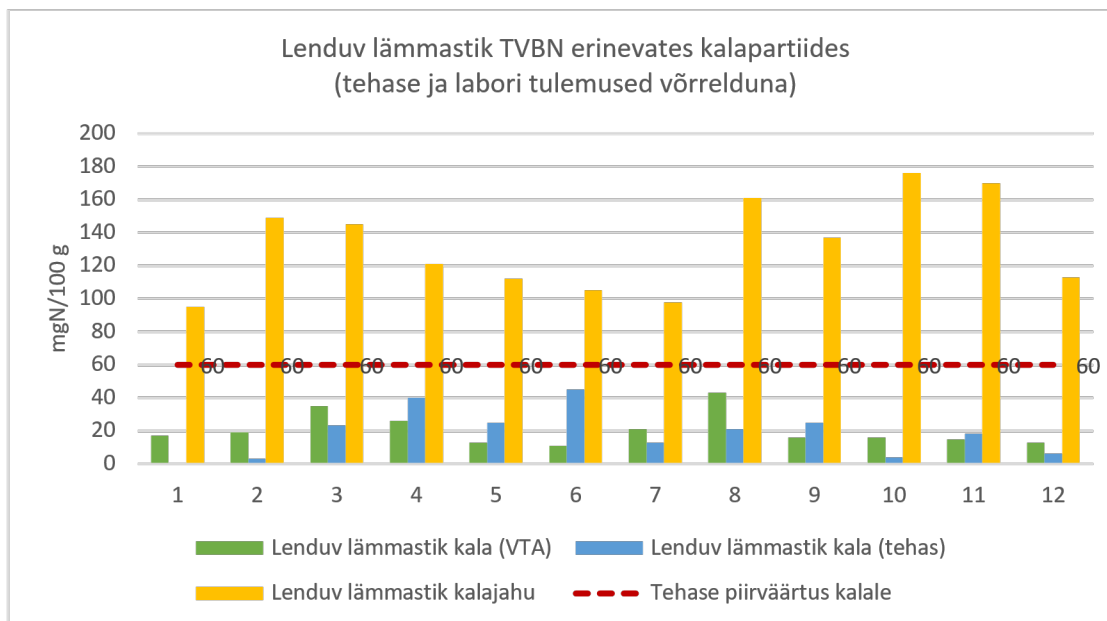
Joonis 25 abcde. Kalajahu tootmise ja akrediteeritud labori analüüsitulemuste võrdlus. a -Valgusisaldus. b - Veesisaldus. c - Rasvasisaldus. d - Tuhasisaldus. e - Keedusool

Kõige rohkem on kalajahu mono- ja polüküllastumata rasvhappeid, sh oomega-3 rasvhappeid üle 3 g/100 g kohta (Joonis 26). Partiide lõikes on kõikumised väikesed.

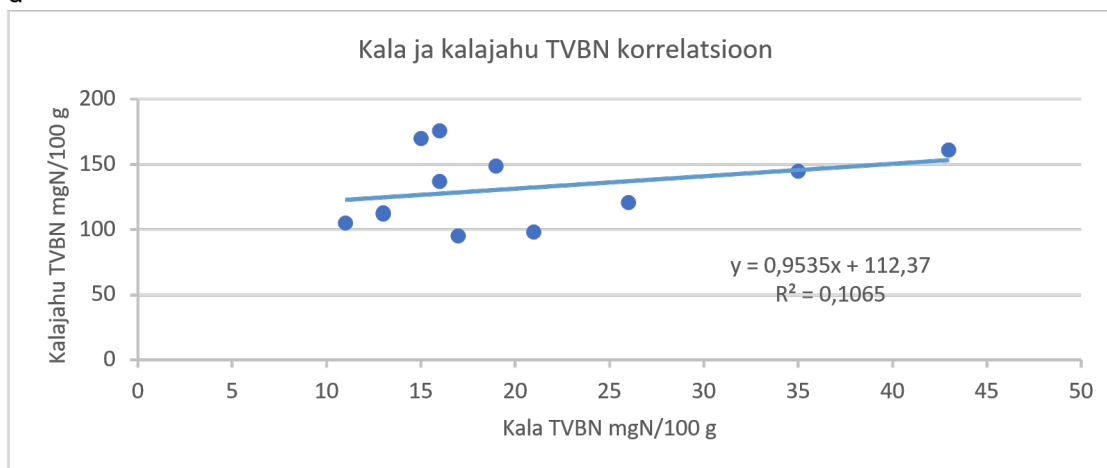


Joonis 26. Kalajahu rasvhappeline koostis

Kalajahu lenduvate lämmastikualuste sisaldus on toodud Joonis 27 a. Keskmine lenduvate lämmastikualuste sisaldus kalajahus oli 125 mgN/100 g. Kala ja kalajahu lenduvate lämmastikualuste korrelatsioon oli 0,9 (Joonis 27 b).



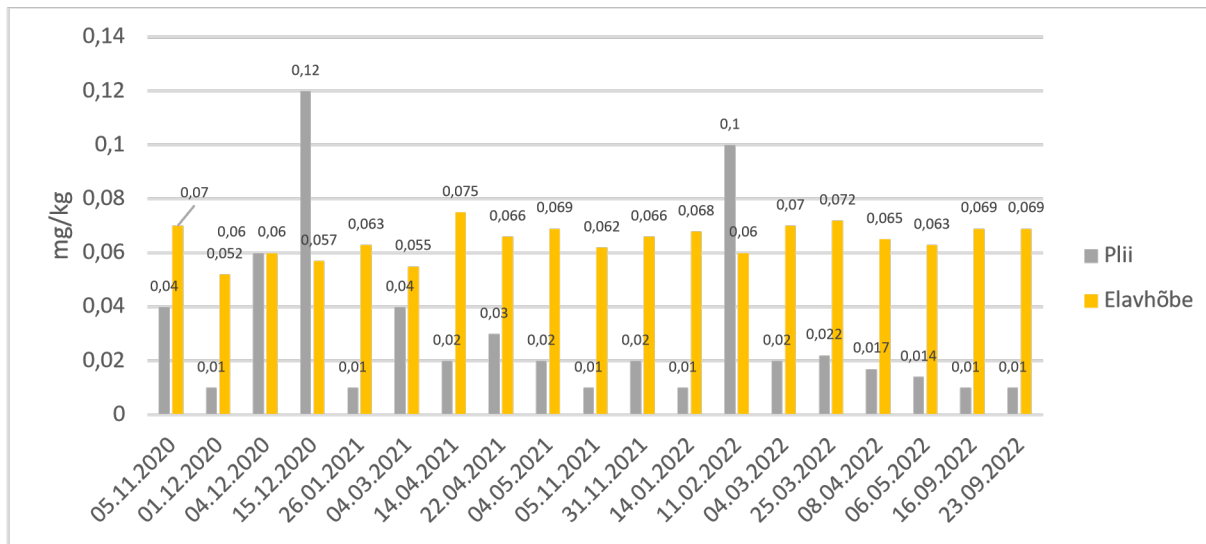
a



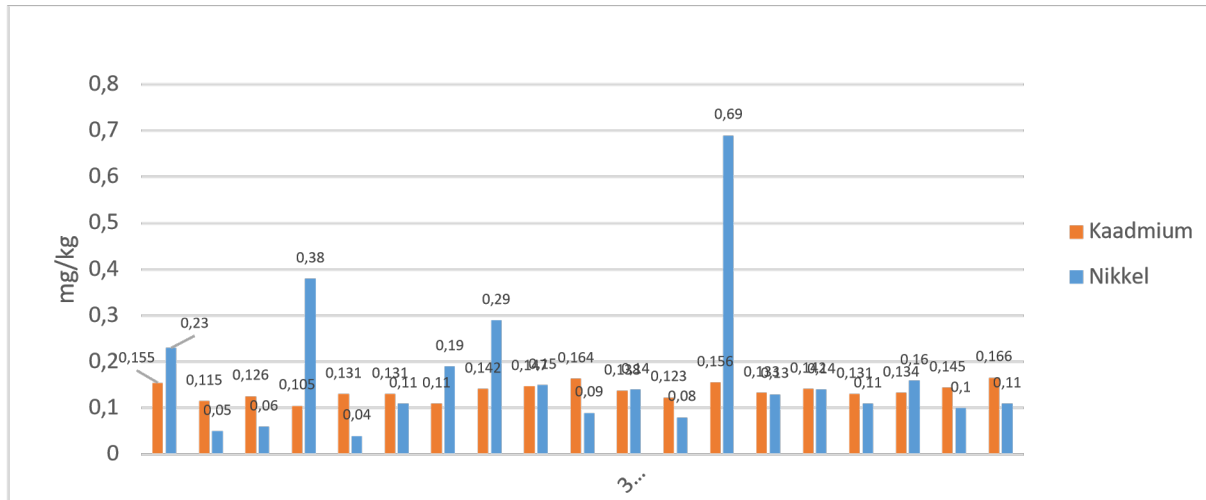
b

Joonis 27. Kala ja kalajahu lenduva lämmastiku sisaldus

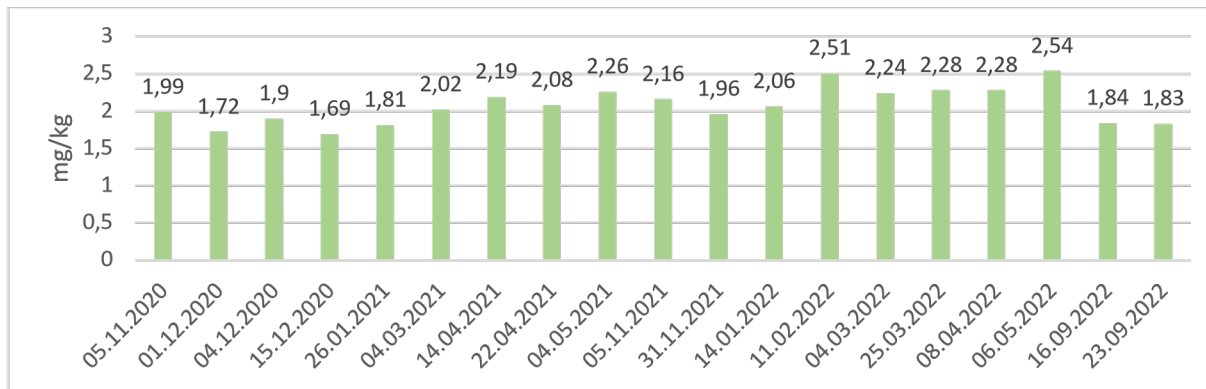
Kalajahu metallide sisaldus on toodud Joonis 28 *abcde*. **Plii (Pb)**, **elavhõbeda (Hg)**, **kaadmiumi (Cd)**, **nikli (Ni)** ja **arseeni (As)** sisaldus oli kõikides analüüsitud tootmispartiides väga madal (elavhõbe keskmiselt  $0,064 \pm 0,007$  mg/kg, plii keskmiselt  $0,033 \pm 0,032$  mg/kg, kaadmium keskmiselt  $0,132 \pm 0,018$  mg/kg, nikkel keskmiselt  $0,151 \pm 0,105$  mg/kg;) ning jäid plii, elavhõbeda, kaadmiumi ja nikli puhul allapoole piirväärtuseid (piirväärtused EÜ Määrus 1881/2006 ja RT I, 01.08.2019, 21). Arseeni sisaldus oli kalajahus keskmiselt  $1,987 \pm 0,181$  mg/kg. Arseeni sisaldusele piirnorme kehtestatud ei ole. Kalajahu raua-, kaltsiumi- ja fosforisisaldus on toodud *Joonisel 26 d ja e*. Analüüsitud tootmispartiides oli keskmiselt **rauda (Fe)**  $0,013 \pm 0,002$  g/kg, **kaltsiumi (Ca)**  $2,864 \pm 0,385$  g/kg ja **fosforit (P)**  $2,313 \pm 0,405$  g/kg. Rauale, kaltsiumile ja fosforile kalajahus piirnorme kehtestatud ei ole.



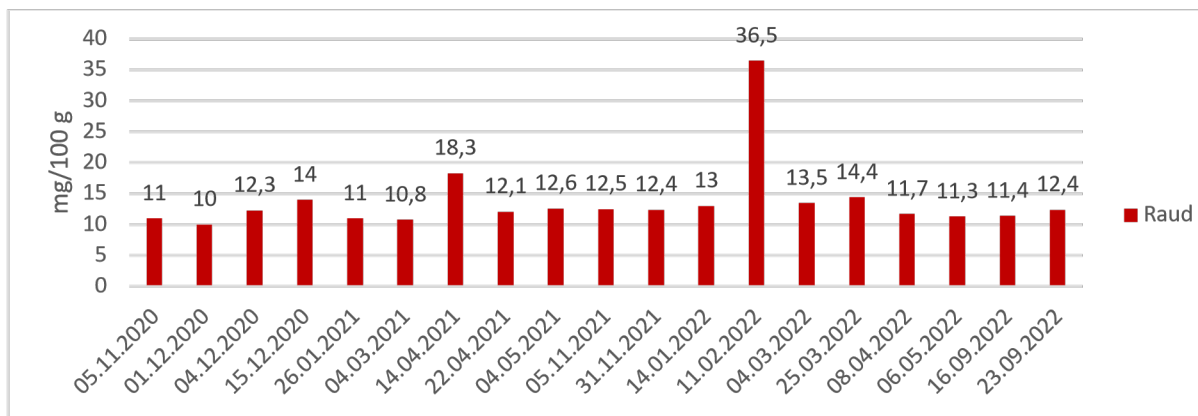
a



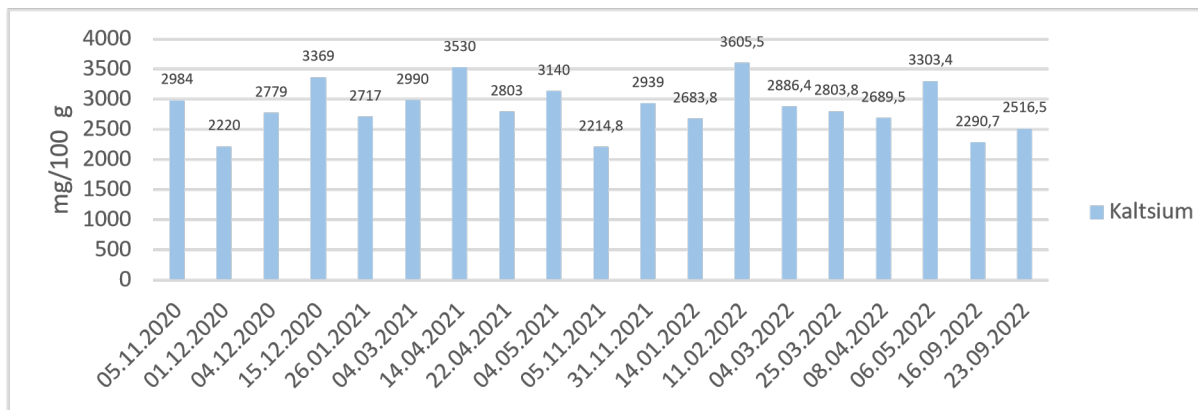
b



c



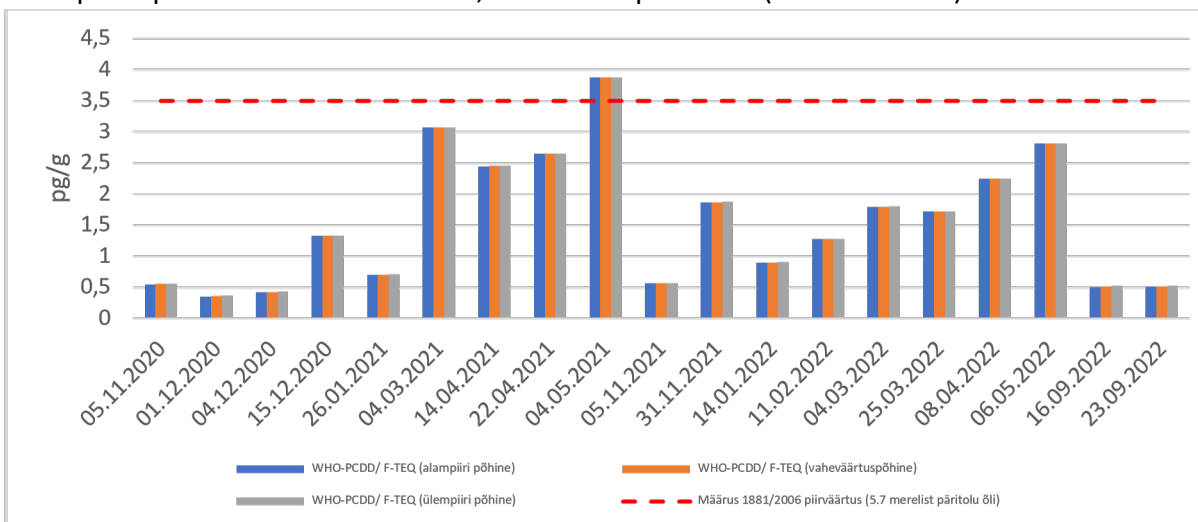
d



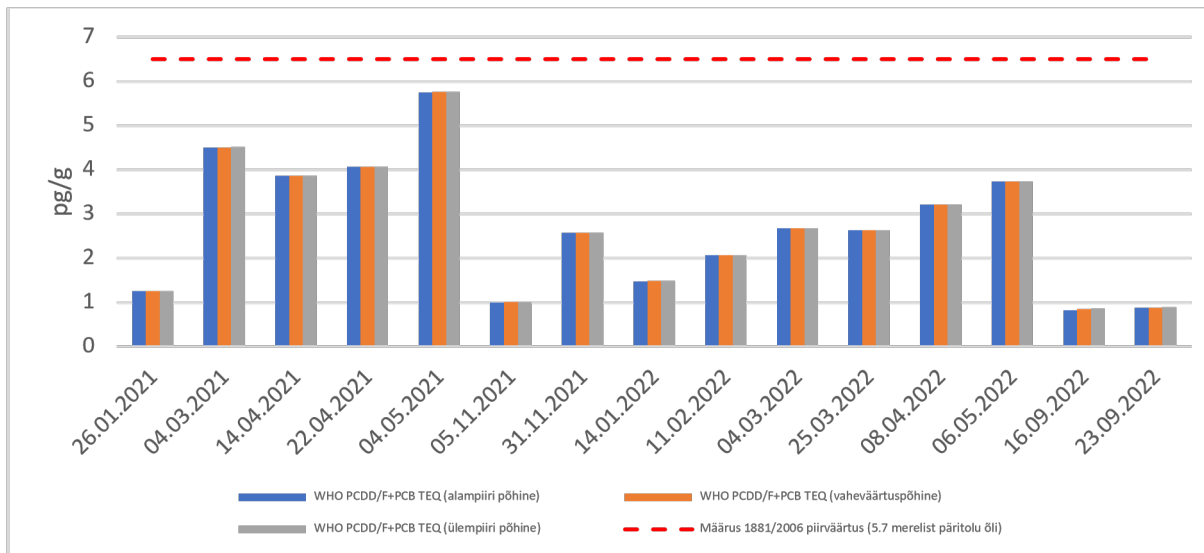
e

Joonis 28. abcde. Kalajahu metallide ja raskemetallide sisaldused

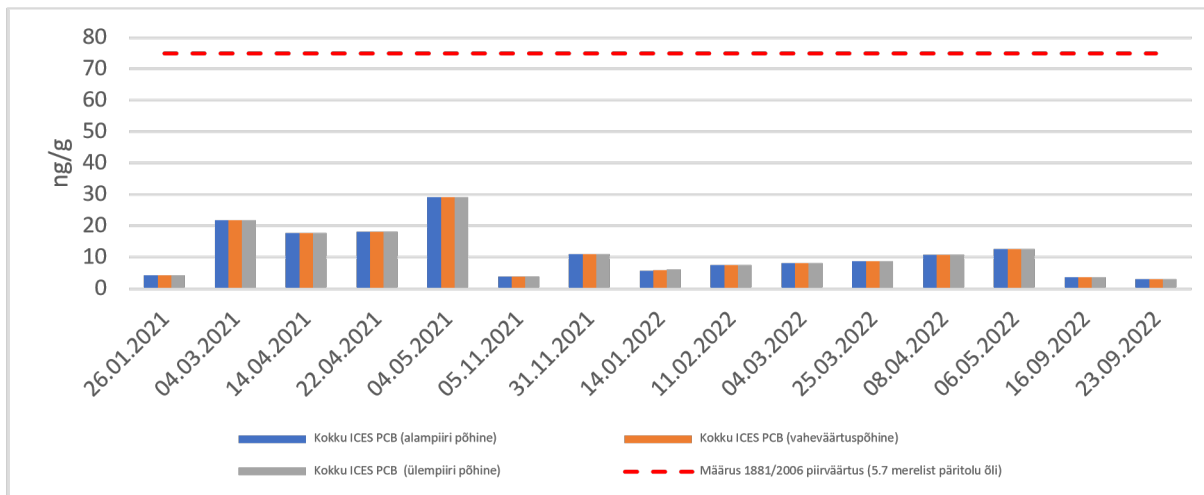
Kalajahu dioksiinide summa, dioksiinide ja dioksiinilaadsete PCB-de summa ja mittedioksiinilaadsete PCB-de summa jääb alla inimtoiduks mõeldud kalajahu piirnормi, v.a 04.05 partii puhul dioksiinide summa, mis ületab piirnормi (Joonis 29 abc).



a



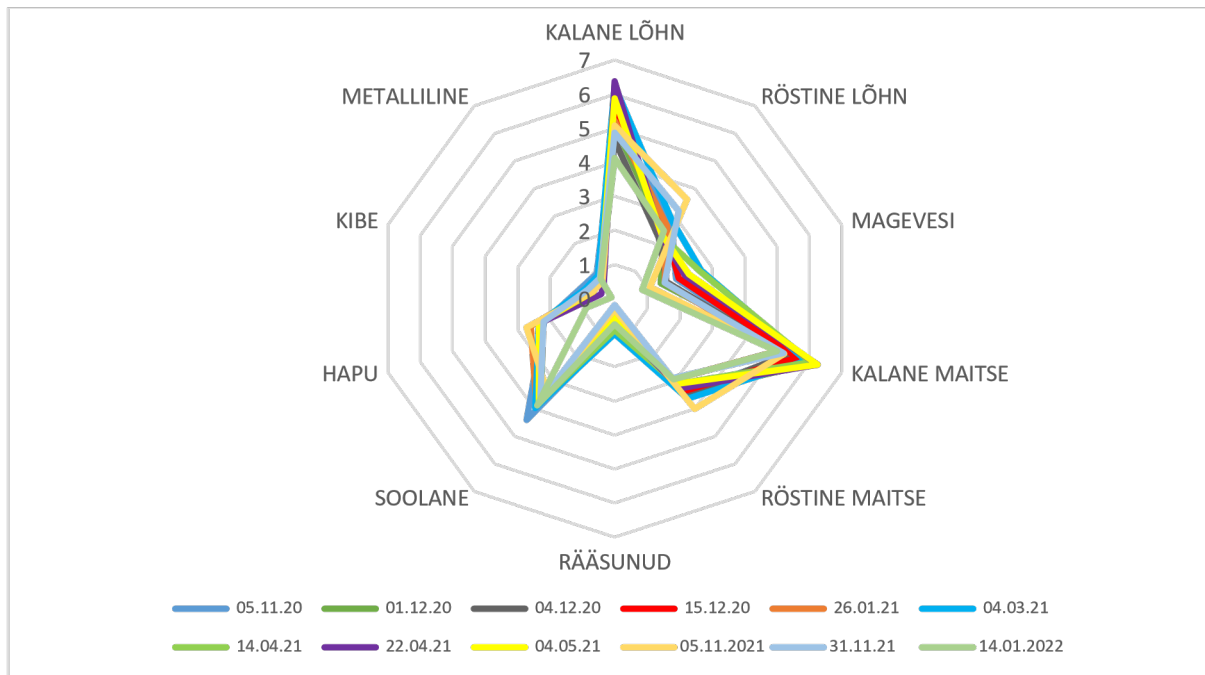
b



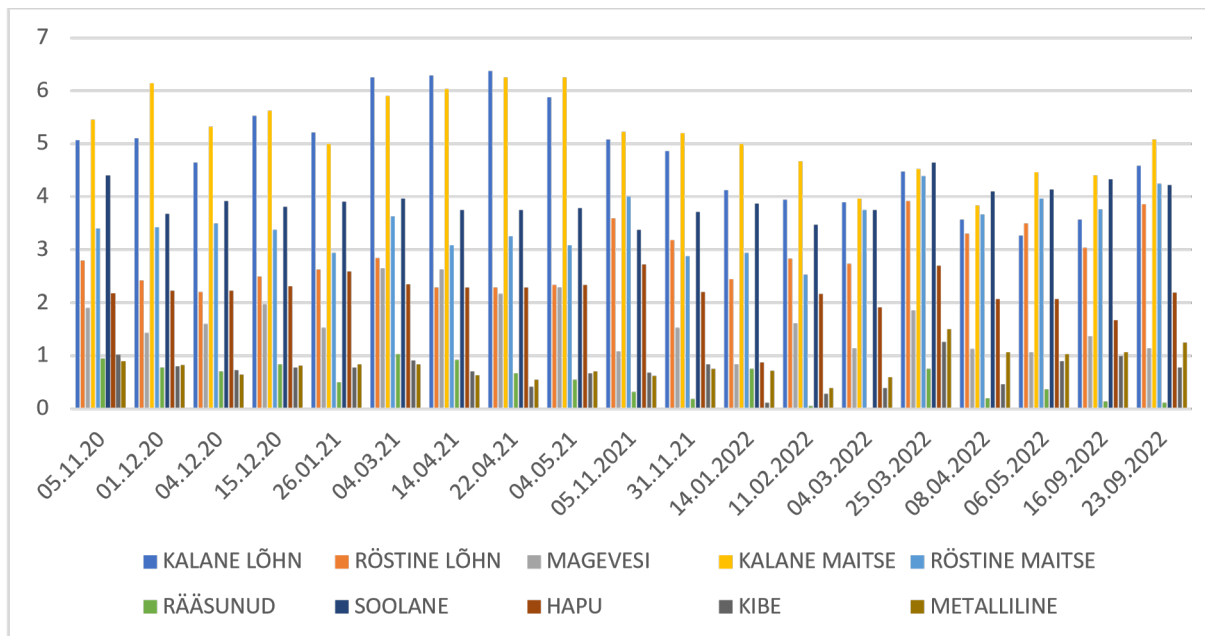
c

Joonis 29. Kalajahu dioksiinide summa, dioksiinide ja dioksiinilaadsete PCBde summa ja mittedioksiinilaadsed PCBde sisaldus

Kalajahu sensoorse analüüsi tulemused on toodud Joonis 30 *ab*. Kalajahu kreemides tundsid assessorid kõige tugevamini kalast aroomi ning maitset. Kõige vähem tunti kalast lõhna 04.12 partii puhul (keskmise hinne 4,65) ning kõige tugevamini 22.04 partii puhul (keskmise hinne 6,38). Kõige tugevama kalase maitsega oli 04.05 partii (keskmise hinne 6,25) ning kõige nõrgema kalase maitsega 04.12 partii (keskmise hinne 5,33). Üldiselt olid kevade kalajahu partiid (alates märts) kõrgema kalase maitse ja lõhnaga kui sügise ja talve omad. Röstise lõhna ja maitse, soolase, hapu, kibeda maitse erinevused partiide vahel olid väikesed. Magevee hindend erinesid partiide lõikes veidi rohkem, kõige madalam 01.12 kalajahu (keskmise hinne 1,43) ning kõige kõrgem 04.03 kalajahu (keskmise hinne 2,66). Röstist maitset tunti veidi enam kui röstist lõhna. Rääsunud maitse intensiivsus oli kõikide partiide puhul väga madal.



a



b

Joonis 30. Kalajahu sensoorse analüüsi tulemused. a – Sensoorsed profiilid. b – Sensoorsed omadused.

### Antioksidantide valik ja tellimine

Kalajahu kvaliteet sõltub selles sisalduvate valkude ja rasvadega toimuvatest protsessidest. Kalajahu toodetakse kalast, mis sisaldab märkimisväärses koguses küllastumata rasvhappeid, mis on aldis oksüdeeruma ning rasvade oksüdatsiooniproduktid tekitavad kõrvalmaitseid ja rääsumist. Seetõttu on vajalik testida, millised antioksidandid võiksid sobida kalajahule.

Kalajahude juures testitakse samasid antioksidante, mis kalaõlide juures.

### Antioksidantide omaduste esialgne hindamine

50 ml ehk 46,9 g kalajahusse segati antioksidandid samades kontsentratsioonides, mis kalaõli puhul:

### 50 ml kalajahu kohta lisati:

2. EGCG 200 mg/kg 10 mg = 0,01 g
3. Nelgiiekstrakt 500 mg/ml 25 mg = 0,025 g
4. Eugenool 500 mg/ml 25 mg = 0,025 g
5. Dihüdromüritsetiin 0,04% w% 20 mg = 0,02 g
6. Sesamool + ftalaathape 0,04% + 0,2% w% 0,019 g + 0,094 g
7. Matcha pulber 0,5% w% 0,23 g
8. Rosmariiniõli 0,02% w% 0,0094 g
9. Rosmariinipulber 0,5% w% 0,23 g
10. Karvakrool 0,5% w% 0,23 g
11. Müritsetiin 500 µmol/kg 0,008 g
12. Kofeiinhape 500 µmol/kg 0,0045 g
13. Genistein 500 µmol/kg 0,0068 g
14. Kaneeliõli 0,5% v% 250 µl = 0,25 ml

Kalajahu ja antioksidandi segamine teostatakse vastavalt Thorrisoni jt., 1992. ja Jeyasanta, 2014) kirjeldatud meetodile. Antioksidant segati 10 ml sama partii kalaõliga ja seejärel lisati kalajahu proovile ning segati köögikombainis 2 minutit (Thorrisson et al., 1992)(Jeyasanta, 2014). Kalajahu pakendati pruunidesse klaaspudelitesse ning säilitati 3 päeva 4 °C juures, seejärel teostati esialgne välimuse, maitse ja lõhna hindamine, et vajadusel mõned mittesobivad antioksidandid välistada (Tabel 8).

Tabel 8. Antioksidantide mõju kalajahu sensoorsetele omadustele

Antioksidandid, mis andsid kalajahule juurde oma maitse või lõhna:	Antioksidandid, mis ei muutnud kalajahu maitset ega lõhna:
<ul style="list-style-type: none"><li>• Matcha – roheline värv, matcha maitset ei ole tunda</li><li>• Karvakrool – pune maitse, kalaõli on ka tunda</li><li>• Kaneeliõli – kalaõli maitset pole tunda, tugev kaneeli maitse ja lõhn</li><li>• Eugenool – kalaõli tunda, kerge nelgi maitse</li><li>• Nelgiiekstrakt – rohkem kala maitset kui eelmisel, väga õrn nelgi maitse</li><li>• Rosmariiniõli – kala maitset veidi tunda. Rosmariini tugevalt tunda</li><li>• Rosmariinipulber – hästi kerge rosmariini lõhn</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Kofeiinhape</li><li>• Genistein</li><li>• Sesamool + ftalaathape</li><li>• EGCG</li><li>• Müritsetiin</li><li>• Dihüdromüritsetiin</li></ul>

### Antioksidantidega kalajahu katseplaan

Kalajahule viiakse läbi EMERA laboris erinevatel tingimustel säilituskatsed. Kalajahu saadakse komponenditehasest. Iga töötluse jaoks võetakse min 5 l kalajahu. Määratakse esialgne



kalajahu niiskuse, rasva, FFA, lenduvad lämmastikualused ja värvuse väärtused, sensoorsed omadused. Valmistatakse antioksüdantiga rikastatud proovid, pakendatakse pruunidesse klaaspudelitesse ning säilitatakse 20 °C juures minimaalselt kolm kuud. Antioksüdantidega kalajahudele viiakse läbi analüüsid Tabel 9 katseplaani kohaselt perioodil november 2021 – märts 2022.

Tabel 9. Antioksüdantidega kalajahude katseplaan

1 proov /	Sensoorika	Keemia
0 päev	25 ml > 20 ) ml	100 ml
2 nädal	25 ml > 20 ) ml	
4 nädal	25 ml > 20 ) ml	100 ml
6 nädal	25 ml > 20 ) ml	
8 nädal	25 ml > 20 ) ml	100 ml
10 nädal	25 ml > 20 ) ml	100 ml
11 nädal	25 ml > 20 ) ml	
12 nädal	25 ml > 20 ) ml	100 ml
1 proov kokku	200 m	500 ml
pudeleid	1 tk 200 ml	5 tk 100ml
14 proovi kokku	2800 ml	7 l
pudeleid	14 tk 100 ml	70 tk 100ml
kalaõli	1400 ml	7000 ml

### Antioksüdantidega kalajahude säilituskatsed

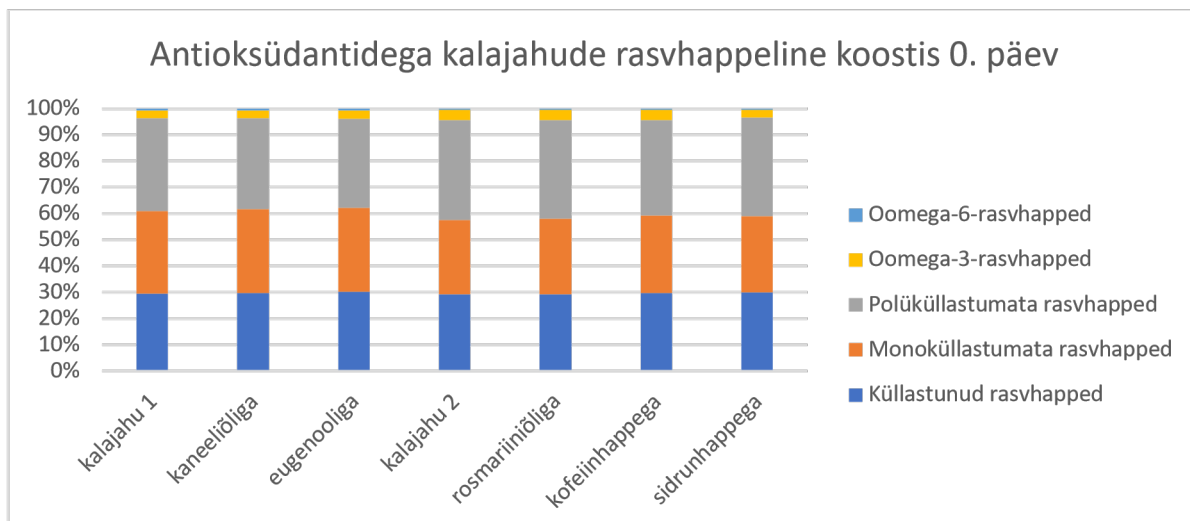
Antioksüdantidega kalajahude katsetel võrreldi tootmisest võetud kalajahu ja antioksüdantidega kalajahu säilivust. Antioksüdandid, mida testiti olid: kaneeliõli, eugenool, rosmariiniõli, kofeiinhape ja sidrunhape. Säilituskatsel viidi kalajahu proovidele läbi keemilised analüüsid ja sensoorne analüüs. Kuna sensoorsel analüüsil on ühe korraga analüüsitavate proovide arv piiratud, siis jagati antioksüdantidega kalajahude katse kaheks katseks. Esimeses katses oli tootmisest võetud kalajahu, kalajahu kaneeliõliga ja kalajahu eugenooliga. Teises katses oli tootmisest võetud kalajahu, kalajahu rosmariiniõliga, kalajahu kofeiinhappega ja kalajahu sidrunhappega.

Kalajahu ja antioksüdandi segamisel kasutati vastavalt antioksüdandile sobivamat meetodit – sama partii kalaõliga 50 ml antioksüdandi segamine ja lisamine kalajahule (vedeliku kujul antioksüdandid), homogeniseerimine või lahustamine etanoolis (pulbrilised antioksüdandid). Iga töötluse jaoks võeti 5 kg kalajahu. Kalajahu segati 2 minutit. Kalajahu pakendati pruunidesse klaaspudelitesse ning säilitati 20 °C juures, 12 nädalat.

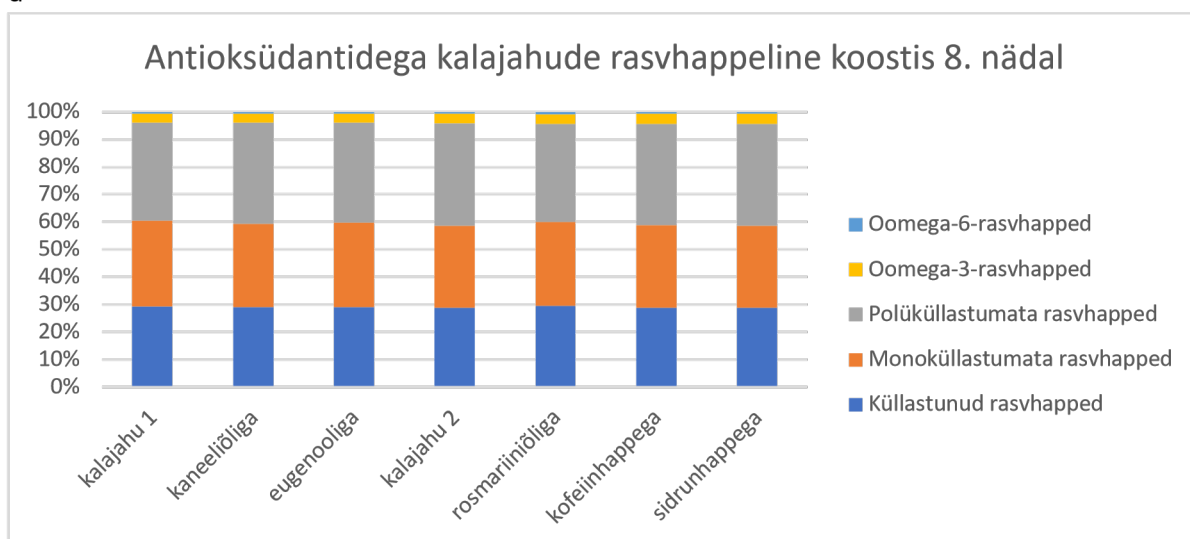
Kalajahu säilituskatse kvaliteediomaduste kirjeldamiseks viidi läbi:

- 1) keemilised analüüsid:
  - niiskusesisaldus, rasvhapped, vabad rasvhapped, lenduv lämmastik – katse alguses ehk 0-päev, 8 nädal ja 12 nädal;
  - vabad rasvhapped, lenduv lämmastik – 4 nädal, 10 nädal;
- 2) sensoorne ja värvuse analüüs - 0-päev, 4 nädal, 6 nädal, 8 nädal, 10 nädal, 11 nädal ja 12 nädal.

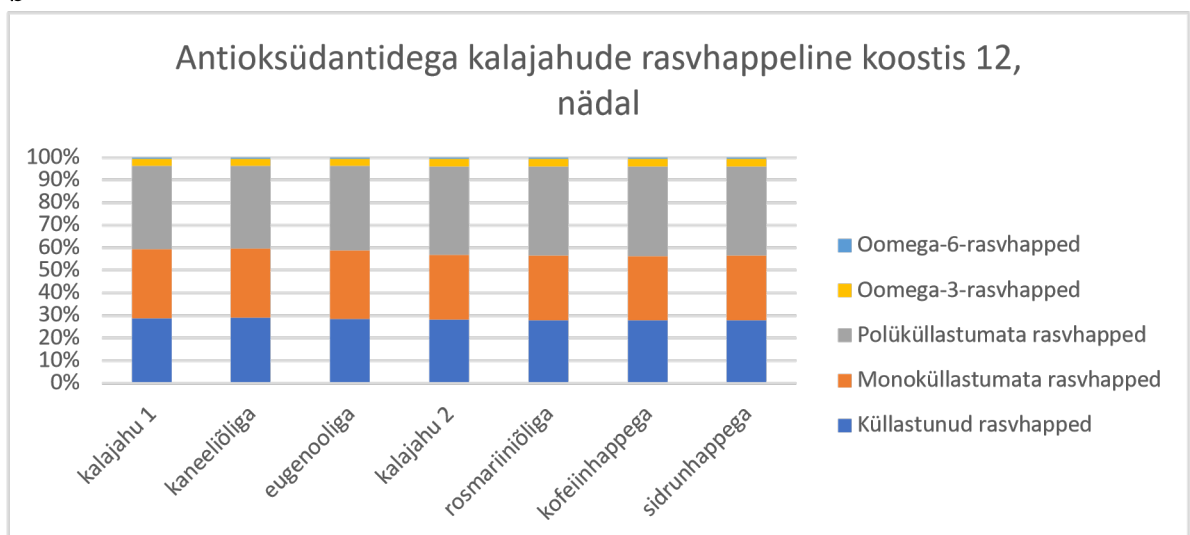
Antioksidantidega kalajahude rasvhappeline koostis säilituskatse jooksul on toodud Joonis 31 *abc*. Antioksidantidega kalajahude rasvhappeline koostis erines esimese ja teise katse vahel, sest kalajahu, millega tehti katseid pärinesid erinevatest tootmispartiidest. Kummagi katsepartii puhul antioksidantide lisamine ei mõjutanud kalajahude rasvhappelist koostist.



a



b



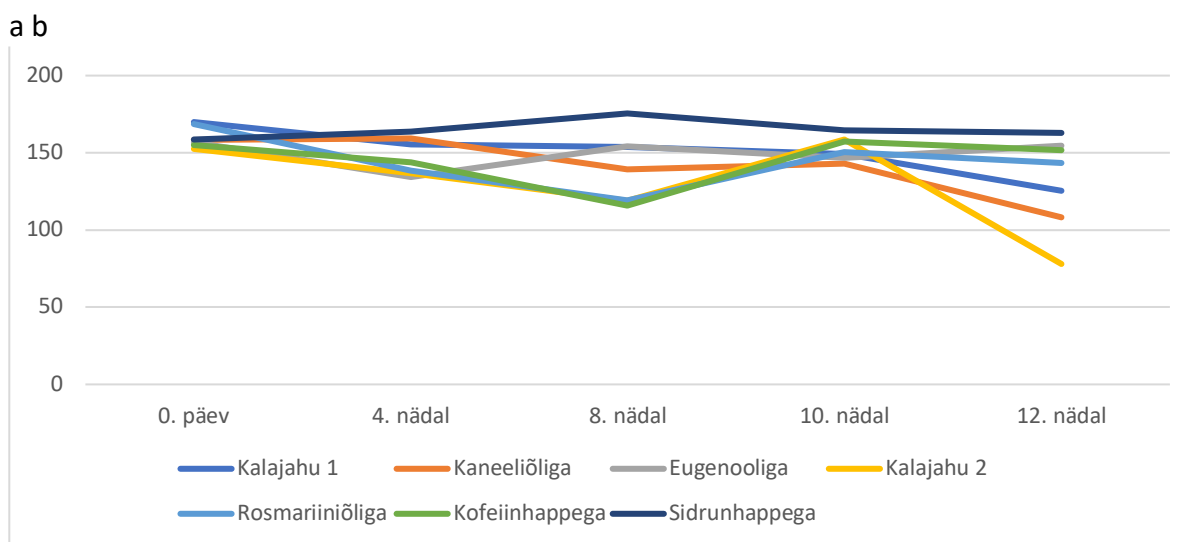
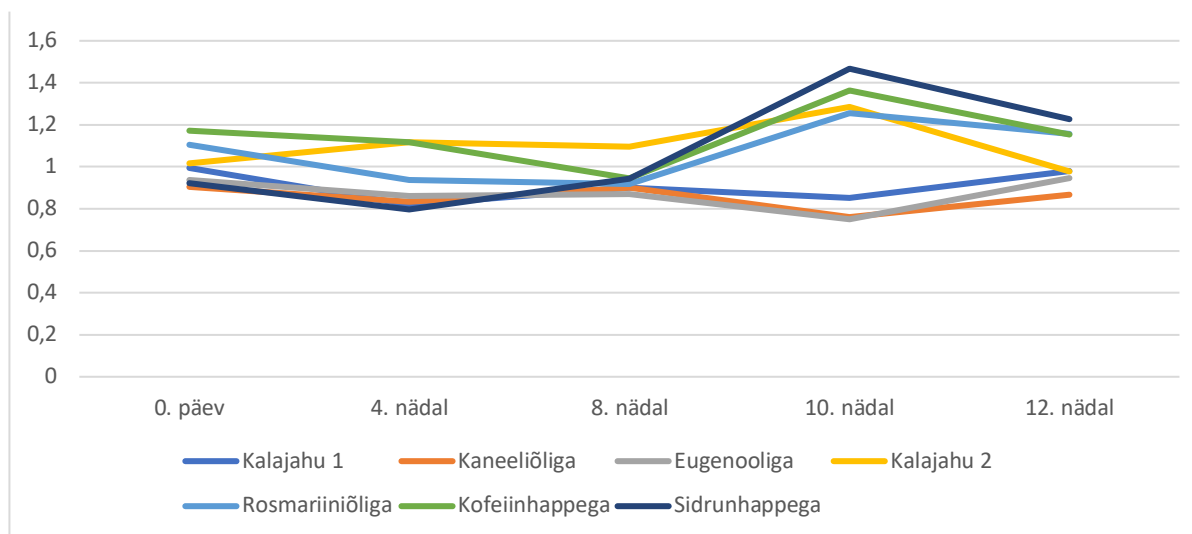
c

Joonis 31 abc. Antioksidantidega kalajahude rasvhappeline koostis säilituskatse jooksul

Antioksidantidega kalajahude kvaliteedinäitajad: vabade rasvhapete sisaldus ja lenduv lämmastik säilituskatse jooksul on toodud Joonis 32 ab.

Antioksidantidega kalajahude vabade rasvhapete sisaldus vastas säilituskatse jooksul tootmise piirnormidele.

Antioksidantidega kalajahude lenduvate lämmastikualuste sisaldus käitus säilituskatse jooksul erinevate antioksidantide puhul erinevalt. Sidrunhappega kalajahu näitas tendentsi, et kasv oli kõige kiirem. Teiste antioksidantide puhul oli näha säilituskatsete vahelist erinevust, kuid tegemist oli proovide juhusliku varieerumisega, sest säilituskatse lõpppunktis olid sisaldused samad või madalamad.



Joonis 32 ab. Antioksidantidega kalaõlide kvaliteedinäitajad – vabade rasvhapete sisaldus (a) ja lenduvad lämmastikualused (b) säilituskatse jooksul

## Kalajahu värvus

### Antioksidantidega kalajahu värvuse määramine

Antioksidantidega kalajahu värvuse määramiseks kasutati äppi RGBer versiooni 2.6



**RGBer** 4+  
Magiwow, LLC  
Designed for iPad  
★★★★★ 4.3 • 3 Ratings  
Free

Antud äppi kasutades tehti foto soovitud kalajahu proovist, mille värvust määrati. Foto põhjal teeb app kindlaks kalajahus sisalduva punase, roheline ning sinise värvuse osakaalud ning selle põhjal arvutab automaatselt HSV ja Hex väärtused kalajahu värvusele.

RGB – R – punane värv, arvuline väärtus 0–255

G – roheline värv, arvuline väärtus 0–255 B

- sinine värv, arvuline väärtus 0–255

HSV – H – värvitoon, arvuline väärtus 0–360 kraadi

S – küllastus, arvuline väärtus 0–100 protsenti

V - väärtus (heledus), arvuline väärtus 0–100 protsenti

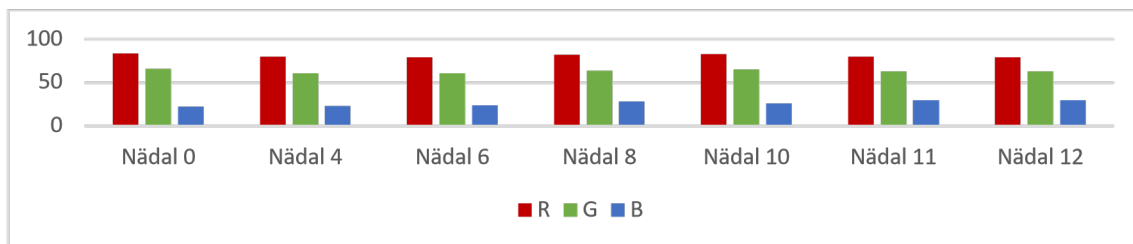
Hex värvikood – näitab punase, roheline ja sinise värvi koguseid konkreetses toonis.

Antud katse puhul hinnati kalajahu värvuse muutumist ajas kasutades RGB väärtuseid (Lisa 2). Kalajahu värvuse määramine viidi läbi laboris alati ühes ja samas kohas. Lauale asetati valge paber, millele pandi Petri tassi tõstetud kalajahu proov (*Pilt 2*). Kalajahu tõsteti Petri tassi nii palju, et põhi oleks ühtlaselt kaetud. Seejärel tehti kalajahu proovist foto, et määrata kalajahus sisalduvad punase, roheline ja sinise värvuse osakaalud (RGB).

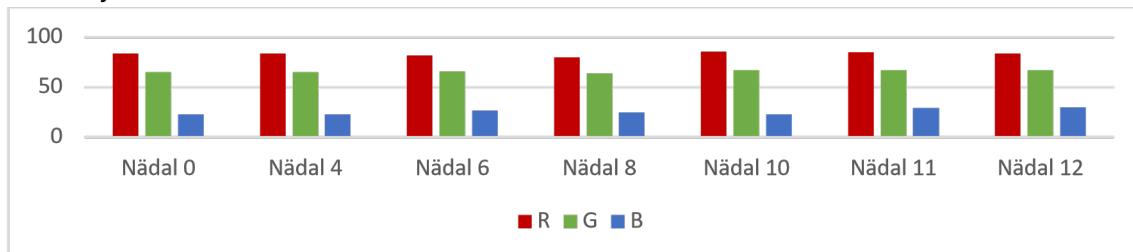


*Pilt 2. Kalajahu proovi ettevalmistus pildistamiseks.*

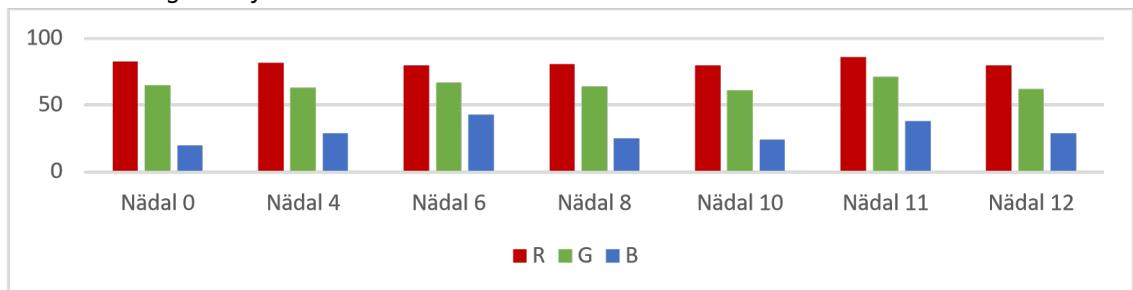
Antioksidantidega kalajahu värvuse määramise tulemused säilituskatse jooksul on toodud Joonis 33 *abcdefg*. Säilituskatse jooksul määrati kalajahu proovides punase (R), roheline (G) ja sinise (B) värvuse osakaalu muutumist ajas. Jooniste põhjal saab hinnata, et antioksidantidega kalajahu värvus muutub sarnaselt kõikide antioksidantidega lisanditega proovide puhul. Antioksidantidega kalajahu proovides säilituskatse jooksul punase, roheline ja sinise värvuse osakaalud oluliselt ei muutu.



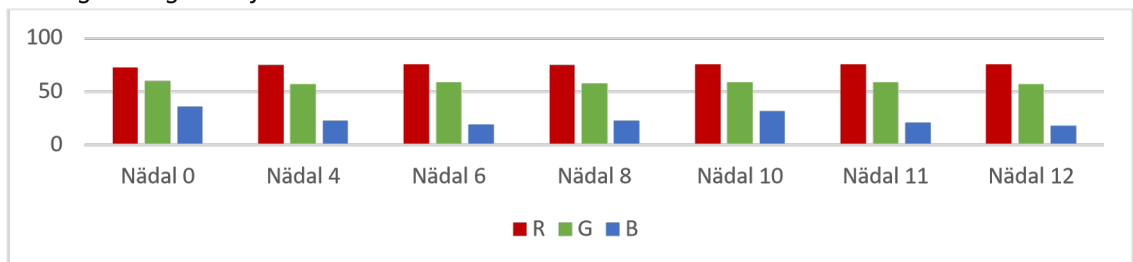
*a – Kalajahu 1 värvus*



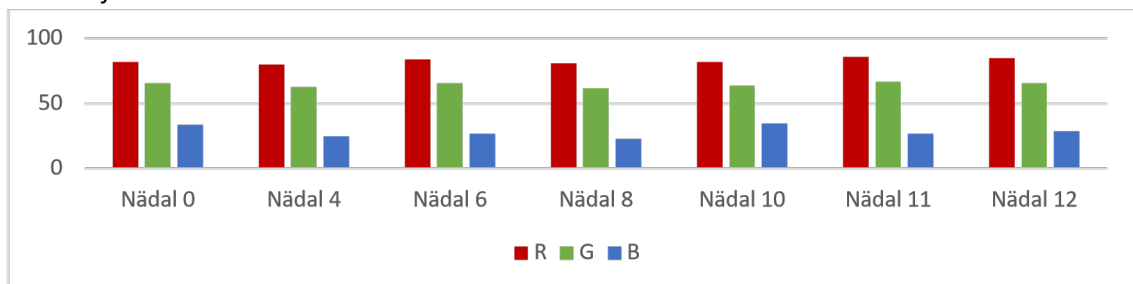
*b – Kaneeliõliga kalajahu värvus*



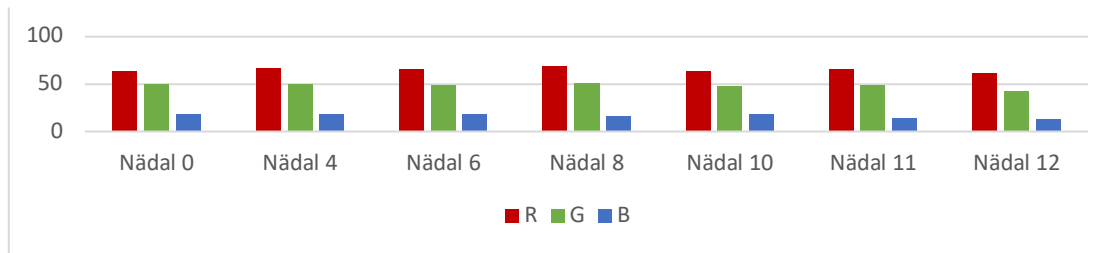
*c – Eugenooliga kalajahu värvus*



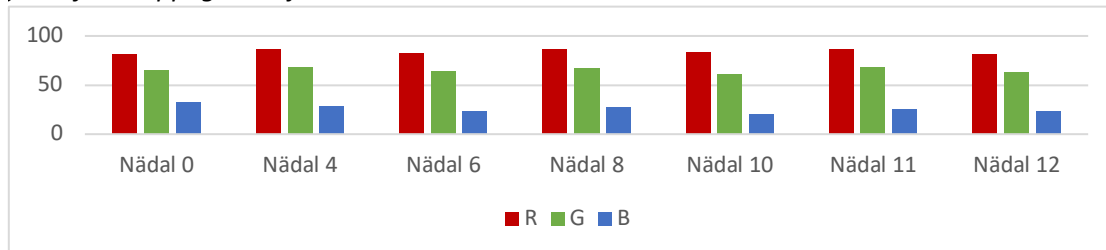
*d – Kalajahu 2 värvus*



*e – Rosmariiniõliga kalajahu värvus*



f – Kofeiinhappega kalajahu värvus



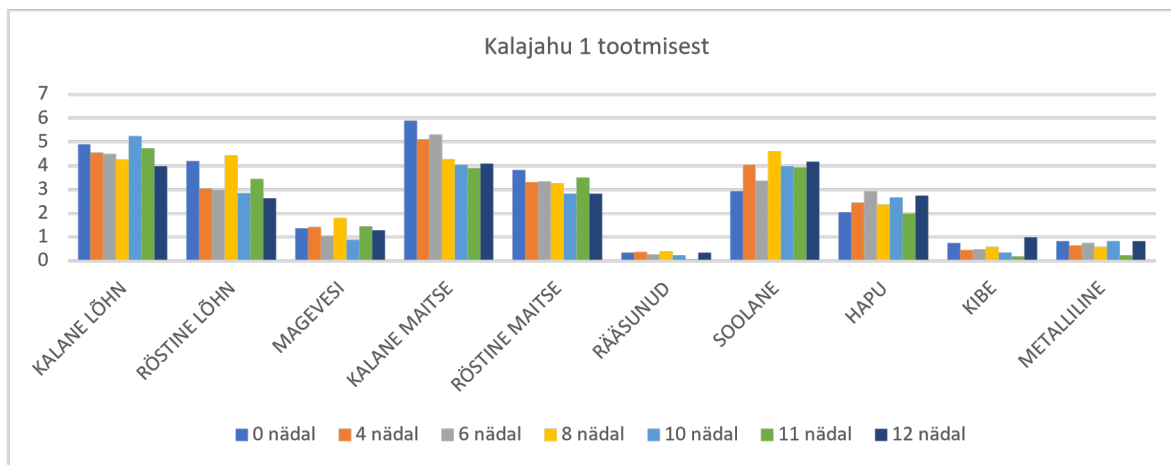
f – Sidrunhappega kalajahu värvus

Joonis 33 abcdef. Antioksidantidega kalajahu värvuse muutumine säilituskatse jooksul

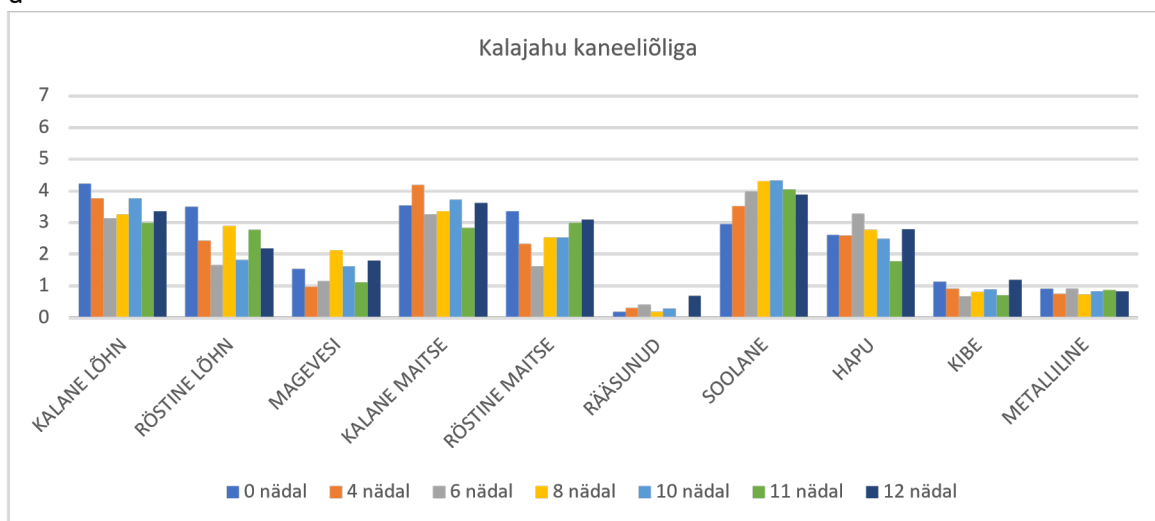
### Antioksidantidega kalajahude sensorika

Antioksidantiga kalajahude säilituskatse sensoorse analüüsi tulemused on toodud Joonis 34 abcdefg. Antioksidantiga kalajahude säilituskatsel hinnati sensoorsel analüüsil hinnati omadusi: kalane lõhn ja maitse, röstine, magevesi, räsunud, soolane, hapu, kibe ja metalliline 15-palli skaalal. Uuringu autoritele kättesaadava info kohaselt, ei ole kalajahude ega antioksidantidega kalajahudele sensoorset analüüsi varasemalt teostatud. Eelnevad uuringud on hinnanud erinevaid kalajahu sisaldavate toodete sensoorseid omadusi (nt. küpsised (Bakare et al., 2020); supp (Stevanato et al., 2007)), kuid ei ole hinnatud kalajahude või antioksidantidega kalajahude sensoorseid omadusi. Sensorne analüüs on oluline, sest see kirjeldab, kas kalajahu on inimesele piisavalt hea kvaliteediga. Uuringus väljatöötatud kalajahude sensoorse analüüsi meetod on unikaalne ja innovatiivne.

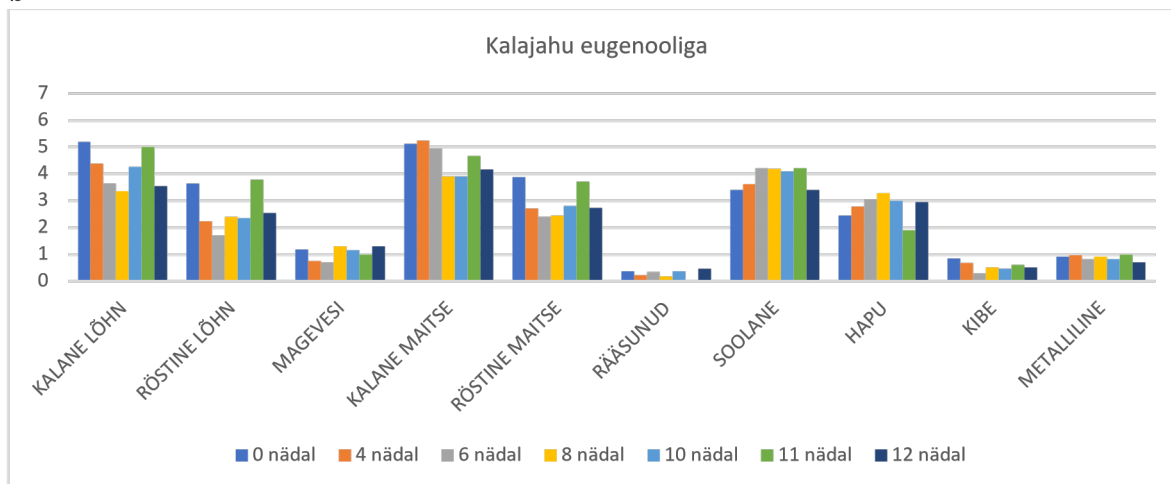
Sensoorse analüüsi eesmärk oli tuvastada, kas mõne hinnatava omaduse intensiivsus muutub oluliselt säilituskatse jooksul. Hea kvaliteediga kalajahu iseloomustavad omadused: kalane ja röstine ning seisnud kalajahu iseloomustavad omadused: räsunud, hapu, kibe. Kui kalaõlide puhul oli sensoorses analüüsis partiide vaheline erinevus suurem, siis kalajahude puhul oli partiide vaheline erinevus väiksem. Omadused räsunud, kibe ja metalliline, olid kõikide proovide puhul väga väiksed, mis võib olla tingitud asjaolust, et kibeda ja räsunud noodid tekivad väga kaua seisnud kalajahus ning antud säilituskatse jooksul ei olnud sellised muutused veel toimunud. Omadused magevesi, soolane ja hapu ei näidanud antud säilituskatse perioodi jooksul muutust. Kalajahu kvaliteediomadustes toimuvaid muutuseid kirjeldasid omadused kalane ja röstine lõhn ja maitse, mis muutusid väiksemaks säilituskatsel. Sensorisel analüüsil ei tuvastatud üheski hinnatavas omaduses statistiliselt olulisi erinevuseid, küll aga oli võimalik näha tendentside. Tendentside kinnitamiseks või ümberlükkamiseks on vajalik sooritada säilituskatsed pikema perioodi jooksul, mida kahjuks ei olnud võimalik teha antud uuringu jooksul, sest uuringu planeerimise hetkel ei olnud teada kalajahude sensoorne käitumisprofiil säilituskatse jooksul.



a

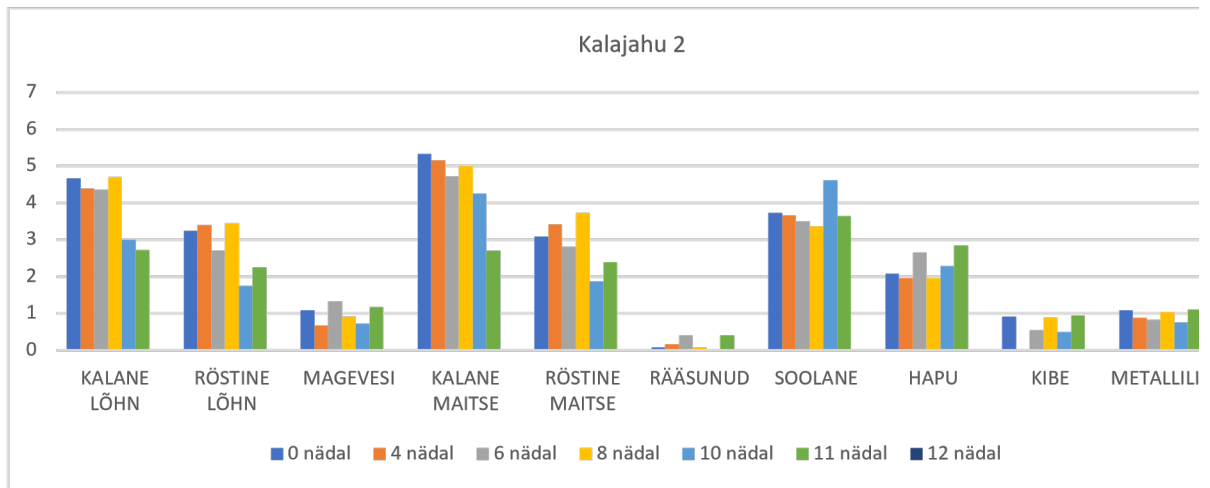


b

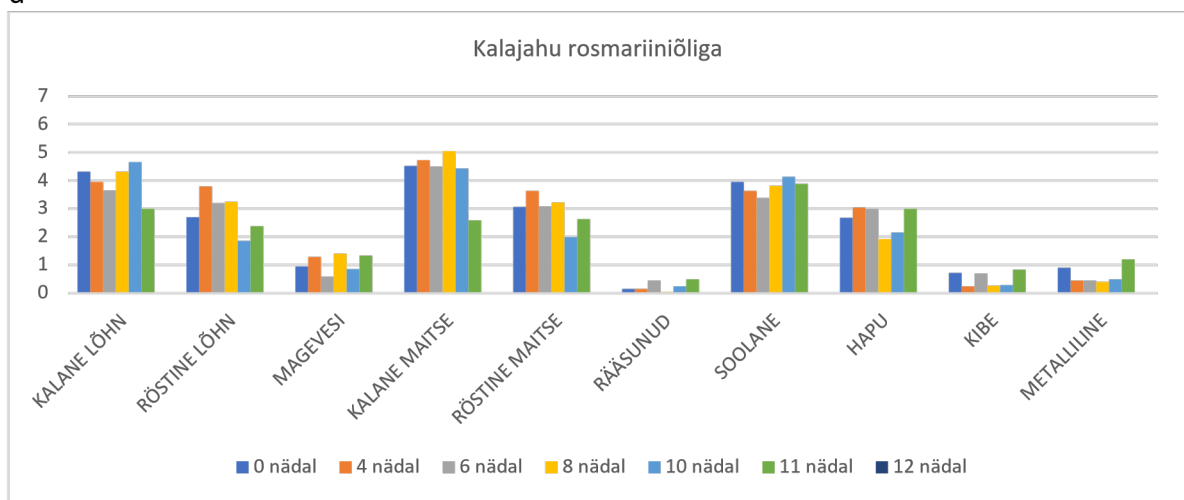


c

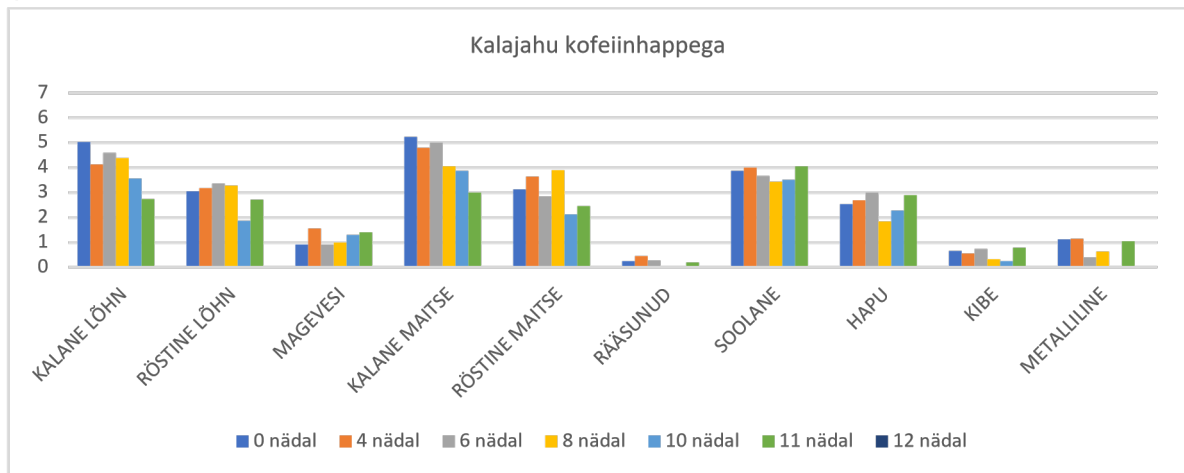




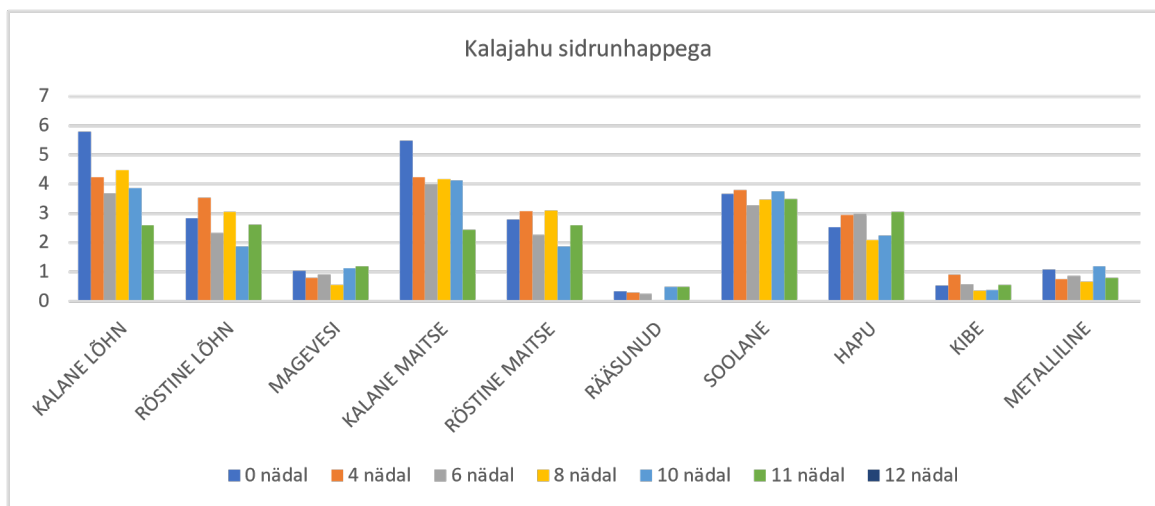
d



e



f



g

Joonis 34 abcdefg. Antioksidantidega kalaõlide sensoorsed omadused säilituskatsete jooksul

## Kokkuvõte

Projekti tegevused olid jagatud etappidesse: kilu ja räime tooraine kvaliteet ja säilitamine; kalaõli kvaliteet ja säilitamine antioksidantidega; kalajahu kvaliteet ja säilitamine. Kõik projektitegevused viidi ellu.

### Kilu ja räime tooraine kvaliteet – olulisemad tulemused

Komponenditehase lõpptoodangu kvaliteet algab tooraine kvaliteedist. Seetõttu oli uuringu esimeseks eesmärgiks hinnata, milliste omadustega kalatooraine jõuab tootmisesse. Komponenditehas kasutab toorainena kilu ja räime. Kuigi tavatarbijale tunduvad need kalad visuaalselt väga sarnased, on siiski tegemist erinevate liikidega, mille koostis on erinev. Oluline erinevus on just rasvasisalduses, mis mõjutab kalaõli väljatulekut. Kilu ja räime osakaal tootmispartiidest varieerub suures ulatuses. Üldiselt on sügis-varatalvistes partiides suurem kilu osakaal ning hilistalvistes-kevadistes partiides suurem räime osakaal. Tootmispartiiide kvaliteedi juures on oluline arvestada, mis kalaliigi osakaal on tooraines suurem.

Kilu ja räime tooraine rasvasisaldus varieerus analüüsitud proovides suures vahemikus – 2,1% kuni 13,8%. Sügiseste ja varatalviste proovide keskmine rasvasisaldus oli 9,8% ning hilistalviste ja kevadiste proovide keskmine rasvasisaldus oli 2,7%. Kalatooraine oluliseks koostisosaks on ka valgusisaldus. Tooraine valgusisaldus varieerus analüüsitud proovides vahemikus 14,1% kuni 15,6%. Sügiseste ja varatalviste proovide keskmine ning hilistalviste ja kevadiste proovide keskmine ei eristunud valgusisalduse poolest nii nagu eristusid näiteks proovid vee- ja rasvasisalduse poolest. Tootmisproovide valgusisaldus ei sõltunud kilu-räime vahekorra tooraines.

Kilu-räime tooraine omaduste juures on oluline võrrelda rasvhappelise koostisega, sest see mõjutab kalaõli kvaliteediomadusi. Tootmise seisukohast on oluline, et polü- ja monoküllastumata rasvhapete osakaal oleks võimalikult suur. Analüüsitud proovides oli sügisest varakevadeni üsna stabiilne tendents, et polüküllastumata, monoküllastumata ja küllastunud rasvhapete sisaldus oli vahemikus 33:33:33. Hiliskevadistes proovides kasvas

küllastunud rasvhapete osakaal 47,5%-ni ning vastavalt vähenes polüküllastumata rasvhapete osakaal 23,0%-ni. Transrasvhapete osakaal tooraines oli läbi tootmishooaja madal – 0,6%. Keedusoola sisaldus oli analüüsitud proovipartiides keskmiselt 0,2% kilu-räim tooraines ja 1,1% kalajahus. Kalatooraine keedusoola sisaldus on oluline, sest sellest sõltub kalajahu soolasisaldus, mis on kvaliteedinäitaja ning ei tohi ületada etteantud norme (Einarsson, et al, 2019). Soolasisaldus kasvab kilu-räime toorainest toodetud kalajahu keskmiselt 1,8 korda. Plii (Pb), elavhõbeda (Hg), kaadmiumi (Cd), nikli (Ni) ja arseeni (As) sisaldus oli kõikides analüüsitud tootmispartiides väga madal ning jäid plii, elavhõbeda, kaadmiumi ja nikli puhul allapoole inimtoiduks mõeldud kalale määratud piirväärtuseid (EÜ Määrus 1881/2006 ja keskkonna kvaliteedi piirväärtused kalades - RT I, 01.08.2019, 21). Kalatooraine dioksiinide summa, dioksiinide ja dioksiinilaadsete PCB-de summa ja mittedioksiinilaadsete PCB-de summa jääb alla seaduses kehtestatud piirnormide.

Kilu-räime toorainele, tehase kõikidele partiidele teostatakse regulaarseid kvaliteedianalüüse, mille toimimist valideeriti vastu akrediteeritud laborite kvaliteedianalüüse. Käesoleva uuringu raames analüüsi, millised muutused toimuvad kalatooraine veesisalduses, rasvasisalduses ja lenduvates lämmastikuühendites sisalduses. Veesisalduse ja rasvasisalduse mõõtetulemused olid tehases ja akrediteeritud laborites väga sarnased ning indikeerivad, et tehase enda analüüsimeetodid sobivad suurepäraselt tooraine kvaliteedi jälgimiseks. Lenduvate lämmastikuühendite mõõtmist kasutatakse Euroopa Liidus kala värskuse hindamise ametliku meetodina (EEC, 1995). Keskmise lenduvate lämmastikuühendite sisaldus kõikides proovides oli 28 mgN/100 g kohta, mis on üle poole väiksem kui tehase piirväärtus 60 mgN/100 g. Samuti jäid kõikide proovide lenduvate lämmastikuühendite sisaldused alla piirväärtuse. Kõrgemad sisaldused olid reeglina kevadistes proovides (aprill, mai, juuni), kuid oli kõrgemaid sisaldusi ka sügis- ja talvekuudel. Kalatooraine käitlemine enne tootmisesse jõudmist on madala lenduvate lämmastikuühendite seisukohast ülioluline.

### Kilu ja räime tooraine säilitamine – olulisemad tulemused

Kilu ja räime tooraine kvaliteedi hoidmise võimalused püügijärgsel käitlemisel kõrgema kvaliteediga tooraine saamisel on oluline väärimise võimalus kalaõli ja kalajahu tootmisel. Erinevates tingimustes kilu-räime tooraine säilitamisel võivad muutuda kala omadused ning see omakorda tingib vajaduse hinnata, kas ja millised käitlemisvõimalused sobiksid. Kilu-räime tooraine kvaliteedi hoidmise võimaluste hindamiseks viidi läbi katsed soolalahuste, erinevate antioksidantide ja osoneeritud vees säilitamisel. Kalatooraine kvaliteediomaduste põhjal saab järeldada, et kõige kiiremini muutusid need jäävees säilitatud kalatooraine puhul. Kõige paremini säilis kala osoneeritud vees ja antioksidantidest rosmariiniõli lisandiga vees.

### Kalaõli kvaliteet ja säilitamine antioksidantidega – olulisemad tulemused

Kalaõli on komponenditehase lõpptoode, mille omadused mõjutavad toote müügihinda. Kalaõli omadused sõltuvad tooraine omadustest ning tehnoloogilise töötlemise poolt põhjustatud muutustest. Uuringu eesmärgiks oli võrrelda, kuidas tootmishooaja jooksul muutus kalaõli rasvhappeline koostis ning saasteainete sisaldus. Peamiselt sisaldab kalaõli mono- ja polüküllastumata rasvhappeid sh hulgaliselt oomega-3-rasvhappeid (peamiselt DHA ja EPA). Kalaõli sisaldab rohkem polüküllastumata rasvhappeid sügisest ja varatalvistes partiides ning vähem polüküllastumata rasvhappeid hilistalvistes ja kevadistes partiides. See asjaolu on põhjustatud tooraine kilu-räime vahekorrast ning püügiajast.

Kalaõli metallide sisaldus Plii (Pb), elavhõbeda (Hg), kaadmiumi (Cd), nikli (Ni) ja arseeni (As) sisaldus oli kõikides analüüsitud tootmispartiides väga madal ning jäid plii, elavhõbeda, kaadmiumi ja nikli puhul allapoole inimtoidu piirväärtuseid (piirväärtused EÜ Määrus 1881/2006 ja RT I, 01.08.2019, 21). Kalaõli dioksiinide summa, dioksiinide ja dioksiinilaadsete PCB-de summa ja mittedioksiinilaadsete PCB-de summa jääb enamuse partiide puhul inimtoiduks mõeldud kalaõli kehtestatud piirnormi alla.

Kalaõli sensorsete kvaliteediomaduste proovide võrdluses on näha tendentsi, et proovid, mis sisaldavad rohkem räime, on kalasemad, rääsunumad ja hapumad. Kuid on ka erandeid, kus räime on proovis palju, kuid kalaõli sensoorsed omadused on sarnased rohkem kilu sisaldavatele proovidele. Sellest saab järeldada, et kalaõli sensoorsed omadused sõltuvad rohkem tooraine värskusest kui kalaliigist kilu või räim.

Teine eesmärk oli uurida kalaõli oksüdatsiooni vähendamise võimalusi erinevate antioksidantidega ning seeläbi kalaõli kvaliteedi ja säilivusaja parendamise võimalusi. Kalaõli sisaldab rohkelt polüküllastumata rasvhappeid ning seetõttu hapnikuga kokkupuutel võib rääsuda üsna kiiresti ning võivad tekkida ebameeldivad kõrvalmaitsed ja -lõhnad. Rääsumise takistamiseks lisatakse õlile antioksidante. Eeltestitud antioksidantidest valiti säilituskatseks välja hinna ja omaduste põhjal: kaneeliõli, eugenool, rosmariiniõli, kofeiinhape ja sidrunhape. Antioksidantidega kalaõlide rasvhappeline koostis erines esimese ja teise katse vahel, sest kalaõlid, millega tehti katseid, pärinesid erinevatest tootmispartiidest. Kummagi kalaõli katsepartii puhul antioksidantide lisamine ei mõjutanud kalaõlide rasvhappelist koostist. Hea kvaliteediga kalaõli iseloomustavad organoleptilised omadused on: roheline, puuviljane, pähkline, võine ning seisnud kalaõli iseloomustavad omadused: rääsunud, kalane, terav, hapu, kibe. Kuna sensorset analüüsi antioksidantidega kalaõlile viidi läbi kahe erineva partii kalaõliga, siis oli ka näha, et erinevate tootmispartiide sensoorsed omadused varieerusid. Kalase maitse intensiivsus oli suurem kalaõlis 2 ning samuti olid madalamad ka kvaliteetsemat kalaõli iseloomustavad omadused: roheline, puuviljane, pähkline, võine. Need erinevused on tingitud ilmselt tootmispartiide kalatooraine värskuse erinevusest. Võrreldes omavahel tootmise kalaõlisid 1 ja 2 ning antioksidantidega kalaõlisid, oli näha, et rääsunud omadus oli kõikide antioksidantide puhul väiksem, millest saab järeldada, et antioksidantidel oli positiivne mõju kalaõli sensoorsele kvaliteedile ning antioksidandid sobivad kalaõli säilitamiseks.

### Kalajahu kvaliteet ja säilitamine – olulisemad tulemused

Tööde eesmärk oli hinnata kalajahu kvaliteedi, stabiilsuse ja funktsionaalsuse muutumist tootmispartiides ning erinevate säilitustingimuste juures. Kalajahu sisaldab kõige rohkem valku, mis oli kõikides analüüsitud partiides suurem kui tehase piirmäär ning ei sõltunud tooraine kilu-räim vahekorra. Kõige rohkem on rasvhapetest kalajahus mono- ja polüküllastumata rasvhappeid, sh oomega-3 rasvhappeid üle 3 g/100 g kohta. Plii (Pb), elavhõbeda (Hg), kaadmiumi (Cd), nikli (Ni) ja arseeni (As) sisaldus oli kõikides analüüsitud tootmispartiides väga madal ning jäid plii, elavhõbeda, kaadmiumi ja nikli puhul allapoole inimtoidu piirväärtuseid (EÜ Määrus 1881/2006 ja RT I, 01.08.2019, 21). Kalajahu dioksiinide summa, dioksiinide ja dioksiinilaadsete PCB-de summa ja mittedioksiinilaadsete PCB-de summa jääb alla inimtoiduks mõeldud kalajahu piirnormi, v.a ühe kevadise partii dioksiinide summa puhul, mis ületab veidi piirnormi. Kalajahu sensoorsel analüüsil tundsid assessorid kõige tugevamini kalast aroomi ning maitset. Üldiselt olid kevade kalajahu partiid (alates märts) kõrgema kalase maitse ja lõhnaga kui sügise ja talve omad. Röstise lõhna ja maitse,

soolase, hapu, kibeda maitse erinevused partiide vahel olid väikesed. Rääsunud maitse intensiivsus oli kõikide partiide puhul väga madal.

Kalajahu kvaliteet sõltub selles sisalduvate valkude ja rasvadega toimuvatest protsessidest. Kalajahu toodetakse kalast, mis sisaldab märkimisväärses koguses küllastumata rasvhappeid, mis on alati oksüdeeruma ning rasvade oksüdatsiooniproduktid tekitavad kõrvalmaitseid ja rääsumist. Seetõttu on vajalik testida, millised antioksidandid võiksid sobida kalajahule. Kalajahude juures testiti samasid antioksidante, mis kalaõlide juures. Antioksidantidega kalajahude rasvhappeline koostis erines esimese ja teise katse vahel, sest kalajahud, millega tehti katseid, pärinesid erinevatest tootmispartiidest. Kummagi katsepartii puhul antioksidantide lisamine ei mõjutanud kalajahude rasvhappelise koostist. Antioksidantidega kalajahude vabade rasvhapete sisaldus vastas säilituskatse jooksul tootmise piirnormidele. Antioksidantidega kalajahude lenduvate lämmastikualuste sisaldus käitus säilituskatse jooksul erinevate antioksidantide puhul erinevalt. Sidrunhappega kalajahu näitas tendentsi, et kasv oli kõige kiirem. Uuringu autoritele kättesaadava info kohaselt ei ole kalajahude ega antioksidantidega kalajahudele sensoorset analüüsi varasemalt teostatud. Sensoorne analüüs on oluline, sest see kirjeldab, kas kalajahu on inimesele piisavalt hea kvaliteediga. Uuringus väljatöötatud kalajahude sensoorse analüüsi meetod on unikaalne ja innovatiivne. Sensoorse analüüsi eesmärk oli tuvastada, kas mõne hinnatava omaduse intensiivsus muutub oluliselt säilituskatse jooksul. Hea kvaliteediga kalajahu iseloomustavad omadused: kalane ja röstine ning seisnud kalajahu iseloomustavad omadused: rääsunud, hapu, kibe. Kui kalaõlide puhul oli sensoorses analüüsis partiide vaheline erinevus suurem, siis kalajahude puhul oli partiide vaheline erinevus väiksem. Omadused rääsunud, kibe ja metalliline olid kõikide proovide puhul väga väikesed, mis võib olla tingitud asjaolust, et kibedad ja rääsunud noodid tekivad väga kaua seisnud kalajahus ning antud säilituskatse jooksul ei olnud sellised muutused veel toimunud. Kalajahu kvaliteediomadustes toimuvaid muutuseid kirjeldasid omadused kalane ja röstine lõhn ja maitse, mis muutusid väiksemaks säilituskatsel. Sensoorsel analüüsil ei tuvastatud üheski hinnatavas omaduses statistiliselt olulisi erinevusi, küll aga oli võimalik näha tendentse. Tendentside kinnitamiseks või ümberlukkamiseks on vajalik sooritada säilituskatsed pikema perioodi jooksul, mida kahjuks ei olnud võimalik teha antud uuringu jooksul, sest uuringu planeerimise hetkel ei olnud teada kalajahude sensoorne käitumisprofiil säilituskatse jooksul.

## Summary

The project's activities were divided into stages: raw material quality and preservation of sprat and herring; fish oil quality and preservation with antioxidants; quality and storage of fishmeal.

### Raw material quality of sprat and herring - Key Takeaways

The quality of the final product of the component factory starts with the quality of the raw materials. Therefore, the first goal of the study was to assess the characteristics of the fish raw material used in production. The component factory uses sprat and herring as raw materials. Although these fish look very similar to the average consumer, they are still different species with different composition. The important difference is in the fat content, which affects the production of fish oil. The proportion of sprat and herring in production batches varies widely. In general, the autumn-early winter batches have a higher proportion

of sprat and the late winter-spring batches have a higher proportion of herring. When it comes to the quality of the production batches, it is important to consider which fish species has the largest share in the raw material.

The fat content of the raw material of sprat and herring varied in the analyzed samples in a wide range - from 2.1% to 13.8%. The average fat content of autumn and early winter samples was 9.8%, and the average fat content of late winter and spring samples was 2.7%. Protein content is also an important component of raw fish. The protein content of the raw material varied from - 14.1% to 15.6% in the analyzed samples. The average of the autumn and early winter samples and the late winter and spring samples did not differ in terms of protein content, as did the samples in terms of water and fat content, for example. The protein content of the production samples did not depend on the split-herring ratio in the raw material.

It is important to compare the fatty acid composition when it comes to the characteristics of the raw material fish, because it affects the quality characteristics of the fish oil. From the point of view of production, it is important that the proportion of poly- and monounsaturated fatty acids is as high as possible. In the analyzed samples, there was a fairly stable tendency from autumn to early spring, that the content of polyunsaturated, monounsaturated and saturated fatty acids was in the ratio 33:33:33. In the late spring samples, the proportion of saturated fatty acids increased to 47.5%, and accordingly the proportion of polyunsaturated fatty acids decreased to 23.0%. The proportion of trans fatty acids in the raw material was a low 0.6% throughout the production season.

The salt content in the analyzed samples was on average 0.2% raw herring and 1.1% fishmeal. The salt content of the fish raw material is important, because the salt content of the fishmeal depends on it, which is a quality indicator and must not exceed the given norms (Einarsson, et al, 2019). The salt content increases by an average of 1.8 times in fishmeal produced from sprat and herring.

The content of lead (Pb), mercury (Hg), cadmium (Cd), nickel (Ni) and arsenic (As) was very low in all analyzed samples and for lead, mercury, cadmium and nickel were below the limit values set for fish intended for human consumption (EC Regulation 1881/2006 and limit values of environmental quality in fish - RT I, 01.08.2019, 21). The sum of dioxins, the sum of dioxins and dioxin-like PCBs, and the sum of non-dioxin-like PCBs in the fish raw material is below the legal limits.

Regular quality analyzes are carried out on all factory batches of sprat and herring, fish oil and fishmeal. Factory quality analysis performance was validated against quality analyzes of accredited laboratories. The measurement results of water content and fat content were very similar between the factory and the accredited laboratories and indicate that the factory's own analytical methods are perfectly suited for monitoring the quality of raw materials. The measurement of volatile nitrogen compounds is used in the European Union as an official method for assessing the freshness of fish (EEC, 1995). The average content of volatile nitrogen compounds in all samples was 28 mgN/100 g, which is more than half of the factory limit of 60 mgN/100 g. The contents of volatile nitrogen compounds in all samples were also below the limit value. As a rule, higher concentrations were found in spring samples (April, May, June), but there were also higher concentrations in autumn and winter months. The handling of fish raw material before entering production is crucial from the point of view of low volatile nitrogen compounds.

### Preservation of raw materials of sprat and herring - Key Takeaways

Obtaining higher quality of sprat and herring raw materials is an important opportunity for valorization the production of fish oil and fish meal. When storing raw sprat and herring in different storage conditions, the characteristics of the fish may change, and this in turn makes it necessary to evaluate whether and which handling options would be suitable. In order to evaluate the possibilities of maintaining the quality of raw sprat and herring, experiments were carried out on storage in salt solutions, various antioxidants and ozonated water. Based on the quality characteristics of fish raw material, it can be concluded that they changed the fastest in the case of fish raw material stored in ice water. The fish was best preserved in ozonated water and in water with the addition of antioxidant rosemary oil.

### Fish oil quality and preservation with antioxidants - Key Takeaways

Fish oil is the final product of the component plant, the properties of which affect the selling price of the product. The properties of fish oil depend on the properties of the raw material and changes caused by technological processing. The aim of the study was to compare how the fatty acid composition of fish oil and the content of pollutants changed during the production season. Fish oil mainly contains mono- and polyunsaturated fatty acids, including a large number of omega-3 fatty acids (mainly DHA and EPA). Fish oil contains more polyunsaturated fatty acids in autumn and early winter batches and less polyunsaturated fatty acids in late winter and spring batches. This fact is caused by the raw material sprat and herring ratio and fishing season.

The content of metals in fish oil: lead (Pb), mercury (Hg), cadmium (Cd), nickel (Ni) and arsenic (As) was very low in all the analyzed production batches and for lead, mercury, cadmium and nickel were below the limit values for human consumption (limit values EC Regulation 1881/2006 and RT I, 01.08.2019, 21). The sum of dioxins, the sum of dioxins and dioxin-like PCBs, and the sum of non-dioxin-like PCBs in fish oil were in most samples below the limit established for fish oil intended for human consumption.

A comparison of the sensory quality characteristics of fish oil samples showed a tendency for samples containing more herring to be fishier, rancid and sour. However, there are exceptions where there is a lot of herring in the sample, but the sensory properties of the fish oil are similar to samples with more sprat. It can be concluded that the sensory properties of fish oil depend more on the freshness of the raw material than on the type of fish, sprat or herring. The second goal was to investigate the possibilities of reducing the oxidation of fish oil with different antioxidants and thus the possibilities of improving the quality and shelf life of fish oil. Fish oil contains a lot of polyunsaturated fatty acids, and therefore it can go rancid quite quickly when exposed to oxygen, and unpleasant side tastes and odors can occur. Antioxidants are added to oils to prevent rancidity. From the antioxidants: cinnamon oil, eugenol, rosemary oil, caffeic acid and citric acid were selected for the storage test based on price and properties. The fatty acid composition of the fish oils with antioxidants differed between the first and the second experiment, because the fish oil with which the experiments were performed came from different production lots. The addition of antioxidants did not affect the fatty acid composition of the fish oils in either test batch of fish oil. The organoleptic characteristics of good quality fish oil are: green, fruity, nutty, buttery, and the characteristics of stale fish oil are: rancid, fishy, sharp, sour, bitter. Since the sensory analysis of fish oils with antioxidants was carried out with two different batches of fish oil, it was also seen that the sensory properties of different production batches varied. The intensity of the fish flavor was

higher in fish oil 2, and the characteristics of higher quality fish oil were also lower. These differences are probably due to the freshness of the fish raw material in the production batches. Comparing production fish oils 1 and 2 and fish oils with antioxidants, it was seen that the rancid property was lower for all antioxidants, from which it can be concluded that antioxidants had a positive effect on the sensory quality of fish oil and that antioxidants are suitable for preserving fish oil.

### Quality and storage of fishmeal - Key Takeaways

The aim of the work was to evaluate the change in the quality, stability and functionality of fishmeal in production batches and under different storage conditions. Fishmeal contains most protein, which was higher than the factory limit in all analyzed batches and did not depend on the raw material's sprat-herring ratio. Dominating fatty acids in fishmeal are mono- and polyunsaturated fatty acids, including omega-3 fatty acids over 3 g/100 g. The content of lead (Pb), mercury (Hg), cadmium (Cd), nickel (Ni) and arsenic (As) was very low in all the analyzed production batches and for lead, mercury, cadmium and nickel remained below the limit values for human consumption (EC Regulation 1881/2006 and RT I, 01.08.2019, 21). The sum of dioxins, the sum of dioxins and dioxin-like PCBs, and the sum of non-dioxin-like PCBs in fishmeal are below the limit value for fishmeal intended for human consumption, except for the one spring batch where sum of dioxins was slightly above the limit value. According to the information available to the authors of the study, sensory analysis of fish meals or fish meals with antioxidants has not been performed before. Sensory analysis is important because it describes whether the fishmeal is of good enough quality for humans. The method of sensory analysis of fish meal developed in the study is unique and innovative. In the sensory analysis of fish meal lots, the assessors felt the aroma and taste of fish the strongest. In general, spring fishmeal batches (from March) had a higher fishy taste and smell than autumn and winter batches. Differences in the smell and taste of roast, salty, sour, bitter taste between batches were small. The rancid flavor intensity was very low for all batches.

The quality of fishmeal depends on the processes that takes place with the proteins and fats contained in it. Fishmeal is produced from fish that contain significant amounts of unsaturated fatty acids, which are prone to oxidation, and the oxidation products of the fats cause off-flavors and rancidity. Therefore, it is necessary to test which antioxidants could be suitable for fishmeal shelf-life enhancement. Fish meals were tested for the same antioxidants as fish oils. The fatty acid composition of the fishmeal with antioxidants differed between the first and the second experiment, because the fishmeal with which the experiments were performed came from different production batches. In both test batches, the addition of antioxidants did not affect the fatty acid composition of the fish meals. The content of free fatty acids in fishmeal with antioxidants corresponded to production limits during the storage test. The content of volatile nitrogenous bases in fishmeal with antioxidants behaved differently for different antioxidants during the storage experiment. Fishmeal with citric acid showed a tendency to have the fastest growth.

The purpose of the sensory analysis was to identify whether the intensity of any evaluated property changes significantly during the storage experiment. Characteristics of good quality fishmeal: fishy and roasted, and characteristics of stale fishmeal: rancid, sour, bitter. While the difference between lots in the sensory analysis was greater for fish oils, the difference between lots was smaller for fish meals. The properties of rancid, bitter and metallic were



very small for all samples, which may be due to the fact that bitter and rancid notes appear in fishmeal that has been stored for a very long time, and such changes had not yet occurred during this storage experiment. The changes occurring in the quality characteristics of fishmeal were described by the characteristics fishy and roasted smell and taste, which became smaller during the storage experiment. Sensory analysis did not reveal statistically significant differences in any of the assessed properties, but it was possible to see tendencies. In order to confirm or refute the tendencies, it is necessary to perform storage tests over a longer period, which unfortunately was not possible during this study, because at the time of planning the study, the sensory behavior profile of fishmeal during the storage test was not yet known.

## Kasutatud kirjandus

Alamed, J., McClements, D. J., & Decker, E. A. (2006). Influence of heat processing and

calcium ions on the ability of EDTA to inhibit lipid oxidation in oil-in-water emulsions

containing omega-3 fatty acids. *Food Chemistry*, 95(4), 585–590.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.01.041>

Bakare, A. H., Adeola, A. A., Otesile, I., Obadina, A. O., Afolabi, W. A., Adegunwa, M. O.,

Akerele, R. A., Bamgbose, O. O., & Alamu, E. O. (2020). Nutritional, Texture, and

Sensory Properties of composite biscuits produced from breadfruit and wheat flours

enriched with edible fish meal. *Food Science & Nutrition*, 8(11), 6226–6246.

<https://doi.org/10.1002/fsn3.1919>

Boran, G., Karaçam, H., & Boran, M. (2006). Changes in the quality of fish oils due to storage

temperature and time. *Food Chemistry*, 98(4), 693–698.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.06.041>

- Cáceres, E., García, M. L., & Selgas, M. D. (2008). Effect of pre-emulsified fish oil – as source of PUFA n-3 – on microstructure and sensory properties of mortadella, a Spanish bologna-type sausage. *Meat Science*, *80*(2), 183–193.  
<https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2007.11.018>
- Castro, P., Millán, R., Penedo, J. C., Sanjuán, E., Santana, A., & Caballero, M. J. (2012). Effect of Storage Conditions on Total Volatile Base Nitrogen Determinations in Fish Muscle Extracts. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, *21*(5), 519–523.  
<https://doi.org/10.1080/10498850.2011.610917>
- Decker, E., McClements, J. 2001. (s.a.). *Transition metal and hydroperoxide interactions. INFORM-CHAMPAIGN-*, *12*(3), 251-262.
- Einarsson, et al. (2019). *Nordic Centre of Excellence Network in Fishmeal and Fish Oil*. Matís.  
[https://tutl-primo.hosted.exlibrisgroup.com/permalink/f/17cn94k/TN\\_cdi\\_bibsys\\_bragereposito\\_ry\\_oai\\_nofima\\_brage\\_unit\\_no\\_11250\\_2636085](https://tutl-primo.hosted.exlibrisgroup.com/permalink/f/17cn94k/TN_cdi_bibsys_bragereposito_ry_oai_nofima_brage_unit_no_11250_2636085)
- Jamshidi, A., Shabanpour, B., Pourashouri, P., & Raeisi, M. (2019). Optimization of encapsulation of fish protein hydrolysate and fish oil in  $W_1 / O / W_2$  double emulsion: Evaluation of sensory quality of fortified yogurt. *Journal of Food Processing and Preservation*, *43*(9). <https://doi.org/10.1111/jfpp.14063>
- Jeyasanta, K. I. (2014). EFFECT OF SUPPLEMENTAL ANTIOXIDANT ON THE STABILITY OF FATTY FISH MEALS UNDER STORAGE. *Journal of Science*, *4*(8), 468–485.
- Kolanowski, W., Swiderski, F., Jaworska, D., & Berger, S. (2004). Stability, sensory quality, texture properties and nutritional value of fish oil-enriched spreadable fat. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *84*(15), 2135–2141.  
<https://doi.org/10.1002/jsfa.1770>
- Komprda, T., Jůzl, M., Matejovičová, M., Piechowiczová, M., Popelková, V., Vymazalová, P., Nedomová, Š., & Levá, L. (2021). Fatty acid composition, oxidative stability, and

sensory evaluation of the sausages produced from the meat of pigs fed a diet enriched with 8% of fish oil. *Journal of Food Science*, 86(6), 2312–2326.

<https://doi.org/10.1111/1750-3841.15749>

Mozuraityte, R., Kristinova, V., Rustad, T., & Storrø, I. (2016). The role of iron in peroxidation of PUFA: Effect of pH and chelators: Effect of pH and chelators on oxidation of lipids.

*European Journal of Lipid Science and Technology*, 118(4), 658–668.

<https://doi.org/10.1002/ejlt.201400590>

Rossell, J. B. (Toim). (2009). *Fish oils*. Leatherhead Food International ; Wiley-Blackwell.

Stevanato, F. B., Petenucci, M. E., Matsushita, M., Mesomo, M. C., Souza, N. E. de, Visentainer, J. E. L., Almeida, V. V. de, & Visentainer, J. V. (2007). Avaliação química e sensorial da farinha de resíduo de tilápias na forma de sopa. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 27(3), 567–571. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612007000300022>

Thorisson, S., Gunstone, F., & Hardy, R. (1992). The antioxidant properties of ethoxyquin and

of some of its oxidation products in fish oil and meal. *Journal of the American Oil*

*Chemists Society*, 69(8), 806–809. <https://doi.org/10.1007/BF02635920>

Tóth, T., Mwau, P. J., Bázár, G., Andrásy-Baka, G., Hingyi, H., Csavajda, É., & Varga, L. (2019).

Effect of feed supplementation based on extruded linseed meal and fish oil on

composition and sensory properties of raw milk and ultra-high temperature treated






milk. *International Dairy Journal*, 99, 104552.


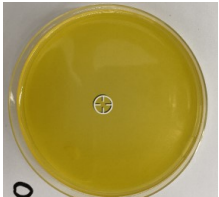
<https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2019.104552>

## Lisa 1









### Kalaõlide värvuse määramine

#### Kalaõli 1 – kood 000








Kuupäev	Proov	R	G	B	H °	S %	V %	Hex	
4.11.2021	Kalaõli 000_0	187	177	90	54	52%	73%	#BBB15A	
30.11.2021	Kalaõli 000_4	164	152	64	53	61%	64%	#A49840	
09.12.2021	Kalaõli 000_6	153	133	0	52	100%	60%	#998500	
05.01.2022	Kalaõli 000_8	161	127	0	47	100%	63%	#A17F00	
12.01.2022	Kalaõli 000_10	160	135	0	51	100%	63%	#A08700	

25.01.2022	Kalaõli 000_11	165	134	0	49	100%	65%	#A58600	
31.01.2022	Kalaõli 000_12	159	134	0	51	100%	62%	#9F8600	

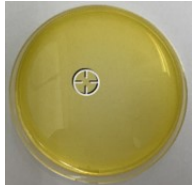






Kalaõli kaneeliõliga – kood 001

Kuupäev	Proov	R	G	B	H °	S %	V %	Hex	
4.11.2021	Kalaõli 001_0	164	159	104	55	37%	64%	#A49F68	
30.11.2021	Kalaõli 001_4	159	148	70	53	56%	62%	#9F9446	
09.12.2021	Kalaõli 001_6	156	133	0	51	100%	61%	#9C8500	
05.01.2022	Kalaõli 001_8	153	117	0	46	100%	60%	#997500	
12.01.2022	Kalaõli 001_10	151	124	0	49	100%	59%	#977C00	
25.01.2022	Kalaõli 001_11	166	137	0	50	100%	65%	#A68900	
31.01.2022	Kalaõli 001_12	154	123	0	48	100%	60%	#9A7B00	








Kalaõli eugenooliga – kood 002

Kuupäev	Proov	R	G	B	H °	S %	V %	Hex	
4.11.2021	Kalaõli 002_0	182	171	92	53	49%	71%	#B6AB5C	
30.11.2021	Kalaõli 002_4	172	158	48	53	72%	67%	#AC9E30	
09.12.2021	Kalaõli 002_6	169	151	29	52	83%	66%	#A9971D	
05.01.2022	Kalaõli 002_8	171	140	0	49	100%	67%	#AB8C00	
12.01.2022	Kalaõli 002_10	165	138	0	50	100%	65%	#A58A00	
25.01.2022	Kalaõli 002_11	174	141	0	49	100%	68%	#AE8D00	
31.01.2022	Kalaõli 002_12	164	137	0	50	100%	64%	#A48900	

Kalaõli 2 - kood 003








Kuupäev	Proov	R	G	B	H °	S %	V %	Hex	
17.11.2021	Kalaõli 003_0	169	158	91	52	46%	66%	#A99E5B	
15.12.2021	Kalaõli 003_4	149	116	0	47	100%	58%	#957400	
07.01.2022	Kalaõli 003_6	143	97	0	41	100%	56%	#8F6100	
18.01.2022	Kalaõli 003_8	146	106	0	44	100%	57%	#926A00	
03.02.2022	Kalaõli 003_10	145	102	7	41	95%	57%	#916607	
08.02.2022	kalaõli 003_11	146	106	0	44	100%	57%	#926A00	
15.02.2022	kalaõli 003_12	145	92	0	38	100%	57%	#915C00	

Kalaõli rosmariiniga – kood 004








Kuupäev	Proov	R	G	B	H °	S %	V %	Hex	
17.11.2021	Kalaõli 004_0	169	161	105	53	38%	66%	#A9A169	
15.12.2021	Kalaõli 004_4	158	140	8	53	95%	62%	#9E8C08	
07.01.2022	Kalaõli 004_6	147	101	0	41	100%	58%	#936500	
18.01.2022	Kalaõli 004_8	148	100	0	41	100%	58%	#946400	
03.02.2022	Kalaõli 004_10	148	109	7	43	95%	58%	#946D07	
08.02.2022	Kalaõli 004_11	147	108	0	44	100%	58%	#936C00	
15.02.2022	Kalaõli 004_12	145	101	0	42	100%	57%	#916500	



Kalaõli kofeiinhappega – kood 005

Kuupäev	Proov	R	G	B	H °	S %	V %	Hex	
17.11.202 1	Kalaõli 005_0	153	137	58	50	62%	60%	#99893A	
15.12.202 1	Kalaõli 005_4	157	138	0	53	100%	62%	#9D8A00	
07.01.202 2	Kalaõli 005_6	150	110	0	44	100%	59%	#966E00	
18.01.202 2	Kalaõli 005_8	144	106	0	44	100%	56%	#906A00	
03.02.202 2	Kalaõli 005_1 0	152	106	0	42	100%	60%	#956A00	
08.02.202 2	Kalaõli 005_1 1	143	98	0	41	100%	56%	#8F6200	
15.02.202 2	Kalaõli 005_1 2	136	91	0	40	100%	53%	#885B00	

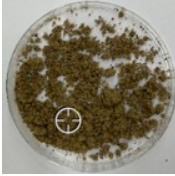






Kalaõli sidrunhappega – kood 006

Kuupäev	Proov	R	G	B	H °	S %	V %	Hex	
17.11.2021	Kalaõli 006_0	169	158	81	53	52%	66%	#A99E51	
15.12.2021	Kalaõli 006_4	164	142	0	52	100%	64%	#A48E00	
07.01.2022	Kalaõli 006_6	151	116	0	46	100%	59%	#977400	
18.01.2022	Kalaõli 006_8	147	110	0	45	100%	58%	#936E00	
03.02.2022	Kalaõli 006_10	158	110	0	42	100%	62%	#9E6E00	
08.02.2022	Kalaõli 006_11	150	111	0	44	100%	59%	#966F00	
15.02.2022	Kalaõli 006_12	164	117	0	43	100%	64%	#A47500	

## Lisa 2

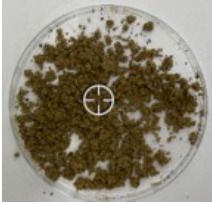






### Kalajahu värvuse määramine

#### Kalajahu 1 – kood 000

Kuupäev	Proov	R	G	B	H °	S %	V %	Hex	
5.11.2021	Kalajahu 000_0	84	66	22	43	74%	33%	#544216	
01.12.2021	Kalajahu 000_4	80	61	23	40	71%	31%	#503D17	
14.12.2021	Kalajahu 000_6	79	61	24	40	70%	31%	#4F3D18	
06.01.2022	Kalajahu 000_8	82	64	28	40	66%	32%	#52401C	
13.01.2022	Kalajahu 000_10	83	65	26	41	69%	33%	#53411A	
26.01.2022	Kalajahu 000_11	80	63	30	40	63%	31%	#503F1E	
02.02.2022	Kalajahu 000_12	79	63	30	40	62%	31%	#4F3F1E	

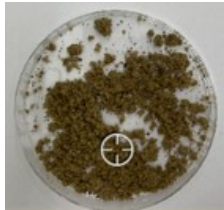




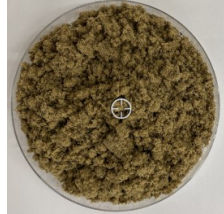
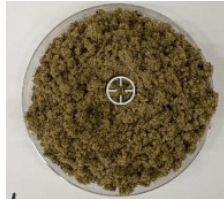
#### Kalajahu kaneeliõliga – kood 001

Kuupäev	Proov	R	G	B	H °	S %	V %	Hex	
---------	-------	---	---	---	-----	-----	-----	-----	--

5.11.2021	Kalajahu 001_0	84	65	23	41	73%	33%	#544117	
01.12.2021	Kalajahu 001_4	84	65	23	41	73%	33%	#544117	
14.12.2021	Kalajahu 001_6	82	66	27	43	67%	32%	#52421B	
06.01.2022	Kalajahu 001_8	80	64	25	43	69%	31%	#504019	
13.01.2022	Kalajahu 001_10	86	67	23	42	73%	34%	#564317	
26.01.2022	Kalajahu 001_11	85	67	29	41	66%	33%	#55431 D	
02.02.2022	Kalajahu 001_12	84	67	30	41	64%	33%	#54431E	

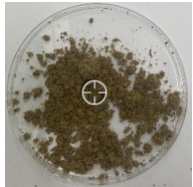



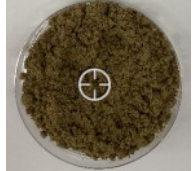


Kalajahu eugenooliga – kood 002

Kuupäev	Proov	R	G	B	H °	S %	V %	Hex	
---------	-------	---	---	---	-----	-----	-----	-----	--

5.11.2021	Kalajahu 002_0	83	65	20	43	76%	33%	#534114	
01.12.2021	Kalajahu 002_4	82	63	29	38	65%	32%	#523F1D	
14.12.2021	Kalajahu 002_6	80	67	43	39	46%	31%	#50432B	
06.01.2022	Kalajahu 002_8	81	64	25	42	69%	32%	#514019	
13.01.2022	Kalajahu 002_10	80	61	24	40	70%	31%	#503D18	
26.01.2022	Kalajahu 002_11	86	71	38	41	56%	34%	#564726	
02.02.2022	Kalajahu 002_12	80	62	29	39	64%	31%	#503E1D	






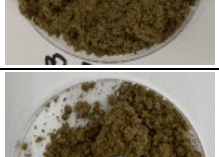
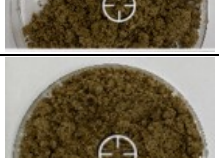
Kalajahu 2 - kood 003

Kuupäev	Proov	R	G	B	H °	S %	V %	Hex	
---------	-------	---	---	---	-----	-----	-----	-----	--

18.11.2021	Kalajahu 003_0	73	60	36	39	51%	29%	#493C24	
16.12.2021	Kalajahu 003_4	75	57	23	39	69%	29%	#4B3917	
11.01.2022	Kalajahu 003_6	76	59	19	42	75%	30%	#4C3B13	
19.01.2022	Kalajahu 003_8	75	58	23	40	69%	29%	#4B3A17	
04.02.2022	Kalajahu 003_10	76	59	32	37	58%	30%	#4C3B20	
09.02.2022	Kalajahu 003_11	76	59	21	41	72%	30%	#4C3B15	
16.02.2022	Kalajahu 003_12	76	57	18	40	76%	30%	#4C3912	

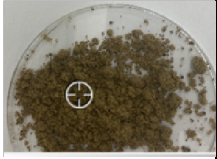
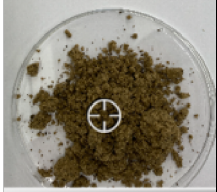
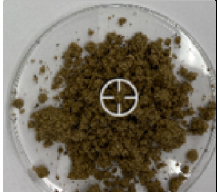
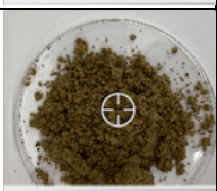
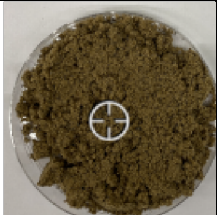


Kalajahu rosmariiniga – kood 004

Kuupäev	Proov	R	G	B	H °	S %	V %	Hex	
---------	-------	---	---	---	-----	-----	-----	-----	--

18.11.2021	Kalajahu 004_0	82	66	34	40	59%	32%	#524222	
16.12.2021	Kalajahu 004_4	80	63	25	41	69%	31%	#503F19	
11.01.2022	Kalajahu 004_6	84	66	27	41	68%	33%	#54421B	
19.01.2022	Kalajahu 004_8	81	62	23	40	72%	32%	#513E17	
04.02.2022	Kalajahu 004_10	82	64	35	37	57%	32%	#524023	
09.02.2022	Kalajahu 004_11	86	67	27	41	69%	34%	#56431B	
16.02.2022	Kalajahu 004_12	85	66	29	40	66%	33%	#55421D	

Kalajahu kofeiinhappega – kood 005



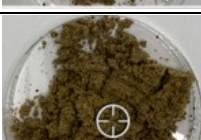
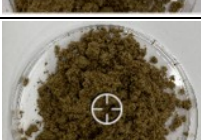
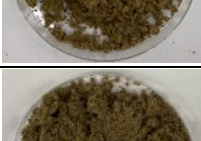

Kuupäev	Proov	R	G	B	H °	S %	V %	Hex	
---------	-------	---	---	---	-----	-----	-----	-----	--

18.11.2021	Kalajahu 005_0	64	50	19	41	70%	25%	#403213	
16.12.2021	Kalajahu 005_4	67	50	19	39	72%	26%	#433213	
11.01.2022	Kalajahu 005_6	66	49	19	38	71%	26%	#423113	
19.01.2022	Kalajahu 005_8	69	51	17	39	75%	27%	#453311	
04.02.2022	Kalajahu 005_10	64	48	19	39	70%	25%	#403013	
09.02.2022	Kalajahu 005_11	66	49	15	40	77%	26%	#42310F	
16.02.2022	Kalajahu 005_12	62	43	13	37	79%	24%	#3E2B0D	

Kalajahu sidrunhappega – kood 006

Kuupäev	Proov	R	G	B	H <sup>o</sup>	S %	V %	Hex	
---------	-------	---	---	---	----------------	-----	-----	-----	--



18.11.2021	Kalajahu 006_0	81	65	33	40	59%	32%	#514121	
16.12.2021	Kalajahu 006_4	86	68	28	41	67%	34%	#56441C	
11.01.2022	Kalajahu 006_6	82	64	23	42	72%	32%	#524017	
19.01.2022	Kalajahu 006_8	87	67	27	40	69%	34%	#57431B	
04.02.2022	Kalajahu 006_10	83	61	20	39	76%	33%	#533D14	
09.02.2022	Kalajahu 006_11	86	68	25	42	71%	34%	#564419	
16.02.2022	Kalajahu 006_12	81	63	23	41	72%	32%	#513F17	