

Mgr inż. Magdalena KOSTECKA  
Dr Marta ŁOBACZ  
Wydział Nauk o Żywności, SGGW w Warszawie

## LIPIDY MIĘSA KURZEGO – TŁUSZCZ NIE(D)OCENIONY

### Część II

## WYBRANE METODY MODYFIKACJI – FRAKCJONOWANIE®

Większość olejów i tłuszczów występujących w przyrodzie w swojej naturalnej postaci, charakteryzuje się specyficznymi cechami fizykochemicznymi, co wpływa na ograniczenie ich stosowania. Dlatego też obecnie prowadzi się liczne badania w kierunku poszerzenia zakresu stosowania olejów i tłuszczów, poprzez poprawę ich cech użytkowych. Potencjalną możliwością technologicznej modyfikacji tłuszczu kurzego może być jego frakcjonowanie.

### WPROWADZENIE

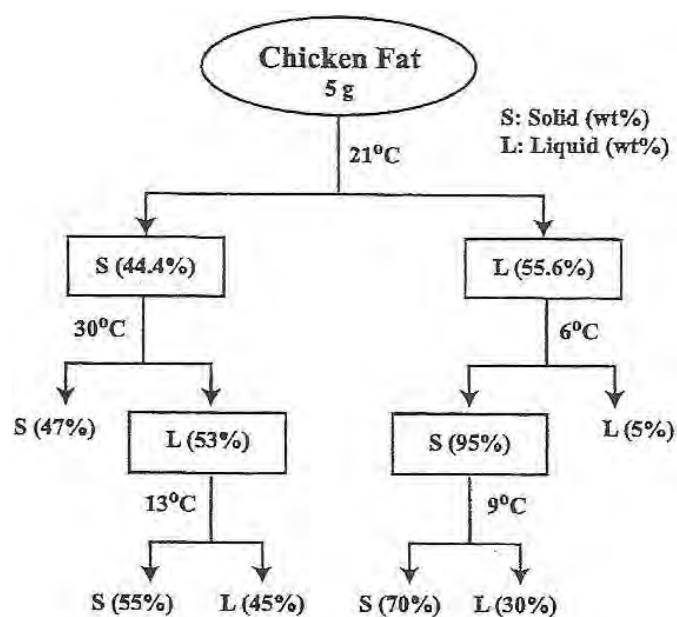
Tłuszcz jest mieszaniną triacylogliceroli o różnych temperaturach topnienia. W wyniku frakcjonowania na sucho tłuszczów i olejów następuje ich rozdzielanie na dwie lub więcej frakcji, których właściwości różnią się od wyjściowego tłuszczu. W przemyśle, do modyfikacji technologicznych (reologicznych) właściwości jadalnych tłuszczów i olejów, w coraz większym stopniu stosuje się frakcjonowanie na sucho. Proces ten obejmuje częściową krystalizację wcześniej stopionego tłuszczu poprzez kontrolowane chłodzenie i separację na dwie fazy tzn. fazę ciekłą (oleinę) i fazę stałą (stearynę – triacyloglicerole o najwyższych temperaturach topnienia). Etap rozdziału na frakcje obejmuje próżniową lub ciśnieniową filtrację lub odwirowanie [3-5]. Frakcjonowanie na sucho jest obecnie wykorzystywane do przetwarzania różnego rodzaju tłuszczów i olejów np. oleju palmowego, bezwodnego tłuszczu mlecznego, oleju rybiego i smalcu. Poszerza się więc zakres zastosowania tych produktów w przemyśle spożywczym. Dzięki frakcjonowaniu można, na przykład, zwiększyć możliwość wymrażania (winteryzacji) oleju przez eliminację wysokonasyconych składników i wytworzenie frakcji bogatej w nienasycone kwasy tłuszczowe lub posiadającej unikalne właściwości reologiczne [12].

Proces frakcjonowania rozpuszczalnikiem jest bardziej skomplikowany i droższy niż frakcjonowanie bez użycia rozpuszczalnika. Zazwyczaj aby zaszła krystalizacja wymaga on niższych temperatur i odzyskania stosowanego rozpuszczalnika po frakcjonowaniu, gdyż dozwolony poziom jego pozostałości jest bardzo niski (dla acetonu 300 ppm) [15].

Celem artykułu jest zaprezentowanie zagadnienia dotyczącego modyfikacji tłuszczu kurzego głównie za pomocą metody frakcjonowania, także w połączeniu z procesem acydolizy.

Lee i Foglia [15] modyfikowali tłuszcz kurzy za pomocą frakcjonowania. Tłuszcz ten frakcjonowano temperaturowo – bez i z rozpuszczalnikiem oraz przez ekstrakcję dwutlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym. Celem procesu było otrzymanie frakcji triacylogliceroli o różnych zawartościach mononienasyconych kwasów tłuszczowych

(MUFA [13]). Mononienasycone kwasy tłuszczowe, takie jak kwas oleinowy (kwas *cis*-9-oktadecenowy), są znane z ich wpływu na obniżanie poziomu cholesterolu we krwi w przypadkach osób bez hipertrigliceridemii [17]. Wśród olejów roślinnych, te z oliwek, orzechów ziemnych (olej arachidowy) i rzepaku oraz olej canola są uznawane za bogate źródło MUFA. Kwasy tego rodzaju stanowią od 50% do 80% całej kompozycji kwasów tłuszczowych wymienionych wcześniej olejów. Ze względu na ważne miejsce, jakie zajmują MUFA w diecie, zaleca się, aby ich spożycie stanowiło ok. 50% całej rekomendowanej ilości poboru kalorii pochodzącej z tłuszczów (30%). Ma to duże znaczenie w redukcji ryzyka występowania chorób wieńcowych [14]. Niektóre tłuszcze zwierzęce zawierają wystarczającą ilość MUFA aby stanowiły dobry materiał wyjściowy do wytworzenia pożądaných kompozycji [6].



**Schemat 1.** Frakcjonowanie temperaturowe tłuszczu kurzego (Chicken Fat) bez rozpuszczalnika (S – frakcja stała, L – frakcja ciekła) [15].

Fracjonowanie temperaturowe tłuszczów lub olejów jest uważane za proces termochemicznej separacji, w wyniku której poszczególne TAG charakterystyczne dla danego tłuszczu lub oleju są selektywnie krystalizowane z fazy stopionej lub ciekłej. Podczas chłodzenia ciekłego oleju lub stopionego tłuszczu, triacyloglicerole z najwyższą temperaturą topnienia krystalizują jako pierwsze. Lee i Foglia [15] przeprowadzili fraccionowanie temperaturowe tłuszczu kurzego bez zastosowania rozpuszczalnika w temperaturach: 14°C, 21°C i 30°C (dodatkowo należy uwzględnić temp. subfracjonowania, m.in. 6°C, 9°C, 13°C, 30°C) – schemat 1. Wzbogacenie tak otrzymanych frakcji TAG w MUFA było niskie.

W przypadku ekstrakcji dwutlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym także nie osiągnięto zamierzonego celu – profil kwasów tłuszczowych wyekstrahowanych frakcji (przy różnych ciśnieniach i temp. 40°C) był podobny do wyjściowego surowca [15].

## FRAKCJONOWANIE ROZPUSZCZALNIKIEM – WYDZIELANIE FRAKCJI BOGATYCH W NIENASYCONE KWASY TŁUSZCZOWE.

### POŁĄCZENIE Z PROCESEM ACYDOLIZY

Wiadomo, że TAG w niskich temperaturach generalnie tworzą bardziej stabilne formy krystaliczne z rozpuszczalnikiem niż bez niego. Aceton jest uznawany za bardziej odpowiedni do pobudzania formowania kryształów TAG niż jakiegokolwiek inny rozpuszczalnik. Fraccionowanie rozpuszczalnikiem prowadzone z użyciem acetonu, w niskich temperaturach (-38°C i -18°C) było najbardziej efektywnym procesem do uzyskania TAG wzbogaconych w MUFA we frakcji ciekłej. Zawartość MUFA we frakcji ciekłej wzrosła o ok. 14 – 18% w -38°C i o ok. 16 – 22% w -18°C w porównaniu do czystego tłuszczu kurzego. Obniżenie temperatury z -18°C do -38°C wpłynęło na znaczący wzrost zawartości PUFA o maksymalnie ok. 92%, natomiast spadek zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych (SFA) we frakcji ciekłej do ok. 7% (w czystym tłuszczu kurzym zaw. SFA – ok. 32%). Po fraccionowaniu rozpuszczalnikiem stosunek UFA: SFA we frakcjach ciekłych wynosił 93: 7 (dla tłuszczu kurzego wynosi on ok. 17: 8) [15].

Przeprowadzono dodatkowo acydolizę tak otrzymanej frakcji ciekłej, bogatej w MUFA, z kwasem kaprylowym przy obecności biokatalizatora (lipazy z *Geotrichum candidum* i *Candida rugosa* immobilizowanych na matrycy fyllokrzemianowej żol-żel). Gdy proces katalizowano *G. candidum* (zaw. SFA w TAG tłuszczu po acydolizie – ok. 19%) zawartość kwasu kaprylowego w SFA otrzymanego produktu wynosiła ok. 42%, natomiast gdy użyto lipazę z *C. rugosa* (zaw. SFA w TAG tłuszczu po acydolizie – ok. 24%) zawartość kwasu C8: 0 w produkcie wynosiła ok. 24%. Przeprowadzenie acydolizy miało na celu obniżenie kaloryczności otrzymanego produktu [15]. Połączenie fraccionowania z acydolizą Lee i wsp. [16] zastosowali także w swoich kolejnych badaniach. W pierwszym etapie przeprowadzono zmydlenie tłuszczu kurzego, a następnie otrzymane wolne kwasy tłuszczowe fraccionowano rozpuszczalnikiem w celu otrzymania frakcji FFA

bogatej w MUFA. Na końcu bogatą w MUFA frakcję FFA tłuszczu kurzego estryfikowano enzymatycznie, przy udziale preparatu Lipozyme IM60, z czystym tłuszczem kurzym.

Proces fraccionowania rozpuszczalnikiem tłuszczu kurzego przeprowadzony przez Foglia i wsp. objęty został amerykańskim patentem w 2001 roku [9]. Zakresem wynalazku było otrzymanie kompozycji lipidów (TAG) o zwiększonej zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych (zarówno MUFA, jak i PUFA), a zmniejszonej zawartości SFA w porównaniu do wyjściowych ilości tych kwasów w tłuszczu kurzym. Jak wiadomo jednym z przyjętych sposobów na redukcję poziomu cholesterolu w osoczu jest spożywanie dużych ilości triacylogliceroli zawierających pochodne wielonienasyconych kwasów tłuszczowych. Najbardziej szeroko występującym PUFA jest kwas linolowy (C18: 2 n-6), którego udział stanowi więcej niż połowę kwasów tłuszczowych w TAG olejów takich jak: kukurydziany, sojowy czy słonecznikowy. Zdolność obniżania cholesterolu przez PUFA wynika z zwiększania przez te kwasy aktywności receptorów LDL i co się z tym wiąże zmniejszenia stężenia złego cholesterolu. Foglia i wsp. [9, 15] w wyniku fraccionowania jednoetapowego acetonem (proces opisany wyżej) w temperaturach od -18°C do -38°C otrzymali lipidy we frakcji ciekłej o zawartości UFA większej o 14 do 34%, w porównaniu z wyjściowymi zawartościami tych kwasów w tłuszczu kurzym. Natomiast zawartość SFA w lipidach po fraccionowaniu zmalała o 31 do nawet 74% (fraccionowanie w temp. -38°C). Fraccionowanie dwuetapowe obejmowało fraccionowanie na sucho w temp. 24-25°C, a następnie fraccionowanie w acetonie (otrzymanej wcześniej frakcji ciekłej) w temperaturach takich, jak w procesie jednoetapowym. W wyniku tego procesu zawartość UFA wzrosła o 19 do 25%, a SFA spadła o 41 do 54% w porównaniu z czystym tłuszczem kurzym.

## FRAKCJONOWANIE NA SUCHO – WYODRĘBNIENIE FRAKCJI STEARYNY

W 2004 roku Arnaud i wsp. [4] przeprowadzili fraccionowanie na sucho tłuszczu kurzego w celu otrzymania frakcji stałej w temperaturze otoczenia. Zastosowali technikę, która może znaleźć zastosowanie w warunkach przemysłowych. W wyniku fraccionowania (w temp. 13,5°C) uzyskali frakcje stearyny z wydajnością 18%, a także oleiny z wydajnością 82%. Stearyna zawierała ok. 44% – SFA, ok. 36% – MUFA i ok. 20% – PUFA. Frakcja ta zawierała o ok. 44% więcej nasyconych kwasów tłuszczowych niż czysty tłuszcz kurzy. We frakcji oleiny udział SFA wynosił ok. 27% (o ok. 10% mniej niż w czystym tłuszczu kurzym), MUFA – ok. 46% a PUFA – 27%. Środkową pozycję w TAG frakcji stearynowej zajmowały głównie nienasycone kwasy tłuszczowe (ok. 68%). Kompozycja oleiny była bliska tej dla wyjściowego tłuszczu. Zaobserwowano jednakże spadek o ok. 21% udziału nasyconych kwasów tłuszczowych w pozycji sn-2, na korzyść wzrostu udziału MUFA w tej pozycji TAG. Zawartość fazy stałej we frakcji stearyny malała z 41% w 2°C do 20% w temperaturze 24°C i osiągała zero w 50°C. Temperatura topnienia tej frakcji wynosiła 43,9°C. Zawartość fazy stałej w stearynie była większa niż dla tłuszczu kurzego czy kaczego, jak również niższa lub równa tej dla łożu. Znaczący wpływ na konsystencje tłuszczu

czu ma kompozycja jego kwasów tłuszczowych, szczególnie zawartość kwasu stearynowego i linolowego. Liczne badania wykazały, że aby poprawić proces produkcji np. suchej kiełbasy, powinna ona zawierać wysokiej jakości tłuszcz wieprzowy (słoninę). Musi on charakteryzować się więc zawartością kwasu linolowego mniejszą niż 15%, a zawartością kwasu stearynowego większą niż 12% oraz odpowiednio wysoką zawartością fazy stałej [4]. Davenel i wsp. [7] wykazali ogólną zależność, że tłuszcze twarde to te zawierające powyżej 18% fazy stałej w 20°C, a tłuszcze miękkie poniżej 15% w 20°C. Zawartość kwasu linolowego we frakcji stearynowej wynosiła ok. 19% a zawartość fazy stałej 25% w 20°C. Oznacza to, że stearyna otrzymana z tłuszczu kurzego charakteryzuje się cechami fizycznymi bliskimi tłuszczowi ssaków i przypomina kompozycją lipidów tłuszcze twarde, przez co może ona stanowić odpowiedni składnik mięs garnażeryjnych [4, 3].

Badania nad frakcjonowaniem na sucho tłuszczu kurzego były poruszane również w późniejszych pracach Arnau-da i wsp. w 2006 [5] a także w 2007 i 2008 roku [3, 2], gdzie przeanalizowano wpływ warunków chłodzenia (szybkości, temperatury, czasu) na krystalizację, filtrację i właściwości otrzymanej frakcji. Szybkość chłodzenia jest kluczowym czynnikiem podczas frakcjonowania na sucho, szczególnie podczas fazy nukleacji (zarodkowania kryształów). Kontroluje ona szybkość zarodkowania i wzrost kryształów, co wpływa na proces filtracji a w związku z tym na jakość frakcji końcowych (stearyny i oleiny). W wyniku badań stwierdzono, że program chłodzenia tłuszczu kurzego powinien składać się z trzech etapów. Pierwsza faza obejmuje szybkie chłodzenie tłuszczu od 70°C do temperatury bliskiej temp. jego topnienia – 26°C dla tłuszczu brzuszego (etap prenukleacji). W drugiej fazie następuje zwolnienie tempa chłodzenia – osiągnięcie temperaturowego plateau i początek krystalizacji tłuszczu (etap nukleacji). Trzeci etap to drugie szybkie chłodzenie od temp. 18°C (momentu gdy szybkość krystalizacji zaczyna spadać) do temperatury końcowej, w której tłuszcz jest trzymany przez określony czas. Taki program zapewnia początek krystalizacji tłuszczu w wyższych temperaturach i co się z tym wiąże zmniejszenie stopnia przechłodzenia (różnica między wyznaczoną temperaturą topnienia tłuszczu kurzego a temperaturą, w której następuje zarodkowanie). Zwolnienie szybkości chłodzenia powoduje, że kryształy formują się łatwiej. Jest ich mniej ale są one duże i odseparowane, w porównaniu do kryształów uzyskanych podczas jednolitego, szybkiego procesu chłodzenia. Frakcje stearyny jest dlatego łatwiej odfiltrować z zawiesiny krystalicznej. Ostatnia faza procesu zapewnia kontynuację krystalizacji i otrzymanie stearyny z jak najwyższą wydajnością (nawet ok. 26%) [3]. Na wydajność procesu i właściwości jakościowe frakcji ma wpływ końcowa temperatura chłodzenia i czas przebywania w niej tłuszczu [2]. O frakcjonowaniu tłuszczu kurzego donoszą także bardzo podstawowe prace badawcze Nagai i wsp. (1969) [19], Grompone i wsp. (1994) [11] oraz Ming i wsp. (2002) [18].

## PODSUMOWANIE

Koszty procesu frakcjonowania na sucho są niskie i nie wymaga on żadnych dodatków chemicznych. Frakcjonowanie może więc być bardziej atrakcyjne niż inne procesy, takie jak: uwodornienie, przeestryfikowanie, frakcjonowanie rozpuszczalnikiem czy detergentem [1, 8, 10]. Frakcjonowanie na sucho pozwala z tłuszczu kurzego uzyskać stałą frakcję stearyny przypominającą inne tłuszcze zwierzęce, takie jak smalec i lój oraz charakteryzującą się lepszymi cechami fizycznymi niż wyjściowy tłuszcz [4]. Natomiast frakcjonowanie acetonem w niskich temperaturach prowadzi do otrzymania frakcji bogatych w cenne z punktu żywieniowego kwasy polienowe.

## LITERATURA

- [1] Amer M.A., Kupranycz D.B., Baker B.E.: Physical and chemical characteristics of butterfat fractions obtained by crystallization from molten fat, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 1985, 62 (11), 1551-1557.
- [2] Arnaud E., Collignan A.: Chicken fat dry fractionation: Effects of temperature and time on crystallization, filtration and fraction properties, *European Journal Lipid Science and Technology*, 2008, 110, 239-244.
- [3] Arnaud E., Pina M., Collignan A.: Suitable cooling program for chicken fat dry fractionation, *European Journal Lipid Science and Technology*, 2007, 109, 127-133.
- [4] Arnaud E., Relkin P., Pina M., Collignan A.: Characterisation of chicken fat dry fractionation at the pilot scale, *European Journal of Lipid Science Technology*, 2004, 106, 591-598.
- [5] Arnaud E., Trystram G., Relkin P., Collignan A.: Thermal characterization of chicken fat dry fractionation process, *Journal of Food Engineering*, 2006, 72, 390-397.
- [6] Babcock R.E., Clausen E. C., Popp M., Mattingly B.: Biodiesel Production from Varying Grades of Beef Tallow and Chicken Fat, Project Number MBTC – 2058. Mack Blackwell Final Report (University of Arkansas, Mack Blackwell Transportation Center, USA), 2006, 1-11. [http://www.uark.edu/rd\\_engr/MBTC/](http://www.uark.edu/rd_engr/MBTC/).
- [7] Davenel A., Riaublanc A., Marchal P., Gandemer G.: Quality of pig adipose tissue: relationship between solid fat content and lipid composition, *Meat Science*, 1999, 51, 73-79.
- [8] Deffense E.: Dry fractionation technology in 2000, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2000, 102, 234-236.
- [9] Foglia T.A., Lee K-T: Solvent fractionation of chicken fat, International Patent No. WO 02/08369 A1 (2002). [Na podstawie: Foglia T.A., Lee K-T, Brillhart D.D.: Solvent fractionation of chicken fat for making lipid compositions enriched in unsaturated fatty acid-containing triacylglycerols, US Patent No. 6344574 (2001)].
- [10] Gibon V., Tirtiaux A.: Latest trends in dry fractionation, *Lipid Technology*, 2002, 14 (3), 33-36.
- [11] Grompone M.A., Guerra J.F., Pazos N.A., Méndez E., Lucas E., Jachmanian I., Collazi P.: Dry fractionation of chicken oil, *Grasas y Aceites*, 1994, 45 (6), 390-394.

- [12] Hamm W.: Trends in edible oil fractionation, Trends Food Science Technology, 1995, 6 (4), 121-126.
- [13] Kostecka M., Łobacz M.: Lipidy mięsa kurzego – tłuszcz nie (d) oceniony, Część I, Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego, 2009, 1, 98-103.
- [14] Lee K.-T., Akoh C.C.: Structured lipid: Synthesis and applications, Food Rev. Intern., 1998, 14 (1), 17-34.
- [15] Lee K.-T., Foglia T. A.: Fractionation of chicken fat triacylglycerols: synthesis of structured lipids with immobilized lipases, Journal Food Science, 2000, 65 (5), 826-831.
- [16] Lee K.-T., Foglia T.A., Oh M.-J.: Lipase-catalyzed synthesis of structure lipids with fatty acids fractioned from saponified chicken fat and menhaden oil, European Journal of Lipid Science and Technology, 2001, 103, 777-782.
- [17] Mattson F.H., Grundy S.M.: Comparison of effects of dietary saturated, monounsaturated, and polyunsaturated fatty acids on plasma lipids and lipoproteins in man, Journal of Lipid Research., 1985, 26, 194-202.
- [18] Ming C.C., Gioielli L.A., Solis V.S.: Abdominal chicken fat fractionation, Grasas y Aceites, 2002, 53 (3), 298-303.
- [19] Nagai Y., Nishikawa T.: Fractionation of chicken abdominal adipose tissue fat into solid and liquid components, Journal Agricultural and Biological Chemistry, 1969, 33 (9), 1346-1348.

## LIPIDS FROM CHICKEN FAT – INVALUABLE (UNDERESTIMATED) FAT

### Part II

### CHOSEN MODIFICATION METHODS – FRACTIONATION

#### SUMMARY

*Most of oils and fats occurred in nature in their native form, have a specific physicochemical features which influence on their limited application. Therefore numerous research into extend the scope of application of oils and fats via improvement their functional characteristics are conducted now. There is a potential option to technologically modify chicken fat by fractioning it.*