

Dr inż. Olga SZULECKA
 Prof. dr hab. inż. Andrzej DOWGIAŁŁO
 Zakład Technologii i Mechanizacji Przetwórstwa
 Morski Instytut Rybacki – Państwowy Instytut Badawczy
 Dr hab. inż. Wojciech WEINER, prof. nadzw. WSG
 Instytut Informatyki i Mechatroniki
 Wyższa Szkoła Gospodarki w Bydgoszczy

MOŻLIWOŚCI POZYSKIWANIA ŚWIEŻEGO OLEJU ŁOSOSIOWEGO ZE SKÓR CAŁYCH Z WYKORZYSTANIEM HYDROLIZY ENZYMATYCZNEJ SUROWCA®

The possibilities of fresh salmon oil extraction from the salmon whole skins®

Słowa kluczowe: skóry z łososia, ekstrakcja oleju, preparat pepsyny, żelatyna rybna.

W przetwórstwie łososi odpadowe skóry wraz z tkanką podskórną stanowią 5-6% masy surowców i zawierają 35% cennego tłuszczu. Tłuszcz ten można odzyskać w postaci czystego oleju rybnego na drodze ekstrakcji wodą w temperaturze otoczenia, z wydajnością ok. 64%. Zastosowanie do ekstrakcji tłuszczu ze skór łososi wodnej zawiesiny handlowego preparatu pepsyny w stężeniu od 0,46% do 1,85% zwiększa stopień odzysku oleju rybnego ze skór łososi do ponad 90%. Pozostające po odwirowaniu oleju mokre osady zawierają 9-10% białek kolagenowych i mogą być wykorzystane do wytwarzania żelatyny rybnej.

Key words: salmon skins, oil extraction, pepsin preparation, fish gelatine.

The skins with subcutaneous tissue as a waste material after salmon processing represent 5-6% by weight of the raw materials and contain 35% valuable fat. This fat can be recovered in the form of a pure fish oil by extraction with water at ambient temperature with a yield of approx. 64%. The use in extraction of the fat from salmon skins commercial preparation of an aqueous suspension of pepsin at a concentration of 0.46% to 1.85% increases the recovery of fish oil from salmon skins for more than 90%. The remaining wet sludge after centrifugation of the oil contains 9-10% collagen protein and can be used for the preparation of fish gelatine.

WPROWADZENIE

Wielkość przetwórstwa łososi w Polsce charakteryzuje się w ostatnich latach stałym wzrostem. W krajowych zakładach przetwórstwa ryb w 2012 roku wyprodukowano ponad 53 tys. ton. produktów wędzonych z łososi [10].

Najczęściej wytwarzanym produktem finalnym z importowanych do Polski patroszonych łososi są plastry wędzonego mięsa, które uzyskuje się z odkórzonych i uwędzonych filetów z łososi. W procesie wytwarzania takiego produktu powstają duże ilości opadów, takich jak głowy, kręgosłupy z żebrami, skóry z tkanką podskórną, które mogą stanowić surowiec do dalszego przetwórstwa i uzyskiwania z nich np. oleju i żelatyny. Łączna masa tych odpadów stanowi około 30% masy przetwarzanych łososi, a masa samych skór z tkanką podskórną jest oceniana na 5-6% masy łososi.

Korzystną cechą odpadów rybnych z procesów przetwarzania łososi jest ich świeżość oraz dobry stan sanitarno-higieniczny. Z tego względu odpady te mogą być wykorzystywane jako surowce do wytwarzania oleju rybnego i innych produktów przeznaczonych do spożywania przez ludzi.

Skóry łososi są dobrym surowcem zarówno do produkcji żelatyny, jak i do uzyskiwania z nich oleju rybnego, gdyż zawierają ok. 35% tłuszczu. Poprzez zastosowanie operacji mizdrowania możliwe jest oddzielenie skóry od tkanki podskórnej i wykorzystywanie tych dwóch rodzajów odpadów oddzielnie, skór jako surowca do produkcji żelatyny,

a tkanki mięsno-tłuszczowej do odzysku oleju. Jednak w przetwórnich nie zawsze dostępne są mizdrownice a obróbka ręczna operacji mizdrowania jest pracochłonna. Stąd istnieje potrzeba zagospodarowywania całych skór, z tkanką podskórną, w jednym procesie polegającym na ekstrakcji z nich oleju a następnie na ekstrakcji żelatyny rybnej.

Stosuje się różne metody ekstrakcji tłuszczów z tkanek rybnych, np. frakcjonowanie [5], nisko lub średniotemperaturową ekstrakcję przy użyciu rozpuszczalników [3, 9], ekstrakcję z użyciem enzymu proteolitycznego [6,8], ekstrakcję płynem w stanie nadkrytycznym [4] czy tłoczenie [7]. Tymi metodami można pozyskać ok. 55-88% pozostałego w różnych rodzajach odpadów rybnych tłuszczu. Najpowszechniejszym sposobem uzyskiwania oleju z tkanek rybnych jest ekstrakcja parą na gorąco. Polega ona na gotowaniu surowca parą pod ciśnieniem z dodatkiem lub bez dodatku wody. Następnie z ugotowanego surowca frakcja płynna jest odkaskana na prasie i odwirowywana by odzyskać wyłoczony olej [1,2].

Ekstrakcja na gorąco powoduje denaturację tkanki mięśniowej, destrukcję komórek tłuszczowych i uwolnienie tłuszczu. Jest to skuteczna, jednak bardzo energochłonna metoda ekstrakcji tłuszczu. Jest ona nieprzydatna w przypadku, gdy produkty odpadowe tej operacji (skóry lub mokry osad) mają być użyte do produkcji kolagenu i żelatyny. Zbyt wysoka temperatura stosowana podczas ekstrakcji powoduje denaturację białek i czyni ów produkt (pozostały

z ekstrakcji tłuszczu) nieprzydatnym do uzyskiwania z niego żelatyny lub kolagenu rybnego. Oba te białka rybne muszą być pozyskiwane w niskich temperaturach.

Dla zakładów przetwórstwa ryb możliwość odzyskania oleju rybnego z odpadów, w tym ze skór łososi, na drodze prostej, niskotemperaturowej ekstrakcji wodą, byłaby bardzo korzystna pod względem energetycznym, technicznym i ekonomicznym.

Niskotemperaturowa ekstrakcja tłuszczu wodą, bez udziału enzymów, z odpadów ryb tłustych, takich jak łosoś, jest przedmiotem zgłoszenia patentowego o nr 392002 [12].

Badania ekstrakcji oleju z kręgosłupów po maszynowym filetowaniu łososi, z użyciem enzymu proteolitycznego o nazwie handlowej Protamex™, kompleksem proteaz pochodzących z bakterii *Bacillus*, prowadzili m. in. Liasset i in. [6]. Osiągnęli oni 84,4% odzysku oleju z kręgosłupów łososiowych, jednak w swoich badaniach stosowali stosunkowo wysoką temperaturę operacji ekstrakcji 55-60°C, co uniemożliwiało zastosowanie otrzymanego jako odpad mokrego osadu do uzyskiwania żelatyny.

Celem artykułu jest charakterystyka bilansu masowo-chemicznego procesu niskotemperaturowej ekstrakcji wodą tłuszczu z całych skór łososi z tkanką podskórną, które powstają przy produkcji filetów z łososi, z zastosowaniem dodatku handlowego preparatu enzymu proteolitycznego – pepsyny.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Materiałem do badań były surowe skóry łososi z tkanką podskórną i łuskami, które po uzyskaniu bezpośrednio z linii produkcyjnej zakładu przetwórczego zamrożono w rulonach w temp. -20°C, umieszczając je w workach z tworzywa sztucznego.

W dniu badania zamrożone skóry pocięto na drobne kawałki a następnie zmielono w maszynie z zastosowaniem sita o średnicy oczek 3 mm. Próbkę uśredniono, a następnie oznaczono jej skład chemiczny (tab. 1).

Tabela 1. Skład chemiczny skór z łososi z tkanką podskórną

Table 1. Chemical composition of salmon skins with subcutaneous tissue

Parametr	Skóry z tkanką podskórną (%)
Woda	51,94±0,15
Sucha masa	49,06±0,15
Tłuszcz	31,04±0,12
Popiół	2,27±0,04
Substancje białkowe, w tym:	15,75±0,02
– białka niekolagenowe	4,55±0,01
– białka kolagenowe	11,20±0,02

Źródło: Badania własne

Z mieszaniny odważono 5 prób po 125 g każda i umieszczono je w szklanych słojach („twist-off”) o pojemności 500 cm³.

Do każdej próby dodano po 125 g zimnej wody (stosunek masy skór do wody 1:1). Próby oznakowano „0”, „A1”, „A2”, „B1”, „B2”. Próba oznakowana „0” była próbą bez

dodatku enzymu, zaś do prób oznakowanych literą „A” dodano Pepsyny 30.000 E/G (2.000 FIP/G), a do prób oznakowanych literą „B” preparat Pepsyny 2.000 FIP/G. Oba preparaty pochodziły od jednego dostawcy. Nie różniły się one aktywnością enzymatyczną a jedynie rozpuszczalnością w wodzie. Preparat dodany do prób B charakteryzował się całkowitą rozpuszczalnością w wodzie, zaś w przypadku preparatu dodawanego do prób „A” producent deklarował, iż preparat ten będzie dawał klarowny roztwór przy stężeniu 5%. Odczyn pH 1% roztworów obu preparatów wynosił 4,3-4,5.

W badaniach sporządzono roztwory zawiesiny wodnej obu preparatów pepsyny o stężeniu 25%. Do prób zmielonych skór z wodą dodano:

- ✓ próba „0”: 20 g wody – próba odniesienia, bez pepsyny;
- ✓ próba „A₁”: 5 g zawiesiny pepsyny A + 15 g wody; stężenie pepsyny A: 0,46%;
- ✓ próba „A₂”: 20 g zawiesiny pepsyny A; stężenie pepsyny A: 1,85%;
- ✓ próba „B₁”: 5 g zawiesiny pepsyny B + 15 g wody; stężenie pepsyny B: 0,46%;
- ✓ próba „B₂”: 20 g zawiesiny pepsyny B; stężenie pepsyny B: 1,85%;

Ogólna masa każdej próby wynosiła 270 g, w tym 125 g skór.

Wszystkie próby zamknięto w słojach i pozostawiono w temp. otoczenia na 20 godz., okresowego mieszając, w celu dokonania hydrolizy białek. Po tym czasie mieszaniny odwirowano w wirówce sedymentacyjnej przez 10 min, przy 10000 obr/min.

Uzyskano rozdział mieszanin na 3 frakcje: górną – olejową, środkową – wodną i dolną – stały uwodniony osad.

Poszczególne frakcje zebrano oddzielnie i zważono w celu sporządzenia bilansu masowego procesu enzymatycznej hydrolizy skór i rozdziału uzyskanych mieszanin reakcyjnych metodą wirowania.

WYNIKI I DYSKUSJA

Uzyskany w procesie olej, w każdej z prób charakteryzował się łososiową barwą i nikłym, naturalnym zapachem. Bilans mas dla poszczególnych próbek hydrolizowania i rozdziału skór z łososi przedstawiono w tabeli 2.

Dla oceny efektywności zastosowania enzymów proteolitycznych w procesach wydzielania z nich oleju rybnego najistotniejszym jest określenie wydajności odzysku oleju w postaci czystej frakcji olejowej oraz odzysku białek kolagenowych w formie osadu uzyskiwanego po odwirowaniu hydrolizowanych skór.

Wydajność procesu odzyskiwania tłuszczu w procesie hydrolizy wspomaganą enzymatycznie wyniosła od 88,9% do 95,1% w zależności od rodzaju i ilości zastosowanego preparatu pepsyny.

Wyniki te są wyższe od wyniku otrzymanego w próbie zerowej o 38,9-48,6%, co pokazuje, że zastosowanie do procesu hydrolizy dodatku enzymu proteolitycznego – pepsyny o aktywności 2000 FIP/G – zwiększa wydajność procesu ekstrakcji o prawie połowę. Wyniki pokazują stosunkowo

Tabela 2. Bilans mas dla poszczególnych próbek hydrolizowania i rozdziału skór z lososi
Table 2. Mass balance for each of analysed samples and produced fractions of hydrolysed salmon skins

PRÓBA	OZNAKOWANIE PRÓBEK				
	„0” 0% pepsyny	„A1” 0,46% pepsyny	„A2” 1,85% pepsyny	„B1” 0,46% pepsyny	„B2” 1,85% pepsyny
I. Zmielone skóry:					
– Masa (g)	125	125	125	125	125
– pH	6,83	6,85	6,83	6,83	6,84
– Tłuszcz (%/g)	31,04/ 38,8	31,04/ 38,8	31,04/ 38,8	31,04/ 38,8	31,04/ 38,8
II. Masa (g/%)	270 ** /100	270* /100	270*/100%	270*/ 100%	270* /100%
– pH po dodaniu 125 g H ₂ O + 20 g enzymu lub wody i enzymu*	6,83	6,67	6,32	6,63	6,33
– i pH po 20 godz.	6,69	6,50	6,24	6,46	6,26
III. W przelicz. na całą próbkę, 270 g					
– Osad (g),	82,9	74,3	69,1	77,0	68,8
– Faza ciekła, og. (g):	187,3	195,8	199,8	193,0	201,1
– Faza wodna (g)	162,5	160,2	163,9	158,0	164,2
– Faza olejowa (g)	24,8	35,6	36,9	34,5	36,3
IV. W przelicz. na masę próbki, 125 g					
– Osad (%):	66,3	59,44	55,28	61,6	55,04
– Faza wodna (%)	13,86	12,08	15,20	10,85	15,92
– Faza olejowa (%)	19,84	28,48	29,52	27,6	29,04
Odzysk tłuszczu (%)	ok. 64	ok. 91,7	ok. 95,1	ok. 88,9	ok. 93,5

* W próbkach A1 i A2 preparat pepsyny A; w próbkach B1 i B2 preparat pepsyny B

** W próbce „0” zamiast 20 g enzymu dodano 20 g H₂O razem 125 g + 20 g = 145 g H₂O

Źródło: Badania własne

Tabela 3. Bilans masowo-chemiczny frakcji stałych uzyskanych w procesie ługowania tłuszczu ze skór lososi, wodą (próbka „0”) oraz wodą z dodatkiem preparatu pepsyny A w stężeniu 1,85% (próbka „A2”)

Table 3. The mass and chemical balance of solids fractions obtained in extraction process of oil form salmon skins by water (sample “0”) and by water and pepsin A in the concentration of 1,85% (sample “A2”)

PARAMETR	PRÓBA				
	Surowiec – rozdrobnione skóry	„0” osad po ekstr. wodą i odwirowaniu	„A2” osad po enzym. hydroli. i odwirowaniu	Wydajność dla próbki „0” (%)	Wydajność dla próbki „A2” (%)
Masa (g)	100	66,3	55,3	66,3	55,3
Sucha masa (g/%)	49,06/49,06	22,1/33,3 7,42/11,2	18,60/33,6	45,0	37,9
Tłuszcz (g/%)	31,04/31,04	1,0/1,5	5,39/9,7	23,3	17,4
Popiół (g/%)	2,27/2,27		0,91/1,6	44,0	40,0
Białko og. (g/%) (z bilansu)	15,75/15,75	13,66/20,6	12,31/22,3	86,7	78,16
N _{og} (g/%)	2,76/2,76	2,39/3,6	2,14/3,88	86,6	77,5
Hydroksypol.	0,80/0,80	0,72/1,08	0,64/1,16	90,0	80,0
Białka kolagen. B _k (hy-pro x 14) (g/%)	11,2/11,2 (0,8 x 14)	10,02/15,12	8,98/16,24	89,5	80,2
Azot kolagenowy N _k = B _k /5,55 (g/%)	2,02/2,02	1,80/2,72	1,62/2,93	89,1	80,2
Azot niekolagenow. N _{nk} = N _{og} – N _k (g/%)	0,74/0,74	0,58/0,87	0,52/0,95	78,4	70,3
Białka niekolag. N _{nk} x 6,25 (g/%)	4,6/4,6	3,63/5,47	3,3/5,96	78,9	71,7
Białka niekolag. (z bilansu) B _{nk} = B _{og} - B _k (g/%)	4,55/4,55	3,63/5,47	3,33/6,02	79,8	73,2
B _{og} /N _{og}	5,7 (15,75/2,76)	5,72	5,74	-	-

Źródło: Badania własne

niewielkie różnice w wydajności ekstrakcji oleju wspomaganą hydrolizą enzymatyczną z dodatkiem dwóch rodzajów preparatów pepsyny oraz nieco większe z zastosowaniem dwóch stężeń tych preparatów, co może wskazywać na fakt, iż zastosowanie wyższego stężenia - 1,85% pepsyny, pozwala na wyekstrahowanie tylko nieco większej

ilości oleju ze skór łosiowych. Jak pokazały wyniki badań największą wydajność odzysku oleju uzyskano stosując stężenie 1,85% preparatu pepsyny 30.000E/G (2000 FI-P/G) (próbka „A2”) i to dla tej próby wykonano szczegółowy bilans masowo-chemiczny frakcji stałych uzyskiwanych w procesie ługowania tłuszczu (tab. 3).

Wyniki innych autorów pokazały możliwości ekstrakcji oleju z kręgosłupów łososi metodą hydrolizy enzymatycznej (z zastosowaniem enzymu Protamex) z wydajnością wynoszącą 77,4% [6], z głów łososi w temp. 50°C z wydajnością odpowiednio 65% i 88% tłuszczu przy zastosowaniu bromelainy oraz enzymu Protex 30L [8] i z rybnych odpadów mieszanych metodą ekstrakcji płynem w stanie nadkrytycznym z wydajnością ok. 83% [11]. Niższe wydajności odzysku oleju łososiowego wynoszące 55,5-71,1% - dla różnych typów skór - uzyskano metodą tłoczenia [7].

Odzysk tłuszczu uzyskany w opisywanym badaniu z dodatkiem pepsyny jest większy niż odzysk uzyskany w pracach autorów wspomnianych powyżej, co potwierdza skuteczność zastosowanej metody. Niska temperatura stosowana w procesie odzysku tłuszczu pozwala na wykorzystanie mokrego osadu pozostałego po ekstrakcji do wytwarzania żelatyny rybnej.

W mokrym osadzie, otrzymywanym jako odpad w produkcji oleju, pozostaje ok. 10% tłuszczu oraz ok. 80% białek kolagenowych (tab. 3).

Przy zastosowaniu hydrolizy z enzymem proteolitycznym ProtamexTM w nierozpuszczalnym osadzie po ekstrakcji tłuszczu pozostało jeszcze 18% tłuszczu [6]. Zastosowana w tym badaniu metoda pozwala na osiągnięcie niższej zawartości tłuszczu we frakcji osadowej a więc lepsze jej oczyszczenie.

Otrzymana po hydrolizie enzymatycznej frakcja osadowa może być dobrym surowcem do otrzymywania żelatyny rybnej, jednak w procesie otrzymywania żelatyny niezbędne byłoby poddanie osadu dalszemu usuwaniu pozostałości tłuszczu.

PODSUMOWANIE

Zastosowana w badaniach metoda ekstrakcji oleju rybnego ze skór całych w warunkach niskotemperaturowych z zastosowaniem dodatku pepsyny – przyniosła bardzo korzystne rezultaty. Pozwala ona na odzysk ok. 89-95% tłuszczu z rozdrobnionych skór z tkanką podskórną, które są trudnym do utylizacji surowcem odpadowym powstającym w zakładach przetwórstwa rybnego podczas produkcji filetów z łososia wędzonych na zimno. Wynik taki stanowi o blisko 50% wzrost efektywności operacji ekstrakcji w porównaniu do zastosowania jako substancji ługującej jedynie wody.

Ponadto niska temperatura prowadzonej operacji ekstrakcji, nie przekraczająca 20°C, pozwala na późniejsze zastosowanie mokrego osadu (bogatego w białka kolagenowe), powstającego przy produkcji oleju, do wytwarzania żelatyny.

W zakładach tych, gdzie część obróbki odbywa się ręcznie, dodatkowe mizdrowanie surowców odpadowych, jakim są skóry, byłoby pracochłonne. Opisana metoda pozwala na ekstrakcję oleju bezpośrednio w zakładzie przetwórczym, co z jednej strony zmniejszyłoby ilość odpadów wytwarzanych przy produkcji filetów z łososi, a z drugiej pozwoliłoby na wyprodukowanie dodatkowych wyrobów o wartości dodanej jakim jest olej łososiowy, stosowany np. do pasz dla zwierząt oraz mokry osad do produkcji żelatyny.

LITERATURA

- [1] **AIDOS I., KREB N., BOONMAN M., LUTEN J. B., BOOM R. M., VAN DER PADT A. 2003.** *Influence of production process parameters on fish oil quality in a pilot plant.* Journal of Food Science, 68: 581-586.
- [2] **AIDOS I., VAN DER PADT A., BOOM R.M., LUTEN J.B. 2001.** *Upgrading of maatjes herring byproducts: Production of crude fish oil.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49: 3697-3704.
- [3] **ARYEE A. N. A., SIMPSON B. K. 2009.** *Comparative studies on the yield and quality of solvent-extracted oil from salmon skin.* Journal of Food Engineering, 92: 353-358.
- [4] **DUNFORD NT, TEMMELI F, LEBLANC E. 1997.** *Supercritical CO₂ extraction of oil and residual proteins from Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) as affected by moisture content.* Journal of Food Science, 62: 289-94.
- [5] **HIRATA H., SAEKI H., NONAKA M., KAWASAKI K., OOIZUMI T., MOTOE K. 1993.** *Recovery of fish oil from the manufacturing process of highly nutritional fish meat for foodstuffs from sardine.* Nippon Suisan Gakkaishi, 59: 111-6.
- [6] **LIASET B., JULSHAMN K., ESPE M. 2003.** *Chemical composition and theoretical nutritional evaluation of the produced fractions from enzymic hydrolysis of salmon frames with ProtamexTM.* Process Biochemistry, 38: 1747-1759.
- [7] **MAZUR K., KOŁODZIEJ K., KOŁODZIEJSKI W. 2011.** *Ocena przydatności technologicznej odpadowych skór z łososi do pozyskiwania z nich oleju rybnego metodą tłoczenia.* Żywność, Nauka, Technologia, Jakość, 4 (77), 151-159.
- [8] **MBATIA B., ADLERCREUTZ D., ADLERCREUTZ P., MAHADHY A., MULAA F., MATTIASSON B. 2010.** *Enzymatic oil extraction and positional analysis of ω-3 fatty acids in Nile perch and salmon heads.* Process Biochemistry, 45: 815-819.
- [9] **MOFFAT C.F., MCGILL A.S., HARDY R., ANDERSON R.S. 1993.** *The production of fish oils enriched in polyunsaturated fatty acids containing triglycerides.* J. Am. Oil. Chem. Soc., 70: 133-8.
- [10] **SZOSTAK S, RAKOWSKI M., BUDNY T. 2013.** *Morska Gospodarka Rybna w 2012 r.* MIR-PIB, Gdynia.
- [11] **RUBIO-RODRÍGUEZ N., DE DIEGO S.M., BELTRÁN S., JAIME I., SANZ M. T, ROVIRA J. 2012.** *Supercritical fluid extraction of fish oil from fish byproducts: A comparison with other extraction methods.* Journal of Food Engineering, 109: 238-248.
- [12] **Zgłoszenie patentowe Nr 392002 z dnia 29.07.2010 r., pt.: Sposób otrzymywania oleju rybnego z odpadów ryb tłustych, zwłaszcza łososi.** Zgłaszający: Politechnika Gdańska i MK AQUA sp. z o. o. Szczecin. Skrót opisu opublikowany przez Urząd Patentowy RP, 30.01.2012.