

KAMILA MAZUR, KAZIMIERZ KOŁODZIEJ, WIKTOR KOŁODZIEJSKI

OCENA PRZYDATNOŚCI TECHNOLOGICZNEJ ODPADOWYCH SKÓR Z ŁOSOSI DO POZYSKIWANIA Z NICH OLEJU RYBNEGO METODĄ TŁOCZENIA

Streszczenie

Tłuszcz zawarty w skórkach łososi to cenny naturalny olej rybny. Jest on bogaty w n-3 wielonienasycone kwasy tłuszczowe, a substancje białkowe w nim zawarte to w większości białka kolagenowe. Dlatego też skóry z łososi stanowią dobry surowiec do pozyskiwania z nich oleju rybnego oraz do wytwarzania kolagenu i żelatyny. Warunkiem wykorzystywania skór z łososi do wytwarzania kolagenu lub żelatyny jest usunięcie z nich tłuszczu, bez powodowania cieplnej lub chemicznej denaturacji białek kolagenowych, co umożliwiają metody fizyczne.

Stwierdzono, że najprostszą i najbardziej efektywną metodą wydzielania oleju ze skór łososi jest tłoczenie. Wykazano, że przy zastosowaniu ciśnienia o wielkości około 3 MPa można wydzielić ze skór do 90 % zawartego w nich oleju rybnego. W wyciekach skór łososi zawartość pozostałego tłuszczu wynosi jeszcze około 10 %. W przypadku wykorzystywania takich skór do wytwarzania kolagenu lub żelatyny pozostały w nich tłuszcz powinien być usuwany innymi metodami.

Słowa kluczowe: skóry z łososi, olej rybny, metoda tłoczenia

Wprowadzenie

W przemyśle rybnym w Polsce nastąpił dynamiczny wzrost przetwórstwa łososi pochodzących z norweskich hodowli, głównie na eksportowe produkty wędzone. W roku 2008 import do Polski świeżych łososi, patroszonych z głowami, z przeznaczeniem do przetwórstwa, wyniósł ponad 75 tysięcy ton, z tego na eksportowe produkty przeznaczono około 40 tysięcy ton [1]. Przy przetwarzaniu takiego surowca na produkty wędzone, głównie plastrowane filety bez skóry, surowce odpadowe: głowy, kręgosłupy, płetwy, skóry i inne, stanowią łącznie, według szacunkowych danych z zakładów przetwórstwa rybnego, około 45 % masy przetworzonego surowca. W ciągu roku w Polsce powstaje ponad 33 tysiące ton rybnych odpadów z łososi,

z czego ponad 1,6 tysiąca ton to surowe i wędzone skóry. Ocena ilościowa i charakterystyka surowców odpadowych z łososi wykazały, że procentowy udział tych surowców w stosunku do masy ryb patroszonych z głowami wynosi: głowy 12 %, kręgosłupy 11 %, skóry 5 %.

Stan mikrobiologiczny odpadów z przetwórstwa łososi oraz zawartość w nich znacznych ilości substancji użytecznych żywieniowo: białek i tłuszczu, w tym wielonienasyconych kwasów tłuszczowych omega-3 (PUFA) oraz soli mineralnych uzasadniają poszukiwania nowych kierunków ich wykorzystywania.

Odpady z przetwórstwa łososi, szczególnie skóry mogą stanowić dobry surowiec do wytwarzania innowacyjnych produktów rynkowych o dużej wartości dodanej, takich jak np. farmaceutyczny olej rybny o specyficznych właściwościach, a także kolagen i żelatyna.

Celem badań była charakterystyka odpadowych skór z łososi oraz określenie możliwości ich wykorzystywania jako surowca do pozyskiwania oleju rybnego, przy jednoczesnym uniknięciu denaturacji białek kolagenowych.

Materiał i metody badań

Materiałem badawczym były skóry z łososi hodowlanych, powstające przy odskórzaniu filetów z przeznaczeniem na produkty konsumpcyjne. Próby do badań pochodziły z trzech zakładów przetwarzających łososię, zlokalizowanych w województwie pomorskim. Pobierane były w marcu, kwietniu, maju oraz październiku 2008 r. Skóry, surowe i wędzone, po podzieleniu na partie i oznakowaniu, przechowywano w stanie zamrożonym. Próby do poszczególnych oznaczeń pobierano sukcesywnie.

Próby technologiczne miały na celu określenie optymalnych warunków pozyskiwania oleju ze skór łososi, bez powodowania chemicznej lub termicznej denaturacji białek kolagenowych. W tym celu wstępną obróbkę surowca przeprowadzono w zachowawczych warunkach temperaturowych, tak aby temperatura surowca nie przekraczała 15 °C [3, 5, 6]. Dla porównania wykonywano próby na skórkach surowych i wędzonych.

Postępowanie technologiczne obejmowało:

1. Wstępne przygotowanie skór: mizdrowanie (oddzielanie podskórnej tkanki mięsno-tłuszczowej) oraz rozdrabnianie skór w wilku z sitem o średnicy otworów Ø3 mm.
2. Mechaniczne wydzielanie oleju przez prasowanie: rozdrobnione skóry prasowano w prasie tłokowej. Wydzieloną frakcję ciekłą oczyszczano poprzez wirowanie w wirówce laboratoryjnej, przy obrotach 6 tys./min w ciągu 10 min.
3. Bezpośrednie wydzielanie oleju przez wirowanie: rozdrobnione skóry wirowano w wirówce laboratoryjnej, przy obrotach 6 tys./min w ciągu 10 min. Dokonywano ilościowej oceny obu rozdzielonych frakcji (stałej i ciekłej).

W przygotowanych próbach skór łososiowych oznaczano podstawowy skład chemiczny: zawartość suchej masy (metodą wagową), zawartość białka (metodą Kjeldahla w aparacie Kjeltex System), ogólną zawartość tłuszczu (metodą Soxhleta) oraz zawartość związków mineralnych w postaci popiołu (metodą wagową po mineralizacji próbki). Do oznaczenia poszczególnych kwasów tłuszczowych zawartych w pozyskanym oleju rybnym zastosowano technikę chromatografii gazowej z wykorzystaniem detektora FID. Oznaczenie zawartości hydroksyproliny wykonano zgodnie z metodyką normy [2]. Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach.

Efektywność operacji wyłaczania oleju z odpadowych skór łososi badano przy zastosowaniu modelowej prasy tłokowej i maksymalnym ciśnienia 3,13 MPa. Prasowano skóry poddane mizdrowaniu, a następnie rozdrobnione w wilku.

Wyniki i dyskusja

Podstawowy skład chemiczny skór z łososi

Wyniki badań podstawowego składu chemicznego poszczególnych odpadowych skór z łososi, powstających w procesie przetwórstwa tych ryb, wykazały istotne zróżnicowanie (tab. 1). W przypadku łososi hodowlanych istotny wpływ na skład chemiczny tkanki miały pasze, którymi karmione były ryby. Istotne jest również czy skóry oddzielano z fileta surowego, czy wędzonego oraz grubość pozostawionej warstwy podskórnej tkanki mięsno-tłuszczowej. Skóry łososiowe wraz z podskórną tkanką mięsno-tłuszczową, ze względu na stwierdzoną w nich wysoką zawartość wielonienasyconych kwasów tłuszczowych omega-3, stają się interesującym surowcem do pozyskiwania z nich produktów o cechach żywności funkcjonalnej.

Tabela 1

Zawartość podstawowych składników chemicznych w poszczególnych rodzajach odpadów łososiowych.
Contents of basic chemical components in individual types of salmon wastes.

Składnik / Component [%]	A	B	C	D
Sucha masa / Dry weight	44,7 ± 3,3	68,0 ± 5,2	66,2 ± 4,7	62,2 ± 0,6
Woda / Water	55,4 ± 3,3	32,1 ± 5,3	33,9 ± 4,6	37,9 ± 0,6
Azot ogólny (N _t) / Total nitrogen	3,5 ± 0,1	3,5 ± 0,7	6,3 ± 0,4	2,5 ± 0,1
Białko ogólne (N _t × 6,25) / Total protein	21,9 ± 0,9	21,6 ± 4,9	39,1 ± 2,5	15,5 ± 0,3
Tłuszcz / Fat	23,6 ± 5,4	47,8 ± 1,6	24,6 ± 205	43,4 ± 1,2
Popiół / Ash	1,6 ± 0,4	4,8 ± 0,1	7,2 ± 0,1	4,1 ± 0,1

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Zakres wartości z trzech oddzielnych prób / Range of values from three separate samples.

A – skóry surowych łososi z podskórną tkanką mięsno-tłuszczową / raw salmon skins with subcutaneous meat and adipose tissue;

B – skóry wędzonych łososi z podskórną tkanką mięsno-tłuszczową / smoked salmon skins with subcutaneous meat and adipose tissue;

C – skóry wędzonych łososi po usunięciu podskórnej tkanki mięsno-tłuszczowej / smoked salmon skins after removing subcutaneous meat and adipose tissue;

D – podskórna tkanka mięsno-tłuszczowa usunięta ze skór z wędzonych łososi / subcutaneous meat and adipose tissue removed from smoked salmon skins.

Wytłaczanie oleju ze skór

Stwierdzono, że maksymalne ciśnienie, jakie można zastosować do wytłaczania oleju z rozdrobnionych skór uzyskiwanych po odskórzeniu wędzonych filetów z łososi wynosi 3,13 MPa. Wyższe ciśnienie powodowało destrukcję mechaniczną i plastyfikację skór, co uniemożliwiało oddzielanie oleju od części stałych. Wyniki prób efektywności pozyskiwania oleju z odpadowych skór łososi przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2

Efektywność wytłaczania, przy ciśnieniu 3,13 MPa, oleju z surowych i wędzonych skór łososi w zależności od sposobu przygotowania skór do prasowania.

Oil pressing effectiveness at a pressure of 3.13 MPa from raw salmon skins and smoked salmon skins depending on the skin preparation method.

Wyniki prasowania Results of pressing	Rodzaj i sposób przygotowania skór / Type and method of preparing skins			
	Surowe pokrojone Raw chopped	Surowe zmielone Raw minced	Wędzone oczyszczone, zmielone Smoked, cleaned, minced	
Materiał do prasy: Material for the press:			(I)	(II)
- masa próby [%] weight of sample [%]	100	100	100	100
- zawartość tłuszczu [%] content of fat [%]	29	29	27	27
Wytłoki: / Press cake:				
- masa względna [%] relative weight [%]	75,2	56,9	74,0	71,3
- zawartość tłuszczu [%] content of fat [%]	17,2	20,7	10,85	9,8
Fracja ciekła: Liquid fraction:				
- masa względna [%] relative weight [%]	24,8	43,1	26,0	28,7
- zawartość tłuszczu [%] content of fat [%]	65,0	39,7	73,0	67,0
Stopień odzysku - tłuszczu [%] Fat recovery degree [%]	55,5	59,0	70,3	71,1

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Względne odchylenie standardowe z dwóch prób wynosi do 1% / Relative standard deviation for 2 samples is up to 1%.

Analiza wyników efektywności wydzielania oleju rybnego z odpadowych skór łososi (tab. 2) wykazała, że ze zmielonych, wędzonych skór poddanych mizdrowaniu można pozyskać o około 10 % więcej oleju niż ze skór surowych poddanych identycznej obróbce wstępnej. Znaczący wpływ na większy odzysk oleju, w przypadku skór z wędzonych łososi, mógł mieć proces wędzenia oraz poprzedzające go solenie ryby.

Przy przetwarzaniu wytlóków skór łososi na kolagen lub żelatynę pozostały w nich tłuszcz (tab. 3) musiałby być usuwany innymi metodami niż prasowanie. Możliwą do wykorzystania metodą jest ługowanie wytlóków wodą, a następnie ich prasowanie lub odwirowywanie. Wstępne próby wykazały, że tym sposobem można w surowcu do przetwarzania na kolagen lub żelatynę zmniejszyć zawartość tłuszczu, w przeliczeniu na suchą masę, z ok. 17 do 4,9 %.

Tabela 3

Zawartość podstawowych składników chemicznych w wytlókach.
Content of basic chemical components in press cake.

Składnik / Component [%]	A	B
Sucha masa Dry weight	63,8 ± 0,2	29,4 ± 0,1
Woda Water	36,2 ± 0,2	70,6 ± 0,2
Białko ogólne Total protein	46,8 ± 0,1	25,6 ± 0,1
Azot ogólny Total nitrogen	4,8 ± 0,1	4,1 ± 0,1
Tłuszcz / Fat		
a) w mokrej masie / in wet weight	10,9 ± 0,3	1,4 ± 0,1
b) w suchej masie / in dry weight	17,0 ± 0,4	4,9 ± 0,3

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Zakres wartości z trzech oddzielnych prób / Range of values from three separate samples

A – skóry z wędzonych łososi po prasowaniu / smoked salmon skins after pressing;

B – rozdrobnione skóry z wędzonych łososi po ekstrakcji i prasowaniu / shredded smoked salmon skins after extraction and pressing.

Zawartość białek kolagenowym w odpadowych skórkach z łososi określano na podstawie oznaczania w nich ilości hydroksyproliny. Stwierdzono istotną różnicę między zawartością hydroksyproliny w skórkach z podskórną tkanką mięsno-tłuszczową (0,68 %) i w skórkach po odseparowaniu tej tkanki (1,21 %). W przypadku skór z tkanką podskórną koncentracja hydroksyproliny, z uwagi na występowanie tkanki mięsno-tłuszczowej, była znacznie mniejsza niż w przypadku skór mizdrowanych. Wynika to z faktu, że im większa jest zawartość oleju rybnego, tym zawartość hydroksyproliny

w skórkach jest mniejsza. W przypadku wytlóków uzyskanych po ich ekstrakcji wodą i odprasowaniu, zawartość hydroksyproliny zmalała istotnie z 2,62 % do 1,34 %, w wyniku uwodnienia wytlóków.

Zawartości hydroksyproliny w przeliczeniu na białka kolagenowe w poszczególnych rodzajach skórk łososiowych przedstawiono w tab. 4.

Tabela 4

Zawartość hydroksyproliny w skórkach łososiowych oraz w wytlókach i jej przeliczenie na białka kolagenowe.

Content of hydroxyproline in salmon skins and in press cake and its conversion into collagen protein.

Składnik Component [%]	A*	B*	C*	D*	E*	F*
Hydroksyprolina Hydroxyproline	1,21 ± 0,01	1,63 ± 0,04	0,68 ± 0,02	2,43 ± 0,01	2,62 ± 0,01	1,34 ± 0,01
Białka kolagenowe Collagenous protein	17,8 ± 0,01	24,0 ± 0,04	10,0 ± 0,02	35,7 ± 0,01	38,5 ± 0,01	19,7 ± 0,01

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Zakres wartości z dwóch oddzielnych prób / Range of values from three separate samples

*14,7 – współczynnik przeliczeniowy na białka kolagenowe / conversion factor into collagenous protein [4]

A – skórk z surowych łososi z podskórną tkanką mięsno-tłuszczową / raw salmon skins with subcutaneous meat and adipose tissue;

B – skórk z surowych łososi po usunięciu podskórnej tkanki mięsno-tłuszczowej / raw salmon skins after removing subcutaneous meat and adipose tissue;

C – skórk z wędzonych łososi z podskórną tkanką mięsno-tłuszczową / smoked salmon skins with subcutaneous meat and adipose tissue;

D – skórk z wędzonych łososi po usunięciu podskórnej tkanki mięsno-tłuszczowej / smoked salmon skins after removing subcutaneous meat and adipose tissue;

E – rozdrobnione skórk z wędzonych łososi po prasowaniu shredded smoked salmon skins after pressing;

F – rozdrobnione skórk z wędzonych łososi po ekstrakcji i prasowaniu / shredded smoked salmon skins after extraction and pressing.

Skład kwasowy olejów z odpadowych skórk z łososi

W olejach wydzielonych ze skórk wędzonych filetów łososi oraz z oddzielonej od skórk tkanki mięsno-tłuszczowej określono zawartość kwasów tłuszczowych.

W tab. 5. przedstawiono zawartość głównych grup kwasów tłuszczowych w olejach uzyskanych ze skórk łososi pochodzących z akwakultury oraz, dla porównania, w tłuszczu mięsa dzikich łososi atlantyckich, oznaczonych przez Westre i wsp. [7].

Tabela 5

Zawartość głównych grup kwasów tłuszczowych w olejach rybnych uzyskanych ze skór łososi hodowlanych oraz w oleju z mięsa dzikiego łososa atlantyckiego.

Content of major fatty acids groups in fish oils obtained from the skins of farmed salmons and in the oil from meat of wild Atlantic salmons.

Rodzaj kwasów tłuszczowych Type of fatty acids [%]	Olej ze skór z wędzonych łososi Oil from smoked salmon skins	Olej z tkanki podskórnej łososi oddzielonej od skór Oil from the subcutaneous tissue separated from salmon skins	Olej z mięsa łososa dzikiego atlantyckiego* Oil from wild Atlantic salmon meat
SFA	16,4	16,1	22,5
MUFA	38,0	38,4	50,3
PUFA	45,5	45,4	25,2
n-3	30,6	30,6	20,4
n-6	12,8	12,8	5,2
n-6/n-3	0,4	0,4	0,25
EPA+DHA	11,8	12,4	14,6
EPA	2,6	2,4	5,6
DHA	9,2	10,0	9,0
DPA	3,7	3,7	2,1
ALA	13,1	13,0	0,9

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Powtarzalność metody wyrażona, jako względne odchylenie standardowe średniej z 10 pomiarów jednej próbki wynosi do 0,5 % / Repeatability of the method expressed as a relative standard deviation for 10 measurements of one sample is up to 0.5%.

SFA – nasycone kwasy tłuszczowe; MUFA – jednonasycone kwasy tłuszczowe; PUFA – wielonienasycone kwasy tłuszczowe; EPA – kwas ikozapentaenowy / icosapentaenoic acid; DHA – kwas dokozaheksaenowy / docosahexaenoic acid; DPA – kwas dokozapentaenowy / docosapentaenoic acid; ALA – kwas α -linolenowy / α -linoleic acid.

* Źródło / Source [7]

Skład kwasowy tłuszczu zawartego w skórkach oraz w ciemnych mięśniach podskórnych był zbliżony. Łączny PUFA w składzie kwasowym tłuszczu przekracza 45 %; w tym kwasy n-3 PUFA stanowią 30 %. Porównanie składu kwasowego tłuszczu uzyskanego ze skór łososi pochodzących z akwakultury, ze składem kwasowym tłuszczu dzikiego łososa atlantyckiego wskazuje, że różnią się one znacząco. W tłuszczu łososi hodowlanych więcej jest kwasów tłuszczowych C18, jedno- i wielonienasyconych, szczególnie kwasu C18:3, n-3 (α -linolenowego, ALA).

Podsumowanie

Przeprowadzone próby wykorzystywania odpadowych skór z łososi wykazały, że możliwą do praktycznego stosowania metodą odzysku z nich oleju rybnego, z jednoczesnym zachowaniem właściwości białek kolagenowych, jest prasowanie. W celu zwiększenia stopnia odzysku oleju ze skór metodą prasowania korzystne jest mechaniczne oczyszczenie ich z pozostałości podskórnej tkanki mięsno-tłuszczowej. Z tak przygotowanych skór łososi metodą tłoczenia przy ciśnieniu około 3 MPa można wydzielić do 90 % oleju rybnego zawartego w odpadowych skórkach, uzyskując z 1 kg skór z wędzonych łososi około 340 g oleju. Wytłoki skór stanowią około 30 % pierwotnej masy odpadów skórnych, a zawartość w nich tłuszczu wynosi jeszcze około 10 %. W przypadku wykorzystywania takich wytłoków skór jako surowca do wytwarzania rybnego kolagenu lub żelatyny tłuszcz ten musiałby być usuwany innymi metodami niż wytlaczanie.

Literatura

- [1] Hryszko K., Seremak-Bulge J., Kuzebski E., Pieńkowska B., Rakowski M., Szostak S., Drożdż J.: Rynek ryb. Stan i perspektywy. Wyd. IERiGŻ-PIB, **13**, 28-30.
- [2] PN-ISO 3496: 2000. Zawartość hydroksyprowliny, metoda spektrofotometryczna.
- [3] Reich G.: Kolagen. Zarys metod, wyniki i kierunki badań. WNT, Warszawa 1966.
- [4] Rogacka G.: Właściwości chemiczne kolagenu skór dorsza. Praca magisterska wykonana pod kierunkiem M. Sadowskiej, Politechnika Gdańska, Niepublikowana, Gdańsk 2000.
- [5] Skierka E., Sadowska M., Karwowska A.: The influence of different acids and pepsin on the extractability of collagen from the skin of Baltic cod. *Food Chem.*, 2007, **105**, 1302-1306.
- [6] Tylingo R.: Modyfikowanie kolagenu skór dorsza bałtyckiego poprzez tworzenie kompleksów z κ -karagenem i sieciowanie a funkcjonalne właściwości błon. Rozprawa doktorska wykonana w Katedrze Chemii, Technologii i Biotechnologii Żywności, pod kierunkiem M. Sadowskiej, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2006.
- [7] Westre K., Holst J., Rimestad A. H., Paulsen D., Lie O.: Facts about fish. Norwegian Seafood Export Council. Seafood from Norway.

ASSESSMENT OF TECHNOLOGICAL USABILITY OF SALMON WASTE SKINS AS SOURCE OF FISH OIL OBTAINED USING PRESSING METHOD

S u m m a r y

Fat contained in the salmon skins is valuable natural fish oil. It is rich in n-3 polyunsaturated fatty acids and the protein substances contained therein consist mainly of collagenous protein. Therefore, the salmon skins are a good source for producing fish oil and for manufacturing collagen and gelatine. A condition for using salmon skins in order to manufacture collagen or gelatine is to remove its fat causing thermal or chemical denaturation of collagenous proteins. This is possible provided physical methods are used.

It was found that the simplest and most effective method of releasing oil from salmon skins is pressing. It was shown that the application of ca. 3 MPa pressure makes it possible to release up to 90% of the fish oil contained in salmon skins. The content of residual fat in salmon press cake is still around 10%. If the press cake is intended for use as a raw material for producing fish collagen or gelatine, then, the fat therein should be removed using other methods.

Key words: salmon skins, fish oil, pressing method ☒