

ИЗМЕНЕНИЯ НЕБЕЛКОВЫХ ФОРМ АЗОТА В МЯСЕ РЫБЫ ПРИ ПОСОЛЕ И ХРАНЕНИИ

Е. П. Сафонова

Лаборатория химического консервирования ВНИРО

Изменения азотистых веществ в мясе рыбы при посоле и хранении разные авторы рассматривали с различных точек зрения, поскольку эти изменения сложны и зависят от многих факторов.

Колчев [4] изучал влияние солей нескольких месторождений при посоле керченской и беломорской сельди и леща. Он определял изменения азота общего, белкового, моноаминокислот и аммиака.

Алеев [1] наблюдал за изменениями общего, белкового и растворимого небелкового азота в мясе соленой сельди, судака и карпа при хранении, причем эти изменения изучались в связи с бактериологическими процессами.

В работе Мессинг [6] определялась роль молочнокислых и протеолитических микробов при созревании соленой сельди. Для характеристики распада белка в мясе рыбы и в тузлуке устанавливалось содержание азота аминокислот, а в некоторых случаях и остаточного аммиачного азота.

Тресслер [9] при посоле морского окуня и речной сельди изучал влияние химического состава соли, температуры, разделки рыбы и способа посола на степень разложения белка в рыбе.

Цель нашей работы заключалась в изучении количественных изменений небелковых форм азота в мясе рыбы в процессе посола и хранения, а также в изучении распада белка при хранении несозревающей соленой рыбы. Объектом изучения были донская сельдь и судак; при хранении исследовалась сельдь разной солености.

Химическому исследованию подвергались рыба-сырец, рыба после четырех и десяти дней посола, соленая рыба в течение шестимесячного хранения.

Условия посола рыбы

Свежую сельдь с места улова доставляли во льду на Азовский рыбный комбинат; в посол сельдь поступала через 6—8 часов после вылова. В чанах сельдь пересыпали по рядам солью и льдом. Количество соли составляло около 24%, а льда — около 15% к весу рыбы. После загрузки сельди в чан наливали крепкий рассол — около 10% к весу рыбы. Сельдь просаливалась при 10°.

Для опытного хранения из чана отбиралась сельдь: 1) малосоленая — после 4 суток посола (содержание NaCl в мясе 8,49%, в мышечном соке рыбы 13,52%) и 2) крепкосолёная — после 10 суток посола (содержание NaCl в мясе 13,84%, в мышечном соке рыбы — 22,89%).

Сельдь была уложена в бочки и залита: крепкосолёная — насыщенным, а малосоленая — разбавленным натуральным тузлуком.

Судак разделанный просаливали в том же помещении, где и сельдь, обычным промысловым способом. Из чана судак был взят после

12 суток посола (содержание NaCl в мясе было 19,51%, в мышечном соке рыбы — 25,73%). Соленую рыбу укладывали в ящики.

Соленая сельдь и судак были отправлены в Москву и помещены в камеру холодильника, где и хранились при температуре 2°.

Методика химических определений

Отобранную для химических исследований рыбу (средняя проба) разделяли, а затем мясо этой рыбы дважды пропускали через мясорубку и для большей однородности растирали еще в ступке.

Определение общего азота производилось по Кьельдалю посредством сжигания навески мяса серной кислотой с медным купоросом.

Определение белкового и небелкового азота. Для определения белкового и небелкового азота был принят за основу с небольшими изменениями метод проф. Ильина.

Навеска рыбного фарша весом около 1,5 г помещалась в коническую колбу, туда же наливалось 50 мл дистиллированной воды. Фарш размешивали палочкой, колбу закрывали пробкой и содержимое взбалтывали в течение полутора часов. После взбалтывания частицы фарша смывали со стенок колбы дистиллированной водой, добавляемой в количестве 50 мл. Содержимое колбы подкислялось 10%-ной уксусной кислотой до слабозеленого окрашивания в присутствии метилрога и нагревалось на кипящей водяной бане до полного свертывания белковых веществ. Осадок отстаивался, и теплую смесь фильтровали. Фильтр с осадком несколько раз промывали горячей водой (промывные воды добавляли к фильтрату), подсушивали на воздухе и сжигали по Кьельдалю.

В осадке определяли белковый, а в фильтрате — небелковый азот. Определенную часть фильтрата выпаривали с двумя миллилитрами H_2SO_4 . В дальнейшем определение производилось по Кьельдалю.

Определение азота пептонов. В оставшемся фильтрате фосфорновольфрамовой кислотой осаждался азот пептонов. Осадок отстаивался в течение 12 часов, отфильтровывался и промывался дистиллированной водой. Далее определение велось обычным методом — по Кьельдалю.

Определение азота аминокислот. Исследуемое вещество в количестве 100 г переносилось в измерительный цилиндр, в который наливалась дистиллированная вода до объема 500 мл. После взбалтывания в течение часа на шюттель-аппарате содержимое цилиндра фильтровалось. Фильтрат в количестве 200 мл отбирался пипеткой в колбу емкостью 250 мл, туда же постепенно, при постоянном взбалтывании, доливалась 20%-ная трихлоруксусная кислота до метки на колбе. После осаждения белков осадок отстаивался в течение 30 минут, затем 100 мл жидкости отфильтровывалось в цилиндр, в который прибавлялось также 2 г кристаллического $BaCl_2$ и 0,5 N NaOH до сильно щелочной реакции на лакмусовую бумажку. После этого объем жидкости доводился до 125 мл, образовавшийся осадок отстаивался 15 минут и быстро отфильтровывался через складчатый фильтр.

Для анализа бралось по 25 мл фильтрата в 3 колбы. В одной колбе производилась нейтрализация фильтрата 0,5 N HCl (по розоловой кислоте), избыток которой точно нейтрализовался 0,1 N NaOH. Количество 0,5 N HCl и 0,1 N NaOH, пошедшее для нейтрализации фильтрата, прибавлялось в две другие колбы, в которые наливалось по 10 мл нейтрализованного формалина и жидкость титровалась 0,1 N NaOH с фенолфталеином.

Определение азота летучих оснований производилось методом отгона с водяным паром, в присутствии окиси магния.

Результаты производившихся нами анализов приведены в табл. 1 и 2.

Изменение количества различных форм азота в мясе сельди при посоле и хранении

Время взятия пробы для анализа	Наименование пробы	Влага (в %)	NaCl (в %)	Концентрация соли в мышечном соке (в %)	Азот общий (в %)	Различные формы азота (в % общего азота)				летучие основания
						белковый	небелковый	пептоны	аминокислоты	
Посола										
16/IV	Сельдь свежая (сырье для посола)	68,8	—	—	2,63	86,31	14,44	3,04	2,27	0,68
21/IV	Сельдь после 4 суток посола	54,30	8,49	13,52	2,99	85,62	14,71	3,34	3,24	0,63
27/IV	Сельдь после 10 суток посола	47,07	13,84	22,69	2,90	84,49	14,13	4,50	3,51	0,73
Хранение крепкосололенной сельди										
15/VII	Крепкосоложенная сельдь (через 60 суток от начала посола)	46,63	14,89	24,20	3,19	80,87	17,21	4,39	3,76	0,78
27/IX	Крепкосоложенная сельдь (через 133 суток от начала посола)	46,46	14,25	23,47	3,11	80,06	19,61	5,46	4,92	0,87
24/X	Крепкосоложенная сельдь (через 159 суток от начала посола)	45,80	13,97	23,37	3,06	79,41	20,26	6,86	4,90	1,01
Хранение малосололенной сельди										
17/VII	Малосоложенная сельдь (через 62 суток от начала посола)	54,28	9,73	15,21	3,23	73,68	25,38	4,95	8,29	1,64
25/XI	Малосоложенная сельдь (через 131 сутки от начала посола)	53,53	8,93	14,30	3,39	67,84	28,61	6,49	8,85	1,89
22/X	Малосоложенная сельдь (через 157 суток от начала посола)	52,86	9,26	14,90	3,20	68,44	29,75	6,25	9,37	2,00

Изменение количества различных форм азота в мясе судака при посоле и хранении

Время экспериментальной пробы	Наименование пробы	Влага (в %)	NaCl (в %)	Концентра- ция соли в мышечном соке (в %)	Азот общий (%)	Различные формы азота (в % общего азота)				
						белковый	небелковый	пептоны	аминокис- лоты	
										летучие основания
Посо л										
6/V	Судак свежий (сырье для посола)	81,54	—	—	2,61	88,88	13,02	1,91	—	0,38
11/V	Судак после 4 суток посола	68,49	11,52	15,35	3,67	86,64	13,08	4,35	—	0,43
19/V	Судак после 12 суток посола	56,29	19,51	25,73	3,56	87,36	12,92	7,30	—	0,38
Х р а н е н и е										
19/VII	Судак после 74 суток посола	58,18	18,66	3,68	3,57	89,63	12,32	8,12	1,68	0,22
30/XI	Судак после 147 суток по- сола	57,25	18,64	24,56	3,63	87,60	13,50	8,54	2,37	0,55
28/X	Судак после 174 суток по- сола	56,43	18,00	24,18	3,79	84,17	15,83	7,94	2,27	0,48

Из табл. 1 видно, что количество небелкового азота по отношению к общему в мясе сельди во время посола не изменяется, но во время хранения оно заметно возрастает, особенно в малосоленой сельди; так, уже через 2 месяца ее хранения содержание его увеличилось почти вдвое (с 14,71 до 25,38%).

Следует отметить, что к этому времени малосоленая сельдь по органолептической оценке была вполне созревшей и лучшей по качеству, чем крепкосолёная.

С химической стороны более созревшая сельдь характеризуется большим содержанием небелкового азота. В малосоленой сельди через 2 месяца хранения содержалось 25,38% небелкового азота, а в крепкосолёной — только 17,21%.

Рассматривая изменения азота пептонов, видим, что количество этого азота увеличивается как в процессе посола, так и при хранении и почти в одинаковой степени как у малосоленой, так и у крепкосолёной сельди.

Нарастание этого азота обуславливается расщеплением белка, которое, как указывает Резниченко [8], протекает в две фазы.

Наблюдаемая дезагрегация белкового вещества, идущая без накопления свободных аминных групп (первая фаза протеолиза), является следствием воздействия дезагрегационного фермента панкреатина, разрушающего молекулы белка по линии ассоциативных связей.

Полученные в первой фазе протеолиза в результате воздействия дезагрегирующего фермента полипептиды, в дальнейшем, под воздействием гидролитических протеиназ, разрушаются по месту пептидных связей, что сопровождается нарастанием аминного азота (вторая фаза протеолиза).

Из наших анализов видно, что начальная фаза расщепления белка проходит почти одинаково как у крепкосолёной, так и у малосоленой сельди.

Если мы рассмотрим вторую фазу расщепления белка, которая характеризуется, как полагает Резниченко, накоплением аминокислот, то увидим, что их количество в мясе малосоленой сельди увеличивается в большей степени, нежели в мясе крепкосолёной сельди.

Следовательно, расщепление белка во второй фазе зависит от солёности рыбы, поскольку высокие концентрации соли могут инактивировать влияние ферментов.

Из табл. 1 видно также, что нарастание азота летучих оснований в мясе малосоленой сельди во время хранения происходит в большей степени, чем в мясе крепкосолёной сельди.

Поскольку обе сельди оказались вполне доброкачественными, можно принять, что азот летучих оснований в данном случае также указывает на более интенсивный процесс ферментативного расщепления белка.

Анализы мяса судака во время посола и хранения приведены в табл. 2.

Здесь прежде всего обращает внимание то, что отношение количества небелкового к общему азоту не изменяется во время посола, а при хранении весьма незначительно увеличивается, в то время как у сельди оно при хранении значительно возрастает. Это также подтверждает, что накопление небелкового азота может быть связано с созреванием рыбы.

В подтверждение сказанного сошлемся на работу Алеева [1], который, наблюдая за разложением белков при хранении солёного судака, карпа и сельди, установил, что «процессы распада белковых соединений протекали в сельди в течение всего опыта интенсивнее, чем в судаке и карпе». Приводим его данные (табл. 3).

Таблица 3

Судак соленый				Сельдь соленая			
продолжи- тельность хранения (в сутках)	азот (в %)		раствори- мый небел- ковый азот (в % к об- щему азоту)	продолжи- тельность хранения (в сутках)	азот (в %)		раствори- мый небел- ковый азот (в % к об- щему азоту)
	общий	раствори- мый не- белковый азот			общий	раствори- мый небелко- вый	
0	3,22	0,181	5,62	0	3,493	0,374	10,70
20	—	0,257	—	20	3,711	0,507	13,60
40	3,227	0,290	9,00	35	3,709	0,600	16,17
60	—	0,320	0	50	3,702	0,695	17,77

Примечание. Пересчет растворимого небелкового азота в процентах к общему произведен нами для сравнения с результатами наших опытов.

Из табл. 3 видно, что содержание небелкового азота в мясе сельди выше, чем в мясе судака (несозревающая рыба).

Из проведенных Колчевым [4] определений содержания общего и белкового азота при посоле разных рыб можно косвенным образом установить содержание небелкового азота, если высчитать его по разности между общим и белковым азотом. В таком случае количество небелкового азота (в % к общему азоту) окажется в пределах от 19,03 до 21,08% в мясе беломорской сельди через 55 дней от начала посола и от 1,09 до 9,57% в мясе леща через 48 дней до начала посола.

Эти данные, как и приведенные ранее, показывают, что небелковый азот нарастает в большем количестве в мясе беломорской и керченской сельди, чем в мясе леща.

Из табл. 2 видно, что количество азота пептонов в мясе судака возрастает даже в несколько большей степени, чем в мясе сельди. Принимая, что ферментативное расщепление белков протекает в две фазы, можно считать, что начальная фаза, характеризующая накопление пептонов, у судака выражена в несколько большей степени, чем у сельди как при посоле, так и при хранении.

Следовательно, пептоны в нашем опыте не характеризовали созревания рыбы, поскольку в этот момент в созревшей сельди их было даже несколько меньше, чем в судаке.

Что же касается второй фазы расщепления белков (гидролиза), то эта фаза у сельди, и особенно у малосоленой, выражена более резко, чем у судака.

Из табл. 1 и 2 видно, что количество азота аминокислот и азота летучих оснований больше всего нарастает у малосоленой сельди, несколько менее у сельди крепосоленой и меньше всего у судака. Так, после 2 месяцев хранения (к этому времени малосоленая сельдь была вполне созревшей) найдено азота аминокислот (по отношению к общему азоту): у малосоленой сельди 8,29%, у крепосоленой 3,76% и у судака 1,68%. Количество азота летучих оснований к указанному моменту составляло (к общему азоту): в мясе малосоленой сельди 1,64%, в мясе крепосоленой сельди 0,78% и в мясе судака 0,22%. При этом можно отметить, что по органолептической оценке упомянутые рыбные продукты были хорошего качества и никаких пороков на запах и вкус в них не было обнаружено.

В ы в о д ы

1. Количество небелкового азота в мясе рыбы (сельдь и судак) при посоле в течение 4—12 суток почти не изменяется, при хранении соленой рыбы — возрастает.

2. Увеличение количества небелкового азота в мясе соленой сельди происходит в значительно большей степени, нежели в мясе судака. Особенно сильно это увеличение у созревшей малосоленой сельди, где количество небелкового азота за 2 месяца хранения увеличивается почти вдвое и составляет 25% к общему количеству азота.

3. Мясо доброкачественной созревшей соленой сельди, по сравнению со свежей, с химической стороны характеризуется накоплением небелкового азота.

4. Азот пептонов постепенно увеличивается в мясе рыбы как во время посола, так и при хранении, причем это увеличение почти одинаково в сельди малосоленой и крепосоленой, а в судаке даже несколько большее.

5. Хорошим показателем созревания мяса сельди следует считать аминокислоты, азот которых в значительно большей степени увеличивается в мясе сельди (особенно малосоленой), чем в мясе судака.

6. В мясе соленой доброкачественной сельди (особенно малосоленой) азот летучих оснований обнаруживается в значительно большем количестве, чем в мясе соленого судака.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Алеев Б. С., Наблюдения над разложением белков в соленой рыбе при хранении, «Вопросы питания», т. V, вып. 6, 1936.

2. Дегтярева Л. Л., Изменение экстрактивных азотсодержащих соединений сельди при теплом посоле и хранении, «Известия Азербайджанской научной рыбохозяйственной станции», вып. 4, Баку, 1939.

3. Ильин М. Д., Азотистые соединения животного происхождения, Методы оценки рыбных консервов, Пищепромиздат, 1937.

4. Колчев В. В., Изменения во время посола количественного содержания общего, белкового и аммиачного азота в рыбе и тузлуке, «Труды НИХР», т. II, вып. 2, 1937.

5. Лев Л. С., Методы определения азота белкового и экстрактивного, Методы оценки рыбных консервов, Пищепромиздат, 1937.

6. Мессинг В. А., Роль ацидофилов и ароматообразующих веществ при экспериментальном посоле сельди, «Вопросы питания», вып. 3, 1934.

7. Палладин А. В., Учебник физиологической химии, Биомедгиз, 1935.

8. Резниченко М. С., О двух фазах ферментивного протеолиза желатин, Биохимия, т. IV, вып. 4, 1939.