

О СОЗРЕВАНИИ СОЛЕНОЙ РЫБЫ

Канд. техн. наук Л. П. МИНДЕР

Задача повышения вкусовых свойств рыбных продуктов не может решаться без учета условий, необходимых для созревания соленой рыбы. Лучшие сорта сельди, семга, различные пряные соленые рыбные товары приобретают свои высокие гастрономические качества только тогда, когда созданы хорошие условия для созревания.

Однако процессы созревания изучены еще мало и освещаются в имеющихся руководствах по технологии рыбных продуктов слабо. Поэтому целью настоящей работы являлось подобрать и систематизировать разрозненные материалы, чтобы помочь технологам лучше организовать производство соленых рыбных товаров.

Еще в начале текущего столетия было доказано, что созревание соленой сельди связано с автолитическим расщеплением белков [1, 2] и сопровождается увеличением числа свободных аминогрупп (NH_2). После этого вопросом созревания рыбы почти не занимались и только последнее десятилетие изучение его значительно двинулось вперед.

Повидимому, созревание соленой рыбы зависит от ряда условий: активности ферментов, жирности мяса, гистологической структуры мяса, содержания в нем гликогена, а может быть, даже имеют значение особенности состава белков. Некоторые авторы считают [3], что созревание свойственно морским рыбам, однако мы знаем, что и среди рыб, постоянно живущих в пресной воде, имеются такие, которые хорошо созревают в соленом виде (омуль, тугун и некоторые другие сиги).

Возможно, что некоторую роль играет и подвижность рыб, так как большинство созревающих рыб относится к пелагическим. На эту мысль наталкивает тот факт, что мышцы, выполняющие наибольшую механическую работу, после смерти животного продуцируют больше молочной кислоты, и быстрее подвергаются автолизу, а, следовательно, должны были бы и лучше созревать.

Существующее мнение, что созревание присуще только жирным рыбам, можно принять как бесспорное только в том смысле, что жирная рыба вообще имеет более приятный вкус; мы знаем ряд примеров, когда жирные рыбы в соленом виде не созревают и, наоборот, когда некоторые рыбы в периоды сильного истощения способны созревать.

Некоторые авторы включают в процесс созревания расщепление жира. Например, Турпаев [19] указывает на увеличение кислотного числа жира с 3,6 в свежей кете до 22,5 в соленой кете, и на снижение йодного числа этого жира. Однако, поскольку все продукты расщепления жиров обладают неприятным вкусом и запахом, будет правильнее считать расщепление

жира в рыбе не характерным и обязательным для созревания, а лишь сопутствующим и, наоборот, нежелательным. Хорошо известно, что созревание рыбы в герметически закрытой таре или в хороших плотных бочках, полностью залитых тузлуком, дает значительно лучший результат, чем в тех случаях, когда имеется доступ воздуха к рыбе и когда расщепление и окисление жира протекает интенсивнее.

В настоящее время результаты работ советских ученых дают достаточно полное представление о сущности процесса созревания соленой рыбы и позволяют правильно направлять его на практике.

Основу созревания соленой рыбы составляет расщепление белков мяса на более простые вещества под влиянием, главным образом, тканевых ферментов, и в меньшей мере — под влиянием ферментов микрофлоры, развивающейся в рыбе и тузлуке. Раньше придавали большое значение участию пищеварительных ферментов рыбы, но работы последних лет показали, что эти ферменты в лучшем случае играют незначительную роль. Безусловно, большую роль играют изменения углеводов — расщепление гликогена и прибавляемого при прясных посолах сахара, образование из них молочной кислоты и диацетила. Одновременно происходят некоторые физико-химические и гистологические изменения тканей, в результате которых меняется не только консистенция, но и внешний вид мяса созревшей рыбы и жир в тканях рыбы распределяется более равномерно.

Как уже было сказано, основную роль в созревании соленой рыбы играют изменения азотистых веществ под влиянием тканевых ферментов, а потому этот процесс можно считать, в основном, протеолитическим. Он отличается от автолиза свежей рыбы тем, что введенная в рыбу соль тормозит действие ферментов. Чем выше концентрация соли, тем сильнее затормаживается действие ферментов, однако, по данным Шмидт-Нильсена [26] и более поздним исследованиям А. Д. Замыслова (Институт биохимии АН СССР), даже в насыщенном растворе хлористого натрия протеолиз тканей не прекращается.

Степень созревания соленой рыбы (помимо органолептических показателей) можно характеризовать количеством экстрактивных азотистых веществ в мясе. Проф. М. Д. Ильин [6] для измерения степени созревания предложил «коэффициент белкового состояния», показывающий отношение количества экстрактивного азота к общему азоту в процентах. В свежей рыбе этот коэффициент колеблется от 10 до 16%, при созревании рыбы он постепенно увеличивается до 40—55%, а иногда достигает и больших значений. Аналогичный показатель предлагают Абаев и Першин [11].

Расщепление белков при автолизе и созревании рыбы происходит по двум направлениям: 1) нарушаются боковые связи между полипептидными цепочками, вследствие чего последние отделяются друг от друга и белковые молекулы становятся мельче, т. е. происходит дезагрегация белковых частиц; 2) происходит гидролитический разрыв пептидных связей, в результате чего укорачиваются полипептидные цепочки и появляются новые свободные группы NH_2 и COOH . Схематически это можно изобразить так, как показано на рисунке [15].

Дезагрегирующий белки фермент, повидимому, активен в широких границах pH и, во всяком случае, в условиях посола рыбы хорошо расщепляет белки [14].

Основным тканевым ферментом, обуславливающим гидролиз белков при созревании, является катепсин. Он проявляет активность в слабо кислой среде (от pH 7 до pH 4) и действует на белок главным образом в изoeлектрической точке. Так как изoeлектрическая точка большинства белков мяса рыбы лежит около pH 5, то и оптимум действия катепсина находится вблизи этой точки. По данным А. Д. Замыслова, присутствие соли в кон-

центрации выше 15% затормаживает деятельность катепсина, но даже насыщенный раствор соли не останавливает ее совсем. Активность катепсина повышается в присутствии веществ, содержащих сульфгидрильную группу (SH), как например, глутатион и цистеин, а также в присутствии лимоннокислых солей [22], однако проводившиеся Б. М. Альтшулером (Астраханское отделение ВНИРО) и нами опыты посола рыбы с прибавлением этих веществ не показали ускорения или улучшения созревания соленой рыбы.

У живой рыбы мясо имеет рН равное 7,0—7,2. Во время посмертного окоченения, вследствие накопления молочной и фосфорной кислот, рН мяса снижается до 6,7—6,4, а в некоторых случаях и ниже, т. е. создаются

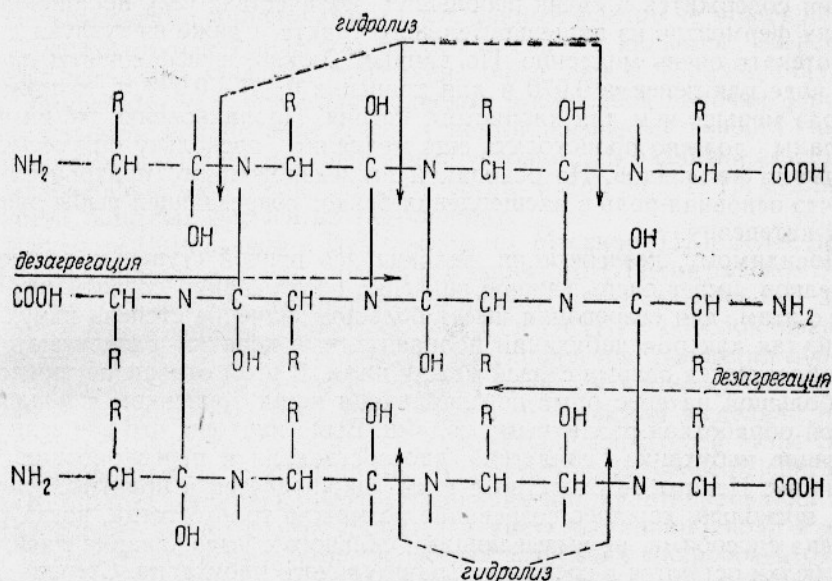


Схема дезагрегации и гидролиза белковой молекулы.

благоприятные условия для деятельности катепсина. Возможно, что принятое в практике посола некоторых рыб выдерживание сырья до обработки имеет известное положительное значение, как мера накопления в мясе кислоты, необходимой для лучшего созревания.

Вопрос об участии в созревании ферментов пищеварительных органов — трипсина и пепсина — окончательно еще не решен. В Голландии и некоторых других странах принято зябрить сельдь с оставлением в ней пилорических придатков и заливать бочки с соленой рыбой «кровяным» тузлуком, настоем на удаленных из сельди внутренностях. Считалось, что оба эти приема способствуют созреванию сельди, однако проведенные в последнее время исследования вызывают сомнение в этом.

Ухтомская [21] и Успенская [20] достигли значительного ускорения созревания салаки и сельди путем прибавления в тузлук трипсина; рыба, посоленная с добавлением трипсина, созрела за 10 дней, примерно так же, как контрольная партия без трипсина за 3 месяца, однако, по отзывам дегустаторов, вкус этой рыбы был значительно хуже.

В то же время Замыслов и Успенская не нашли различий в мясе сельди, посоленной с внутренностями и без них, на основании чего высказывают предположение, что действие кишечных энзимов не играет решающей

роли при созревании. С другой стороны, Бочков и Сафонова [3] указывают, что добавление в тузлук вытяжки из внутренностей улучшало созревание сельди, судя по ее органолептическим показателям, но заметно не отразилось на росте небелкового азота и в том числе азота аминокислот.

Поскольку значение рН в соленой рыбе не выходит за пределы 6—7, то для гидролитической деятельности трипсина и пепсина условия являются неблагоприятными и они могут оказывать только дезагрегирующее действие [3, 7, 15]. Этим, повидимому, и объясняются результаты указанных опытов Бочкова и Сафоновой.

Теоретически нельзя ожидать большого влияния пепсина и трипсина на созревание соленой рыбы еще потому, что в тканях пепсина вообще нет, а трипсин содержится в очень небольших количествах [22], проникновение же этих ферментов из пищеварительного тракта и даже из тузлука должно протекать очень медленно. По данным Дюкло, коэффициенты диффузии в воде для пепсина 0,070 и для трипсина 0,037—0,097, т. е. примерно в 15 раз меньше чем для хлористого натрия. Проникновение же их через мембраны должно происходить еще медленнее, поскольку они обладают свойствами коллоидов. На основании вышеизложенного приходится считать, что основная роль в расщеплении белков созревающей рыбы принадлежит катепсину.

Повидимому, дезагрегация, являющаяся первой ступенью расщепления белков, имеет очень важное значение в созревании соленой рыбы. В связи с этим, для созревания имеет большое значение степень набухания тканей, так как при набухании полипептидные цепочки раздвигаются и этим облегчается разрыв связей между ними. В этом отношении представляет большой интерес опыт переваривания кожи трипсином с предварительной обработкой различными солями. Было найдено, что все соли, вызывающие набухание коллагена, способствовали и перевариванию его трипсином. Некоторое сходство с этим наблюдается в практике посола рыбы, поскольку хорошее созревание возможно только тогда, когда рыба посолена способами, не вызывающими сильного обезвоживания мяса, т. е. когда белки остаются в состоянии значительного набухания. Степень обезвоживания тканей рыбы зависит главным образом от крепости посола (концентрации раствора соли в рыбе) и от температуры, поэтому для успешного созревания рыбы наилучшим способом посола является холодный слабый посол. Теплый посол при достаточно высокой концентрации соли, вызывающий более сильную коагуляцию белков (в том числе и самих ферментов) и более сильное обезвоживание мяса, делает ткани рыбы более устойчивыми против воздействия ферментов.

Поскольку действие соли и температуры вызывает в значительной мере необратимые изменения физико-химических свойств белков, то крепкопосоленная в тепле рыба не способна хорошо созреть даже после снижения в ней концентрации соли отмачиванием и при длительном хранении в охлажденном складе. В этом отношении интересен опыт посола хамсы [12] в тузлуках при температуре 2 и 15°. Рыбу выдерживали в этих условиях 11 дней, затем укупоривали в консервные банки и хранили в одинаковых благоприятных для созревания условиях при температуре 4—10°. После 75 дней хранения хамса, посоленная при 2° в тузлуке с содержанием соли 21%, оказалась лучше созревшей, чем посоленная в таком же тузлуке при 15°; хамса, посоленная в насыщенном тузлуке при 15°, вообще не созрела, имела соленый вкус без какого-либо «букета» и грубую консистенцию, а посоленная в насыщенном тузлуке при 2° имела более мягкую консистенцию и заметный «букет» созревшей рыбы.

Некоторое значение для созревания может иметь также скорость просаливания рыбы, так как быстрое, резкое увеличение концентрации элек-

тролитов легче вызывает коагуляцию лиофильных коллоидов, чем постепенное введение солей [16]. Исходя из этого целесообразно применять для приготовления хорошо созревшей сельди соль крупного помола, как это делают голландцы.

Наконец, на созревание рыбы влияют присутствующие в поваренной соли примеси солей двухвалентных и трехвалентных металлов, усиливающие потерю рыбой воды во время посола. Практически это относится главным образом к солям кальция, если количество их превышает 0,3—0,5% (считая на Ca^{++}), так как соли других металлов (Mg, Al, Fe и пр.) содержатся обычно в поваренной соли в ничтожных количествах.

В созревании рыбы важное значение имеет микрофлора. Уже судя по тому, что количество микробов в тузлуке вскоре после посола рыбы исчисляется несколькими миллионами в 1 мл, данный фактор не может не отразиться на таком биохимическом процессе, каким является созревание. Прежде всего, для процесса созревания очень важно сбраживание углеводов микробами из групп молочнокислых и кишечной палочки. Происходящее при этом подкисление среды угнетает жизнедеятельность гнилостных микробов и создает благоприятные условия для развития ацидофильной микрофлоры (*Str. lactis*, *Str. citrovorum* и др.) [5, 11, 17] и для деятельности тканевых ферментов (катепсина).

Работами Ермольевой и Буяновской [5], Мессинг [11] и более поздними исследованиями Александровича и Казанского (Ленинградское отделение ВНИРО) показано, что появление характерного селедочного запаха связано с образованием диацетила ($\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$), обуславливающего также аромат масла, сыра и др. молочных продуктов. Диацетил образуется из пировиноградной кислоты, которая является промежуточным продуктом окисления углеводов. Ермольева и Буяновская выделили из тузлука и сельди ряд штаммов микробов ароматообразователей (типа *B. implicatus* Zimmerman, *B. pseudosubtilis*, *B. negricans*, *B. concentricus*, *B. iridens*, *B. amarus* Hammer), вырабатывающих при культивировании на сахарных средах значительные количества ацетилметилкарбинола и диацетила. Мессинг подтвердил роль ароматообразующих микробов в созревании путем внесения соответствующих культур в сельдь при опытном посоле. Наконец, Казанский указывает на положительный результат от внесения в сельдь синтетического диацетила.

Существует антагонизм между молочнокислыми и гнилостными микробами. Первые, создавая кислую среду, затрудняют развитие вторых; наоборот, гнилостные микробы, подщелачивая среду, создают неблагоприятные условия для роста ацидофилов. Создавая в начале посола благоприятные условия для развития ацидофильной микрофлоры, мы способствуем лучшему созреванию соленой рыбы и одновременно повышаем стойкость ее. Это особенно важно при приготовлении малосоленых продуктов. Прибавляемый в некоторые малосоленые рыбные продукты сахар стимулирует рост молочнокислых микробов. По всей вероятности, при этом играет значительную роль снижение окислительно-восстановительного потенциала среды. Будучи хорошей питательной средой для ацидофильных микробов, сахар способствует развитию именно этих форм. Он является материалом, из которого ацидофилы вырабатывают молочную кислоту и диацетил и поэтому даже в малых дозах оказывает консервирующее действие и улучшает «букет» соленой рыбы.

В результате дезагрегации и гидролиза белков во время созревания разрушается структура тканей, чем облегчается экстракция азотистых веществ из рыбы в тузлук. Поэтому последний становится постепенно более вязким, теряет прозрачность и, в конце концов, может превратиться в густую мазеобразную массу. По наблюдениям Н. А. Семенова (Ленинград-

ское отделение ВНИРО) тузлук хорошо созревшей пряной кильки и салаки содержал до 16% азотистых веществ, т. е. столько же, сколько и рыба. Большая потеря рыбою экстрактивных азотистых веществ, в результате перехода их в тузлук,—явление нежелательное, но мер борьбы с ним пока нет. Как показал И. П. Леванидов [9] заливка сельди старым тузлуком, содержащим экстрактивные вещества, не уменьшала перехода азотистых веществ из рыбы в тузлук.

Таким образом, созревание соленой рыбы нужно рассматривать как комплекс многих процессов, каждый из которых имеет особое значение и оказывает специфическое действие на рыбу. В тех случаях, когда какой-либо из этих процессов приостанавливается или, наоборот, развивается слишком сильно, созревание не дает желаемых результатов.

Выбор условий, необходимых для хорошего созревания соленой рыбы, основан на соответствующем регулировании деятельности микрофлоры и тканевых ферментов с тем, чтобы предотвратить порчу рыбы и по возможности обеспечить ее лучшую сохранность и вместе с тем получать продукт не слишком соленый на вкус и имеющий приятную консистенцию.

При этом в отношении крепости посола выдвигаются диаметрально противоположные требования: с одной стороны, в целях консервирования рыбы мы стараемся по возможности увеличить концентрацию соли, а с другой стороны, в целях получения вкусного созревшего продукта—уменьшить ее. Оптимальной концентрацией соли в рыбе при расчете на всю воду, определяемую высушиванием, нужно считать 18—20%. В тех случаях, когда концентрация соли снижается ниже уровня, необходимого для консервирования рыбы, применяют антисептики.

Что касается температурных условий, то в отношении их вопрос решается проще, так как охлаждение (в известных пределах) способствует и лучшему предохранению рыбы от порчи и приданию ей нежной консистенции и приятного вкуса. Оптимальной температурой нужно считать 0—4°; при более низкой температуре созревание протекает очень медленно и при минус 2—3° практически прекращается. В тех случаях, когда требуется ускорить созревание, соленую рыбу выдерживают при более высокой температуре, однако при этом качество рыбы снижается, особенно если температура превышает 8—10°.

Для хорошего созревания соленой рыбы имеют очень большое (может быть, решающее) значение свежесть сырья, дозировка и равномерность распределения соли в рыбе при посоле, температурные условия посола. Это объясняется, во-первых, тем, что от этих факторов с самого начала зависит правильное направление физико-химических и биохимических процессов в рыбе и, во-вторых, тем, что при посоле под воздействием соли в рыбе происходят необратимые изменения, которые впоследствии полностью «исправить» уже не удастся.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Абаев И. и Першин И., Труды ВНИРП, т. II, Снабтехиздат, 1933.
2. Алеев Б. С., Попова Н. Е. и Бережной Н. Д., «Вопросы питания», т. I, № 6, 1936.
3. Бочков С. А. и Сафонова Е. П., Изменения азотистых веществ в соленой каспийской сельди при хранении, Труды ВНИРО, т. XXIII, Пищепромиздат, 1952.
4. Гримм О. А., «Вестник рыбной промышленности», № 2, 1901.
5. Ермольева З. В. и Буяновская Н. С., «Вопросы питания», № 3, 1934.
6. Ильин М. Д., «Рыбное хозяйство», № 3, 1941.
7. Козьмина Н. П. и Резниченко М. С., Биохимия, т. II, вып. 4, 1937.
8. Лебединцев А. и Добровольский А., «Вестник рыбной промышленности», № 7—8, 1906.
9. Леванидов И. П., «Рыбное хозяйство», № 10, 1935.
10. Леванидов И. П., «Рыбное хозяйство», № 5, 1940.
11. Мессинг В. А., «Вопросы питания», № 3, Медгиз, 1934.

12. Миндер Л. П., «Рыбное хозяйство», № 2, 1948.
 13. Подсёвалов В. Н., Герасимов Г. В., Лёвова Е. И., Доклады ВНИРО, № 2, 1934.
 14. Резниченко М. С. и Ситникова Г. А., Биохимия, т. III, вып. 1, 1933.
 15. Резниченко М. С. и Понцова, Биохимия, т. III, вып. 4, 1938.
 16. Рубинштейн Д. Л., Физико-химические основы биологии, Госмедиздат, 1932.
 17. Равич-Щербо Ю. А., «Рыбное хозяйство», № 6, 1948.
 18. Самнер Д. и Соммерс Г., Химия ферментов и методы их исследования, Гос. изд. иностр. литературы, 1948.
 19. Турпаев М. И., Технология рыбных продуктов, под редакцией Ф. С. Касаткина, Пищепромиздат, 1940.
 20. Успенская З. П., Об активности протеолитических ферментов некоторых промысловых рыб, Труды ВНИРО, т. XX, 1952.
 21. Ухтомская Ф. И., Сборник «Рыбная промышленность», № 1, 1945.
 22. Холден Д., Энзимы, Госхимтехиздат, 1934.
 23. Черногорцев А. П., «Рыбное хозяйство», № 9, 1953.
 24. Chen and Bradley, Journ. of Biol. Chem., v. LIX, 1924.
 25. Estiasny u. W. Ackermann, Kolloidchemische Beihefte, H. 9—12, 1923.
 26. Schmidt-Nielsen, S. and Flood-Norske, Videnskabers selskabs. Skrifter, № 5, 1901.
-