

Mariusz SZYMCZAK, Edward KOŁAKOWSKI, Grzegorz TOKARCZYK

DYNAMIKA PROCESU MARYNOWANIA MIĘSA ROZMROŻONYCH ŚLEDZI BAŁTYCKICH I ATLANTYCKICH

THE MARINATING PROCESS DYNAMICS OF MEAT OF THAWED BALTIC AND ATLANTIC HERRING

Katedra Technologii Żywności, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
ul. Papieża Pawła VI, 71–459 Szczecin

Abstract. A comparison of marinating process on thawed carcasses and fillets from Baltic herring and on thawed fillets from Atlantic herring was made. Bath contained of 5% acetic acid and 6% salt. Marinating dynamics was analyzed on the base of quantity and ratio of non-peptide, α -amine, PHB(R) and PHB(A) nitrogen fraction. The highest content of nitrogen fractions was found in the carcasses of Baltic herring and the least one in fillets of Atlantic herring. Nevertheless, in these samples similarly high dynamics of peptide proteolysis, significantly higher than in fillets from Baltic herring was discovered. Furthermore, samples with the highest dynamics obtained the highest total value in the sensory evaluation of semi-marinades and there was the least loss of yield during marinating.

Słowa kluczowe: dynamika, marynowanie, śledź atlantycki, śledź bałtycki, związki azotowe.
Key words: Atlantic Herring, Baltic Herring, dynamics, marinating, nitrogen compounds.

WSTĘP

Marynaty rybne dzielimy na tzw. zimne, smażone i gotowane. Najbardziej popularne są te pierwsze (ok. 90% rynku) i tylko w nich zachodzi proces dojrzewania mięsa. Proces ten spowodowany jest głównie aktywnością enzymów proteolitycznych, zwanych katepsynami (Meyer 1965). W tkance mięsnej ryb występuje wiele rodzajów katepsyn, każda z nich jest specyficzna, a także posiada optymalne warunki działania (McLay 1980; Nielsen i Nielsen 2001; Kołakowski 2005; Godiksen i Nielsen 2007). W wyniku wzrostu ich aktywności w mięsie marynowanych ryb powstają znaczne ilości drobnocząsteczkowych związków azotowych, takich jak peptydy i wolne aminokwasy (Meyer 1962; Kiesvaara 1975). Dlatego też za podstawowe chemiczne wskaźniki dojrzewania mięsa przyjmuje się zawartość tych związków (Zamojski 1970; Fik 1974). Niektórzy badacze za wskaźnik dojrzewania przyjmują również stosunek ilości jednych substancji do drugich (Kiesvaara 1975). Te substancje białkowe o niskiej masie cząsteczkowej (do ok. 15 kDa) nadają dojrzałym marynatom typowe cechy smakowe (Meyer 1962; Kirimura i in. 1969; Ritskes 1971; Del-Rosario i Maldo 1984; Stodolnik i Kamińska 1986; Shenderyuk i Bykowski 1990; Saisithi 1994; Nielsen i Borresen 1997;

Olsen i Skara 1997), stąd też nie bez znaczenia w ocenie dojrzałości pozostaje nadal analiza sensoryczna, a szczególnie takie wyróżniki jak: smak, zapach i tekstura. Ten ostatni coraz częściej próbuje się opisać za pomocą kilku wyróżników analizy profilu tekstury (TPA) – Nielsen i in. 2004b.

Na szybkość procesu dojrzewania ma wpływ wiele czynników. Sam przemysł ma do dyspozycji trzy podstawowe: temperatura procesu marynowania oraz stężenie soli i kwasu (zwykle octowego) w kąpieli marynującej. Pomimo że w modelowych badaniach stwierdzono, iż optymalna temperatura działania katepsyn wynosi 50°C (Miłaszewski i in. 1975), to tak wysoka temperatura powoduje wzrost głównie wolnych aminokwasów, co nie sprzyja prawidłowej dojrzałości marynat (Zamojski 1967; Salama 1973). Z kolei stężenie kwasu nie powinno być ani za niskie, ani za wysokie, optymalnie ok. 5% w kąpieli (Zamojski 1967; Salama 1973; Szymczak 2008). Podobnie jest z solą – lepsze wyniki uzyskuje się stosując co najmniej 3% jej ilości (Salama 1973), jednak zwiększenie stężenia powyżej 5% w mięsie wyraźnie hamuje aktywność katepsyn (Siebert i in. 1965; Rico i in. 1990).

Według Nielsen i in. (2004a, 2004b, 2005) na dynamikę dojrzewania ma także wpływ masa ciała ryby (ale nie jej wiek) i korelacja zawartości tłuszczu do wody. Aktywność katepsyn, a zarazem dynamika procesu marynowania, uzależniona jest ponadto od okresu połowu surowca (Gomez-Guillen i Batista 1997). W przypadku śledzia bałtyckiego najlepszy do tego celu surowiec występuje w okresie luty–marzec (Kołakowski i in. 1993). Bykowski i in. (1981), marynując świeżego śledzia bałtyckiego i mrożoną sardynkę, stwierdzili szybszy i większy wzrost ilości azotu aminokwasowego w pierwszym surowcu. Mendes i in. (1999) określili także wpływ stopnia opracowania ryby i sposobu przechowywania surowca na dynamikę dojrzewania. W Europie, surowcem do produkcji zimnych marynat są głównie śledzie oraz szproty (Mgens i Mog 1953; Meyer 1965). Najczęściej wykorzystuje się śledzia atlantyckiego, zwanego dalekomorskim (*Clupea harengus harengus* L.). W krajach nadbałtyckich w mniejszych ilościach wykorzystuje się również śledzia bałtyckiego (*Clupea harengus membrans* L.). Powszechnie uważa się, że śledź bałtycki słabiej niż śledź atlantycki nadaje się do wykorzystania w procesach solenia i marynowania. W nielicznych pracach naukowych porównano proces dojrzewania obu tych surowców, jednak tylko na przykładzie procesu solenia, a autorzy tych publikacji wskazują na lepszą pożądalność sensoryczną produktów ze śledzia atlantyckiego niż z bałtyckiego (Schubring i Oehlenschläger 1997).

Celem niniejszej pracy było porównanie dynamiki dojrzewania mięsa ryb śledzia bałtyckiego i atlantyckiego podczas ich marynowania metodą klasyczną (przemysłową).

MATERIAŁY I METODY

Surowiec

Śledzia bałtyckiego (*Clupea harengus* L.) zakupiono od rybaków z Zatoki Pomorskiej w okolicy Dziwnowa w marcu 2006 i 2007 r. Ryby schłodzone lodem w skrzyniach (PN-74/A-86761)

dostarczono bezpośrednio do badań. Oprawiono je ręcznie do postaci tusz (2006 r.) i mechanicznie (fileciarka CIS/CIF, Arenco, Szwecja) do postaci płatów przecinanych na filety (2007 r.), po czym surowiec umyło. Śledzia atlantyckiego zakupiono jako płaty zamrożone i składowane ok. 2 miesiące w temperaturze -22°C , w formie bloków o wymiarach 50 x 30 x 10 cm i masie ok. 10 kg, zapakowane w worki z tworzywa sztucznego. Charakterystykę surowca podano w tab. 1. Ponadto w badaniach użyto soli kuchennej niejodowanej i ocet spirytusowy 10-procentowy.

Tabela 1. Charakterystyka śledzi wykorzystanych w badaniach
Table 1. Characterization of herring used in study

Surowiec i data zakupu Raw materials and date of purchase	Masa – Yield [g]	Woda – Moisture [%]	Białko – Peptide [%]	Tłuszcz – Lipids [%]
Tusze ze śledzia bałtyckiego, 2006 r. Carcasses of Baltic herring, 2006	57 ± 9,2	74,5 ± 0,1	18,8 ± 0,2	5,1 ± 0,2
Filety ze śledzia bałtyckiego, 2007 r. Fillets of Baltic herring, 2007	16,8 ± 5,2	78,4 ± 0,1	20,1 ± 0,3	2,0 ± 0,3
Płaty ze śledzia atlantyckiego, 2006 r. Flaps of Atlantic herring, 2006	135,8 ± 2,6	69,8 ± 3,7	16,6 ± 1,4	12 ± 0,3

Mrożenie surowca

Tusze lub filety ze śledzia bałtyckiego odważano po 1125 ± 1 g, pakowano w worki barierowe z folii PA/PE i zamykano próżniowo (ECOMAT 065, *WeboMatic*[®], Niemcy), a następnie składowano w temp. $-18 \pm 1^{\circ}\text{C}$ przez 2 miesiące (PN-A-07005:2006). Po tym czasie worki przenoszono do pojemnika z ciągłym obiegiem wody o temp. $10 \pm 2^{\circ}\text{C}$ na 60 min w celu rozmrożenia. W przypadku bloków z mrożonymi płatami ze śledzia atlantyckiego proces rozmrażania prowadzono podobnie.

Proces marynowania

Rozmrożoną rybę, w ilości 1125 ± 1 g, przenoszono do słoja o pojemności 2 dm^3 i zalewano roztworem kąpieli marynującej, zawierającym 6% NaCl i 5% kwasu octowego. Współczynnik ryby do roztworu wynosił 1,5 : 1 (w : w). Proces marynowania przeprowadzano w temp. $10 \pm 2^{\circ}\text{C}$, a marynowanego śledzia pobierano do badań po 2, 4, 7, 10, 14 i 18 dobach.

Analizy

Słoje z próbkami pobierano losowo, rybę odsączało przez 20 min, ważono obie frakcje i poddano następującym analizom. Wszystkie oznaczenia chemiczne wykonano w trzech powtórzeniach.

Analiza sensoryczna

Po trzy sztuki odkórzonych filetów z każdej próby odkładano do analizy sensorycznej. Oceny dokonał zespół pięciu osób przy użyciu pięciopunktowej hedonicznej skali (Szymczak i in. 2008). Podczas oceny można było stosować połowę punktu. Ocenę całkowitą otrzymano, sumując iloczyny uzyskane z pomnożenia średnich wyników poszczególnych wyróżników ze współczynnikiem ważkości. Wartość tego współczynnika przyjęto następująco: 0,3 – tekstura; 0,3 – smak; 0,2 – zapach; 0,1 – barwa i 0,1 – wygląd.

Przygotowanie farszu i jego analiza

Pozostałe odkórzony filety rozdrabniano, używając kuchennego wilka. Otrzymany farsz dobrze mieszano i oznaczano w nim pH metodą potencjometryczną przy użyciu pehametru (N15170E, Teleko, Polska) oraz azot całkowity metodą Kjeldahla.

Przygotowanie ekstraktu TCA mięsa i jego analizy

Odbiałczony ekstrakt mięsa uzyskano poprzez homogenizację 50 g farszu z 200 ml 5-procentowego kwasu trichlorooctowego (TCA), trwającą 2 razy po 15 s, z przerwą wynoszącą 5 min, w robocie laboratoryjnym (MPW-309, Metalotechnika, Warszawa) przy ok. 10 tys. obr. · min⁻¹. Po kolejnej 30-minutowej przerwie homogenat sączono przez sączek z bibuły miękkiej do analiz jakościowych bezpośrednio do suchej butelki. W odbiałczonych ekstraktach oznaczono:

- azot niebiałkowy mięsa – metodą Kjeldahla (Kjeltec 1002, Tecator, Szwecja),
- azot α-aminowy – metodą Pope'a i Stevensa (1939),
- produkty hydrolizy białka – zmodyfikowaną metodą Lowreyego (Kołakowski i in. 2000).

Przygotowanie ekstraktu TCA kąpieli i jego analiza

100 ml kąpieli marynującej, oddzielonej od ryby jak w pkt. Analizy i przefiltrowanej przez sączek z bibuły miękkiej do analiz jakościowych, poddano odbiałczaniu ze 100 ml 10-procentowego TCA. Po dokładnym zamieszaniu i 30-minutowej przerwie postępowano i wykonano analizy jak w pkt. Przygotowanie ekstraktu TCA mięsa i jego analizy.

Analiza statystyczna

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono przy użyciu programów MS Office Excel[®] (średnia arytmetyczna) oraz StatSoft Statistica[®] 8 PL (istotność różnic i korelacje) przy użyciu testu Tukeya (HSD) przy poziomie istotności 0,05 i granicy ufności 0,95. Regresje prostoliniowe (tab. 2) wykonano dla następujących okresów: 2–18 doba dla pH, 0–18 doba dla frakcji azotowych, przy czym dla PHB(R) była to 4–18 doba. Wartości krytyczne (r) dla poszczególnych korelacji wynoszą odpowiednio: 0,811; 0,755 i 0,878.

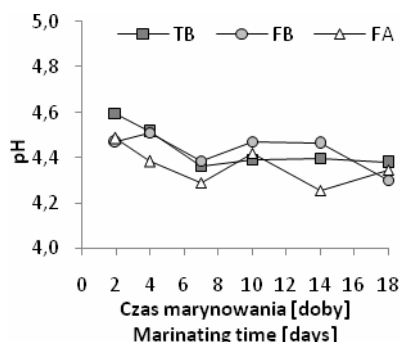
Tabela 2. Dynamika zawartości i udziału badanych frakcji azotowych
Table 2. Dynamics of content and ratio of analyzed nitrogen fractions

	Dynamika zawartości (a _y) Dynamics of content (a _y)				Dynamika udziału (ad _y) Dynamics of ratio (ad _y)			
	pH	N _{nb}	N _{amin}	PHB(A)	N _{nb}	N _{amin}	PHB(A)	PHB(R)
TB	0,011 (0,746)	0,093 (0,969)	54,49 (0,993)	28,62 (0,960)	3,52 (0,963)	4,22 (0,986)	0,118 (0,846)	-0,647 (0,995)
FB	0,008 (0,667)	0,078 (0,954)	44,30 (0,965)	23,87 (0,963)	2,91 (0,952)	3,99 (0,894)	0,078 (0,897)	-0,998 (0,894)
FA	0,007 (0,562)	0,091 (0,992)	53,78 (0,997)	28,10 (0,989)	3,59 (0,987)	4,60 (0,989)	0,173 (0,932)	-0,643 (0,894)

N_{nb} – azot niebiałkowy – non-peptide nitrogen; N_{amin} – azot α-aminowy – α-amine nitrogen; (r) – w nawiasach podano wartości krytyczne korelacji – in parenthesis are the critical values of correlations.

WYNIKI I Dyskusja

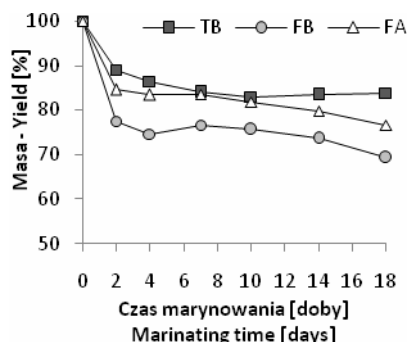
W pracy zbadano wpływ kąpieli marynującej (6% soli i 5% kwasu octowego) na dojrzewanie trzech różnych surowców: tusze ze śledzia bałtyckiego (TB), filety ze śledzia bałtyckiego (FB) i filety ze śledzia atlantyckiego (FA). Po 2, 4, 7 i 14 dobach istotnie ($p < 0,05$) najniższą wartość pH oznaczono w FA, średnio o ok. 0,12 jednostki mniej w porównaniu ze śledziem bałtyckim (rys. 1). Wartość pH istotnie malała wraz z upływem czasu marynowania, najszybciej w przypadku TB ($a_{\gamma} = 0,011$), następnie w FB ($a_{\gamma} = 0,008$), a najwolniej w FA ($a_{\gamma} = 0,007$) – tab. 2.



Rys. 1. Wartość pH mięsa tusz i filetów podczas ich marynowania

Fig. 1. Changes in pH during marinating of carcasses and fillets

TB – tusze ze śledzia bałtyckiego, FB – filety ze śledzia bałtyckiego, FA – filety ze śledzia atlantyckiego.
TB – carcasses from Baltic herring, FB – fillets from Baltic herring, FA – fillets from Atlantic herring.

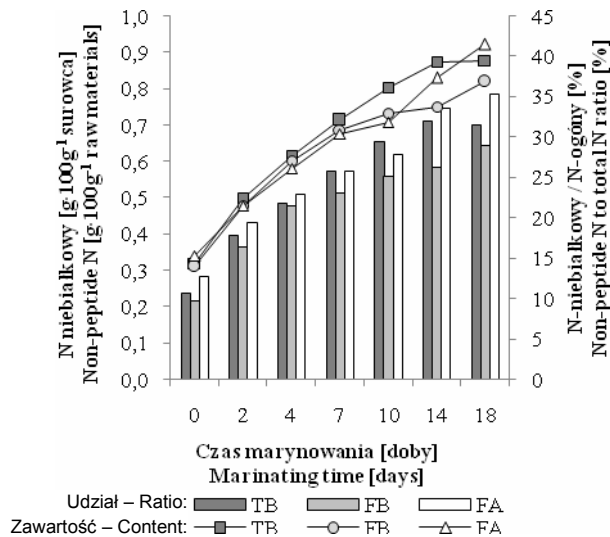


Rys. 2. Masa badanych tusz i filetów podczas ich marynowania

Fig. 2. Changes in yield during marinating of carcasses and fillets

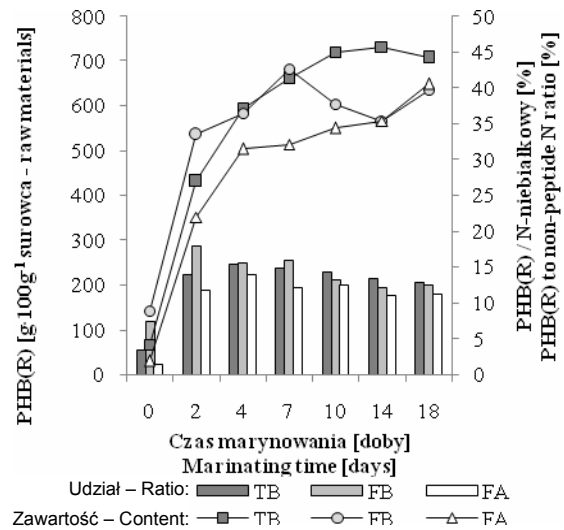
Najprawdopodobniej na różnice w wartości pH pomiędzy surowcami miała wpływ różna początkowa zawartość azotu całkowitego (w FB 3,21; w TB 3,01 $\text{g} \cdot 100 \text{g}^{-1}$, a w FA 2,65 $\text{g} \cdot 100 \text{g}^{-1}$), który trwale łącząc się z kwasem octowym (ok. 10–20% kwasu) wpływa na wzrost wartości pH (Sikorski 1980). Dlatego też wielu autorów zaleca stosowanie ściśle określonej ilości kwasu w kąpieli marynującej w zależności do zawartości białka w surowcu (Mayer 1965, Shenderyuk i Bykowski 1990, Sikorski 2004). Pomimo że filety ze śledzia atlantyckiego zawierały najmniejszą ilość azotu, to nie zawsze półprodukt z tego surowca charakteryzował się istotnie najniższą wartością pH. Może to wskazywać, że w dalszym okresie dojrzewania nie bez znaczenia na wartość pH mogą mieć również produkty hydrolizy białka: azot niebiałkowy (rys. 3) i poszczególne jego frakcje (rys. 4–6).

Według Kiesvaara (1975), między innymi zawartość tych frakcji w marynowanym mięsie wskazuje na przebieg jego dojrzewania. Jednakże marynowanie jest nieodzownie powiązane z dyfuzją (stratami) tych frakcji azotu do kąpieli marynującej (Zamojski 1967). Wielkość strat zależy m.in. od rodzaju surowca i jego obróbki (Szymczak 2008), co może wpływać na ostateczną zawartość tych substancji w marynowanym mięsie. Dobrym przykładem może być opisywany przez wielu autorów spadek ilości N-niebiałkowego w mięsie podczas pierwszych dwóch dób marynowania, wynikający właśnie z dyfundowania rozpuszczalnych substancji azotowych do roztworu w wyniku wyrównywania się stężeń. Dlatego też, mając na względzie całą ilość azotu w niniejszej pracy, każdą z badanych frakcji azotowych (rys. 3–6) odpowiednio zsumowano (mięso i kąpiel), podając wynik na 100 g surowca.



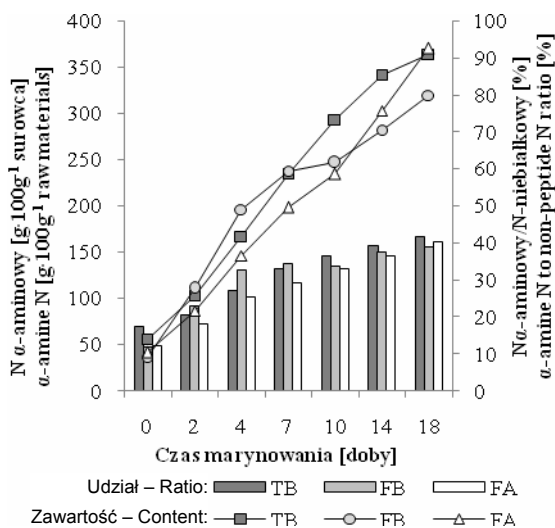
Rys. 3. Zawartość N-niebiałkowego i jego udział w azocie całkowitym

Fig. 3. Changes in non-peptide nitrogen and its ratio in total nitrogen



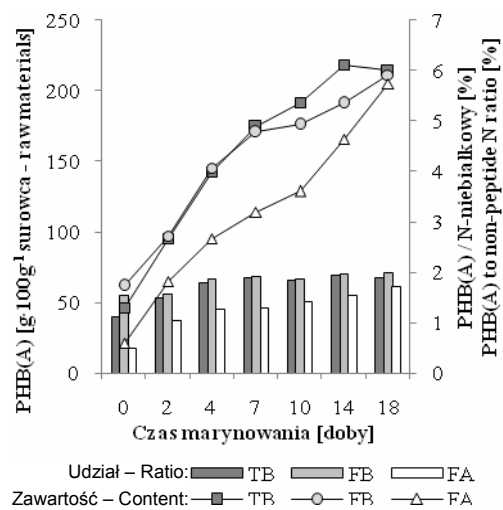
Rys. 4. Zawartość azotu α-aminowego i jego udział w azocie niebiałkowym

Fig. 4. Changes in α-amine nitrogen and its ratio in non-peptide nitrogen



Rys. 5. Zawartości azotu α-aminowego i jego udział w azocie niebiałkowym

Fig. 5. Changes in α-amine nitrogen and its ratio in non-peptide nitrogen



Rys. 6. Zawartości PHB(A) i jego udział w azocie niebiałkowym

Fig. 6. Changes in PHB(A) and its ratio in non-peptide nitrogen

Do siódmej doby marynowania pomiędzy badanymi surowcami nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości azotu niebiałkowego (rys. 3). Po 10 i 14 dobach istotnie najwięcej tego azotu oznaczono w tuszach TB, a po 18 dobach w filetach ze śledzia atlantyckiego. Największą dynamikę przyrostu N-niebiałkowego stwierdzono w próbach z tusz TB ($a_{\gamma} = 0,093$) i z filetów FA ($a_{\gamma} = 0,091$) wyraźnie większą niż w próbie z filetów FB ($a_{\gamma} = 0,078$). Jednak z powodu różnej zawartości N-całkowitego w badanych surowcach, bardziej prawidłowy w ocenie dynamiki marynowania jest udział N-niebiałkowego w N-całkowitym oraz jego dynamika wzrostu. Największy udział N-niebiałkowego w N-całkowitym, oprócz 7. i 10. doby,

stwierdzono w filetach ze śledzia atlantyckiego, natomiast próby z filetów FB ponownie charakteryzowały się najniższymi wartościami (rys. 3). Również dynamika udziału wraz z czasem marynowania rosła najszybciej w przypadku filetów ze śledzia atlantyckiego ($ad_y = 3,59$), następnie w próbie z tusz TB ($ad_y = 3,53$), a najwolniej w próbie z filetów ze śledzi bałtyckich ($ad_y = 2,91$). Proces dojrzewania marynat to głównie przemiany białek do polipeptydów, oligopeptydów oraz wolnych aminokwasów. Może to zatem świadczyć o wyższej ogólnej aktywności katepsyn i innych peptydaz w badanych filetach FA i tuszach TB niż w filetach FB.

Proces proteolizy mięsa śledzia rozpoczyna się od działania katepsyn D i E, a następnie rozwija się głównie dzięki aktywności katepsyn A, B i C oraz innych peptydaz hydrolizujących peptydy do aminokwasów (Levanidov i in. 1987). Optymalne warunki do działania tych pierwszych katepsyn to pH od 4,5 do 3,5, zaś tych drugich wynosi ok 5,5 (McLay 1980; Kołakowski 2005). Kolejność działania katepsyn może wynikać z samej specyficzności katepsyn, jak również z faktu, że katepsyna D sprzyja uwalnianiu innych wewnątrzkomórkowych proteaz (An i in. 1994). Potwierdzać to może zaobserwowane zjawisko dominacji frakcji PHB(R) w N-niebiałkowym do 2. doby marynowania (rys. 5), a po tym okresie przeniesienie dominacji na frakcję zawierającą związki o mniejszej masie cząsteczkowej (rys. 4). Udział polipeptydów najsilniej, a jednocześnie najkrócej, bo do 2. doby, rósł w przypadku filetów ze śledzia bałtyckiego, zaś w przypadku FA i TB udział ten rósł wolniej, jednak aż do 4. doby marynowania. Oznacza to, że kwas octowy katalizujący katepsyny mógł najszybciej dyfundować do tkanki filetów FB. W tym przypadku najlepiej potwierdza to wodochłonność mięsa przedstawiona w pracy jako zmiany masy surowca podczas marynowania (rys. 2). Większe stężenie kwasu, a dodatkowo jego szybkie wniknięcie do tkanki mięsnej ryby zmniejsza wydajność półproduktu poprzez zmniejszenie wodochłonności mięsa (Kołakowski i Bednarczyk 1997; Szymczak i in. 2008). Przez cały okres badań najmniejszą masę półproduktu stwierdzono właśnie w FB, a największą w TB. Zatem kwas octowy najwolniej wniknął do tkanki TB i FA, przypuszczalnie głównie z powodu większego stosunku masy do powierzchni, a w przypadku tusz dodatkowo także z powodu trudniejszego kontaktu mięsa z kąpielą marynującą w wyniku pozostawionych kości i ości oraz zwróconych ku sobie mięśni brzusznych. Po czterech dobach marynowania, kiedy mięso podczas analizy sensorycznej oceniono już jako dojrzałe, udział polipeptydów zaczął maleć. Spadek udziału tej frakcji we wszystkich surowcach wraz z upływem czasu marynowania wskazuje na malejącą aktywność enzymów endogennych (kat. D, E) oraz wzrost aktywności enzymów egzogennych (kat. A, B, C) hydrolizujących polipeptydy. Jest to potwierdzone przez stały przyrost zawartości azotu α -aminowego, składającego się głównie z oligopeptydów i wolnych aminokwasów (Tokarczyk i Kołakowski 2003) oraz PHB(A) podczas marynowania przedstawione na wykresach 4 i 6. Ponadto najszybszy spadek udziału PHB(R) w N-niebiałkowym stwierdzono w FB ($ad_y = 0,998$), zaś w pozostałych surowcach był on mniejszy o ok. 1/3 i wynosił ok. 0,64 (tab. 2). Zauważono także, że największy spadek dynamiki udziału PHB(R) w filetach FB koreluje z najwyższym udziałem N α -aminowego (2.–7. doba) i PHB(A) (2.–18. doba) w azocie niebiałkowym.

Zawartość drobnocząsteczkowych związków azotowych podczas marynowania najszybciej rosła w przypadku tusz TB, w następnej kolejności w filetach FA, a najwolniej w próbach z filetów FB. Z kolei udział tych frakcji w N-niebiałkowym największy był głównie w próbach z filetów FB (rys. 4, 6), natomiast dynamika wzrostu tego udziału rosła w kolejności: FB, TB i FA (tab. 2). Wysoki udział drobnocząsteczkowych substancji azotowych w próbie z filetów FB wynikał głównie z dużej zawartości/udziału frakcji PHB(R) – substratu dla katepsyn typu endopeptydaz, zaobserwowanego do 2. doby marynowania. Wysoka dynamika frakcji drobnocząsteczkowych wraz z upływem czasu marynowania charakterystyczna była natomiast dla prób z tusz TB i z filetów FA. Ponadto półprodukt otrzymany z tych prób w pierwszym tygodniu marynowania cechował się istotnie większą wartością oceny całkowitej uzyskanej podczas analizy sensorycznej (tab. 3), co potwierdza fakt, iż za typowy smak marynowanego mięsa odpowiedzialne są szczególnie drobnocząsteczkowe frakcje azotu (Jasińska 1983). Może to oznaczać, że zbyt szybko prowadzony etap dojrzewania marynowanego mięsa nie wpływa korzystnie na ocenę sensoryczną. Jak wskazują wyniki zamieszczone w tab. 3, wysokie noty oceny sensorycznej takiego półproduktu są również osiągalne, jednak dopiero po dłuższym marynowaniu. Prawdopodobnie wysoka pożądalność marynowanego mięsa jest wynikiem nie tylko dużej ilości produktów hydrolizy białka, ale również odpowiednim stosunkiem jednych do drugich. Przypuszczalnie z tego też względu już w 1975 r. Kiesevara za kryterium dojrzałości ryb solonych proponuje stosunek zasadowych do kwaśnych aminokwasów wolnych.

Tabela 3. Ocena całkowita półproduktu marynat podczas analizy sensorycznej
Table 3. Total estimation of semi-marinades during the sensory evaluation

Próba Sample	Czas marynowania – Marinating time					
	2	4	7	10	14	18
TB	4,14 ^a	4,65 ^a	4,61 ^a	3,64 ^a	3,70 ^a	3,80 ^a
FB	3,65 ^b	4,30 ^b	4,53 ^a	4,66 ^a	4,45 ^{bc}	4,04 ^{bc}
FA	2,85 ^c	4,13 ^c	4,31 ^b	4,84 ^a	4,71 ^c	4,24 ^c

^{abc} – wartości w kolumnie oznaczone tą samą literą nie różnią się istotnie przy $\alpha \leq 0,05$ – means denoted with the same letter a column do not significantly different at $\alpha \leq 0.05$.

WNIOSKI

1. Próby z tusz ze śledzia bałtyckiego oraz filety ze śledzia atlantyckiego charakteryzowały się podobną dynamiką zawartości i dynamiką udziału frakcji azotowych znacznie większą niż w próbie z filetów ze śledzia bałtyckiego.
2. Na dynamikę frakcji azotowych powstających podczas marynowania śledzi wpływ ma ilość oraz szybkość wnikania kwasu octowego do tkanki mięsnej surowca.
3. Podczas marynowania wysoka dynamika udziału frakcji peptydów korelowała z małą dynamiką udziału frakcji oligopeptydów oraz wolnych aminokwasów.

4. Zawartość azotu całkowitego w surowcu nie miała istotnego wpływu na zawartość azotu niebiałkowego podczas dojrzewania oraz w dojrzałym mięsie półproduktu marynat.
5. Próby cechujące się dużą dynamiką przyrostu zawartości i udziału frakcji azotowych charakteryzują się również wysokimi ocenami pożądalności półproduktu.
6. Wysoki udział badanych frakcji azotowych w azocie niebiałkowym podczas pierwszych dwóch dni marynowania nie gwarantuje wysokiej pożądalności półproduktu w klasycznym czasie marynowania.

PIŚMIENNICTWO

- An H., Weerasinghe V., Seymour A.T., Morrissey M.T.** 1994. Cathepsin degradation of pacific whiting surimi proteins. *J. Food Sci.* 59 (5), 1013–1017, 1033.
- Bykowski P., Kalkowska D., Pawlikowski B., Kowalewski W.** 1981. Próby przemysłowe określenia trwałości półproduktu do marynat zimnych. *Studia i Materiały, seria D* 14, 51–89.
- Del-Rosario R.R., Maldo S.M.** 1984. Biochemistry of “patis” formation 1. Activity of cathepsins in “patis” hydrolysates. *Philipp. Agric.* 67, 167–175.
- Fik M.** 1974. Autoproteoliza mięśni dorsza i śledzia. *Przem. Spoż.* XXVIII (6), 272–274.
- Godiksen H., Nielsen H.H.** 2007. New method to discriminate between cathepsin B and cathepsin L in crude extracts from muscle based on a simple acidification procedure. *Inter. J. Food Sci. Technol.* 42, 102–106.
- Gomez-Guillen M.C., Batista I.** 1997. Seasonal changes and preliminary characterization of cathepsin D-like activity in sardine (*Sardine pilchardus*) muscle. *Inter. J. Food Sci. Technol.* 32, 255–260.
- Jasińska M.** 1983. Zmiany azotowych związków niebiałkowych w solonych śledziach bałtyckich. *Przem. Spoż.* XXXVII, 544–546.
- Jul M., Mog K.** 1953. The technology of herring utilization. Directorate of Fisheries, Bergen. *Fiskeridirektoratets skrifter. Serie fiskeri* 2 (1).
- Kiesvaara M.** 1975. On the soluble nitrogen fraction of barrel-salted herring and semi-preserved during ripening. Technical Research Centre of Finland. Materials and Processing Technology. Publication 10, 99 Acad. Diss.
- Kirimura J., Shimizu A., Kimizuka A., Ninomiya T., Katsuya N.** 1969. The contribution of peptides and amino acids to the taste of foodstuffs. Central Research Laboratories, Ajinomoto Co., Inc., Kawasaki, Japan, 17, No. 4, 689.
- Kołąkowski E.** 2005. Enzymy i ich wykorzystanie w modyfikacji białek żywnościowych [w: *Enzymatyczna modyfikacja składników żywności*]. Red. E. Kołąkowski, W. Bednarski, S. Bielecki, 31–99, Wydaw. AR, Szczecin.
- Kołąkowski E., Bednarczyk B.** 1997. Wpływ dodatku kwasu octowego na właściwości fizyczne i sensoryczne solonego śledzia bałtyckiego. XXVIII Sesja Naukowa Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN. „Postępy w technologii i chemii żywności”, Gdańsk, 9–11 września 1997, 193.
- Kołąkowski E., Bednarczyk B., Nowak B.** 2000. Oznaczanie produktów hydrolizy białka zmodyfikowaną metodą Lowry’ego. XXXI Sesja Naukowa KTiCHŻ PAN, „Żywność w dobie ekspansji naukowej: potencjał, oczekiwania, perspektywy”, 14–15 września 2000, Poznań, 125.
- Kołąkowski E., Bortnowska G., Lachowicz K.** 1993. Wpływ sezonu połowu na szybkość dojrzewania marynat ze śledzia bałtyckiego. XXIV Sesja Naukowa Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN, Wrocław, 84–89.

- Levanidov L.P., Lonas G.S., Sluckaja T.N.** 1987. Technologija solonych, kopconych i vialenych rybnych produktom. Agropromizdot, Moskwa, 15–20.
- McLay R.** 1980. Activities of cathepsins A and D in cod muscle. *J. Sci. Food Agric.* 31, 1050–1054.
- Mendes R., Goncalves A., Nunes M.L.** 1999. Changes in free amino acids and biogenic amines during ripening of fresh and frozen sardine. *J. Food Bioch.* 23, 295–306.
- Meyer V.** 1962. Problems of spoilage of canes fish products. VII. Investigations on amino acids formation in marinades from herring. *Veroff Inst. Meeresforsch. Bremerhaven* 8, 21.
- Meyer V.** 1965. Marinades [in: *Fish as Food*]. Ed. G. Borgstrom. Vol. III. Part 1. Academic Press, New York, 165–193.
- Mgnes J., Mog K.** 1953. The Technology of Herring Utilization. *Bergen* 10, 243–256.
- Miłaszewski H., Kołakowski E., Strybel S.** 1975. Próba ustalenia optymalnych warunków proteolizy farszu ze szprota bałtyckiego w środowisku kwaśnym. *Przem. Spoż.* XXVIII (12), 536–538.
- Nielsen D., Hyldig G., Nielsen H.H., Nielsen J.** 2004a. Sensory properties of marinated herring (*Clupea harengus*) – processed from raw material from commercial landings. *J. Sci. Food Agric.* 85 (1), 127–134.
- Nielsen D., Hyldig G., Nielsen H.H., Nielsen J.** 2004b. Sensory properties of marinated herring (*Clupea harengus*) – Influence of fishing ground and season. *J. Aquatic Food Prod. Tech.* 13, 3–22.
- Nielsen D., Hyldig G., Nielsen J., Nielsen H.H.** 2005. Liquid holding capacity and instrumental and sensory texture properties of herring (*Clupea harengus* L.) related to biological and chemical parameters. *J. Text. Studies.* 36, 119–138.
- Nielsen H.H., Borresen T.** 1997. The influence of intestinal proteinases on ripening of salted herring [in: *Seafood from producer to consumer, integrated approach to quality*]. Eds. J.B. Luten, T. Borresen, J. Oehlenschläger. The Netherlands: Elsevier Science, Amsterdam, 293–303.
- Nielsen L.B., Nielsen H.H.** 2001. Purification and characterization of cathepsin D from herring muscle (*Clupea harengus*). *Comp. Biochem. Physiol. B.* 128, 351–363.
- Olsen S.O., Skara T.** 1997. Chemical changes during ripening of North sea herring [in: *Seafood from producer to consumer, integrated approach to quality*]. Eds. J.B. Luten, T. Borresen, J. Oehlenschläger. The Netherlands: Elsevier Science, Amsterdam, 305–317.
- PN-74-A-86761 Ryby świeże.** Chłodzenie lodem wodnym.
- PN-A-07005:2006 Produkty żywnościowe.** Warunki klimatyczne i okresy przechowywania w chłodniach.
- Pope C.G., Stevens M.F.** 1939. Determination of amino nitrogen using a copper method. *Biochem. J.* 33, 1070–1077.
- Rico E., Toldra F., Flores J.** 1990. Activity of cathepsin D as affected by chemical and physical dry-curing parameters. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A* 191 (1), 20–23.
- Ritskes T.M.** 1971. Artificial ripening of matjes-cured herring with the aid of proteolytic enzyme preparation. *Fish. Bull.* 69, 647–654.
- Saisithi P.** 1994. Traditional fermented fish: fish sauce production [in: *Fisheries processing: biotechnological applications*]. Ed. A.M. Martin. Chapman and Hall, London, 111–131.
- Salama M.El-S.A.** 1973. The changes of protein degradation products during marinating of baltic herring (*Clupea harengus membras* L.). Pr. doktorska. AR, Szczecin.
- Schubring R., Oehlenschläger J.** 1997. Comparison of the ripening process in salted Baltic and North Sea herring as measured by instrumental and sensory methods. *Zeitschrift für Lebensm. und –Forsch. A* 205, 89–92.
- Shenderyuk V.I., Bykowski P.J.** 1990. Salting and marinating of fish [in: *Seafood: resources, nutritional composition, and preservation*]. Ed. Z. Sikorski. CRC Press. Inc. Boca Raton, Florida 9, 147–162.

- Sherekar S.V., Gore M.S., Ninjoor V.** Purification and characterization of cathepsin B from the skeletal muscle of fresh water fish *Tilapia mossambica*. 53 (4), 1018–1023.
- Siebert G., Schmitt A., Malovie R.** 1965. Reinigung und Eigenschaften von Dorsmuskel-Kathepsin. Hoppe-Seyler's Zitschrift für Physiol. Chem. 342, 20–39.
- Sikorski Z.E.** 1980. Technologia żywności pochodzenia morskiego. WNT, Warszawa.
- Sikorski Z.E.** 2004. Solenie i marynowanie ryb [w: Ryby i bezkręgowce morskie. Pozyskiwanie, właściwości i przetwarzanie]. WNT, Warszawa, 205–229.
- Stodolnik L., Kamińska A.** 1986. Zmiany frakcji białkowych w procesie solenia i przechowywania słabo solonych śledzi bałtyckich. Zesz. Nauk. Akad. Rol. w Szczecinie 121, 89–105.
- Szymczak M.** 2008. Wpływ podstawowych czynników technologicznych na proces marynowania śledzia. Pr. doktorska, Akademia Rolnicza w Szczecinie.
- Szymczak M., Mierzwa M., Klimczak E., Kazimierczak A.** 2008. Wpływ składu kąpieli na proces dojrzewania półproduktu marynat ze śledzia bałtyckiego (*Clupea harengus* L.). Folia Univ. Agric. Stetin. Seria Scientia Aliment., Pisc., Zootech. 260 (5), 75–88.
- Tokarczyk G., Kołakowski E.** 2003. Specyficzność metody Pope'a Stevensa oznaczania azotu α -aminowego [w: Jakość polskiej żywności w przededniu integracji Polski z Unia Europejską]. XXXIV Sesja Naukowa Komitetu Nauk o Żywności PAN, 10–11 września, Wrocław, 359.
- Zamojski J.** 1967. Przemiany białkowe i tłuszczowe zachodzące w czasie marynowania śledzi. Pr. doktorska, Wyższa Szkoła Rolnicza w Szczecinie.
- Zamojski J.** 1970. Przemiany związków azotowych mięsa śledzia w kwaśnym środowisku zalewy octowej. Przem. Spoż. XXIV (5), 191–194.