

*Mariusz SZYMCZAK, Edward KOŁAKOWSKI, Grzegorz TOKARCZYK,  
Katarzyna FELISIAK, Tomasz KRZYWIŃSKI*

## **WPLYW STĘŻENIA SOLI NA PROCES MARYNOWANIA ŚWIEŻEGO ŚLEDZIA BAŁTYCKIEGO**

### **THE INFLUENCE OF SALT CONCENTRATION ON MARINATING PROCESS OF RAW BALTIC HERRING**

Katedra Technologii Żywności, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
ul. Papieża Pawła VI, 71-459 Szczecin, tel.: +48 091 449 65 22, fax: +48 091 449 65 32,  
e-mail adres: mariusz.szymczak@zut.edu.pl

**Abstract.** Influence of salt concentration on Baltic herring carcasses was studied. There was shown, that increase of salt concentration caused significantly lower value of pH, water holding capacity and consistence of non-peptide nitrogen, but meat hardness and red color parameter increased. The increase of salt concentration caused the strongest blocking of peptides (PHB(R)) then tyrosine (PHB(A)) growth. The sensory evaluation values show that the best semi-marinades obtained during marinating in brine contained 5, 7 and 9% of NaCl and 4.5% of acetic acids.

**Słowa kluczowe:** analiza sensoryczna, marynowanie, sól, śledź bałtycki, związki azotowe.  
**Key words:** Baltic herring, marinating, nitrogen compounds, salt, sensory evaluation.

## **WSTĘP**

Sól kuchenna jako dodatek do żywności znana jest od tysięcy ze względu na jej dwie podstawowe właściwości – smakową i konserwującą. W produktach rybnych sól odgrywa również ważne dodatkowe role – stymulowanie aktywności enzymów – pęcznienie, rozpuszczanie i denaturację białek oraz autooksydację lipidów (Kołakowski 2007). Zjawiska te są dobrze opisane na przykładzie produkcji ryb solonych, w których sól w środowisku bliskim obojętnemu aktywuje enzymy, takie jak tripsyna, przyczyniające się do hydrolizy tkanki mięsnej (Luijpen 1959). Od wielu lat mocno solone produkty rybne charakteryzują się coraz mniejszym popytem wśród konsumentów w porównaniu z rybami marynowanymi i wędzonymi (Aguirre 2001). W tzw. zimnych marynatkach rybnych (ok. 90% rynku marynat), tak jak i w rybach solonych, również zachodzą enzymatyczne procesy rozkładu białka, bardziej jednak pod wpływem grupy enzymów tkankowych (lizosomalnych) działających w kwaśnym środowisku – zwanych katepsynami (Meyer 1965, Voskresensky 1965). Pomimo że marynaty najprawdopodobniej znane są ludzkości dłużej niż ryby solone, są one jednak w literaturze naukowej słabiej opisane od tych drugich. W przypadku marynat głównym

obszarem badań był dodatek kwasu, za pomocą którego można regulować pH, co rzutuje nie tylko na smak, ale również decyduje o aktywności katepsyn (McLay 1980, Nielsen i Nielsen 2001, Kołakowski 2005, Godiksen i Nielsen 2007). W mniejszym stopniu pod uwagę brano wpływ dodatku soli kuchennej, a dostępna literatura zawiera fragmentaryczną wiedzę na ten temat.

Dlatego też autorzy, wykorzystując podstawowe analizy fizyko-chemiczne, postanowili zbadać wpływ dodatku soli kuchennej, w szerokim zakresie stężeń od 5 do 15%, na proces dojrzewania klasycznych marynat zimnych w 4,5-procentowej kwaśnej kąpieli marynującej.

## MATERIAŁ I METODY

### 1. Surowiec

Śledzia bałtyckiego (*Clupea harengus* L.), odłowionego w Zatoce Pomorskiej w okolicy Dziwnowa, zakupiono do badań w marcu 2005 r. Podstawową charakterystykę fizyko-chemiczną surowca przedstawiono w tab. 1. Ryby schłodzone lodem w skrzyniach (PN-74/A-86761) dostarczono bezpośrednio do badań. Oprawiono je ręcznie do postaci tusz i umyto. Ponadto w badaniach użyto soli kuchennej niejodowanej (kl. II, PKWiU 14.40.10-00.11, Kopalnia Soli „Kłodawa” P.P.) i octu spirytusowego 10-procentowego (PPHU „FRUKTUS” s.c.).

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

Surowiec i data zakupu Raw material and date of purchase	Masa Weight [g]	Woda Moisture [%]	Białko Peptide [%]	Tłuszcze Lipids [%]
Tusze śledzia bałtyckiego, 2005 r. Carcasses of Baltic herring, 2005 year	73 ± 8,1	78,7 ± 0,1	17,6 ± 0,3	4,2 ± 0,5

### 2. Proces marynowania

Odważano po  $1125 \pm 1$  g tusz śledzia, przenoszono do słoja o pojemności  $2 \text{ dm}^3$  i zalewano roztworem kąpieli marynującej zawierającym 4,5% kwasu octowego oraz 5, 7, 9, 11, 13 i 15% soli. Stosunek wagowy ryby do roztworu wynosił 1,5 : 1 (w : w). Proces marynowania przeprowadzano w temp.  $10 \pm 2^\circ\text{C}$ , a marynowany półprodukt pobierano do badań po 2, 4, 7, 10, 14 i 18 dobach.

### 3. Analizy

Słój z próbą pobierano losowo. Oddzielano części stałe od ciekłych, przenosząc tusze śledzia ze słoja na lejki umieszczone nad cylindrami pomiarowymi, do których zbierano przelaną kąpiel marynującą. Ułożoną rybę na lejku odsączano od kąpieli przez 20 min, po czym ważono obie frakcje i poddawano analizom.

#### 3.1. Analiza tekstury

Do analizy tekstury (TPA) pobierano po 4 filety śledzia bałtyckiego, przy czym filety z tusz wycinano za pomocą krajalnicy (Alexis 493.6SL, Zelmer, Polska). Przy użyciu teksturometru

typu TA – XT2/25<sup>®</sup> (Stable Micro Systems<sup>®</sup>, Anglia) badano twardość mięsa śledzia marynowanego. Testy polegały na dwukrotnej penetracji próby trzpieniem cylindrycznym P10, przy odkształceniu 50% i prędkości  $5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Przebieg testu rejestrowany był w postaci krzywych przedstawiających zmiany siły w czasie. Oznaczenia tekstury wykonano w 12 powtórzeniach, jedno powtórzenie w każdym ściśle określonym miejscu. Wynik stanowił średnią ze wszystkich powtórzeń.

### 3.2. Analiza sensoryczna

Kolejne trzy sztuki odkórzonych fileatów z każdej próby przeznaczano do analizy sensorycznej. Oceny dokonał zespół pięciu osób przy użyciu pięciopunktowej skali hedonicznej (Szymczak i in. 2008). Podczas oceny można było stosować noty połówkowe. Ocenę całkowitą otrzymano sumując iloczyny uzyskane z pomnożenia średnich wyników poszczególnych wyróżników przez współczynnik ważkości (Baryłko-Pikielna 1975). Wartość tego współczynnika przyjęto następująco: 0,3 – tekstura; 0,3 – smak; 0,2 – zapach; 0,1 – barwa i 0,1 – wygląd.

### 3.3. Przygotowanie farszu i jego analiza

Pozostałe odkórzone filety rozdrabniano za pomocą kuchennego wilka o średnicy oczek sita 2 mm. Otrzymane rozdrobnione mięso dobrze mieszano i oznaczano wartość pH metodą potencjometryczną przy użyciu pehametru (N15170E, Teleko, Polska) oraz zawartość azotu całkowitego metodą Kjeldahla.

### 3.4. Przygotowanie ekstraktu TCA mięsa i jego analizy

Odbiałczony ekstrakt mięsa uzyskano poprzez homogenizację 50 g farszu z  $200 \text{ cm}^3$  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.  $10 \text{ tys. obr.} \cdot \text{min}^{-1}$ . 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) (PN-75/A-04018),
- azot  $\alpha$ -aminowy – metodą Pope'a i Stevensa (1939),
- produkty hydrolizy białka: peptydy – PHB(R) i tyrozyna PHB(A) – zmodyfikowaną metodą Lowry'ego (Kołakowski i in. 2000).

### 3.5. Przygotowanie ekstraktu TCA kąpieli i jego analiza

100 ml kąpieli marynującej, oddzielonej od ryby jak w pkt. 3 i przefiltrowanej przez sączek z bibuły miękkiej do analiz jakościowych, poddano odbiałczaniu ze 100 ml 10-procentowego TCA. Po dokładnym wymieszaniu i 30-minutowej przerwie postępowano i wykonano analizy jak w pkt. 3.4.

### 3.6. Analiza statystyczna

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono przy użyciu programów MS Office Excel<sup>®</sup> (średnia arytmetyczna) oraz StatSoft Statistica<sup>®</sup> 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) wykonane dla frakcji azotowych powstały dla pełnego okresu badań (0–18. doba), a wartość krytyczna ( $r$ ) dla otrzymanych korelacji wynosi 0,755. Wyjątkiem jest frakcja peptydów, gdzie regresje wykonano dla okresu 0–10. doba, dla której  $r$  krytyczne wynosi 0,878.

Tabela 2. Dynamika badanych frakcji azotowych w zależności od stężenia soli w kąpieli  
Table 2. Dynamics of analyzed nitrogen fractions in depends on salt concentration in brine

Stężenie soli [%] Salt concentration [%]	Azot niebiałkowy Non-peptide nitrogen	Azot $\alpha$ -aminowy $\alpha$ -amine nitrogen	Tyrozyna Tyrosine	Peptydy Peptides
	$a_y$ ( $r$ )			
5	0,081 (0,965)	43,86 (0,976)	27,19 (0,958)	185,3 (0,967)
7	0,076 (0,953)	40,52 (0,962)	26,01 (0,952)	173,5 (0,953)
9	0,069 (0,951)	37,57 (0,958)	23,31 (0,955)	160,3 (0,986)
11	0,062 (0,969)	32,55 (0,966)	19,76 (0,965)	142,9 (0,991)
13	0,059 (0,967)	31,44 (0,972)	19,00 (0,979)	147,3 (0,995)
15	0,056 (0,964)	30,07 (0,989)	17,37 (0,955)	128,0 (0,981)

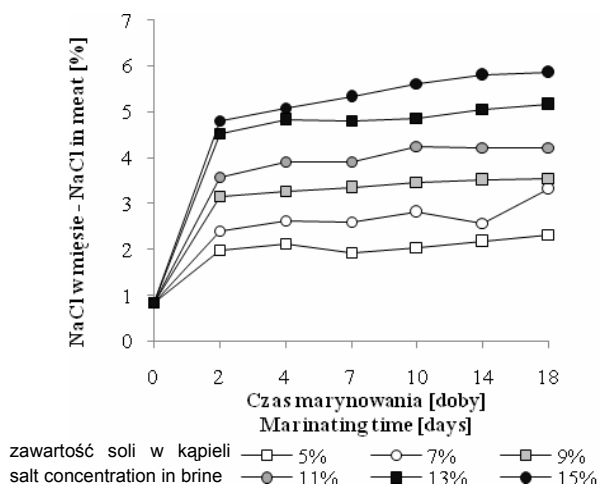
$a_y$  – wartość współczynnika kierunkowego regresji prostoliniowej – slop value of linear regression.

( $r$ ) – wartości krytyczne współczynnika korelacji prostej – the critical values of linear correlation coefficient.

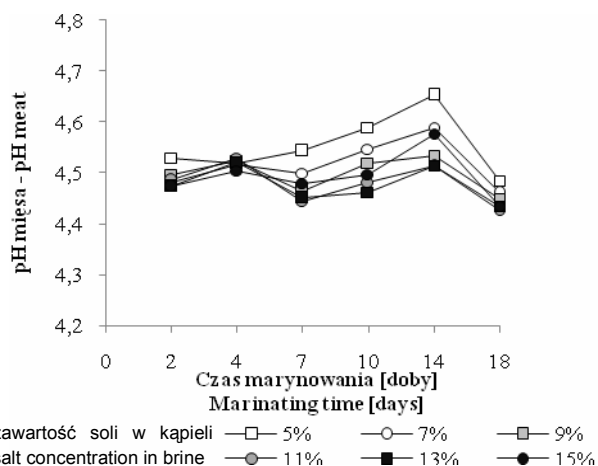
## WYNIKI I DYSKUSJA

W pracy zbadano wpływ kąpieli marynującej zawierającej stałą ilość kwasu octowego (4,5%) z różnym stężeniem NaCl (5–15%) na dojrzewanie świeżych tusz ze śledzia bałtyckiego. Proces wnikania soli do tkanki mięsnej był najszybszy do 2. doby, w szczególności w przypadku prób o większej zawartości NaCl w kąpieli (rys. 1), osiągając już średnio 84% nasycenia tkanki. Od 2. do 18. doby marynowania sól nadal dyfundowała z kąpieli do mięsa tusz, jednak już ze znacznie mniejszą dynamiką. Większe stężenie soli w kąpieli istotnie ( $p < 0,05$ ) wpływało na wyższą jej zawartość w mięsie (od niespełna 2 do prawie 6% soli). Podobną dynamikę dyfuzji soli do tkanki rybnej zaobserwowali Rodger i in. (1984), którzy już po 45,3 godzinach osiągnęli 99-procentową równowagę pomiędzy zawartością soli w kąpieli a mięsie ryby.

Stwierdzono ponadto, że wzrost stężenia soli w marynowanym mięsie istotnie obniża jego pH – wzrost stężenia NaCl z 5 do 13% obniżył wartość pH nawet o 0,13 jednostki (rys. 2). W okresie dojrzałości mięsa, czyli po 7–14 dobach, najwyższą wartość pH (4,64) stwierdzono w mięsie śledzia marynowanego w kąpieli o stężeniu 5% soli, a najniższą (4,51) w kąpieli zawierającej 11 i 13% soli.



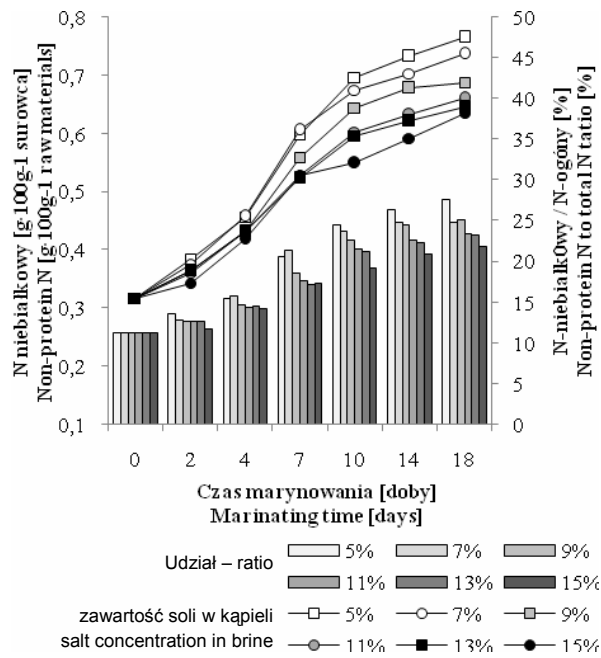
Rys. 1. Zawartość NaCl w mięsie tusz podczas ich marynowania w kąpieli o różnym stężeniu soli  
Fig. 1. Salt concentration in meat during marinating of carcasses in brine with various salt concentrations



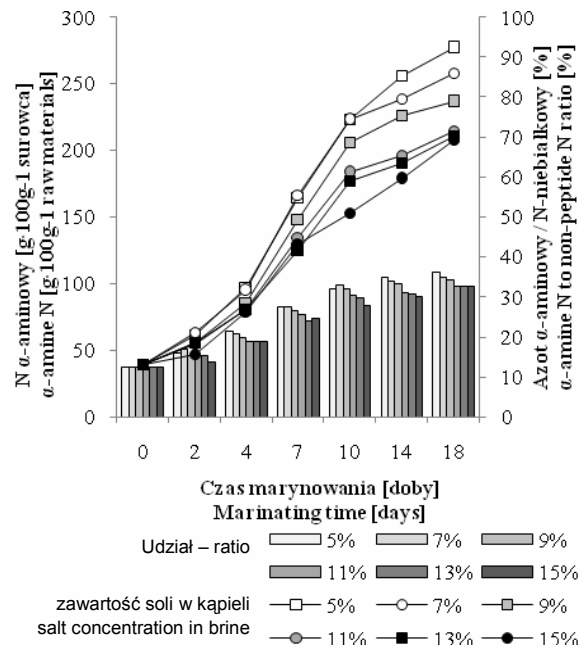
Rys. 2. Wartość pH mięsa tusz podczas ich marynowania w kąpieli o różnym stężeniu soli  
Fig. 2. Changes in pH during marinating of carcasses in brine with various salt concentrations

Zjawisko to można tłumaczyć teorią Rodgera i in. (1984), według której dodatek soli zagęszcza włókna mięśniowe poprzez przeniesienie wody z komórek do obszaru pozakomórkowego, a kiedy ten jest już zajęty, to następuje ucieczka wody poza mięso (do kąpieli). Potwierdzeniem tej tezy może być fakt, że wraz ze wzrostem stężenia soli, szczególnie w przypadku 13 i 15%, podczas analizy sensorycznej mięso przy żuciu (nacisku) charakteryzowało się wyraźnie wyczuwalną wodą wolną, prawdopodobnie pochodzącą właśnie z obszaru pozakomórkowego. Można zatem domyślać się, że na niższą wartość pH istotny wpływ miał kwas octowy obecny w roztworze pozakomórkowym. Rodger i in. (1984), zwiększając stężenie soli z 5 do 15%, obniżyli wartość pH o 0,1 jednostki w marynatach dojrzewających przy 5 i 7% kwasu, zaś przy 0,5% kwasu wartość pH zmalała o 0,1 jednostki dopiero po zwiększeniu stężenia soli do 20%. Nie należy jednak wykluczać faktu zablokowania dodatnich grup (kationów) w łańcuchu peptydowym przez rosnące stężenie anionów chloru (Hamm 1960) czy też buforowanie kwasu octowego przez aminokwasy i peptydy powstające liczniej właśnie w próbach o mniejszej zawartości soli (rys. 3–6).

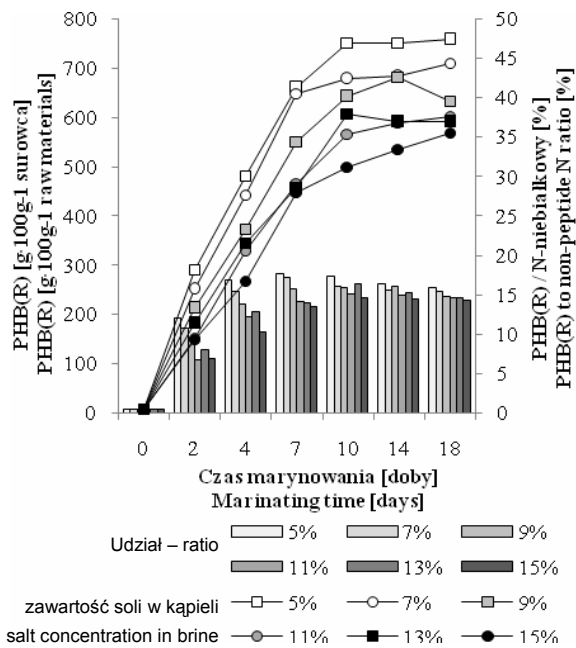
Zwiększenie stężenia soli w kąpieli z 5 do 15% istotnie ( $p < 0,05$ ) obniżyło (średnio o 3,5 jednostki procenta) masę tusz podczas marynowania (rys. 7) oraz o tyle samo zawartość wody w ich mięsie (rys. 8). Jednakże zauważono, że największą masę półproduktu uzyskano stosując pośrednie stężenia soli: 7, 9 i 11%. Przymyślnie można tłumaczyć to powstaniem odpowiednich wiązań białko–sól–białko, które podczas marynowania przy stężeniu 7–11% najlepiej utrzymywały nie tylko wodę, ale również związki azotowe. Wzrost ilości wiązań wytworzonych w wyniku zwiększenia dodatku soli potwierdza analiza tekstury mięsa (rys. 9). Twardość mięsa istotnie ( $p < 0,05$ ) rosła ze wzrostem stężenia soli z 790 G przy 5% do 1583 G przy 13% NaCl. Jak zauważył Sosiński (1966) śledź w wyniku dodatku soli (powodującej synerzę i denaturację białka) może zmniejszyć swoją długość nawet o 1 cm.



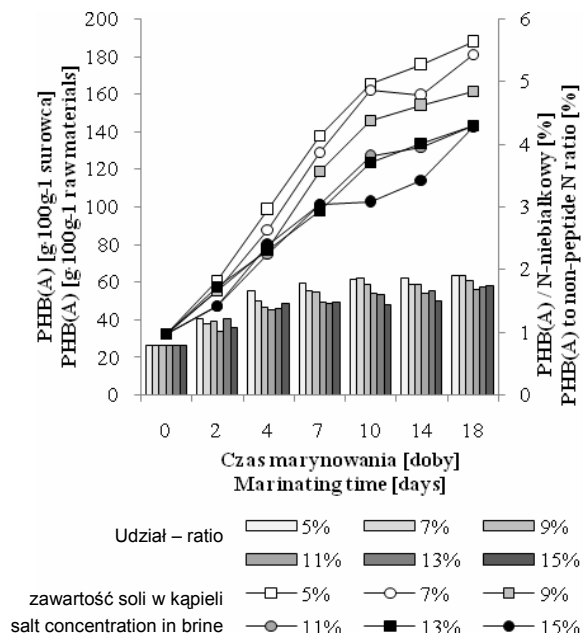
Rys. 3. Zawartość azotu niebiałkowego i jego udział w azocie ogólnym  
Fig. 3. Changes in non-peptide nitrogen content and its ratio in total nitrogen



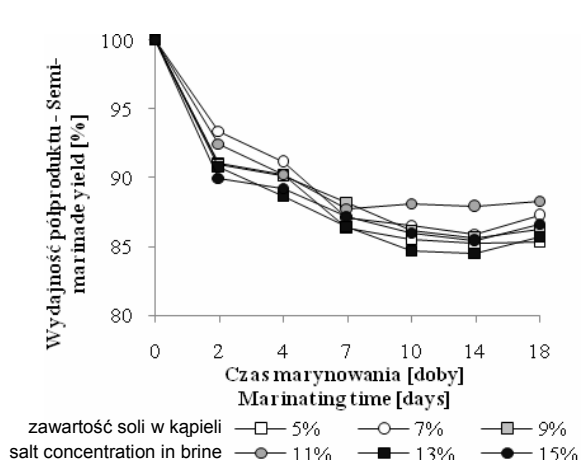
Rys. 4. Zawartość azotu α-aminowego i jego udział w azocie niebiałkowym  
Fig. 4. Changes in α-amine nitrogen content and its ratio in non-peptide nitrogen



Rys. 5. Zawartości peptydów – PHB(R) i ich udział w azocie niebiałkowym  
Fig. 5. Changes in peptides – PHB(R) content and its ratio in non-peptide nitrogen

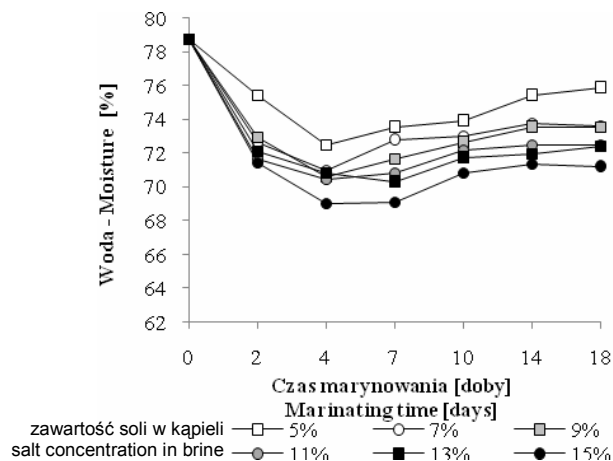


Rys. 6. Zawartości tyrozyny – PHB(A) i jego udział w azocie niebiałkowym  
Fig. 6. Changes in tyrosine – PHB(A) content and its ratio in non-peptide nitrogen



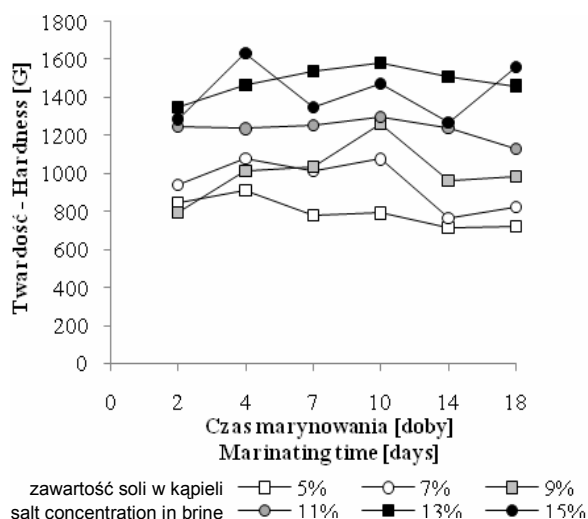
Rys. 7. Wydajność półproduktu tusz podczas ich marynowania w kąpieli o różnym stężeniu soli

Fig. 7. Semi-marinated yield during marinating of carcasses in brine with various salt concentrations



Rys. 8. Zawartość wody w mięsie tusz podczas ich marynowania w kąpieli o różnym stężeniu soli

Fig. 8. Moisture in meat during marinating of carcasses in brine with various salt concentrations



Rys. 9. Wartość parametru twardości mięsa tusz podczas ich marynowania w kąpieli o różnym stężeniu soli

Fig. 9. Changes off meat hardness parameter during marinating of carcasses in brine with various salt concentrations

Wpływ soli na ubytki wody i wzrost twardości rybnej tkanki mięsnej opisywało wielu autorów, m.in. Zugarramurdi i Lupin (1980) czy Barat i in. (2002). Spadek twardości mięsa w końcowym etapie dojrzewania wiąże się ze wzrostem zawartości wody w mięsie badanych śledzi. Wg Voskresensky'ego (1966), końcowy przyrost masy dojrzewającego surowca spowodowany jest wnikiem do ryby dodatkowej ilości soli, wskutek przejścia części wody związanej w mięsie w stan wody wolnej, z drugiej strony wzrost masy ryby w końcowym etapie solenia może być spowodowany wchłonięciem wody z solanki, jako wody hydratacyjnej otaczającej jony soli oraz wiązaniem chlorku sodowego przez białka mięśniowe.

Proces dojrzewania marynowanego śledzia i zachodzące w nim zmiany związane z powstawaniem drobnocząsteczkowych związków azotowych (Kiesvaara 1975) zachodzą głównie w wyniku wzrostu aktywności własnych enzymów proteolitycznych, zwanych katepsynami

(Mayer 1965). W literaturze naukowej szczegółowo opisuje się szybko malejącą aktywność enzymu ze wzrostem stężenia soli jedynie w przypadku katepsyny D (Siebert i in. 1965). Pomimo tego, zakładając jej optymalne pH działania (pH 3,5–4,5), bierze ona udział w początkowym okresie dojrzewania marynat rybnych przy wysokich stężeniach NaCl, lub w ciągu całego okresu dojrzewania przy niskim stężeniu chlorku sodu. Znany jest także wpływ NaCl na aktywność katepsyn cysteinowych. Około 32-procentową utratę aktywności katepsyn B, L i L-podobnych stwierdzono podczas mieszania rozdrobnionego mięsa makreli z dodatkiem 2,5% NaCl (Jiang i in. 1996). Hara i in. (1988) wykazali natomiast, że aktywność katepsyny B rośnie w obecności 0,1–0,5 M NaCl a Jiang i in. (1996) twierdzą, że katepsyny B, L i L-podobne mogą hydrolizować białka surimi w obecności 0,6 M NaCl.

Z niniejszych badań wynika, że zwiększenie stężenia soli tylko o 1% (w kąpieli marynującej) powoduje mniejszy przyrost azotu niebiałkowego o ok.  $0,0025 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$  surowca w każdej dobie marynowania. W przypadku azotu  $\alpha$ -aminowego wartość ta wynosi 1,38 mg, dla PHB(R) 5,73 mg (do 10. doby), oraz 0,98 mg dla PHB(A). Z danych tych można wnioskować, że NaCl prawie sześciokrotnie (5,85) silniej obniża aktywność katepsyn typu endopeptydaz niż egzopeptydaz. Mniejsza ilość frakcji peptydów w wyniku mniejszej aktywności enzymów typu endopeptydaz (katepsyny D, H, L, B1) oznacza mniej intensywną degradację kolagenu (Kołakowski i in. 2004), a także wolniejsze tempo zaniku obszaru H i I oraz linii M (hydroliza miozyny i aktyny) (Sikorski 1980 i 2004, Kołakowski 2005), kojarzonych przez wielu autorów z twardością tkanki mięsnej (Rodger i in. 1984, Jiang 2000). Katepsyna B łatwo rozkłada ciężkie łańcuchy miozyny na fragmenty 150 i 170 kDa, delikatnie hydrolizuje także aktynę i troponinę T (Jiang 2000). Natomiast katepsyna L najszybciej hydrolizuje troponinę T i I oraz białko C, a miozynę, aktynę, nebulinę, titinę i  $\alpha$ -aktynę znacznie wolniej (Jiang 2000). Tyszkiewicz (1979) stwierdził, że skruszanie mięsa może mieć związek z rozrywaniem linii Z w strukturze miofibrili, jak również z uszkodzeniem włókien między liniami A i I. W niniejszych badaniach stwierdzono, że korelacja pomiędzy twardością mięsa a frakcją peptydów wynosi 0,308, zaś z rosnącym stężeniem soli 0,885, co oznacza, że twardość marynat jest bardziej zależna od stężenia soli niż aktywności endopeptydaz, których aktywność zależy właśnie od jej stężenia w środowisku.

Mimo pozornie mniejszego wpływu soli na frakcję PHB(A), jej ilość w dojrzałym półprodukcie była prawie o 1/3 mniejsza po zwiększeniu stężenia NaCl z 5 do 15% w kąpieli. Biorąc pod uwagę, iż we frakcji tej oznaczana jest głównie tyrozyna, czyli jeden z aminokwasów aromatycznych, można sądzić, że sól pośrednio odgrywa znaczną rolę w kształtowaniu cech smakowo-zapachowych dojrzałego produktu. Jasińska (1983) podaje, że wpływ soli na mniejszą zawartość PHB i pożądalność sensoryczną śledzia solonego uwidacznia się dopiero w miarę postępowania procesu dojrzewania. Natomiast w przypadku marynat wyniki wskazują, że wrażliwość proteinaz lizosomalnych na sól, szczególnie typu

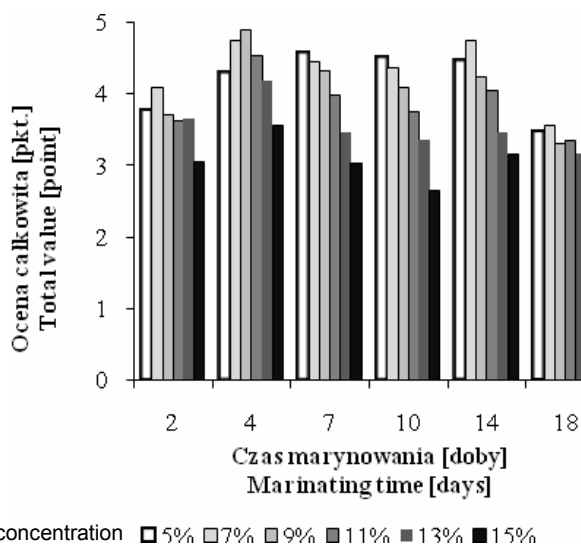


endopeptydaz, jest zauważalna już od pierwszych dób marynowania, co potwierdzają wszystkie wskaźniki chemiczne (rys. 3–6). Rosnące stężenie NaCl powoduje spadek aktywności katepsyn do 2,2% na każde 2% dodatku soli. Proces ten szczególnie uwidacznia się po pierwszym tygodniu dojrzewania marynat.

Pomimo wielu badań wskazujących obniżenie dynamiki dojrzewania produktów rybnych w miarę wzrostu stężenia soli, zdaniem Zamojskiego (1967) oraz Salama (1973) aktywność katepsyn podczas dojrzewania marynat jest większa przy 3% NaCl niż przy 1–2% (w mięsie). W niniejszej pracy na podobne wnioski może wskazywać większy udział frakcji azotu niebiałkowego przy 7% NaCl niż przy 5% (w kąpielu) po 4–7 dobach (rys. 3) oraz azotu aminowego po 2–10 dobach marynowania (rys. 4).

Można także zauważyć, że udział azotu niebiałkowego w azocie ogólnym oraz udział azotu  $\alpha$ -aminowego, PHB(A) i PHB(R) w N-niebiałkowym mięsie śledzia marynowanego w kąpielu zawierającej 15, 13 i 11% soli niejednokrotnie stanowi zbliżoną wartość. To z kolei świadczy o nieprostoliniowym spadku aktywności katepsyn wraz ze wzrostem stężenia soli, lecz po osiągnięciu pewnego granicznego stężenia (w niniejszych badaniach ok. 5% w tkance mięsnej) ich aktywność może zmieniać się nieznacznie lub nawet pozostać bez zmian. Tak wysokie stężenie soli okazuje się również czynnikiem determinującym aktywność katepsyn, bez względu na rosnące stężenie kwasu octowego katalizatora (Szymczak i in. 2008). Jedynie udział frakcji PHB(A) w azocie niebiałkowym w przypadku surowca marynowanego w roztworze 13 i 15% soli był większy niż przy 11% soli. Mogłoby to oznaczać, że stężenie większe niż 11% denaturuje błonę komórkową lizosomów i ułatwia wydostanie się katepsyn do obszaru pozakomórkowego, gdzie biorą udział w reakcjach hydrolizy do czasu ich pełnej inaktywacji.

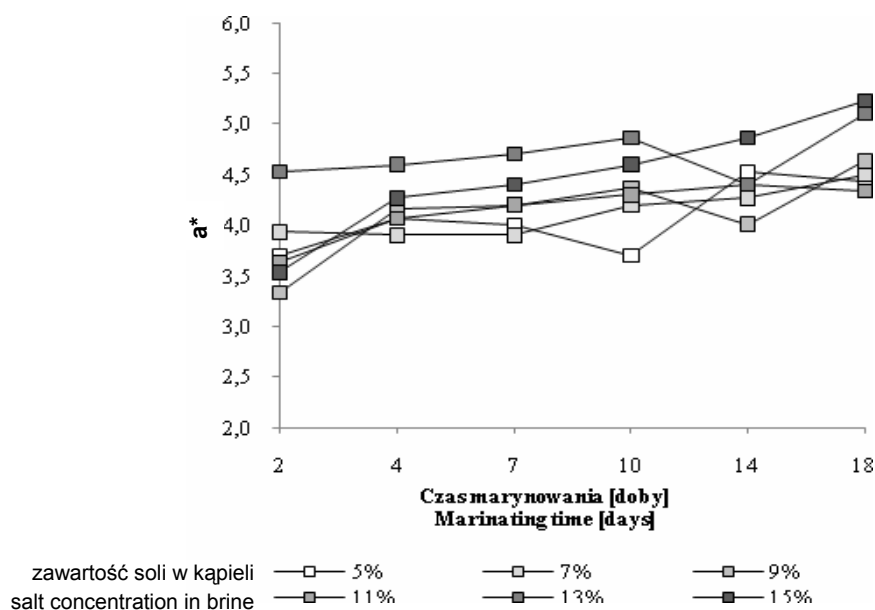
Zwiększenie stężenia soli deprecjonowało pożądalność otrzymanego półproduktu marynat zimnych (rys. 10).



Rys. 10. Ocena całkowita półproduktu podczas oceny sensorycznej marynowanych tusz w kąpielu o różnym stężeniu soli

Fig. 10. Total estimation of semi-marinated fish carcasses during the sensory evaluation of marinated carcasses in brine with various salt concentrations

Wyjątkiem od tej reguły był okres wysycania się mięsa solą (2. i 4. doba), podczas którego ogólna ocena sensoryczna była najwyższa dla prób dojrzewających w 7–9% NaCl, w których stwierdzono najlepszą typową dla marynat harmonię pomiędzy smakiem słonym a kwaśnym. Mniejsza pożądalność półproduktu marynat dojrzewających w wysokich stężeniach soli wynikała głównie z faktu ich zbyt słonego smaku oraz wysokiej twardości tekstury mięsa, od którego podczas żucia z łatwością oddzielał się sok o kwaśno-słonym smaku. Jak wskazują wyniki pomiaru barwy, na pożądalność otrzymanego półproduktu mógł mieć również wzrost czerwoności barwy marynowanego mięsa (rys. 11). Zwiększenie stężenia soli z 7 do 13% w kąpeli istotnie ( $p < 0,05$ ) zwiększyło wartość parametru  $a^*$  o ok. 18%.



Rys.11. Wartość parametru  $a^*$  czerwoności mięsa tusz podczas ich marynowania w kąpeli o różnym stężeniu soli

Fig. 11. Value of meat redness parameter  $a^*$  during marinating of carcasses in brine with various salt concentrations

## PODSUMOWANIE WYNIKÓW

1. Wzrost stężenia soli z 5 do 15% w kąpeli marynującej obniża zawartość badanych produktów hydrolizy białka w półprodukcie o 9% po 4 dobach, do 22% po 10 dobach marynowania.
2. Dynamika przyrostu frakcji peptydów malała niemal 6-krotnie szybciej niż frakcji wolnych aminokwasów po zwiększeniu stężenia soli w kąpeli z 5 do 15%.
3. W większości przypadków udział azotu niebiałkowego,  $\alpha$ -aminowego oraz frakcji PHB(R) i PHB(A) malał ze wzrostem stężenia chlorku sodu.
4. Użycie kąpeli zawierającej 15% zamiast 5% NaCl dwukrotnie zwiększyło twardość mięsa marynowanego półproduktu, która niemal trzykrotnie silniej koreluje ze wzrostem stężenia soli niż ze spadkiem aktywności hydrolitycznej endopeptydaz.

5. Dynamika wysycania tkanki mięsnej solą była największa w czasie pierwszych 2 dób marynowania, osiągając już od 72 do 90% ostatecznego wysycenia, a użycie wyższego stężenia soli powodowało istotny spadek wartości pH mięsa.
6. Najwyższą ogólną ocenę sensoryczną otrzymał półprodukt marynowany 4 doby w kąpieli z 7–11% soli oraz 7–10 dób w kąpieli z 5–9% NaCl.

## PIŚMIENNICTWO

- Aguirre G.K.** 2001. Analiza wielkości produkcji ryb w Polsce. Część I i II. Mag. Przem. Ryb. i Rynek Rybny 2, 20.
- AOAC.** 1996. Official methods of analysis 952.08. Water content in seafood. Association of Official Analytical Chemists.
- AOAC.** 2000. Official methods of analysis 937.09. Salt (Chlorine as Sodium Chloride) in seafood. 17th ed. Association of Official Analytical Chemists.
- Barat J.M., Rodriguez-Barona S., Andreas A., Fito P.** 2002. Influence of increasing brine concentration in the cod-salting process. J. Food Sci. 67, 1922–1925.
- Baryłko-Pikielna N.** 1975. Sensoryczne metody kontroli jakości. Współczynniki ważkości [w: Zarys analizy sensorycznej żywności]. WNT, Warszawa, 316–321.
- 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. Int. J. Food Sci. Technol. 42, 102–106.
- Hamm R.** 1960. Biochemistry of meat hydration. Adv. Food Res. 10, 355–463.
- Hara K., Suzumatsu A., Ishihara T.** 1988. Purification and characterization of cathepsin B from carp ordinary muscle. Nippon Suisan Gakkaishi 54, 1243–1252.
- Jasińska M.** 1983. Zmiany azotowych związków niebiałkowych w solonych śledziach bałtyckich. Przem. Spoż. XXXVII, 544–546.
- Jiang S.T.** 2000. Enzymes and their effects on seafood texture [w: Seafood enzymes: utilization and influence on postharvest seafood quality]. Red. N.F. Haard, B.K. Simpson. Marcel Dekker, Inc., New York–Basel, 411–450.
- Jiang S.T., Lee J.J. Chen H.C.** 1996. Proteolysis of actomyosin by cathepsins B, L, L-like and X from mackerel (*Scomber australasicus*). J. Agric. Food Chem. 44, 769–773.
- Kiesvaara M.** 1975. On the soluble nitrogen fraction of barrel-salted herring and semi-preserves during ripening. Thesis. Technical Research Center of Finland, Helsinki.
- 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. AR Szczecin.
- Kołąkowski E.** 2007. Postępy w technologii solenia i marynowania ryb [w: Postępy w technologii solenia i marynowania ryb]. Informator dla przedsiębiorców. AR Szczecin, 7–26.
- 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., Stypko K., Steciuk J., Tokarczyk G.** 2004. Zmiany zawartości wolnej i związanej hydroksyproliny w mięsie śledzia bałtyckiego podczas marynowania [w: Nauki rolnicze w służbie człowieka i przyrody]. Jubileuszowa Sesja Naukowa z okazji 50-lecia Akademii Rolniczej w Szczecinie, Szczecin, 29 września 2004, 187.
- Luijpen A.F.M.G.** 1959. The influence of gibbing on the maatjes cured herring. Thesis. Univ. Utrecht.

- McLay R.** 1980. Activities of cathepsin A and D in cod muscle. *J. Sci. Food Agric.* 31, 1050–1054.
- Meyer V.** 1965. Marinades [w: *Fish as Food*]. Red. G. Borgstrom. Vol. III. New York, Academic Press, 165–193.
- Nielsen L.B., Nielsen H.H.** 2001. Purification and characterization of cathepsin D from herring muscle (*Clupea harengus*). *Comp. Biochem. Physiol. Part B*, 128, 351–363.
- PN-74-A-86761.** Ryby świeże. Chłodzenie lodem wodnym.
- PN-75-A-04018.** Oznaczanie azotu metodą Kjeldahla i przeliczanie na białko.
- Pope C.G., Stevens, M.F.** 1939. Determination of amino nitrogen using a copper method. *J. Biochem.* 33, 1070–1077.
- Rodger G., Hastings R., Cryne C., Bailey J.** 1984. Diffusion properties of salt and acetic acid into herring and their subsequent effect on the muscle tissue. *J. Food Sci.* 49, 714–720.
- Salama M.El-S.A.** 1973. The changes of protein degradation products during marinating of baltic herring (*Clupea harengus membras* L.). Praca doktorska. AR Szczecin.
- Siebert G., Schmitt A., Malovie R.** 1965. Reinigung und Eigenschaften von Dorschmuskel-Kathepsin. *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* 342, 20–39.
- Sikorski Z.E.** 1980. Technologia żywności pochodzenia morskiego. Warszawa, WNT.
- Sikorski Z.E.** 2004. Solenie i marynowanie ryb [w: *Ryby i bezkręgowce morskie. Pozyskiwanie, właściwości i przetwarzanie*]. Warszawa, WNT, 205–229.
- Sosiński J.** 1966. Zmiany długości śledzi pod wpływem solenia. *Gospod. Ryb.* 12, 15.
- 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., Ser. Agric., Alim., Pisc., Zootech.* 5 (260), 75–88.
- Tyszkiewicz S.** 1979. Czynniki determinujące kruchość mięsa. *Przem. Spoż.* 33, 218–220.
- Voskresensky N.A.** 1965. Salting of herring [w: *Fish as Food*]. Red. G. Borgstrom. Vol. III. New York, Academic Press, 107–131.
- Voskresensky N.A.** 1966. Posol, kopcenje i suska ryby. *Piscevaja Promyslennost, Moskwa*, 77–87.
- Zamojski J.** 1967. Przemiany białkowe i tłuszczowe zachodzące w czasie marynowania śledzi. Praca doktorska. Wyższa Szkoła Rolnicza w Szczecinie.
- Zugarramurdi A., Lupin H.M.** 1980. A model to explain observed behavior on fish salting. *J. Food Sci.* 45 (5), 1305–1311.