

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О ПРИРОДЕ И ПРИЧИНАХ ПОЯВЛЕНИЯ БЕЛОГО НАЛЕТА В РЫБНЫХ ПРЕСЕРВАХ

Кандидат технических наук И. Я. Клейменов
и мл. научный сотрудник Л. Н. Егорова
Лаборатория химического консервирования ВНИРО

Введение

При длительном хранении пряной или соленой кильки, тюльки, хамсы, салаки, а также маринованной сельди и другой рыбы на их поверхности появляются белые образования в виде точек, хлопьев, тонких пластинок и налетов.

В стандарте 3945—47 на пресервы из указанной рыбы такие образования объединены под названием «белые хлопья».

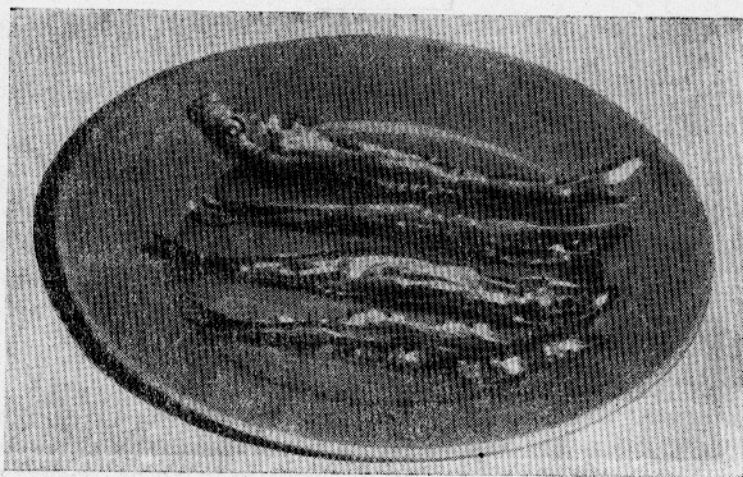


Рис. 1. Килька с белым налетом.

Характерно, что возникновение этих образований, которые мы в дальнейшем будем называть «белым налетом», отмечается только в созревшей или уже перезревшей рыбе. В практике рыбной промышленности, в особенности в килечном производстве, их появление всегда считается признаком начала созревания мяса соленой, пряной или маринованной рыбы.

Небольшое количество белого налета на рыбе не ухудшает ее качества (если рыба не имеет признаков порчи), а, наоборот, рыба с таким налетом всегда оказывается высокого вкусового достоинства.

Однако из-за внешнего сходства белого налета с плесенью (рис. 1) потребитель иногда ставит под сомнение пищевые достоинства рыбы, на

поверхности которой имеется налет хотя бы и в незначительном количестве.

Существуют различные мнения о природе белого налета. Одни считают, что это белки и продукты их расщепления до аминокислот; другие полагают, что белые образования на рыбе содержат главным образом липоидные вещества. Некоторые же по расположению налета на рыбе отдельными точками в виде колоний делают предположение о его бактериальной природе.

Задача настоящей работы состояла в том, чтобы расширить наши представления о природе белого налета и, насколько возможно, выяснить причины его появления на рыбе.

Исследования проводились по следующим разделам.

1. Химическая характеристика разных рыбных пресервов с белым налетом.

2. Опытное хранение пряной кильки для выяснения влияния температуры и длительности хранения на степень образования белого налета на рыбе.

3. Определение растворимости кристаллического тирозина в растворах поваренной соли.

4. Микроскопическое и химическое исследование белого налета.

В выполнении химических анализов пресервов с белым налетом принимала участие ст. лаборант М. К. Косинова.

Химическая характеристика рыбных пресервов с белым налетом

Для того чтобы помимо органолептических признаков, иметь более объективное представление о качестве пресервов, в которых на рыбе появились белые образования разной интенсивности, производился химический анализ мяса рыбы и заливки в следующих пресервах:

1. Салака, филе в горчичном соусе (в жестяной банке). Этот пресерв хранился 10 месяцев при 6° и 6 месяцев — при 15°. Белый налет занимал около 50% всей поверхности рыбного филе и, кроме того, он был на кусочках лука и моркови, а также в соусе в виде белых хлопьев.

2. Салака пряная (в жестяной банке). Пресерв хранился в течение 4 месяцев при 0° и 2 месяцев при 15°. После 5 месяцев хранения в банках образовался бомбаж. На рыбе в момент анализа (по окончании хранения) оказалось много белых точек.

3. Килька каспийская (в стеклянной банке). Хранилась 3 месяца в неохлажденном складском помещении. Время приготовления ее неизвестно. На поверхности рыбок заметно большое количество белых точек.

4. Сельдь каспийская маринованная, ломтики и филе (в жестяных банках). Сельдь приготовлена в 1948 г., анализировалась в июне 1949 г. На поверхности рыбы имеются белые плоские «глыбки», а также белый налет на ломтиках овощей (рис. 2).

Во всех указанных пресервах в мясе и заливке определялось содержание влаги, жира, соли, общего азота, азота экстрактивного, азота аминокислот, а также рН и титруемая кислотность. Результаты анализов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что пресервы были вполне созревшие и даже перезревшие, на что, кроме органолептической оценки, особенно указывает

содержание экстрактивного азота в мясе рыбы, достигавшее 34—48% общего азота.

Все указанные пресервы хранились или очень длительное время, или при повышенной температуре, что и явилось результатом столь глубокого распада белков мяса рыбы.

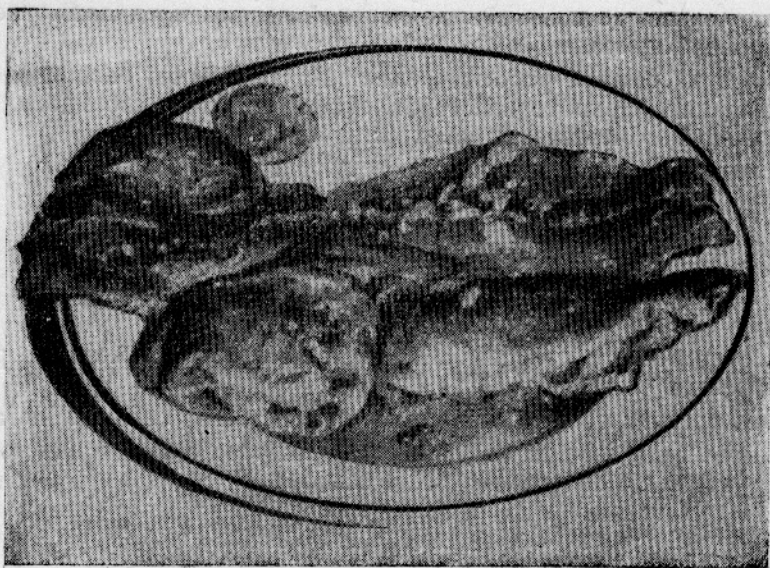


Рис. 2. Сельдь филе с белым налетом.

Наблюдение за созреванием балтийской кильки и появлением на ней белого налета

Для выяснения влияния температуры на созревание рыбы и появление на ней белого налета было проведено два опыта по хранению таллинской и рижской кильки. Пресервы хранились при разной температуре.

Опыт первый. Килька весеннего улова приготовлена 9 и 23 июня 1949 г. на Таллинском рыбокомбинате, где вследствие ремонта холодильника хранилась до отправки в Москву при 18—20°. Получена нами 5 июля, т. е. через 12 и 26 дней с момента приготовления. Килька, приготовленная 9 июня, оказалась покрытой белыми точками, а приготовленная 23 июня имела чистую поверхность, без признаков белого налета.

Оба образца кильки были вполне созревшие, с хорошим букетом, нормальной солёности, мясо легко отделялось от костей. В образце приготовления 9 июня консистенция мяса была более нежной, чем в другом образце.

Уместно отметить, что, по наблюдениям работников Таллинского рыбокомбината, килька во время хранения ее при температуре около 15° обычно созревает и покрывается белым налетом уже через 10—20 дней; при температуре около 20° — даже на 10-й день, в то время как при нормальном хранении при температуре (от 0 до —5°) белый налет на кильке появляется лишь через два-три месяца.

В табл. 2 приводятся результаты химического анализа кильки. Анализ производили тотчас же по получении образцов и через один и два месяца хранения их при температуре около 0°.

Химический состав пресервов, имеющих белый налет

Наименование определений	Салака, филе в гор- чичном соусе		Салака приная		Килька каспийская		Сельдь каспийская маринованная			
							ломтики		филе	
	мясо	заливка	мясо	заливка	мясо	заливка	мясо	заливка	мясо	заливка
Блага	65,25	—	64,97	74,88	66,35	—	64,39	76,46	61,10	71,75
Жиры	5,14	—	9,22	4,28	5,86	—	7,08	1,00	10,21	—
Соль	10,12	14,45	8,27	9,75	10,69	15,95	8,90	13,18	7,63	9,59
Азот общий	2,47	1,60	2,34	1,87	2,26	1,59	2,91	1,84	2,98	1,48
Белок (N·6,25) в %	15,44	10,00	14,63	11,69	14,13	9,94	18,19	11,50	18,63	9,25
Азот экстрактивный в мг на 100 г	890	1008	937	1112	1052	1207	1209	578	1029	1209
Азот экстрактивный в % к обще- му N	36,03	60,00	40,00	59,46	48,54	75,96	41,58	79,39	34,53	18,70
Азот аминокислот в мг на 100 г	372	532	536	581	478	558	609	511	447	711
Азот аминокислот в % к обще- му N	15,07	33,25	22,90	31,00	37,33	35,09	20,90	27,81	14,99	48,10
pH	4,96	4,98	5,00	5,10	5,98	6,04	5,33	5,10	5,33	4,90
Кислотность в % (в пересчете на уксусную кислоту)	0,95	1,14	1,37	1,10	0,63	0,63	1,27	1,77	1,52	2,02
Наличие белого налета	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть
Качество рыбы (органолептические признаки)	Плохое, раз- мягченная кон- систенция, по- вышенная кис- лотность	—	—	—	Перезревшая, с неприятным вкусом	—	—	—	—	—

Таблица 2

Наименование определений	Дата приготовления 23 июня 1949 г.		Дата приготовления 9 июня 1949 г.	
	мясо	заливка	мясо	заливка
Влага	68,37	78,98	65,48	75,34
Жир	6,61	1,26	8,57	3,08
Соль	10,06	12,72	9,83	13,87
Азот общий	2,25	1,34	2,38	1,82
Белок (N·6,25)	14,06	8,38	14,88	11,38
Азот экстрактивный в мг на 100 г	904,6	960,0	1200,0	1477,0
Азот экстрактивный в % от об- щего азота	40,17	71,64	50,42	81,15
Азот аминокислот в мг на 100 г	332,3	415,3	461,5	507,6
Азот аминокислот в % от обще- го азота	14,75	30,60	19,32	28,02
pH	5,65	5,52	5,57	5,41
Кислотность	0,25	0,63	0,50	1,26
Наличие белого налета	Нет	Нет	Есть	Есть

После месячного хранения на поверхности килек, заготовленных 23 июня, также появились в небольшом количестве мелкие белые точки.

Результаты анализа кильки при хранении в течение одного и двух месяцев при температуре около 0° приведены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что в мясе кильки, хранившейся при температуре около 18—20° (1—1½ недели), содержание экстрактивного азота составляло уже 40—50% (от общего азота). В дальнейшем, при хранении кильки при 0° процессы распада белка, если судить о них по содержанию экстрактивного азота, замедлились (см. табл. 3).

Опыт второй. Этот опыт, в отличие от первого, заключался в том, чтобы детально проследить за изменениями качества балтийской (таллинской и рижской) кильки и образованием белого налета с момента приготовления ее и во время хранения при различной температуре.

Килька таллинская осенняя была приготовлена 25—26 ноября 1949 г., в жестяных банках с добавлением соли, сахара и пряностей. Кроме того, в каждую банку вводилось 3,3 мг 10%-ного раствора бензойнокислого натрия.

Через шесть дней после приготовления килька оказалась вполне доброкачественной, но несозревшей. Вкус ее мяса был сыроватым, от костей оно не отделялось, позвоночник был твердым.

Килька рижская осенняя была приготовлена 27 ноября 1949 г. в жестяных банках. Посолена смесью пряностей с сахаром и солью. Сначала килька хранилась в течение пяти дней при температуре 10—12°, а затем находилась в пути и через десять дней после приготовления она была еще сырой, несозревшей. Ниже приводятся результаты анализа свежей таллинской и рижской кильки, из которой были приготовлены пресервы.

Через две недели после приготовления одна часть банок с кильками была поставлена на хранение при $\pm 2^\circ$, а другая — при 10°. Хранение продолжалось четыре месяца.

Наименование определений	Приготовлена 23 июня				Приготовлена 9 июня			
	хранение 1 месяц		хранение 2 месяца		хранение 1 месяц		хранение 2 месяца	
	мясо	заливка	мясо	заливка	мясо	заливка	мясо	заливка
Влага	67,87	77,76	68,43	78,45	65,67	76,95	68,60	76,33
Жир	7,36	0,84	7,11	0,22	8,87	0,98	7,08	1,46
Соль	9,25	12,28	9,25	11,79	9,83	14,45	9,59	13,99
Азот общий	2,49	1,63	2,39	1,76	2,43	1,68	2,36	1,82
Белок (N. 6,25)	15,56	10,19	14,94	10,94	15,19	10,50	14,75	11,38
Азот экстрактивный в мг на 100 г	1065,2	1222,5	1005,3	1205,4	1185,7	1287,6	1135,6	1275,2
Азот экстрактивный в % от общего азота	42,77	75,0	42,05	68,88	48,79	76,64	48,09	70,05
Азот аминокислот в мг на 100 г	702,6	827,5	569,7	709,3	780,7	874,3	720,5	776,3
Азот аминокислот в % от общего азота	28,19	50,76	23,83	40,28	32,12	52,04	30,52	42,63
pH	5,90	5,85	5,75	5,64	5,60	5,63	5,85	5,77
Кислотность в %	0,50	0,70	0,51	0,77	0,70	—	0,77	0,90
Наличие белого налета	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть	Есть

Таблица 4

Исследуемый объект	Содержание (в %)				
	влага	жир	азот	белок (N·6,25)	зола
Килька таллинская	71,68	11,39	2,59	16,19	1,17
Килька рижская	72,06	12,69	2,39	14,94	1,14

Периодически во время хранения в кильке производились следующие химические определения: общий анализ (влага, жир, азот общий, соль), показатели созревания (азот экстрактивный и азот аминокислот), а также титруемая кислотность и активная реакция среды (рН). Кроме того, велись наблюдения за образованием белого налета на рыбе, за количеством тирозина, перешедшего из рыбы в тузлук, а также производилась органолептическая оценка качества кильки.

Результаты общего химического анализа кильки приводятся в табл. 5, другие химические показатели даны в табл. 6.

В результате произведенных анализов и наблюдений выяснено следующее.

Начало образования белого налета на таллинской кильке было замечено при температуре 10° через три месяца хранения, на рижской кильке — только через четыре месяца.

При хранении же при $\pm 2^{\circ}$ даже после четырех месяцев хранения ни на таллинской, ни на рижской кильке налета не было обнаружено.

К моменту образования белого налета содержание экстрактивного азота в мясе таллинской кильки через 90 дней хранения достигло 53,33% и азота аминокислот 47,73% (от общего азота), а в мясе рижской через 120 дней хранения — азота экстрактивного 42,38% и азота аминокислот 38,66% (от общего азота). В той и другой кильке к моменту образования белого налета экстрактивный азот в мясе рыбы на 90% состоял из аминокислот. Тогда как в мясе кильки до момента образования белого налета азот аминокислот по отношению к экстрактивному составлял в таллинской 53% и в рижской — 46,3%.

О процессе распада белков, происходящем при хранении кильки в различных температурных условиях, можно судить также и по анализу тузлуков, приведенному в табл. 7.

Из таблицы видно, что плотный остаток в тузлуках, состоящий из соли, жира и азотистых веществ (пряности тщательно удалялись, в тузлуке могли остаться только очень мелкие их частицы), изменяется при хранении кильки при разной температуре не одинаково, а именно: содержание плотного остатка в тузлуках кильки, хранившейся при 10° , доходит до 29,7%, причем содержание жира, переходящего в тузлук из кильки, через 4 месяца достигло 7—9,9%; при $\pm 2^{\circ}$ за тот же период хранения содержание плотного остатка составляло 22,5—24,5%, а количество жира — 2,4—4%.

Количество общего азота к концу хранения (четыре месяца при 10°) в тузлуке таллинской кильки достигло 1,77%, а при $\pm 2^{\circ}$ — 1,53%.

В тузлуке рижской кильки при хранении ее при 10° общий азот составлял 1,45% (после трех месяцев хранения) и такое же содержание общего азота оказалось в тузлуке кильки, хранившейся при $\pm 2^{\circ}$ (после четырех месяцев хранения).

Изменение химического состава мяса кильки при хранении (в %)

Наименование определений	Таллинская (хранение в днях)					Рижская (хранение в днях)				
	Таллинская (хранение в днях)					Рижская (хранение в днях)				
	15	30	45	90	120	15	30	45	90	120
Хранение при температуре +10°										
Влага	61,74	64,13	62,24	62,15	62,45	63,44	62,60	64,65	64,17	63,06
Жир	12,00	10,74	11,50	13,31	12,13	12,21	14,38	11,41	12,43	13,66
Азот	2,60	2,36	2,49	2,16	2,51	2,35	2,25	2,45	2,20	2,26
Белок	16,25	14,75	15,56	13,50	15,69	14,70	14,06	15,31	13,75	14,13
Соль	9,64	9,21	9,71	10,14	10,38	8,80	8,55	8,55	8,73	9,67
Хранение при температуре ±2°										
Влага	61,74	—	62,74	12,57	62,45	63,44	—	62,99	64,91	65,35
Жир	12,00	—	11,31	12,56	12,13	12,21	—	12,70	12,32	12,10
Азот	2,60	—	2,34	2,60	2,51	2,35	—	2,31	2,23	2,49
Белок	16,25	—	14,63	16,25	15,69	14,70	—	14,44	13,94	15,56
Соль	9,64	—	9,94	9,90	10,38	8,80	—	9,02	9,43	8,02

Изменение химического состава мяса кильки при хранении

Наименование определений	Таллинская (хранение в днях)					Рижская (хранение в днях)				
	Таллинская (хранение в днях)					Рижская (хранение в днях)				
	14	30	45	90	120	14	30	45	90	120
Хранение при температуре 10°										
Азот экстрактивный в мг на 100 г	461,4	644,0	682,5	917,2	958,0	576,8	759,4	913,2	1153,3	1320
Азот экстрактивный в % от общего азота	19,63	28,62	27,85	41,69	42,38	22,10	32,17	36,67	53,33	62,85
Азот аминокислот в мг на 100 г	245,1	299,4	274,6	—	873,8	252,3	305,0	427,2	1031,3	927,9
Азот аминокислот в % от общего азота	10,42	13,3	11,20	—	38,66	9,70	13,34	17,17	47,73	36,96
pH	6,05	5,71	5,87	5,85	5,73	6,05	5,75	5,75	6,00	5,85
Кислотность	0,44	0,38	0,31	0,29	0,34	0,48	0,36	0,36	0,36	0,36
Тиروزин в тузлуке в мг на 100 г	200	175	275	338	263	215	225	390	300	300
Наличие белого налета	Нет	Нет	Нет	Нет	Есть	Нет	Нет	Нет	Есть	Есть
Хранение при температуре ±2°										
Азот экстрактивный в мг на 100 г	576,8	—	677,7	926,3	1134,0	461,4	—	490,2	685,0	1094
Азот экстрактивный в % от общего азота	22,10	—	28,96	35,62	42,65	19,63	—	21,22	30,74	43,93
Азот аминокислот в мг на 100 г	252,3	—	277,1	491,2	618,6	245,1	—	177,5	491,2	665,0
Азот аминокислот в % от общего азота	9,70	—	11,84	18,89	23,25	10,42	—	7,68	22,02	26,74
pH	6,05	—	6,05	6,10	6,03	6,05	—	6,00	6,13	6,14
Кислотность в %	0,48	—	0,29	0,36	0,36	0,44	—	0,24	0,29	0,29
Тиروزин в тузлуке в мг на 100 г	215	—	250	275	263	200	—	200	213	250
Наличие белого налета	Нет	—	Нет	Нет	Нет	Нет	—	Нет	Нет	Нет

Изменения химического состава тузлуков при хранении

Наименование определений	Талтинская килька (хранение в днях)					Рижская килька (хранение в днях)				
	Хранение при температуре 10°					Хранение при температуре 10°				
	15	30	45	90	120	15	30	45	90	120
Плотный остаток в %	20,32	21,84	22,59	24,48	29,70	18,48	23,65	20,45	23,37	29,69
Соль в %	13,41	12,25	12,74	11,91	11,29	11,10	10,40	11,81	12,87	10,51
Азот общий в %	0,98	1,28	1,40	1,77	1,71	0,96	1,15	1,29	1,45	1,40
Азот экстрактивный в мг на 100 г	640,8	845,9	1003,3	1284,0	1391,0	612,3	759,4	807,5	985,3	1038,0
Азот экстрактивный в % к общему азоту	65,38	66,03	72,10	75,54	81,34	63,78	66,03	62,60	67,95	74,14
Азот аминокислот в мг на 100 г	246,4	382,6	527	835,5	1000,5	196,3	349,3	349,5	807,2	958,8
Азот аминокислот в % к общему азоту	25,14	23,9	37,64	50,82	58,47	20,44	30,37	27,10	55,66	68,48
Кислотность в %	0,48	0,43	0,75	0,29	0,37	0,44	0,38	0,63	0,36	0,40
Тирозин в мг на 100 г	215	225	390	300	300	200	175	275	338	263
Наличие белого налета	Нет	Нет	Нет	Есть	Есть	Нет	Нет	Нет	Нет	Есть
Плотный остаток в %	20,32	—	21,58	21,28	24,59	18,48	—	21,08	20,72	22,56
Соль в %	13,41	—	12,84	11,85	11,29	11,10	—	11,56	11,39	9,58
Азот общий в %	0,98	—	1,27	1,53	1,53	0,96	—	1,13	1,27	1,47
Азот экстрактивный в мг на 100 г	640,8	—	749,8	1026,1	1218,0	612,3	—	567,1	758,3	1038,0
Азот экстрактивный в % к общему азоту	65,38	—	59,03	67,05	79,60	63,78	—	50,18	59,70	70,61
Азот аминокислот в мг на 100 г	246,4	—	316,2	491,9	634,0	196,3	—	263,5	491,9	665,0
Азот аминокислот в % к общему азоту	25,14	—	24,84	32,21	41,44	20,44	—	23,32	38,73	45,24
Кислотность в %	0,48	—	0,75	0,36	0,40	0,44	—	0,63	0,21	0,36
Тирозин в мг на 100 г	215	—	260	275	263	200	—	200	213	250
Наличие белого налета	Нет	—	Нет	Нет	Нет	Нет	—	Нет	Нет	Нет

Если же из общего количества плотного остатка вычесть содержание соли и жира, то обнаруживается довольно равномерное увеличение азотосодержащих веществ в тузлуке, доходящее к четвертому месяцу хранения при 10° в таллинской кильке до 11,4%, в рижской 9,3%, при $\pm 2^{\circ}$ в таллинской — до 10,9%, в рижской 9%. Кривые нарастания азотистых веществ в тузлуке даны на рис. 3 и 4.

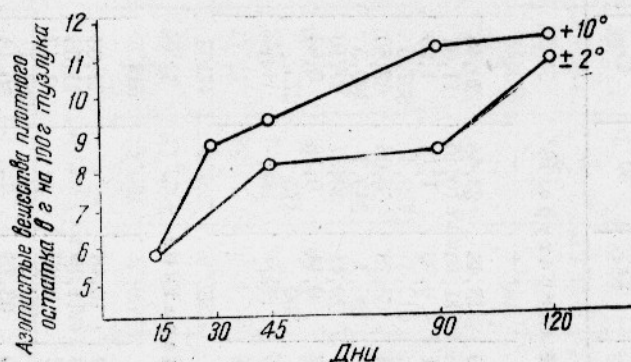


Рис. 3. Увеличение количества азотистых веществ в плотном остатке тузлука во время хранения.

Интересно отметить, что количество экстрактивного азота в тузлуке кильки, хранившейся при 10° , к моменту появления белого налета составляло 1320 мг в таллинской и 958 мг в рижской.

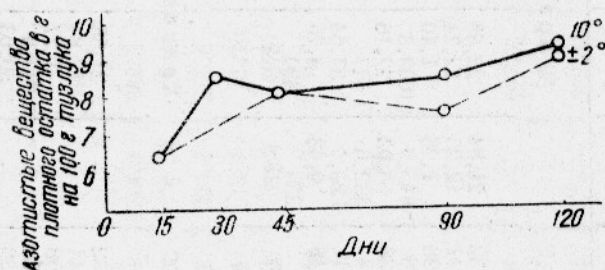


Рис. 4. Увеличение количества азотистых веществ в плотном остатке тузлука.

В тузлуке кильки, хранившейся при $\pm 2^{\circ}$, при том же примерно количестве экстрактивного азота белого налета на рыбе не появлялось.

Это указывает на то, что при разной температуре процесс перехода экстрактивных веществ в тузлук при одинаковом количестве различается качественно. Можно предположить, что при низкой температуре в тузлук переходят наиболее растворимые вещества, которые не выпадают в кристаллической форме, как, например, выпадает тирозин.

Количество тирозина в тузлуках таллинской кильки, хранившейся при $\pm 2^{\circ}$, достигало максимально 275 мг, а хранившейся при 10° — 390 мг на 100 г тузлука.

Аналогичное явление наблюдается и в тузлуках рижской кильки, хотя абсолютное содержание тирозина в них меньше, чем в тузлуке таллинской кильки, а именно 250 мг (хранение при $\pm 2^{\circ}$) и 338 мг (хранение при 10°).

Максимальное содержание тирозина было в тузлуках как той, так и другой кильки перед выпадением его в виде белого налета. Затем, после появления белого налета в таллинской кильке через три месяца,

а в рижской через четыре месяца (хранение при 10°) количество тирозина падает:

в тузлуке таллинской кильки с 390 до 300 мг
в тузлуке рижской кильки » 338 » 263 »

Судя по этому, можно считать, что дойдя до определенной максимальной концентрации при данной температуре и солености тузлука, тирозин выпадает и осаждается на поверхности рыбы. Несомненно, что происходит пересыщение тузлука и другими аминокислотами, также выпадающими из раствора, но установить это мы не имели возможности по разным причинам.

Определение растворимости кристаллического тирозина в растворах поваренной соли

Из предыдущего видно, что образование белого налета на кильке можно объяснить растворением некоторых азотистых соединений, переходящих из рыбы в тузлук, и затем кристаллизацией их.

В исследованных тузлуках и в белом налете на кильке был обнаружен в большом количестве тирозин. Поэтому мы считали необходимым определить его растворимость в растворах поваренной соли, чтобы иметь некоторое представление о том, какое количество тирозина может удержаться растворенным в тузлуке. В литературе таких данных не имеется.

Для исследования был взят кристаллический тирозин (лаборатории белка ВАСХНИЛ), который добавлялся в количестве 1% (избыток) к растворам поваренной соли крепостью от 0 до 10%.

Растворимость определялась при комнатной температуре. Для лучшего растворения тирозин в солевых растворах оставлялся на сутки, после чего избыток кристаллического тирозина отфильтровывался и в фильтрате определялся растворенный тирозин.

Полученные растворы тирозина окрашивались реактивом Фолин-Дениса и колориметрировались на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром (100% пропускания при λ 650 мм).

Испытуемые растворы сравнивались со шкалой стандартных растворов тирозина. При колориметрировании были получены следующие результаты.

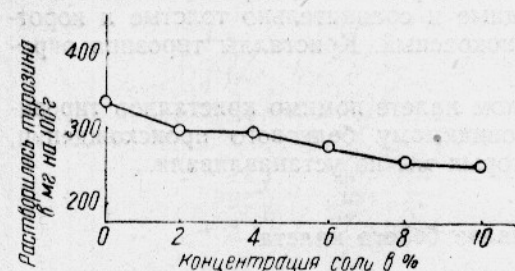


Рис. 5. Растворимость тирозина в растворах поваренной соли.

Таблица 8

Концентрация соли в растворе (в %)	Количество растворившегося тирозина в мг на 100 г раствора
0	340
2	300
4	300
6	280
8	264
10	260

Приведенные цифры показывают, что растворимость тирозина в растворах, содержащих от 0 до 10% соли, с повышением концентраций соли понижается (рис. 5).

Микроскопическое исследование белого налета

Вещество белого налета, тщательно собранное с поверхности кильки, маринованной сельди и салаки, рассматривалось под микроскопом при увеличении в 300 раз.

При рассмотрении налета в нем были обнаружены кристаллы различной формы, а также в виде игл, прочно соединенных между собой пучками в разных направлениях.

Формы этих кристаллов, обнаруженные в белом налете, изображены на рис. 6, 7, 8, 9 и 10.

Для сопоставления их со строением тирозина последний был также рассмотрен под микроскопом. Кристаллический тирозин в одном образце имел строение, показанное на рис. 11, а в образце производства ВАСХНИЛ — на рис. 12.

Известно, что тирозин кристаллизуется в виде цилиндрических палочек разной длины и толщины (рис. 13а), а также образует характерные друзы кристаллов в виде отдельных или соединенных между собой пучков — метелочек, как показано на рис. 13 б [2].

Кристаллические образования в белом налете, изображенные на рис. 6 (белый налет на сельди), по форме весьма сходны с друзами кристаллов тирозина на рис. 13.

На рис. 7, в поле зрения микроскопа, видно большое количество кристаллов в виде отдельно разбросанных веретенцев, отличных по своей форме от кристаллов тирозина.

Кристаллы, изображенные на рис. 8 и 9, очень похожи на кристаллы гипоксантина (пуринового основания), являющегося продуктом распада нуклеопротеидов [2].

Кроме описанных выше форм кристаллов, обнаруженных в поле зрения микроскопа, были найдены более короткие и более тонкие палочки и точки, изображенные на рис. 5, сходные по строению с кристаллами триптофана, фенилаланина, лейцина, валина [2].

Окрашивание препаратов белого налета спиртовым раствором судана III, с целью обнаружить жировые вещества, не дало ясного представления о наличии в них жира, который был найден, как увидим далее, химическим определением в значительном количестве.

Но зато окраска суданом III показала, что описанные выше различные формы кристаллов окрашиваются по-разному, что подтверждает наше предположение, что мы имеем дело с разными химическими веществами. Кристаллы, изображенные на рис. 6 и 7, окрашивались в желтовато-оранжевый цвет; крестовидные и сравнительно толстые и короткие палочки окрашивались в темнокрасный. Кристаллы тирозина окрашивались в бледножелтый цвет.

Из сказанного ясно, что в белом налете помимо кристаллов тирозина имеются кристаллы других, по видимому белкового происхождения, веществ, химическую природу которых мы не устанавливали.

Химический анализ белого налета

Для химического исследования был взят белый налет с поверхности сельди, салаки и кильки.

На сельди он представлял довольно большие плоские «глыбки» площадью 5—10 мм², совершенно не прикрепленные, свободно лежащие на поверхности рыбы. На салаке и кильке были более мелкие плоские пластинки, очень плотно прикрепленные к поверхности рыбок, главным образом на голове и плавниках.

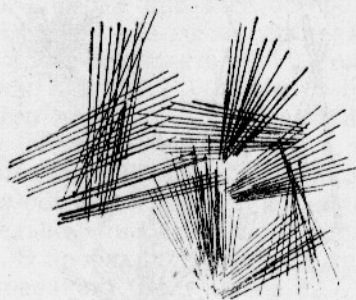


Рис. 6. Белый налет под микроскопом.

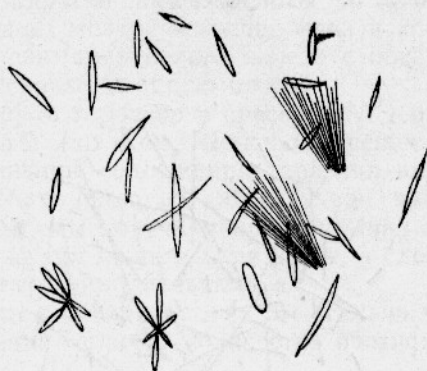


Рис. 7. Белый налет под микроскопом.



Рис. 8. Белый налет под микроскопом.

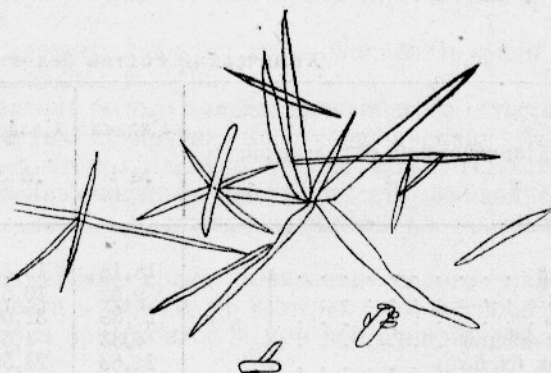


Рис. 9. Белый налет под микроскопом.



Рис. 10. Белый налет под микроскопом.

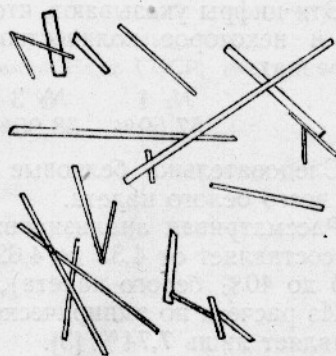


Рис. 11. Кристаллы тирозина.

Результаты химического анализа указанных белых налетов (предварительно выдержанные в эксикаторе для удаления влаги) приведены в табл. 9.

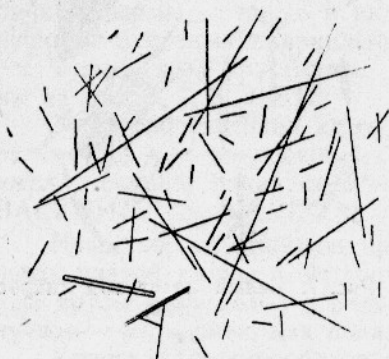


Рис. 12. Кристаллы тирозина лаборатории ВАСХНИЛ.

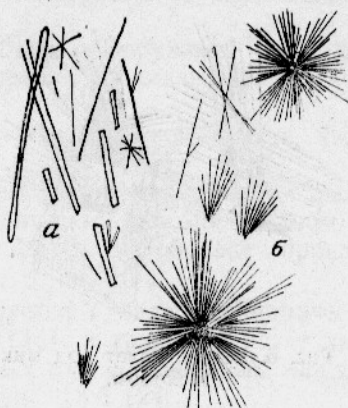


Рис. 13. Характерные кристаллы и друзы кристаллов тирозина.

Таблица 9

Химический состав белого налета

Наименование определений	Салака № 1	Салака № 3	Килька № 2 (каспий- ская)	Сельдь ¹ № 4 (марино- ванная)	Сельдь ² № 5 (марино- ванная)
Влага	18,18	16,34	10,22	59,74	24,50
Жир	9,82	10,61	14,16	4,15	14,75
Соль	29,59	32,00	40,34	1,0	1,0
Азот общий	4,33	4,62	—	—	4,62
Белок (N. 6,25)	24,63	23,56	—	—	9,31
Тирозин	5,0	10,94	20,43	17,90	40,40
Тирозин в % к общему количеству белковых веществ	16,8	31,8	—	—	82,65

Эти цифры указывают, что подсушенный белый налет содержит соль, жир и некоторое количество влаги, которые все вместе составляют в образцах:

№ 1 № 3 № 2 № 4 № 5
57,59% 58,95% 64,38% 64,89% 40,33%

Следовательно, белковые и другие вещества составляют от 35 до 60% всего белого налета.

Рассматривая анализированные вещества, видим, что в них общий азот составляет от 4,33 до 4,62%; в его состав входит не только тирозин (от 5 до 40% белого налета), но и другие азотистые вещества.

Из расчета по эмпирической формуле тирозина $C_9H_{11}O_3N$ азот в нем составляет лишь 7,74% [3].

Отсюда, из всего количества азота, найденного в белом налете, на тирозин в образце пресерва № 1 приходится 0,39; в № 3 — 0,85 и № 5 —

¹ Проба предварительно была промыта дистиллированной водой.

² Проба промыта дистиллированной водой и подсушена в эксикаторе.

3,13%, а остающееся количество общего азота в белом налете в образцах пресерва № 1 (3,94), 3 (3,77) и 5 (1,49%) должно быть отнесено к другим продуктам распада белка (другие аминокислоты и проч.), а также сюда может войти азот белка из мелких частичек мяса и кожи рыб, которые при всей осторожности снятия белого налета с поверхности рыбы все же могли попасть в анализируемую пробу.

Если исключить влагу, соль и жир, то тирозина в пресерве № 1 окажется 16,8; № 2 — 31,8 и № 5 — 82,65% (ко всему белковому веществу белого налета). Такие различные величины содержания тирозина в налете объясняются тем, что в тех пробах (салака, килька), где налет плотно прикреплен к поверхности рыбы, мы получаем при снятии налета большую примесь к нему в виде частиц кожи и мяса рыбы, а следовательно, относительное содержание тирозина уменьшается.

В пробах, где налет не прикреплен к поверхности рыбы (сельдь маринованная), получилось 82,7% тирозина от всего количества азотистых веществ.

Выводы

1. Наличие белого налета в рыбных пресервах само по себе не является признаком порчи продукта, а в начале своего появления белый налет, наоборот, свидетельствует о достаточной зрелости пресерва и его высоких вкусовых качествах.

2. Белый налет состоит главным образом из аминокислот, среди которых основную массу представляет тирозин.

3. Предотвращение появления белого налета, являющегося естественным результатом автолитических и других процессов распада белка в мясе рыбных пресервов, вероятно, возможно только при воздействии на пресервы веществами, увеличивающими растворимость аминокислот и других соединений, и тем самым предотвращающими их кристаллизацию.

4. Вполне возможно, отдаление срока появления белого налета в рыбных пресервах, в частности в кильке, до четырех-пяти месяцев при условии хранения их с момента приготовления при постоянной температуре не выше $\pm 2^\circ$ — $\pm 3^\circ$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смородинцев И. А., Адова А. Н., Практикум биологической химии, Снабтехиздат, 1934.
2. Смородинцев И. А., Общая биохимия мяса. Снабтехиздат, 1934.
3. Талмуд Д. Л., Строение белка. Изд. Академии Наук СССР, 1940.