

О ПРИЧИНАХ ПОТЕМНЕНИЯ КОНСЕРВОВ ИЗ ОКЕАНИЧЕСКИХ РЫБ В ТОМАТНОМ СОУСЕ

Г. С. Христофферен

В настоящее время исследователи называют ряд причин потемнения томатной заливки и рыбы в консервах.

По нашему мнению, томатный соус темнеет в результате взаимодействия специфических веществ, присутствующих в рыбе и томатопродуктах. Целью работы было выявление таких веществ.

Опыты проводили на мороженой атлантической ставриде, мерлузе и скумбрии; контролем служил азовский бычок, в консервах которого томатный соус сохраняет естественную красную окраску. Цвет томатного соуса оценивали по коэффициентам отражения плотной части томатного соуса при помощи спектрофотометра СФ-14 [1].

Количество сульфгидрильных ($-SH$) групп в белках рыб определяли методом амперометрического титрования с вращающимся платиновым индикаторным электродом [2]. Триметиламиноксид определяли по разности между количеством триметиламина, отгоняемого с паром (метод Гольмова), до и после проведения реакции восстановления с одним из восстановителей (сплав Дебарда, $TiCl_3$, $SnCl_2$).

Участие в реакциях потемнения компонентов томатопродуктов

Томатные продукты (пюре, паста) состоят из плотной и жидкой части (сыворотки).

Плотная часть томатов состоит главным образом из клетчатки, пигментов (ликопина, ксантофилла) и нерастворимых в холодной воде пектиновых веществ.

Из всех этих составных частей, исходя из их химической природы, на цвет томатного соуса могут влиять только пигменты.

В недозрелых томатах содержится хлорофилл (не более 3 мг%). Под действием кислот и высоких температур он может превращаться в бурый фосфотин.

Для проверки степени влияния недозрелых томатов на цвет томатпюре в лаборатории были приготовлены пюре из совершенно зрелых томатов и из частично бурых томатов, предназначенных для изготовления консервов из ставриды. Лучший цвет имел соус из зрелых томатов. Соус из бурых томатов сильно поглощал красно-оранжевые лучи (минимум в области 650—690 нм), что придавало ему зеленовато-серый оттенок (рис. 1).

Таким образом, томатпюре в заводских условиях нужно готовить из тщательно отобранных совершенно зрелых томатов.

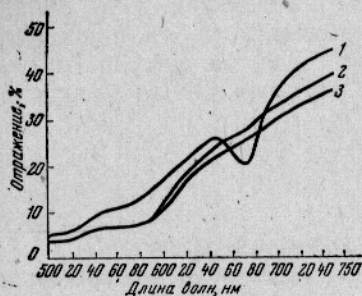


Рис. 1. Спектрофотометрические кривые отражения плотной части томатной заливки консервов из ставриды: 1 — томатпюре лабораторной варки соответственно с примесью бурых томатов; 2 — томатпюре из зрелых томатов; 3 — томатпюре заводской варки.

В томатной сыворотке содержатся разнообразные вещества: сахара, органические кислоты, аминокислоты, витамины, растворимые пектиновые вещества, минеральные элементы, полифенолы.

Одной из причин потемнения томатного соуса может быть карамелизация сахаров. Замена сахара в консервах на глюкозу или глицерин, исключение его из рецептуры вообще или удваивание его количества на цвет соуса не влияли.

Считается возможным, по литературным данным, образование из сахаридов томатного соуса небольших количеств фурфурола и оксиметилфурфурола, которые затем могут превращаться в микромолекулярные «гуминовые» вещества темно-коричневого цвета.

Спектрофотометрическим анализом в ультрафиолетовой области не обнаружено в сыворотке томата-пюре максимумов поглощения, характерных для фурфурола и оксиметилфурфурола.

Взаимодействие глюкозидных гидроксидов сахаров с аминокислотами (реакция Майяра) приводит к образованию меланоидных соединений.

Томатная сыворотка содержит как сахара, так и аминокислоты и поэтому при ее нагревании возможна реакция Майяра. При проверке влияния на цвет томатного соуса аминокислот — аланина, аргинина, лизина, триптофана, гистидина, метионина, валина, лейцина, серина, цистеина, треонина выяснилось, что они не вызывают потемнения томатного соуса. Серусодержащая аминокислота — цистеин — вызывала потемнение внутренней поверхности банки, очевидно, в результате образования сернистых соединений железа.

Минеральные элементы в томат-пюре в наибольшем количестве представлены железом и медью. По нашим данным, особенно много содержится в томат-пюре меди (до 320 мг%). Это, как нам кажется, одна из причин более сильного потемнения в консервах из рыбы одного и того же вида томатного соуса, приготовленного из заводского томата-пюре, по сравнению с соусом из томата-пюре лабораторной варки (см. рис. 1).

Полифенолы, по данным Риваса [4], широко представлены в томатных продуктах. При помощи бумажной хроматографии в томатной пасте удалось обнаружить и идентифицировать следующие полифенолы: нарингенин, рутин, кофейную кислоту и ее производные, *цис*- и *транс*-хлорогеновые кислоты.

В данном случае важны два свойства полифенолов: во-первых, их способность к окислению, в результате которого окраска интенсифицируется, во-вторых, склонность полифенолов к образованию с металлами (главным образом трехвалентными) хелатных соединений, окрашенных, как правило, в синий или зеленый цвет.

Наши опыты показали, что нагревание межклеточного сока мерлузы с раствором рутина приводит к значительному его потемнению.

Таким образом, полифенолы, по нашему мнению, могут в первую очередь вызывать потемнение томатного соуса в консервах из океанических рыб.

УЧАСТИЕ В РЕАКЦИЯХ ПОТЕМНЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ МЯСА РЫБ

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что в консервах из бычка соус значительно ярче, чем в консервах из ставриды и мерлузы.

Мышечную ткань рыб после нагревания до 80°С можно разделить центрифугированием на плотную и жидкую части. Обе эти части по нашим данным примерно в одинаковой степени вызывают потемнение томатного соуса. Это указывает, в частности, на то, что вещества, способствующие развитию реакций потемнения, водорастворимы. Из этих

веществ могут представлять интерес водорастворимые белки, азотистые экстрактивные вещества, минеральные элементы.

По содержанию минеральных элементов, в частности меди и железа, исследованные в АзчерНИРО океанические рыбы существенно не отличаются от азовского бычка и поэтому не могут играть первостепенную роль в потемнении соуса.

Потемнение томатного соуса может быть вызвано образованием черных сульфидов железа в результате его взаимодействия с активными сульфгидрильными группами аминокислот белковых веществ.

По результатам наших определенных методом амперометрического титрования количество —SH-групп в мясе ставриды в среднем соответствует 12,2 мг%, а в мясе бычка 14,9 мг%.

По среднему количеству —SH-групп мясо бычка отличается от мяса ставриды, в то время как колебания этого показателя у рыб одного и того же вида широки: от 9 до 20 мг% у ставриды и от 12 до 16 мг% у бычка.

Известно, что при повышении температуры наблюдаются пространственные изменения в белковых молекулах и соответственно меняется количество свободных активных центров. Были выяснены возможные различия в характере изменений —SH-групп при нагревании мяса бычка и ставриды в одинаковых условиях (табл. 1).

Таблица 1

Изменения содержания —SH-групп (в мг %) в мясе бычка и ставриды при нагревании

Рыба	Без нагрева	После нагрева, °С					
		50	60	70	80	90	100
Ставрида . . .	16,2	6,1	4,6	4,1	4,2	4,9	3,3
Бычок . . .	18,3	12,5	19,3	12,6	6,4	5,5	3,6

Эти данные показывают, что при повышении температуры количество свободных —SH-групп как в мясе ставриды, так и в мясе бычка снижается в несколько раз. При этом конечное содержание —SH-групп в опытах при температуре 100°С было практически одинаковым. Таким образом, соединения с —SH-группами не влияют на потемнение томатного соуса в консервах из океанических рыб. Более того, белки рыб в целом, очевидно, играют второстепенную роль в потемнении томатного соуса. Это подтверждается, в частности, тем, что томатная сыворотка темнеет при взаимодействии не только с мясом океанических рыб, но и с межклеточным соком этих рыб после осаждения из них белков трихлоруксусной или сульфосалициловой кислотой. В то же время реакция с межклеточным соком бычка была всегда отрицательной.

Азотистые экстрактивные вещества. По данным То-

рийской исследовательской станции, потемнение соуса в консервах из сельди и сардины может быть вызвано триметиламиноксидом (ТМАО) [5].

Важным свойством ТМАО является его окислительная способность. У разных видов рыб содержание ТМАО различно: много его содержится в мясе хрящевых рыб, меньше у тресковых и сельдевых и еще меньше у камбаловых. В мясе пресноводных рыб его, как правило, меньше, чем в мясе морских [3].

При определении ТМАО в мясе рыб, кроме указанных в методиках восстановителей, мы применяли сернистый ангидрид и сульфит натрия, которые в дальнейшем предполагали использовать, как средство предупреждения потемнения томатного соуса в консервах. Одновременно в этих опытах определяли восстановительные свойства сыворотки томата-пюре (табл. 2).

Таблица 2

Количество ТМАО (в мг %), восстанавливаемого из мышечной ткани различных рыб при помощи различных восстановителей

Рыба	Сплав Деварда	SnCl_2	TiCl_2	SO_2	Na_2SO_3	Сыворотка томата-пюре
Мерлуза	14,4	10,4	—	—	34,8	60,0
Ставрида	0	—	22,1	30,5	32,5	38,0
Скумбрия	—	—	—	3,7	4,5	10,4
Бычок	0	0	6,8	7,8	6,9	9,3

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что из проб мышечной ткани разных рыб при применении одинаковых восстановителей восстанавливается разное количество ТМАО. Много ТМАО в мясе мерлузы и ставриды, значительно меньше в скумбрии и бычке и именно в консервах из рыб первых двух видов томатный соус темнеет интенсивнее.

Томатная сыворотка обладает наиболее высокой восстановительной способностью в отношении ТМАО. Это свойство томатной сыворотки скорее всего объясняется содержанием в ней разнообразных полифенолов, восстановительные свойства которых катализируются присутствующими в томатопродуктах медью и железом.

Таким образом, потемнение томатного соуса в консервах из океанических рыб обусловлено главным образом окислительно-восстановительной реакцией между ТМАО мяса рыб и полифенолами томатопродуктов, окисленные формы которых имеют темный цвет.

Предотвратить потемнение консервов в томатном соусе можно подбором таких веществ, которые бы обладали способностью конкурентно восстанавливать ТМАО, были бы безвредными для человека и не придавали бы консервам постороннего привкуса и запаха. Перспективным представляется в этом плане сернистый ангидрид и сульфит натрия.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Христоферсен Г. С., Бутенко Э. Н. Влияние некоторых технологических факторов на цвет томатного соуса в рыбных консервах. — «Рыбное хозяйство», 1972, № 11, с. 74—77.
2. Крылова Н. Н., Лясковская Ю. Н. Физико-химические методы исследования продуктов животного происхождения. М., «Пищевая промышленность», 1965, 308 с.
3. Шьюэн Д. Химия и обмен азотистых экстрактивных веществ у рыб. В сб.: «Биохимия рыб», М., ИЛ, 1963.

4. Rivas N., Luh B. Polyphenolic compounds in canned tomato pastes. I. *Fd., Sci.*, 1958, p. 84—90.

5. Torry Research Station on the handling and preservation of fish and fish products. Annual Report, 1963. Edinburgh, 1964.

ON CAUSES OF DARKENING OF OCEANIC FISH CANNED IN TOMATO SAUCE

G. S. Khristoferzen

SUMMARY

Darkening of oceanic fish canned in tomato sauce has been considered from the point of view of specific substances present in tomatoes and fish, and, under certain conditions, capable of interaction with each other. First of all the darkening is caused not by the interaction of glucoside hydroxyls with amino groups, but by an oxidation-reduction reaction between polyphenols in tomato sauce and trimethylamine oxide in the muscle tissues of fish. Pigments contained in tomatoes, mineral elements (copper and iron) and proteins in fish play, in all probability, a secondary role in darkening reactions.

LES CAUSES DE NOIRCISSEMENT DES CONSERVES DE POISSON DE MER A LA SAUCE TOMATE

G. S. Khristofezena

RÉSUMÉ

Le noircissement des conserves de poissons de mer à la sauce tomate a été considéré sous l'aspect de la présence dans les produits à tomate et dans le poisson des substances spécifiques qui dans certaines conditions, sont capables de réagir entre elles.

Ce noircissement est dû en premier lieu à la réaction d'oxydoréduction entre les polyphénols de la sauce tomate et triméthylaminoxyde du tissu musculaire des poissons plutôt qu'à la réaction entre les hydroxyles glucosides et aminogroupes. Les pigments contenus dans les tomates, les éléments minéraux (cuivre et fer) et les protéines de poisson évidemment jouent un rôle secondaire dans les réactions de noircissement.