

Dr inż. Bogusław PAWLIKOWSKI  
Mgr inż. Olga SZULECKA  
Zakład Technologii i Mechanizacji Przetwórstwa  
Morski Instytut Rybacki w Gdyni

## ZMIANY WYBRANYCH WSKAŹNIKÓW FIZYKO-CHEMICZNYCH W RYBNYCH MARYNATACH ZIMNYCH O PRZEDŁUŻONYM OKRESIE PRZYDATNOŚCI DO SPOŻYCIA®

*W przeprowadzonej pracy badawczej określono zmiany zawartości wybranych wskaźników fizyko-chemicznych w marynatach zimnych z filetów ze śledzi bałtyckich w zalewie octowej oraz zalewie olejowej, o deklarowanym okresie przydatności do spożycia 56 dni w temperaturze 2÷7°C. Badania wykazały, że zakres zmian zawartości azotu ogólnego, azotu niebiałkowych związków azotowych, tłuszczu, suchej masy, soli, kwasowości oraz wartości pH w mięsie ryb w marynatach w zalewie octowej oraz olejowej był zróżnicowany. Po 56 dniach przechowywania ubytki masy ryb w marynatach w zalewie octowej wynosiły 3,4%, natomiast w marynatach w zalewie olejowej – 14,3%.*

### WPROWADZENIE

Marynaty rybne należą do popularnych i powszechnie uznawanych na rynku konsumentów produktów. Według szacunkowych danych Morskiego Instytutu Rybackiego w Gdyni [6] marynaty rybne pod względem udziału w strukturze produkcji zajmują obok konserw i ryb wędzonych czołową pozycję, a wielkość ich produkcji w 2009 roku przekroczyła 58 tys. Ton [7]. Ponad 90% wytwarzanych marynat stanowią marynaty zimne, otrzymane z tusz, filetów lub kawałków ryb poddanych procesowi dojrzewania w kąpieli marynującej, zawierającej kwas octowy i sól. Proces marynowania ryb spowodowany jest głównie aktywnością enzymów proteolitycznych, zwanych katepsynami, w wyniku czego powstają niskocząsteczkowe produkty degradacji białka, współuczestniczące w wytworzeniu typowych cech sensorycznych marynowanych ryb [5,12]. W początkowym okresie marynowania osmoza, tzn. przesączenie się wody przez półprzepuszczalne błony z ryb do kąpieli marynującej, przebiega szybciej niż dyfuzja soli do ryb, w wyniku czego następuje duży ubytek masy ryb. Natomiast w końcowym okresie marynowania możliwy jest niewielki wzrost masy ryb, spowodowany wnikiem do ryb dodatkowej ilości soli, na skutek przejścia części wody związanej w mięsie ryb w stan wolny [12]. Wskutek wymiany masy podczas marynowania, z ryb do kąpieli marynującej przechodzą składniki rozpuszczalne, w tym niebiałkowe związki azotowe, rozpuszczalne białka i inne składniki [1, 2]. Według Szymczaka i in. [13] ubytki masy wcześniej zamrożonych śledzi bałtyckich w procesie marynowania wynoszą dla tusz ok. 15% oraz ponad 25% dla filetów. Procesy osmotyczno-dyfuzyjne w marynatach przebiegają zgodnie z zasadą dążenia do wyrównania stężeń substancji zawartych w rybach i kąpieli marynującej. Proces wymiany masy w procesie marynowania zależy od wielu czynników [3], z których najważniejsze to:

- a) skład chemiczny, forma utrwalenia, postać asortymentowa surowców rybnych;
- b) zawartości soli i kwasu octowego w kąpieli marynującej,

- c) proporcja ryb do kąpieli marynującej,
- d) warunki marynowania ryb (temperatura, czas, mieszanie).

Wymiana masy odbywa się również w gotowych wyrobach (marynatach zimnych w opakowaniach jednostkowych) pomiędzy składnikami stałymi (ryby, warzywa) a zalewą. Do czynników mających istotny wpływ na przebieg wymiany masy w marynatach zimnych należą: rodzaj i skład zalewy, w tym zawartość soli, kwasu octowego i innych składników, proporcja ryb do zalewy, udział warzyw oraz warunki przechowywania. W dostępnej literaturze krajowej i zagranicznej brak jest danych dotyczących przebiegu procesu wymiany masy w zimnych marynatach rybnych.

Okres przydatności do spożycia nie konserwowanych chemicznie zimnych marynat rybnych przechowywanych w warunkach chłodniczych wynosi 14 dni [10, 11]. Marynaty rybne o wysokiej, ponad normatywnej zawartości soli i kwasu octowego, z dodatkiem środków konserwujących, posiadają okres przydatności do spożycia 3 miesiące lub dłużej [12]. W okresie przydatności do spożycia marynaty powinny posiadać deklarowaną, minimalną masę ryb i warzyw. Zaleca się, aby ze względów bezpieczeństwa marynaty rybne posiadały określone normą PN-A-86780:1998 minimalne zawartości soli (1,5%), kwasu octowego (1,0%) oraz pH poniżej 4,5 [10].

W krajowym przetwórstwie surowcem powszechnie stosowanym do produkcji marynat zimnych są śledzie bałtyckie. Wydajność technologiczna tych ryb w dużym stopniu zależy od zawartości tłuszczu, która ulega znacznym wahaniom podczas ich rocznego cyklu życiowego. Jak wynika z opracowanej przez Morski Instytut Rybacki w Gdyni kompleksowej oceny segmentu pelagicznego polskiego rybołówstwa bałtyckiego [4], prowadzone w ostatnich latach badania wykazały, że zawartości tłuszczu w mięsie śledzi bałtyckich poławianych przez polskie rybołówstwo drastycznie zmalały i rzadko przekraczają 5%. Z tego względu, istotnym problemem w produkcji marynat ze śledzi bałtyckich, zwłaszcza o niskiej zawartości tłuszczu, jest zapewnienie deklarowanej masy

ryb w całym okresie ich przydatności do spożycia. Okresowe kontrole prowadzone przez organa nadzoru nad jakością i bezpieczeństwem żywności wykazały, że marynaty rybne często nie spełniają w tym zakresie wymagań norm oraz deklaracji producentów. Zastrzeżenia dotyczą także zawartości soli, kwasu octowego i wartości pH w marynatach, które nie są zgodne z wymaganiami normy PN-A-86780:1998. Przyczyny tych nieprawidłowości wynikają m. in. z nie uwzględniania przez producentów złożonych procesów wymiany masy mających miejsce podczas przechowywania marynat zimnych, zwłaszcza o przedłużonym okresie przydatności do spożycia.

**Celem artykułu jest prezentacja przebadanych zmian wybranych wskaźników fizyko-chemicznych w marynatach zimnych z filetów ze śledzi bałtyckich w zalewie octowej i w zalewie olejowej, o deklarowanym okresie przydatności do spożycia 56 dni w temperaturze 2÷7°C.**

## MATERIAŁY DO BADAŃ

Materiałami do badań były wyprodukowane w warunkach przemysłowych dwa asortymenty marynat zimnych z filetów ze śledzi bałtyckich pn.: „Filety śledziowe w zalewie octowej”, w słojach szklanych TO, o masie netto 400 g oraz „Filety śledziowe w zalewie olejowej”, w pojemnikach z polipropylenu zamykanych wieczkiem nakładanym-wciśkanym, o masie netto 250 g, w ilościach po 30 sztuk. Okres przechowywania badanych marynat w temperaturze 2÷7°C wynosił 56 dni i był zgodny z ich deklarowanym okresem przydatności do spożycia. Początkowe składy masowe badanych marynat zimnych zamieszczono w tab. 1.

**Tabela 1.** Początkowe składy badanych marynat rybnych

Składniki	Filety śledziowe w zalewie octowej [g]	Filety śledziowe w zalewie olejowej [g]
Ryby	200±2,1	150±1,5
Zalewa	173±1,7	50±2,0
Warzywa i przyprawy	27±0,4	50±0,6

W okresie przechowywania w badanych marynatach oznaczano następujące wskaźniki fizyko-chemiczne:

- zawartość azotu ogólnego i azotu niebiałkowych związków azotowych - metodą Kjeldahla w aparacie Kjeltec System,
- suchą masę – metodą suszarkową, do stałej masy w temperaturze 105±2°C,
- tłuszcz - metodą Soxhleta,
- kwasowość ogólną (w przeliczeniu na kwas octowy) – wg normy PN-A-86746:1974 [8],
- sól (chlorek sodu) - wg normy PN-A-86739:1974 [7],
- pH – metodą potencjometryczną za pomocą pH-metru,
- masę ryb – metodą wagową, po odciknięciu ryb z opakowania na sicie w czasie 20 min. Względna masę ryb (%) określano jako stosunek masy ryb odcikniętych na sicie w czasie 20 min do początkowej masy ryb, bezpośrednio po ich zapakowaniu do opakowania.

Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych wskaźników fizyko-chemicznych (za wyjątkiem wartości pH) przedstawiono jako średnią arytmetyczną z n=3 pomiarów wraz z odchyleniem standardowym obliczonym z rozstępu uzyskanych wyników.

## WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Zawartości wybranych wskaźników chemicznych w mięsie ryb w marynatach oznaczano bezpośrednio po zapakowaniu do opakowań (0 dni) oraz po 28 i 56 dniach przechowywania (tab. 2). Po 56 dniach przechowywania, zawartość azotu ogólnego w mięsie ryb w marynatach w zalewie octowej zmniejszyła się z 2,63% do 2,47%, podczas gdy w marynatach w zalewie olejowej wzrosła z 3,09% do 3,14%. W przypadku tłuszczu, jego zawartość w mięsie ryb w marynatach w zalewie octowej zmniejszyła się z 14,42% do 12,71%, natomiast w marynatach w zalewie olejowej wzrosła z 7,32% do 10,43%. W odniesieniu do zawartości azotu niebiałkowych związków azotowych w mięsie ryb w marynatach w zalewie octowej jego zawartość zmniejszyła się z 0,29% do 0,26%, podczas gdy w marynatach w zalewie olejowej wzrosła z 0,23% do 0,54%. Zmiany zawartości badanych wskaźników zależały głównie od zmian stopnia odwodnienia (suchej masy) w tkance marynowanych ryb. W analizowanym okresie 56 dni, w marynatach w zalewie octowej sucha masa w tkance rybnej nie uległa istotnym zmianom i mieściła się w przedziale

**Tabela 2.** Zawartość wybranych wskaźników chemicznych w mięsie ryb w marynatach

Próba	Czas (dni)	Azot ogólny [%]	Tłuszcz [%]	Azot niebiałkowy [%]	Sucha masa [%]
Filety śledziowe w zalewie octowej	0	2,63±0,03	14,42±0,21	0,29±0,003	34,59±0,17
	28	2,60±0,03	14,29±0,11	0,24±0,002	36,43±0,08
	56	2,47±0,02	12,71±0,11	0,26±0,001	34,42±0,19
Filety śledziowe w zalewie olejowej	0	3,09±0,04	7,32±0,01	0,23±0,004	29,19±0,14
	28	3,06±0,01	12,37±0,09	0,44±0,003	34,29±0,08
	56	3,14±0,01	10,43±0,02	0,54±0,012	32,96±0,12

34,59÷34,42%, podczas gdy w marynatach w zalewie olejowej wzrosła z 29,19% do 32,96%.

Stożek odwodnienia i wzrostu zawartości suchej masy w tkance rybnej w marynatach zależał od rodzaju zastosowanej zalewy, tj. wodnej, zawierającej m.in. sól i kwas octowy oraz olejowej, zawierającej olej sojowy. Zalewa wodna, w odróżnieniu od zalewy olejowej, aktywnie uczestniczyła w procesie wymiany masy. W marynatach w zalewie olejowej wymiana masy następowała pomiędzy marynowanymi rybami a marynowanymi warzywami (krojona cebula) w niewielkiej ilości wodnego wycieku.

Zawartości kwasu octowego, soli i wartości pH w marynatach oznaczono bezpośrednio po zapakowaniu (0 dni) oraz po 1, 28 i 56 dniach przechowywania (tab. 3). Zmiany zawartości soli, kwasu octowego oraz wartości pH związane były z procesem wymiany masy (dyfuzji) oraz dążeniem do wyrównania ich stężeń w całej zawartości marynat.

W marynatach w zalewie octowej bezpośrednio po zapakowaniu zawartość soli w mięsie ryb była o 1,99% większa od jej zawartości w zalewie. Po 56 dniach przechowywania zawartość soli w mięsie ryb zmniejszyła się z 3,12% do 1,94%, natomiast w zalewie wzrosła z 1,19% do 2,37%. Podobnie przebiegały zmiany zawartości kwasu octowego; jego zawartość w mięsie ryb zmalała z 1,68% do 1,46%, natomiast w zalewie wzrosła z 0,9% do 1,38%. Wartości pH w mięsie ryb i w zalewie zależały głównie od szybkości dyfuzji kwasu octowego pomiędzy poszczególnymi składnikami marynat. W okresie 56 dni przechowywania, wartość pH w mięsie ryb nie uległa istotnym zmianom i mieściła się w przedziale 4,1÷4,2, podczas gdy w zalewie wzrosła ona z 3,1 do 4,3.

W badanym okresie, zawartość soli w całej, zhomogenizowanej treści marynat w zalewie octowej mieściła się w przedziale 2,08÷2,20%, kwasu octowego – 1,20÷1,39%, a wartości pH – 4,0÷4,1.

**Tabela 3.** Zawartości kwasu octowego, soli i wartości pH w mięsie ryb, zalewie oraz całej, zhomogenizowanej treści marynat

Próba	Czas (dni)	Oznaczenia								
		Kwasowość ogólna (%)			Sól (%)			pH		
		M*	R*	Z*	M	R	Z	M	R	Z
Filety śledziowe w zalewie octowej	0	-	1,68±0,00	0,90±0,01	-	3,18±0,04	1,19±0,04	-	4,2	3,1
	1	1,20±0,03	1,43±0,01	1,11±0,00	2,08±0,01	2,21±0,05	2,09±0,00	4,0	4,1	3,9
	28	1,32±0,01	1,38±0,01	1,25±0,01	2,13±0,03	1,86±0,03	2,31±0,03	4,1	4,1	4,1
	56	1,39±0,02	1,46±0,00	1,38±0,03	2,20±0,06	1,94±0,01	2,37±0,03	4,1	4,1	4,3
Filety śledziowe w zalewie olejowej	0	-	1,34±0,02**	0,72±0,02	-	2,19±0,03	1,29±0,00**	-	4,4	3,8**
	1	0,98±0,02	1,30±0,03	0,84±0,00	1,61±0,02	2,09±0,03	1,72±0,01	4,4	4,4	4,1
	28	1,14±0,00	1,44±0,00	1,15±0,02	1,72±0,00	1,97±0,01	2,09±0,02	4,4	4,4	4,3
	56	1,24±0,00	1,52±0,02	1,31±0,04	1,79±0,02	2,04±0,02	2,24±0,00	4,4	4,1	4,4

\* M – zhomogenizowana marynata, R – ryby, Z – zalewa

\*\* warzywa marynowane z wodnym wyciekiem

**Tabela 4.** Zmiany masy ryb w badanych marynatach

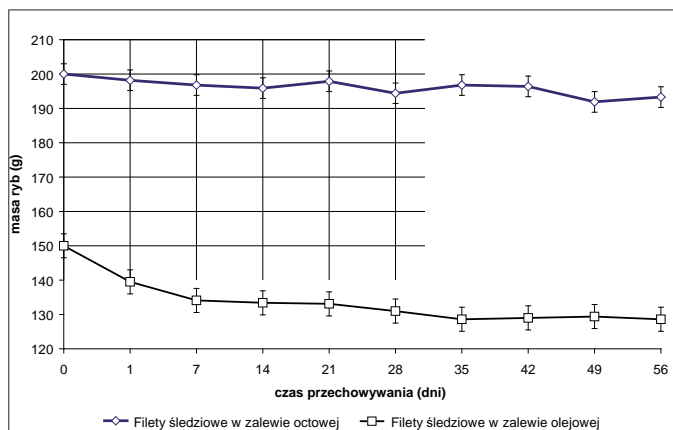
Czas (dni)	Filety śledziowe w zalewie octowej		Filety śledziowe w zalewie olejowej	
	g	%	g	%
0	200±0,0	100,0±0,0	150,0±0,0	100±0,0
1	198,2±1,4	99,1±0,7	139,5±1,5	93,0±1,1
7	196,8±2,7	98,4±1,4	134,1±1,7	89,4±1,3
14	195,9±2,3	98,0±1,2	133,4±1,6	88,9±1,2
21	197,9±2,1	99,0±1,1	133,1±2,5	88,7±1,9
28	194,4±4,5	97,2±2,3	131,0±2,7	87,3±2,1
35	196,8±3,2	98,4±1,6	128,6±1,4	85,7±1,1
42	196,4±4,5	98,2±2,3	129,0±1,2	86,0±0,9
49	191,9±4,4	96,0±2,3	129,4±0,7	86,3±0,5
56	193,2±2,4	96,6±1,2	128,6±1,4	85,7±1,1

W marynatkach w zalewie olejowej wymiana masy następowala pomiędzy rybami a warzywami w niewielkiej ilości wodnego wycieku. Bezpośrednio po zapakowaniu marynat, zawartość soli w mięsie ryb była o 0,9% większa w porównaniu z jej zawartością w marynowanych warzywach. W czasie 56 dni przechowywania, zawartość soli w mięsie ryb zmniejszyła się z 2,19% do 2,04%, natomiast w marynowanych warzywach wzrosła z 1,29% do 2,24%. W przypadku kwasu octowego, jego zawartość w mięsie ryb wzrosła z 1,34% do 1,52%, a w marynowanych warzywach wzrosła z 0,72% do 1,31%.

W okresie 56 dni przechowywania, wartość pH w mięsie ryb obniżyła się od 4,4 do 4,1, podczas gdy w marynowanych warzywach wzrosła z 3,8 do 4,4.

Zawartość soli w całej, zhomogenizowanej treści marynat w zalewie olejowej mieściła się w przedziale 1,61÷1,79%, kwasu octowego - 0,98÷1,24%, a wartość pH wynosiła 4,4.

Ubytki masy ryb w marynatkach zależały od rodzaju zastosowanej zalewy (tab. 4). Po 56 dniach przechowywania, ubytki masy ryb w marynatkach w zalewie octowej wyniosły 3,4%, podczas gdy w marynatkach w zalewie olejowej - 14,3%. Zmiany masy ryb w marynatkach w zalewie octowej przebiegały w sposób równomierny i stopniowy w całym okresie przechowywania, natomiast w marynatkach w zalewie olejowej największy ubytek masy ryb nastąpił w ciągu pierwszych 7 dni przechowywania (rys. 1). Dla porównania, po 7 dniach przechowywania ubytek masy ryb w marynatkach w zalewie octowej wyniósł 1,6%, podczas gdy w marynatkach w zalewie olejowej ubytek ten wyniósł 10,6%. Różnice te świadczą o istotnym wpływie rodzaju zalewy na przebieg procesu wymiany masy i związanymi z tym ubytkami masy ryb.



Rys. 1. Zmiany masy ryb w marynatkach o przedłużonym okresie przydatności do spożycia.

### PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1) W marynatkach zimnych w zalewie octowej oraz w zalewie olejowej, przechowywanych 56 dni w warunkach chłodniczych, zmiany zawartości azotu ogólnego, azotu niebiałkowych związków azotowych, tłuszczu, suchej masy, soli, kwasowości ogólnej i wartości pH w mięsie ryb, były zróżnicowane i zależały od rodzaju zastosowanej zalewy.

2) W okresie przechowywania maksymalne ubytki masy ryb w marynatkach w zalewie octowej wyniosły 3,4%, a w marynatkach w zalewie olejowej - 14,3%.

3) Ze względu na duże różnice zawartości soli, kwasu octowego i wartości pH w podstawowych składnikach marynat, występujące w początkowym okresie przechowywania, uzasadnione jest oznaczanie tych wskaźników w całej, zhomogenizowanej treści marynat.

4) Dla zapewnienia masy netto ryb na minimalnym, określonym poziomie, niezbędne jest stosowanie nadwyżki masy pakowanych ryb w stosunku do deklarowanej masy ryb na opakowaniu, odpowiadającej maksymalnemu ubytkowi masy ryb podczas przechowywania marynat.

### LITERATURA

- [1] KOŁAKOWSKI E., BEDNARCZYK B. 2002. *Physical and sensory changes in headed and gutted baltic herring during immersed salting in brine with the addition of acetic acid*. Part 1. Weight losses, color of flesh and its sensory properties. EJPAU 5(2), #09.
- [2] KOŁAKOWSKI E., BEDNARCZYK B. 2003. *Changes in headed and gutted baltic herring during immersed salting in brine with the addition of acetic acid*. Part 2. Intensity of proteolysis. EJPAU 6(1), #10.
- [3] KOŁAKOWSKI E., KOŁAKOWSKA A. 2008. *Postępy w technologii solenia i marynowania ryb*. Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa. Akademia Rolnicza w Szczecinie. Szczecin.
- [4] KOMPLEKSOWA OCENA SEGMENTU PELAGICZNEGO POLSKIEGO RYBOLÓWSTWA BALTYSKIEGO *celem wskazania możliwości podniesienia jego efektywności poprzez wdrażanie Programu Operacyjnego „Zrównoważony rozwój sektora rybolóstwa i nadbrzeżnych obszarów rybackich 2007–2013” w szczególności Osi 1 – Środek 1.3, Osi 2 – Środek 2.5 i Osi 3 – Środki 3.3 i 3.4.* 2009. Morski Instytut Rybacki w Gdyni. Opracowanie przygotowane na zlecenie Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi.  
<http://www.rybactwo.info/media/kospprb.pdf>
- [5] MEYER V. 1965. *Marinades*, [in:] *Fish as Food*, Ed. G. Bordstrom. Vol. III. Part 1. Academic Press, New York, p. 165-193.
- [6] **MORSKA GOSPODARKA RYBNA W 2009 roku**. Morski Instytut Rybacki w Gdyni.
- [7] PAWLIKOWSKI B., DOWGIALLO A. 2010. *Technologiczne uwarunkowania wzrostu przetwórstwa szprotów bałtyckich na cele konsumpcyjne*. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, Tom 20/37 nr 2/2010. s. 33-36.
- [8] PN-A-86739:1974 „*Ryby i przetwory rybne. Oznaczanie zawartości soli kuchennej*”.
- [9] PN-A-86746:1974 „*Przetwory rybne. Oznaczanie kwasowości ogólnej*”.
- [10] PN-A-86780:1998 „*Przetwory rybne. Marynaty*”.
- [11] RYWOTYCKI R. 2006. *Trwałość rybnych przetworów marynowanych, wyrobów garmazeryjnych oraz przerew*. *Magazyn Przemysłu Rybnego* 1 (49), 17-20.
- [12] SIKORSKI Z. E. 2004. *Solenie i marynowanie ryb*, [w:] *Ryby i bezkręgowce morskie*. Pozyskiwanie, właściwości i przetwarzanie, WNT, Warszawa. 205-229.

- [13] SZYMCZAK M., KOŁAKOWSKI E., TOKARCZYK G. 2009. *Dynamika procesu marynowania mięsa rozmrożonych śledzi bałtyckich i atlantyckich*. Folia Pomerandae Universitatis Technologiae Stetinesis Agric., Aliment, Pisc. Zootech. 272 (11), 83-94.

**CHANGES IN SELECTED  
PHYSICO-CHEMICAL INDICATORS IN  
FISH COLD MARINADES WITH  
A PROLONGED SHELF-LIFE**

*SUMMARY*

*The changes in contents of selected physico-chemical indicators of cold fish marinades from fillets of Baltic herrings in the vinegar and oil pickles with a declared shelf life of 56 days in the temperature from 2 to 7°C were specified in the article. Studies have shown that the range of changes in content of nitrogen, non-protein nitrogen compounds, lipids, dry matter, salt, acidity and pH-value in the fish meat in the marinades in vinegar and oil pickles were differential. After 56 days of storage the relative weight losses of fish meat amounted: 3.4% in the marinades in vinegar pickle and 14.3% in the marinades in the oil pickle.*