

# О СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ ПРИ СОЗРЕВАНИИ СЫРЫХ КОЛБАС

PS

А.А.Соколов, В.Т.Чеховская

Вопрос об особенностях механизма структурообразования при созревании сырых (вяленых и копченых) колбас имеет двоякое значение:

- с этим механизмом связано формирование макроскопически однородной, монолитной структуры продукта
- особенности в ходе структурообразования могут влиять на устойчивость продукта к действию пищеварительных ферментов и на его пищевую ценность.

В основе формирования структуры продукта лежит возникновение и развитие пространственного волокнистого каркаса путем взаимодействия молекул той части мышечных белков, которая находится в состоянии золя в непрерывной фазе колбасного фарша. Нерастворимые дисперсные частицы оказываются включенными в ячейках, образующегося каркаса. Образование и развитие пространственного структурного каркаса после заключения фарша в оболочку протекает в две последовательные фазы:

- фаза коагуляционного взаимодействия между дисперсными частицами фарша, до тех пор, пока водные прослойки между ними препятствуют образованию связей более прочных, чем коагуляционные;
- фаза образования более прочных конденсационных связей, когда в результате постепенного обезвоживания вероятность контакта между активными группами белков возрастает.

Наряду с агрегированием белковых частиц в процессе созревания происходит разрушение клеточной структуры. Особенности кинетики и механизма агрегирования исследовали по изменению растворимости белков миоплазмы и миофибрилл в растворителях низкой и высокой ионной силы и их электрофоретической подвижности (на бумаге). Выяснение природы связей, образующихся при агрегировании белков, изучали следующими методами:

- водородных - по растворимости в 8 М мочевине,
- дисульфидных - методом амперометрического титрования,
- электростатических (помимо водородных) - определением кислых и основных групп красителями.

Формирование структуры сопровождается постепенным уменьшением растворимости белков миоплазмы и миофибрилл. В этой связи небезынтересно проследить изменение растворимости белков в динамике по мере формирования структурного каркаса и в зависимости от влагосодержания. Результаты в % к общему азоту приведены в табл. I.

Обращает на себя внимание различие в скорости падения раствори-

ности мышечных белков в центральном и внешнем слоях, особенно резкое - в случае копчения.

Таблица I

Слой	Белки	Время, сутки		
		10	20	30
<u>Сыровяленая колбаса</u>				
Центральный	Миоплазмы	-	I,3-I,7	2,2-2,5
	Миофибрилл	I,5-2,3	3,7-4,6	5,0-6,3
Внешний	Миоплазмы	I,I-I,7	2,2-3,4	4,2-5,1
	Миофибрилл	3,0-4,2	7,5-8,2	II,0-II,3
<u>Сырокопченая колбаса</u>				
Центральный	Миоплазмы	-	I,2-I,6	I,9-2,6
	Миофибрилл	I,2-I,9	3,7-4,2	5,3-6,5
Внешний	Миоплазмы	I,2-I,6	5,0-6,7	7,4-10,0
	Миофибрилл	3,8-4,2	12,4-13,8	14,9-16,5

Во внешнем слое растворимость мышечных белков падает примерно вдвое интенсивнее, чем в центральном, а гидролиза - примерно втрое меньше, чем в центральном. Если учесть, что различие в величине pH для этих слоев невелико и к тому же она, в большинстве случаев, лежит в границах изоэлектрической точки мышечных белков (т.е. 5,3-5,4), наиболее вероятной причиной следует признать влияние скорости и степени обезвоживания продукта, с учетом своеобразной роли, которую играет вода в механизме структурообразования гидрофильных систем, структурные элементы которых обладают химической активностью.

Падение растворимости белковых веществ в том или ином растворителе можно расценивать как следствие возникновения между белковыми частицами связей большей энергии, чем энергия связей между ними и молекулами растворителя. Это вполне согласуется с законами химической термодинамики.

По мере обезвоживания водная прослойка утоньшается. При этом в первую очередь удаляются наименее прочно связанные слои; возрастающий избыток энергии остающихся слоев обращается на взаимодействие с сольватным слоем ближайшей гидрофильной группировки. Вода, таким образом, в этом механизме выступает в двойственной роли: пока существует водная прослойка, она препятствует непосредственному контакту

химически активных гидрофильных групп, но, с другой стороны, по мере утоньшения прослойки, все больше "стягивает" друг с другом белковые частицы и увеличивает прочность связи между ними до тех пор, пока исчезновение водной прослойки не приведет активные группы к взаимному непосредственному контакту. Очевидно скорость развития этих явлений непосредственно связана с интенсивностью обезвоживания.

Образованию частиц, утрачивающих растворимость и участвующих в построении пространственного каркаса, должно предшествовать агрегирование в растворе, которое не может не сказаться на электрофоретической подвижности белковых фракций. В табл. 2 приведено распределение белков по фракциям в процентах к общему начальному количеству разделяемых белков, принятому за 100%.

Результаты экспериментов по электрофоретическому разделению белков показывают, что процесс агрегирования белков развивается еще до утраты ими растворимости. Процесс агрегирования белков во внешнем слое интенсивнее, чем в центральном. Интенсивность к концу формирования структуры разделения белков миоплазмы и миофибрилл путем электрофореза в условиях опыта произвести не удается. Но при этом в ходе изменения электрофоретической подвижности белков в обоих случаях можно заметить сходные черты. Для изменения белков миоплазмы характерно значительное и последовательное уменьшение доли белков I и II фракций при небольшом увеличении доли белков III и IV и более значительном доли малоподвижных белковых частиц, формирование которых, очевидно, предшествует утрате растворимости. Можно с достаточным основанием полагать, что для процесса агрегирования белков миоплазмы характерно постоянное снижение подвижности, сопровождающееся переходом образующихся укрупненных частиц из одной фракции в другую.

Для белков миофибрилл характерно значительное и последовательное уменьшение доли белков I и II фракций при резком увеличении доли белков III малоподвижной фракции. Вполне вероятно, что механизм агрегирования белков миофибрилл в значительной мере сходен с механизмом ассоциации актина и миозина и образованием актомиозина.

Во внешнем слое колбас, подвергнутых копчению, темп изменения электрофоретической подвижности белков значительно выше, чем во всех других случаях. Это в полной мере совпадает с фактом более быстрого падения растворимости.

Учитывая особенности структуры белков и свойства функциональных групп белковых молекул, к числу связей, возникающих при агрегировании, в первую очередь предположительно можно отнести водородные

связи и связи, возникающие между ионогенными и сульфидрильными группами.

Таблица 2

Время, сутки	Слой	Фракции на фореграмме									
		Белки миоплазмы					Белки миофибрилл				
		I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
<u>Сыровяленая колбаса</u>											
0	Центральный	12,0	25,9	27,7	23,9	10,5	32,5	14,9	52,6		
10	"	11,8	26,1	27,7	23,8	10,6	25,8	11,2	63,0		
20	"	5,3	22,0	27,7	30,1	14,9	22,1	8,4	69,5		
30	"	2,9	18,5	29,6	29,8	19,2	18,8	4,8	86,4		
10	Внешний	5,2	22,0	27,7	30,0	15,1	22,0	8,2	69,8		
20	"	2,8	15,8	32,3	28,6	20,3	6,1	3,4	90,5		
30	"	четкого разделения нет									
<u>Сырокопченая колбаса</u>											
0	Центральный	8,5	24,7	32,1	24,0	10,7	31,0	15,0	54,0		
10	"	8,6	24,5	32,0	24,1	10,8	21,4	12,9	65,7		
20	"	3,6	19,5	32,3	29,0	16,6	19,8	7,5	72,7		
30	"	четкого разделения нет									
10	Внешний	4,0	19,3	32,3	28,8	16,7	20,1	7,4	72,9		
20	"	четкого разделения нет									

Абсолютное количество белков, теряющих растворимость по причине возникновения водородной связи, резко различно как в зависимости от времени созревания, так и от влагосодержания. Это наглядно иллюстрируют данные табл. 3 (в % к начальному количеству растворимых белков)

Таблица 3

Показатели	Центральный слой				Внешний слой			
	Время, сутки				10	30	10	30
	10	30	10	30				
Общее количество белков, теряющих растворимость								
то же, растворяющихся в мочевине	1,8-2,1	8,2-8,7	5,3-5,8	16,2-17,1				
Доля участия водородных связей, %	1,50-1,75	6,5-7,0	4,4-4,7	10,4-10,9				
	80-90	77-84	80-85	72-75				

Из таблицы видно, что у колбасы, не подвергшейся кончению, около 15–20% белков утрачивают растворимость в результате возникновения каких-то других (кроме водородных) связей. Эти другие связи играют несколько большую роль в формировании структуры внешнего слоя.

При анализе результатов, исследований изменения числа кислых и основных групп белков миоплазмы и миофибрилл было установлено их непрерывное и последовательное уменьшение. В табл. 4 представлены данные об их количественных изменениях к окончанию созревания (уменьшение к их начальному содержанию в грамм-эквивалентах на  $10^4$  г белков

Таблица 4

Образец (колбаса)	Слой	Белки миоплазмы (группы)		Белки миофибрилл (группы)	
		Кислые	Основные	Кислые	Основные
Сыровяленая	Центральный	25,0	35,2	30,15	48,1
Сырокопченая	Внешний	39,3	55,0	39,8	72,7
	Центральный	27,4	40,4	30,8	50,8
	Внешний	43,9	58,4	43,0	89,5

Уменьшение количества определяемых кислых и основных групп может быть принято как свидетельство их взаимодействия друг с другом с образованием относительно прочных связей. С наибольшей вероятностью можно предположить возникновение солевых мостиков, хотя не исключается возможность образования и пептидных связей.

Исследование изменений числа тиоловых групп показало, что во фракции белков миоплазмы никаких существенных изменений не обнаруживается. Число сульфидильных групп до и после обработки белков мочевиной на всем протяжении процесса созревания остается неизменным. Следы возникновения дисульфидных связей также не обнаружены. Таким образом можно полагать, что агрегирование белков миоплазмы до выхода их из фазы происходит в основном за счет связей, которые возникают между кислыми и основными группами белков. Не исключено также и участие водородных связей.

Во фракции белков миофибрилл обнаружено последовательное уменьшение числа свободно реагирующих сульфидильных групп при одновременном увеличении числа маскированных, определяемых после обработки белков мочевиной. По-видимому, в агрегировании этих белков еще до утраты растворимости участвуют водородные связи. Наряду с этим последовательно увеличивается количество дисульфидных связей, в меньшей

степени в центральном и в большей - во внешнем слое. Уменьшение или прирост числа тиоловых групп ( $\frac{\text{мкМ}}{\text{г белка}}$ ) на 30 сут. созревания показано в табл. 5.

Таблица 5

Образец	Тип тиоловых групп	Центральный слой	Внешний слой
Сыровяленая колбаса	Свободно реагирующие	- 5,31	- 15,5
	Скрытые	3,41	5,1
	Восстанавливаемые сульфитом	7,15	25,4
Сырокопченая колбаса	Свободно реагирующие	- 5,93	- 29,8
	Скрытые	4,00	3,2
	Восстанавливаемые сульфитом	8,80	55,2

Таким образом, агрегирование белков миофибрилл еще до утраты растворимости происходит с участием всех изучаемых нами связей: водородных, дисульфидных и возникающих при взаимодействии кислых и основных групп. Во внешнем слое образцов, подвергавшихся копчению, значительную долю участия принимают связи, возникающие в результате взаимодействия белков с компонентами коптильного дыма.

Количественное преобладание белков актомиозиновой фракции в общем количестве белков мышечного волокна, особенности их волокнистой структуры, большая их тенденция к агрегированию, а также многообразие связей, возникающих в процессе агрегирования, заставляют отводить им главную роль в образовании разветвленного пространственного каркаса, придающего структуре продукта устойчивость, жесткость и монолитность.

Возникновение конденсационных связей сопровождается увеличением устойчивости белков к действию пепсина и трипсина. Во внешнем слое продукта устойчивость белков к действию этих ферментов значительно больше, чем в центральном. Степень гидролиза белков пепсином снижается в центральном слое примерно на 10, во внешнем - на 30% по сравнению со степенью гидролиза белков исходного фарша. Устойчивость к действию пепсина внешнего слоя копченой колбасы значительно выше, чем сыровяленой (степень гидролиза всего лишь 27%). Физиологические опыты на людях показали, что усвояемость копченых колбас несколько меньше, чем вяленых (некопченых).

85

Table 1

Layer	Proteins	Time, days		
		10	20	30
<u>Air-dried sausage</u>				
C e n t r a l	Myoplasmic	-	1.3-1.7	2.2-2.5
	Myofibrillar	1.5-2.3	3.7-4.6	5.0-6.3
O u t s i d e	Myoplasmic	1.1-1.7	2.2-3.4	4.2-5.1
	Myofibrillar	3.0-4.2	7.5-8.2	11.0-12.3
<u>Smoke-dried sausage</u>				
C e n t r a l	Myoplasmic	-	1.2-1.6	1.9-2.6
	Myofibrillar	1.2-1.9	3.7-4.2	5.3-6.5
O u t s i d e	Myoplasmic	1.2-1.6	5.0-6.7	7.4-10.0
	Myofibrillar	3.8-4.2	12.4-13.8	14.9-16.5

Table 2

### Fractions in photograms

PS

Table 3

Indices	Central layer		Outside layer	
	Time, days		10	30
Total proteins losing solubility, %		1.8-2.1	8.2-8.7	5.3-5.8 16.2-17.1
Total urea-soluble proteins, %		1.50-1.75	6.5-7.0	4.4-4.7 10.4-10.9
Hydrogen bonds participation, %		80-90	77-84	80-85 72-75

Table 4

Sausage sample	Layer	Myoplasmic proteins		Myofibrillar proteins	
		Acid groups	Basic groups	Acid groups	Basic groups
Air-dried	Central	25.0	35.2	30.15	48.1
	Outside	39.3	55.0	39.8	72.7
Smoke-dried	Central	27.4	40.4	30.8	50.8
	Outside	43.9	58.4	43.0	89.5

Table 5

Sausage sample	Type of thiolic groups	Central layer	Outside layer
Air-dried	Freely reacting	- 5.31	- 15.5
	L a t e n t	3.41	5.1
	Sulfite-reduced	7.15	25.4
Smoke-dried	Freely reacting	- 5.93	- 29.8
	L a t e n t	4.00	3.2
	Sulfite-reduced	8.80	55.2